

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO BAROCALÓRICO NO ÁCIDO LÁURICO

Izadora Mercial Miranda (PIBIC/CNPq), Flávio Clareth Colman (Orientador). E-mail: ra124384@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Mecânica/ Engenharia Térmica.

Palavras-chave: Refrigeração em estado sólido; efeito barocalórico; transição de fase.

RESUMO

O efeito barocalórico tem se destacado como uma alternativa promissora para tecnologias de refrigeração em estado sólido, por reduzir impactos ambientais e apresentar maior eficiência energética em comparação aos ciclos convencionais de compressão de vapor. Neste trabalho, investigou-se o comportamento barocalórico do ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$), um ácido graxo de baixo custo, não tóxico e quimicamente estável. O calor específico foi determinado por calorimetria diferencial de varredura, enquanto as variações adiabáticas de temperatura foram avaliadas sob pressões de até 174 MPa. Longe da transição sólido-líquido, o material apresentou variação adiabática de temperatura máxima de 13 K a 313 K; já próximo à transição, esse valor aumentou para 30 K a 317 K. O índice de mérito calculado foi de $172 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Esses resultados indicam que o ácido láurico apresenta elevado potencial como material barocalórico para aplicações em refrigeração sustentável.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável, entendido como a busca por atender às necessidades atuais sem comprometer as gerações futuras, tem orientado políticas e pesquisas científicas nas últimas décadas. Nesse cenário, a Agenda 2030 da ONU, por meio de seus Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), impulsiona soluções voltadas para energia limpa, inovação tecnológica e mitigação das mudanças climáticas. Entre essas soluções, destacam-se as tecnologias i-calóricas, estudadas como potenciais substitutas dos ciclos convencionais de compressão de vapor por se basearem na refrigeração em estado sólido. Esses sistemas empregam refrigerantes não voláteis, podendo oferecer maior eficiência energética (TAKEUCHI; SANDEMAN, 2015).

O efeito barocalórico (E_{ob-C}) é um desses fenômenos, ocorrendo quando uma pressão hidrostática é aplicada a um material. Ele se caracteriza por uma variação adiabática de temperatura (ΔT_S) ou por uma variação isotérmica de entropia (ΔS_T) induzida pela mudança de pressão. Diferentes classes de materiais apresentam efeitos barocalóricos promissores, incluindo os ácidos graxos (Xiong et al., 2024).

Nesse contexto, os ácidos graxos com transição de fase sólido-líquido surgem como alternativas viáveis para a refrigeração em estado sólido, apresentando diversas características vantajosas: não toxicidade, não inflamabilidade, estabilidade química, baixo custo e origem natural (Rozanna et al., 2005). Assim, neste trabalho, o ácido láurico foi selecionado para a investigação do efeito barocalórico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O calor específico (C_p) do ácido láurico (Sigma Aldrich®, 98% de pureza) em função da temperatura foi determinado por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando o equipamento TA Instruments Q20. O ciclo térmico consistiu em aquecimento e resfriamento no intervalo de 278 a 363 K ($T_{max} \rightarrow T_{min} \rightarrow T_{max}$), com taxa de 10 K·min⁻¹. Foram analisadas amostras de aproximadamente 5 mg sob fluxo de argônio de 50 mL·min⁻¹. O cálculo do calor específico seguiu a norma ASTM E1269-11 (2018), utilizando safira como material de referência.

O efeito barocalórico foi avaliado por medidas diretas da variação adiabática de temperatura (ΔT_S) na faixa de 293 a 319 K. O ácido láurico foi submetido a pressões de 42, 86, 130 e 174 MPa. A aplicação e a remoção da pressão foram realizadas rapidamente ($\approx 0,3$ s), de modo a garantir um processo quase adiabático. O erro estimado associado à variação de pressão foi de ± 3 MPa. Amostras sólidas com massa de 2,3 g foram inseridas em uma câmara de pressão desenvolvida pelo grupo de pesquisa GEMMAT.

A variação de entropia isotérmica (ΔS_T) foi calculada de forma indireta a partir de uma aproximação (Equação 1), assumindo que o calor específico a pressão constante (C_p) é independente da pressão aplicada. Para evitar distorções nos resultados, o pico associado ao calor latente de fusão foi subtraído do cálculo.

$$\Delta S_T(T, \Delta p) \approx - \frac{C_p(T)}{T} \Delta T_S(T, \Delta p) \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) apresenta uma curva típica de variação de temperatura em função do tempo para o ácido láurico, em uma região afastada da transição de fase. O comportamento observado é semelhante ao já reportado para materiais poliméricos e n-alcanos. No experimento, o material foi submetido a uma variação de pressão em condições quase adiabáticas, resultando em um aumento de temperatura com a formação de um pico característico associado à compressão (ΔT_{comp}). Após esse ponto, a carga foi mantida constante até a estabilização térmica, permitindo a troca de calor com o ambiente. Em seguida, a descompressão foi realizada também de forma quase adiabática, ocasionando uma queda de temperatura na amostra e formando um vale associado à descompressão ($\Delta T_{descomp}$). Ao término do ciclo, o ácido láurico retornou gradualmente à temperatura ambiente pela absorção de calor do meio externo. Na Figura 1(b), observa-se uma mudança significativa no comportamento térmico do ácido láurico, atribuída à contribuição da transição de fase sólido-líquido induzida por pressão (L-S-T). Durante a compressão adiabática,

manifesta-se um efeito barocalórico mais intenso, caracterizado por um valor de ΔT_{comp} substancialmente superior ao de $\Delta T_{descomp}$. Essa assimetria, também evidente nos tempos de retorno à temperatura inicial, pode ser interpretada a partir dos processos termodinâmicos envolvidos, refletindo a participação da transição de fase na resposta barocalórica.

Longe da transição sólido-líquido, o ácido láurico apresentou valor máximo de $\Delta T_S = 13$ K sob 174 MPa a 313 K. Já em região próxima à transição, o efeito foi significativamente ampliado, atingindo $\Delta T_S = 30$ K sob 174 MPa a 317 K.

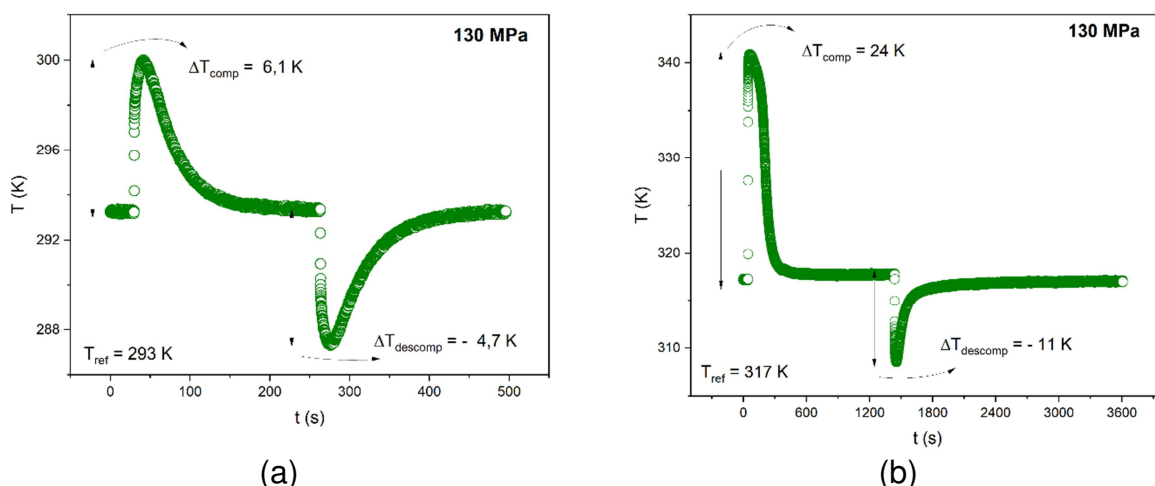


Figura 1 – Curva de temperatura-tempo para o ácido láurico: (a) 130 MPa e 293 K (longe do ponto de transição) e (b) 130 MPa e 317 K (perto do ponto de transição).

Na Figura 2, observam – se valores significativos de propriedades barocalóricas podem ser visualizados em uma região de temperatura de 293 a 319 K. O ponto de fusão obtido via DSC foi de 319 K. Para a pressão de 130 MPa

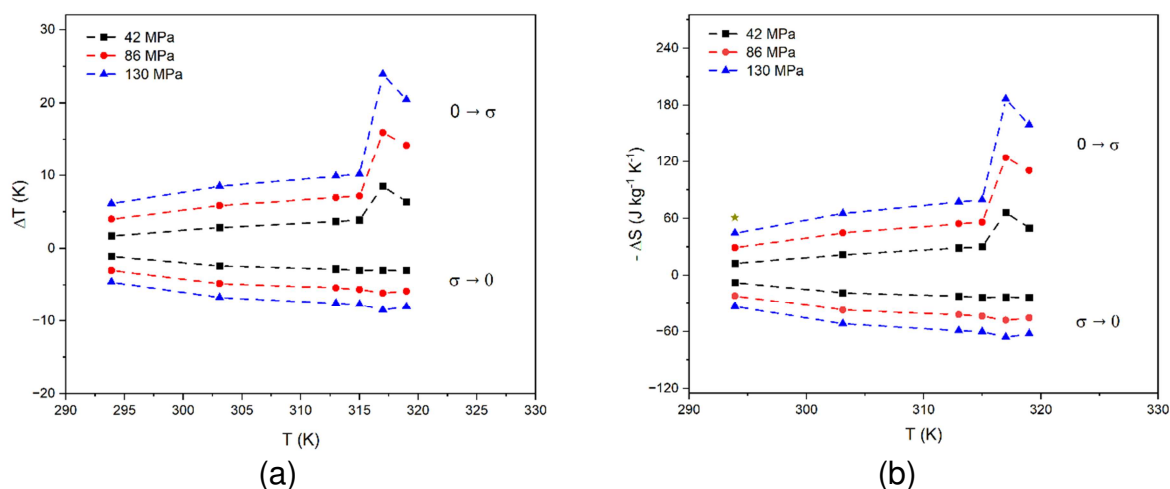


Figura 2 – Propriedades barocalóricas do ácido láurico: (a) Variação adiabática de temperatura em função da temperatura e (b) Variação isotérmica de entropia em função da temperatura

Além disso, a assimetria observada nos valores de ΔT_S e ΔS_T (ver Figura 2) durante

os ciclos de descompressão sugere forte influência de fatores cinéticos, como cristalização retardada e histerese térmica evidenciada nas análises de DSC. Esses aspectos indicam que futuras investigações devem considerar a taxa de aplicação e remoção de pressão, bem como o uso de agentes nucleantes, visando melhorar a reversibilidade e o controle das transições de fase.

O índice de mérito $|\Delta T \Delta \sigma^{-1}|$ permite comparar diferentes classes de materiais barocalóricos. Para o ácido láurico, em condição afastada da transição sólido-líquido, foi obtido valor de $76 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ ($\Delta T_s = 13,3 \text{ K}$ a 174 MPa e 313 K). Já em condição próxima à transição, o índice aumentou para $172 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ $\Delta T_s = 30 \text{ K}$ sob 174 MPa a 317 K , valor semelhante ao reportado por Miliante et al. (2022) para o eicosano, de $175 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ ($\Delta T_s = 38,3 \text{ K}$ a 218 MPa e $309,7 \text{ K}$), também associado à transição sólido-líquido.

CONCLUSÕES

O ácido láurico apresentou efeito barocalórico significativo, com ΔT_s de até 30 K e índice de mérito de $172 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ próximo à transição sólido-líquido, evidenciando forte influência da mudança de fase nas propriedades térmicas. Além disso, a assimetria entre compressão e descompressão indica efeitos cinéticos, como cristalização retardada e histerese térmica, que devem ser considerados em estudos futuros. Os resultados reforçam o potencial do ácido láurico como material promissor para aplicações em refrigeração sustentável, combinando alto desempenho térmico, estabilidade química, baixo custo e origem natural.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo financiamento da bolsa, a UEM pela estrutura.

REFERÊNCIAS

ROZANNA, D. *et al.* Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review. **International Journal of Green Energy**, v. 1, n. 4, p. 495–513, jan. 2005.

TAKEUCHI, Ichiro; SANDEMAN, Karl. Solid-state cooling with caloric materials. **Physics Today**, v. 68, n. 12, p. 48–54, 1 dez. 2015.

XIONG, Tingjiao *et al.* Colossal barocaloric effect of phase-change fatty acids. **Applied Physics Letters**, v. 125, n. 6, 5 ago. 2024.