AVALIAÇÃO DO EFEITO MECANOCALÓRICO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ ELASTOMÉRICA E NANOTUBO DE CARBONO

Felipe Mota Hanzawa (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Silvia Luciana Fávaro (Orientador) Flávio Clareth Colman(Coorientador). E-mail: *slfrosa@uem.br*.

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

Engenharia Mecânica/Engenharia Térmica.

Palavras-chave: Refrigeração; Efeito Barocalórico; Compósitos.

RESUMO

Os sistemas de refrigeração convencionais, baseados na compressão e expansão de fluidos refrigerantes, passaram por grandes avanços tecnológicos nos últimos anos. No entanto, a utilização de gases nocivos ao meio ambiente e a busca por maior eficiência energética têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias mais limpas. Neste contexto, a utilização de refrigerantes sólidos destaca-se como alternativa promissora. Contudo, o avanço desses sistemas esbarra em lacunas no estudo de elastômeros. Portanto, este trabalho desenvolveu compósitos de poliuretano termoplástico (TPU) reforçados com *masterbatch* de nanotubos de carbono (NTC) e polietileno (PE). Blendas com até 1,5% de NTC foram preparadas por extrusão e embutimento, sendo avaliadas por DRX, propriedades mecânicas, térmicas e termodinâmicas. O DRX revelou domínios semicristalinos de PE na matriz amorfa, causando enrijecimento: o módulo elástico subiu de 6,5 para 13,1 MPa e a dureza para 80 Shore A. A condutividade térmica aumentou 40% (0,28 W/(m.K)). Sob compressão (30 °C), a fase rígida reduziu a capacidade entrópica em altas pressões, caindo o ΔT de 12,79 K para 11,50 K a 218 MPa. Contudo, em baixas pressões (42 MPa), houve um ganho de 25% no ΔT (3,47 K) com apenas 0,5% de NTC. Conclui-se que o compósito otimiza o equilíbrio termoestrutural, viabilizando eficiências superiores em pressões comerciais.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por sistemas de condicionamento de ar tem impulsionado a busca por alternativas aos ciclos convencionais de compressão a vapor. O uso indiscriminado de fluidos sintéticos causa impactos ambientais severos. Como alternativa sustentável, desponta a refrigeração em estado sólido baseada em materiais que apresentam efeitos i-calóricos (IMAMURA et al., 2018).

O efeito mecanocalórico, particularmente o barocalórico, é uma resposta térmica observada em materiais sólidos sob variações de pressão. Elastômeros e borrachas têm demonstrado elevado potencial para este efeito, apresentando expressivas variações de temperatura (BOM et al., 2018; USUDA et al., 2019).

Contudo, sua aplicação é severamente limitada pela baixa condutividade térmica. A adição de cargas termicamente condutivas, como alótropos de carbono, surge como estratégia viável para suprir essa deficiência térmica em elastômeros (COLMAN et al., 2023). Este trabalho objetiva sintetizar e analisar um compósito de poliuretano termoplástico (TPU) utilizando nanotubos de carbono (NTC) carreados em polietileno (PE), avaliando suas propriedades térmicas, mecânicas e termodinâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como matriz polimérica principal utilizou-se o elastômero de poliuretano termoplástico (TPU – BRASTHANE PEW A 60 F, fornecido pela PUPBRAS). Como carga termicamente condutiva, empregou-se o *masterbatch* comercial TUBALL™ MATRIX 809, composto por 10% em massa (wt.%) de nanotubos de carbono (NTC) dispersos em uma resina carreadora de polietileno (PE).

A síntese dos compósitos foi realizada via extrusão termoplástica em um equipamento Thermo Scientific HAAKE MiniLab II (a 190 °C, 60 rpm por 10 minutos). Após o resfriamento, o material foi picotado em pellets e submetido a um processo de termoprensagem (embutimento) em uma prensa Panpress-30 (180 °C, 1 kN de pressão por 2 horas), formando os corpos de prova isotrópicos.

Para a caracterização mecânica, realizaram-se ensaios de compressão (norma ASTM D695) e medição de dureza Shore A (ASTM D220). A morfologia e a estrutura química foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR). A condutividade térmica foi obtida pelo método de regime estacionário através de um condutivímetro baseado na norma ASTM E1530. O efeito mecanocalórico (barocalórico) compressivo foi testado em dispositivo quase-adiabático dedicado, aplicando-se variações de tensão uniaxial ($\Delta\sigma$) de 42 a 218 MPa a temperaturas iniciais (T0) variando de 283 a 313 K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização estrutural por DRX (**Figura 1**) demonstrou as alterações cristalinas na matriz. O difratograma do TPU puro exibiu um halo largo em $2\theta \approx 20°$, típico de sua fase amorfa. Com a adição progressiva do *masterbatch* (0,5%, 1,0% e 1,5% de NTC), emergiu um pico agudo na região de $2\theta \approx 21,5°$ a 22°. Este pico é característico da fase cristalina induzida pelo polietileno e pelos nanotubos, evidenciando domínios semicristalinos na matriz (MCNALLY et al., 2005).

A presença dessa fase cristalina reflete-se no comportamento mecânico (**Tabela 1**). O módulo elástico aumentou mais de 100%, de 6,5 MPa (TPU puro) para 13,1 MPa (1,5% NTC). A dureza subiu de 65,4 para 80 Shore A. Esse enrijecimento mecânico é esperado quando uma fase cristalina mais rígida atua restringindo a mobilidade das cadeias de uma matriz elastomérica (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2024).

Figura 1 - Difratogramas de Raio-X

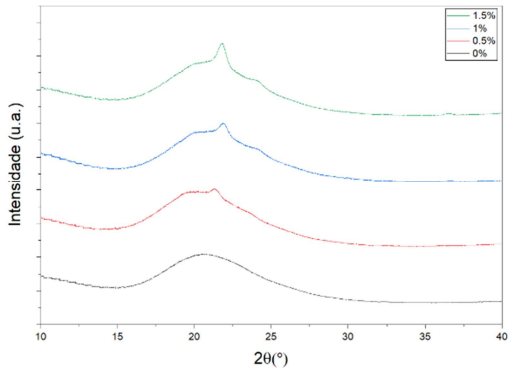


Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos compósitos

CNT[%]	Dureza [Shore A]	Módulo Elástico [MPa]
0,0%	65,4±1,4	6,5±0,5
0,5%	68,4±2,5	10,1±0,1
1,0%	76,4±2,3	12,2±0,2
1,5%	80±2	13,1±1

Em contrapartida, a adição do *masterbatch* melhorou a condutividade térmica do polímero (**Figura 2**). A condutividade térmica subiu de 0,20 para 0,28 W/(m.K) na amostra com 1,5% de NTC (incremento de 40%), confirmando que os nanotubos formam redes preliminares de percolação térmica.

O desempenho barocalórico (ΔT a 30 °C), ilustrado na **Figura 3**, foi afetado pelas fases do compósito. Em altas compressões (218 MPa), o ΔT diminuiu de 12,79 K (0% NTC) para 11,50 K (1,5% NTC). Em contrapartida, avaliando-se a tensão de 174 MPa, o compósito atingiu variações consistentes na faixa de 10,3 K. Este desempenho demonstra-se altamente competitivo, superando a resposta térmica do compósito de TPU aditivado com 40% de grafite natural (ΔT de 8 K a 174 MPa) estudado por Colman et al. (2023), garantindo condução de calor sem sacrificar drasticamente a deformação entrópica. Ademais, em pressões comercialmente viáveis (42 MPa), com apenas 0,5% de NTC, o ΔT aumentou de 2,77 K para 3,47 K, gerando um ganho de 25% na eficiência barocalórica.

Figura 2 - Condutividade térmica das amostras

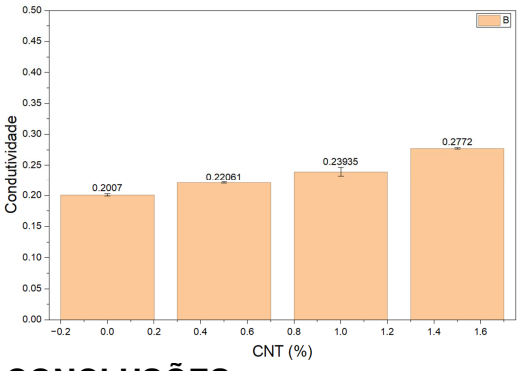
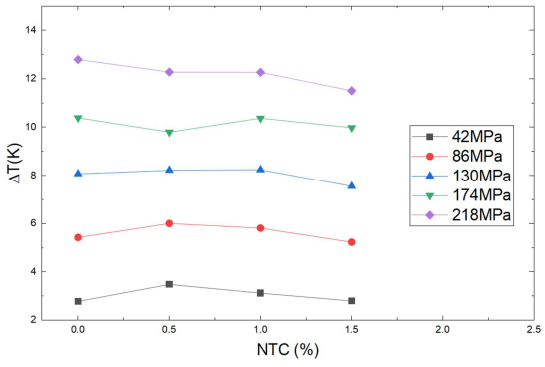


Figura 3 - Efeito barocalórico (ΔT) a 303 °K



CONCLUSÕES

A síntese de compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) utilizando um *masterbatch* de nanotubos de carbono (NTC) em matriz de polietileno (PE) demonstrou ser uma estratégia multifuncional para a refrigeração de estado sólido. A análise de DRX evidenciou que a resina carreadora de PE insere domínios

semicristalinos na matriz amorfa do elastômero. Essa blenda TPU/PE reforçada com NTC equacionou o gargalo da transferência de calor, aumentando a condutividade térmica em 40% na concentração de 1,5% de NTC. Mecanicamente, a presença da fase cristalina rígida eleva o módulo elástico e a dureza, o que, do ponto de vista termodinâmico, limita a deformação entrópica sob compressões extremas (218 MPa), reduzindo levemente o ΔT máximo. No entanto, para aplicações comerciais sob baixas pressões (42 MPa), a adição inicial de 0,5% de NTC (carregando 4,5% de PE), amplificando o efeito barocalórico em cerca de 25%.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) à Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo apoio e pela concessão da bolsa de Iniciação Científica, essenciais para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

BOM, N. M. et al. Giant Barocaloric Effects in Natural Rubber: A Relevant Step toward Solid-State Cooling. **ACS Macro Letters**, Washington, v. 7, n. 1, p. 31-36, jan. 2018.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2024.

COLMAN, F. C. et al. On the mechanocaloric effect of natural graphite/thermoplastic polyurethane composites. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 58, p. 1-15, jul. 2023.

IMAMURA, W. et al. i-caloric effects: a proposal for normalization. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CALORIC COOLING (THERMAG VIII), 8., 2018, Darmstadt. **Anais [...]**. Darmstadt: [s. n.], 2018. p. 29.

MCNALLY, T. et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. **Polymer**, Oxford, v. 46, n. 19, p. 8222-8232, set. 2005.

USUDA, E. O. et al. Giant Reversible Barocaloric Effects in Nitrile Butadiene Rubber around Room Temperature. **ACS Applied Polymer Materials**, Washington, v. 1, n. 8, p. 1991-1997, ago. 2019.