DETERMINAÇÃO DO EFEITO BAROCALÓRICO DIRETO EM MATERIAIS MULTIFERROICOS

Gabriel Strasser Alves (PIBIC/FA), Ivair Aparecido dos Santos (Orientador). E-mail: ra138380@uem.br

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

Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Física.

Palavras-chave: Multicalóricos; Efeito barocalórico; Refrigeração em estado sólido.

RESUMO

A busca por tecnologias sustentáveis de refrigeração em estado sólido tem impulsionado a investigação de materiais sólidos que apresentam efeito barocalórico como alternativa ecológica aos sistemas tradicionais por compressão de vapor. Este trabalho investigou a síntese e a caracterização estrutural das cerâmicas multiferroicas de ferrita de bismuto pura e dopada com lantânio visando determinar suas respostas barocalóricas sob aplicação de pressão isostática. A síntese dos compostos foi realizada por moagem em altas energias e calcinação à 700 °C por 3 horas. A caracterização estrutural foi conduzida por difração de raios X e o efeito barocalórico direto foi determinado usando um sistema constituído por prensa hidráulica, câmara de pressão e termopar em contato direto com a amostra imersa em fluido transmissor de pressão. Os ensaios comprovaram a geração de variações adiabáticas de temperatura em função da pressão nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por eficiência energética e a necessidade de reduzir o impacto ambiental provocado pelos sistemas tradicionais de refrigeração por compressão de vapor têm impulsionado o desenvolvimento da refrigeração em estado sólido (IMAMURA, 2020). Essa tecnologia fundamenta-se nos efeitos calóricos em materiais sólidos, nos quais a aplicação ou remoção de um campo externo promove variações de entropia e temperatura (STERN-TAULATS *et al.*, 2018). Em particular, o efeito barocalórico destaca-se por utilizar a variação de pressão isostática como estímulo para induzir uma resposta térmica no material (IMAMURA, 2020).

Nesse contexto, os materiais multiferroicos despertam grande interesse devido à presença e ao acoplamento simultâneo de duas ou mais ordens ferroicas primárias (PLANES; CASTÁN; SAXENA, 2016). Dentre esses compostos, a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$ – BFO) posiciona-se como um dos materiais mais estudados por

apresentar ordenamento ferroelétrico (T_C ~ 1103 K) e antiferromagnético (T_N ~ 643 K) à temperatura ambiente (FERREIRA, 2025).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, via moagem em altas energias em moinho planetário, e caracterizar estruturalmente as cerâmicas multiferroicas $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ (BLFO) e $BiFeO_3$ (BFO), além de avaliar se ambas apresentam alguma resposta útil do efeito barocalorico. Além de tentar mensurar a influência da substituição com lantânio na estabilidade da fase perovskita e fornecendo o suporte experimental necessário para a determinação de sua resposta barocalórica direta sob aplicação de pressão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das amostras de ferrita de bismuto pura ($BiFeO_3$ – BFO) e dopada com lantânio ($Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ – BLFO) foi realizada pelo método de reação em estado sólido com o auxílio de moagem em altas energias. O processo iniciou-se com a determinação estequiométrica e a pesagem dos precursores (óxidos da marca Alfa Aesar) em uma balança analítica da marca Marte AUW220D. Para assegurar a obtenção de uma mistura homogênea e de alta qualidade, os pós precursores foram processados em um moinho planetário Restsch PM100 utilizando cadinho e esferas de aço cromo. Após a moagem, a mistura resultante foi acondicionada em um cadinho de alumina e submetida ao processo de calcinação em um forno mufla EDG 3000 3P inox. O tratamento térmico foi conduzido à 700 °C por três horas (aquecimento a uma taxa de 3 °C/min.) para promover a interação eficiente entre os precursores e a formação da fase desejada. Amostras de BFO foram sintetizadas sob as mesmas condições para servir como parâmetro de controle nas análises comparativas do efeito barocalórico. A caracterização estrutural dos compostos calcinados foi realizada utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000, visando a identificação das fases formadas. O efeito barocalórico direto foi determinado em um sistema projetado e fabricado DEM/UEM, usando cilindros e armação da marca Takasse e Perfinorte, onde o sistema consiste em um cilindro e compressor que pressionam um pino (8 mm de diâmetro) dentro de uma câmara de pressão, com o material a ser aferido em seu interior, além de uma célula de carga para obter o valor da pressão exercida, um termopar em contato com amostra para medir a diferença de temperatura durante o processo e um banho térmico para controle da temperatura durante a realização dos testes. O esquema experimental está ilustrado na Figura 1. Nas medições térmicas, 0,25 g do material sintetizado foram imersas em 2 mL de óleo de soja comercial no interior da câmara de pressão, garantindo a transmissão isostática da tensão e o contato térmico adequado (IMAMURA, 2020). O efeito barocalórico direto foi determinado nas temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, submetendo a mistura a degraus de pressão de 42 MPa, 86 MPa, 130 MPa e 174 MPa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização estrutural das amostras BFO e BLFO indicou a formação da fase perovskita romboédrica desejada após calcinação em forno mufla a 700 °C por 3 horas. Os dados de difratometria de Raios X (DRX) foram processados, permitindo a identificação das fases cristalinas e a determinação da densidade teórica dos materiais, parâmetro fundamental para a quantificação termodinâmica do efeito barocalórico (FERREIRA, 2025).

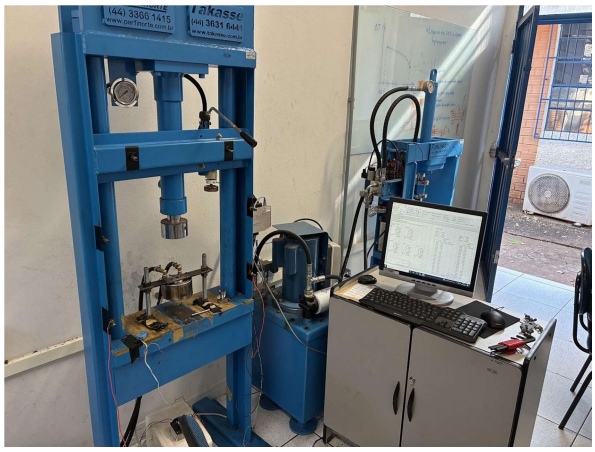


Figura 1 – Esquema do aparato experimental utilizado para as medições barocalóricas diretas. (IMAMURA, 2020).

As variações de temperaturas (ΔT) registradas durante os ciclos de compressão e descompressão empregados na determinação do efeito barocalórico direto são apresentadas na Tabela 1.

Temperatura (°C)	(ΔT ± 0,5 °C) 42 MPa	(ΔT ± 0,5 °C) 86 MPa	(ΔT ± 0,5 °C) 130 MPa	(ΔT ± 0,5 °C) 174 MPa
20	2,1	4,0	5,5	6,3
30	2,2	3,5	4,6	5,9
40	2,0	3,5	2,1	2,1

Tabela 1 – Diferenças de temperaturas registradas nos ciclos realizados durante os testes com o $BiFeO_3$ imerso em óleo.

Para isolar a contribuição térmica intrínseca do composto multiferroico, os resultados do BFO estão sendo comparados diretamente com a resposta gerada pelo óleo de soja puro sob as mesmas condições barométricas e térmicas de controle (branco). Essa calibração permite isolar os efeitos de compressão do fluido transmissor e confirmar a ocorrência de variação adiabática de temperatura induzida por pressão na cerâmica (STERN-TAULATS et al., 2018). A amostra de BLFO encontra-se calcinada e preparada para passar pelo mesmo protocolo experimental assim que o sistema de testes for liberado, o que permitirá quantificar a influência da substituição

parcial por lantânio na magnitude do efeito barocalórico no multiferroico BFO (PLANES; CASTÁN; SAXENA, 2016).

CONCLUSÕES

A rota que alia moagem em altas energias e reação no estado sólido (calcinação à 700 °C por 3 horas) mostrou-se eficaz para obtenção das cerâmicas de BFO e BLFO monofásicas (fase perovskita romboédrica). Os ensaios barocalóricos no BFO comprovaram a geração de variação de temperatura (ΔT) em função da aplicação de pressão (42 a 174 MPa). O estudo encontra-se aguardando a liberação do sistema experimental para a medição barocalórica direta na amostra de BLFO.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

FERREIRA, A. C. Obtenção e caracterização de filmes ultrafinos para aplicações fotovoltaicas. 2025. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2025.

IMAMURA, W. Efeito barocalórico em compósitos de polidimetilsiloxano com grafite natural. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

PLANES, A.; CASTÁN, T.; SAXENA, A. Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroic materials: application to metamagnetic shape-memory alloys and ferrotoroidics. Phil. Trans. R. Soc. A, v. 374, art. 20150304, p. 1-18, 2016. DOI: https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0304

STERN-TAULATS, E. *et al*. Multicaloric materials and effects. MRS Bulletin, v. 43, n. 4, p. 295-299, 2018. DOI: https://doi.org/10.1557/mrs.2018.72