

XXVIII CREEM

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS BAROCALÓRICOS

Kimi Shibuya Portugal, kimiship@ufmg.br¹
Alexandre Magnus Gomes Carvalho, amgcarvalho@unifesp.br^{2,3}
Paulo Vinicius Trevizoli, trevizoli@ufmg.br¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte 31270-901, MG, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo, 09913-030, Diadema, SP, Brasil

³Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900, Maringá, PR, Brasil.

Resumo. Os sistemas de refrigeração *i*-calóricos, em estado sólido, estão sob investigação há algumas décadas, mas, em geral, ainda não atingiram a mesma métrica de desempenho que os dispositivos de refrigeração por compressão de vapor. Ao mesmo tempo, as preocupações ambientais relacionadas com fluidos refrigerantes nocivos têm vindo a crescer. Além disso, foram recentemente descobertos efeitos barocalóricos elevados em elastômeros, uma ordem maior do que o efeito magnetocalórico em materiais do estado-da-arte, mas ainda se sabe pouco sobre suas propriedades e aplicabilidade. Neste sentido, a presente pesquisa tem como principal objetivo a implementação de um modelo matemático para obter propriedades termofísicas e calóricas de elastômeros com elevado efeito barocalórico a partir de dados experimentais da propriedade conhecida como variação adiabática da temperatura, a qual é uma forma de caracterizar o efeito *i*-calórico. Em um primeiro momento, foram obtidos resultados para o calor específico e o diagrama temperatura-entropia (*T-s*), em função da pressão aplicada e da temperatura, para a borracha natural vulcanizada. Essas informações são fundamentais para serem implementadas em modelos matemáticos capazes de simular o desempenho termodinâmico de sistemas de refrigeração barocalóricos.

Palavras chaves: Sistema de refrigeração *i*-calórico. Efeito barocalórico. Materiais barocalóricos. Calor específico. Variação adiabática da temperatura.

Abstract. *i*-caloric cooling systems, in solid state, are under research for some decades, however, they did not achieve a thermodynamic performance as good as conventional vapor-compression cooling system. At the same time, environmental policies related to harmful refrigerants are still growing. In addition, recently it was discovered high barocaloric effects in elastomers, which are an order higher than conventional magnetocaloric effect found in state-of-the-art magnetocaloric materials, but their proprieties and applicability are not deeply studied. In this context, this work aims the implementation of a mathematical method to predict thermophysical and caloric properties of elastomers with high barocaloric effect from experimental data of the adiabatic temperature change, which is a parameter that characterizes the *i*-caloric effect. Initially, it was obtained results for the specific heat and the temperature-entropy diagram (*T-s*), as a function of the applied pressure and temperature, for the vulcanized natural rubber. Such data are fundamental to be implemented in mathematical models developed to simulate the thermodynamic performance of barocaloric cooling systems.

Keywords: *i*-Caloric cooling systems, Barocaloric effect. Barocaloric materials. Specific heat. Adiabatic temperature change.

1. INTRODUÇÃO

Os atuais sistemas de refrigeração por compressão mecânica de vapor possuem baixa eficiência energética demandando elevada quantidade de energia. Além disso, utilizam fluidos refrigerantes que podem ser nocivos ao meio ambiente (ZIMM *et al.*, 1998). Alguns dos fluidos refrigerantes amplamente empregados há algumas décadas já foram banidos, uma vez que agrediam a camada de ozônio e/ou potencializavam o aquecimento global. Tratados climáticos recentes, como a Emenda de Kigali ao Protocolo de Montreal, preveem o veto de outros fluidos nocivos ainda em uso (UNEP, 2017). Neste contexto, motiva-se a busca por soluções alternativas aos sistemas à compressão mecânica de gases, as quais devem ser mais eficientes e ambientalmente amigáveis. Dentre as novas tecnologias destacam-se os sistemas

calóricos de refrigeração, baseados no efeito térmico reversível denominado efeito *i*-calórico (ROWE *et al.*, 2016). Este efeito resulta a partir de uma variação de um campo "*i*" sobre um sólido, caracterizando três efeitos distintos: magneto, eletro ou mecanocalórico. Este último pode ser subdividido em três casos particulares: elasto, torsio ou barocalórico.

Logo, um sistema calórico de refrigeração substitui os compressores e fluidos refrigerantes, respectivamente, por uma fonte externa "*i*" e um refrigerante do estado sólido, ao passo que o efeito *i*-calórico deve ser reversível, ou seja, aplicação do campo externo *i* resulta no aquecimento (resfriamento) do material, enquanto a remoção do campo externo resulta no resfriamento (aquecimento) do material. Duas grandezas comuns para medir o efeito *i*-calórico de um material são a variação isotérmica da entropia (ΔS_T) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) (PECHARSKY e GSCHNEIDNER, 1999). Portanto, o Efeito Barocalórico (EBC) resulta da aplicação ou remoção de pressão sobre um material sólido: ao aumentar a pressão imposta sobre o sólido (ΔP), sua temperatura aumenta em $+\Delta T_{ad}(T, \Delta P)$; enquanto ao remover o campo de pressão, sua temperatura diminui em $-\Delta T_{ad}(T, \Delta P)$.

Dentre os sistemas calóricos, o denominado magnetocalórico é o mais amplamente estudado (KITANOVSKI *et al.*, 2015). Porém, recentemente, foi descoberto o EBC em polímeros elastoméricos, o qual é uma ordem de grandeza maior do que o efeito magnetocalórico obtido em materiais magnéticos do estado-da-arte (BOM *et al.*, 2018; CARVALHO *et al.*, 2018). Além disso, são conhecidas outras vantagens em relação aos materiais magnetocalóricos como: (i) os elastômeros são materiais mais simples, convencionais e de baixo custo comparados aos sólidos magnéticos; (ii) o EBC é intenso em uma ampla faixa de temperatura; (iii) as propriedades térmicas, como o calor específico, apresentam menor dependência com a temperatura. Apesar de suas vantagens, a aplicação de elastômeros em sistemas de refrigeração e a sua análise termodinâmica ainda continuam inexplorados, tanto por trabalhos experimentais ou numéricos.

Alguns fatores contribuem para isso, como a baixa disponibilidade de dados experimentais das propriedades termofísicas e do EBC em diferentes pressões aplicadas e ao longo de uma ampla faixa de temperaturas. Essas propriedades, e a sua dependência com a pressão e temperatura, são fundamentais para serem implementadas em modelos matemáticos que simulam a mecânica dos fluidos e a transferência de calor em um sistema barocalórico de refrigeração, como o desenvolvido por Faria *et al.* (2021), para obter-se resultados confiáveis e que permitam a plena avaliação do potencial desta tecnologia. O trabalho de Faria *et al.* (2021), no entanto, utiliza propriedades constantes para o elastômero empregado além de aplicar e remover a pressão sobre o sólido instantaneamente, o que difere das condições de um aparato experimental real. Logo, os resultados numéricos obtidos podem diferir dos experimentais.

Em um trabalho recente, Paixão *et al.* (2021) apresentou um modelo matemático capaz de calcular o calor específico e a entropia total de um sólido a partir de dados experimentais de ΔT_{ad} . Por meio deste modelo, visualiza-se uma oportunidade para construir um banco de dados de propriedades em função da pressão e temperatura para diferentes elastômeros, os quais poderão ser simulados no modelo de Faria *et al.* (2021) obtendo-se resultados mais robustos, que permitam a avaliação real desta tecnologia bem como a comparação entre diferentes materiais.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é implementar o modelo matemático proposto por Paixão *et al.* (2021) e expandi-lo de modo a obter dados para o calor específico e para o diagrama temperatura-entropia em função da pressão aplicada e da temperatura. O modelo foi implementado em Python, e inicialmente foi estudada a borracha natural vulcanizada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No modelo matemático proposto por Paixão *et al.* (2021), tem-se as variáveis em função da temperatura (*T*) e campo de tensão, ou pressão (*P*). O método consiste em duas etapas. Primeiramente, a partir de dados experimentais de variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) e de calor específico à pressão ambiente, é possível obter valores de calor específico a campo aplicado.

Um processo adiabático pode ser descrito pela Eq. (1) onde, T_i e P_i são os estados iniciais, e T_f e P_f são os estados finais de temperatura e pressão, respectivamente. Sabendo-se que o calor específico (c_p) à pressão constante pode ser descrito como $c_p = T \partial S / \partial T$, aplicando uma derivada parcial na Eq. (1) chegamos a Eq. (2).

$$S(T_i, P_i) = S(T_f, P_f) \quad (1)$$

$$\frac{c_p(T_i, P_i)}{T_i} = \frac{c_p(T_f, P_f)}{T_f} \frac{\partial T_f}{\partial T_i} \quad (2)$$

Como o efeito barocalórico é mensurado tanto na compressão e quanto na descompressão, a Eq. (2) pode ser reescrita para obter o valor do calor específico ao aplicar ou remover a pressão, fazendo-se as devidas adaptações nos estados iniciais e finais. Logo, as Eq. (3) e Eq. (4) referem-se, respectivamente, à compressão e à descompressão. Mas antes, deve-se compreender que:

- Na compressão: $T_i = T$, $P_i = 0$, e logo, $T_f = T + \Delta T_{ad}(T, \Delta P)$, $P_f = P$;
- Na descompressão: $T_i = T$, $P_i = P$, e logo, $T_f = T - \Delta T_{ad}(T, \Delta P)$, $P_f = 0$;

$$\frac{c_P(T, 0)}{T} = \frac{c_P(T + \Delta T_{ad}, P)}{T + \Delta T_{ad}(T, \Delta P)} \left[1 + \frac{\partial}{\partial T} [\Delta T_{ad}(T, \Delta P)] \right] \quad (3)$$

$$\frac{c_P(T, P)}{T} = \frac{c_P(T - |\Delta T_{ad}|, P = 0)}{T - |\Delta T_{ad}(T, \Delta P)|} \left[1 - \frac{\partial}{\partial T} |\Delta T_{ad}(T, \Delta P)| \right] \quad (4)$$

Obtidos os resultados para o calor específico, em um segundo momento, pode-se determinar a entropia, que possibilita a análise mais profunda do comportamento e aplicabilidade do material analisado para refrigeração. Da termodinâmica, sabe-se que:

$$s(T, P) = s_{ref}(P) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_P(T', P)}{T'} dT' \quad (5)$$

em que T_{ref} é uma temperatura inicial (referência) e $s_{ref}(P)$ é o valor estimado da entropia em uma dada pressão aplicada na temperatura de referência. De posse dos valores de $s(T, P)$, pode-se construir o diagrama temperatura entropia (diagrama T-s), o qual possibilita avaliar as duas métricas dos efeitos *i*-calóricos: o ΔS_T e a ΔT_{ad} . Contudo, a variação adiabática da temperatura também pode ser calculada por:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{P_i}^{P_f} \frac{T}{c_P} \frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T dP \quad (6)$$

A obtenção do diagrama T-s para as duas manifestações do EBC, aplicando e removendo a pressão, possibilita a verificação da existência de histereses nesses materiais. Sabe-se que histereses térmicas reduzem o efeito *i*-calórico útil em um ciclo termodinâmico, e conseqüentemente, reduz o rendimento dos sistemas de refrigeração (CHRISTIAANSE *et al.*, 2017). Assim, embora fora do escopo do presente trabalho, destaca-se a importância do modelo apresentado, o qual possibilitará uma avaliação mais realista do potencial dos elastômeros quando aplicados a sistemas.

No presente trabalho, foi utilizado como estudo de caso a borracha natural vulcanizada (BNV), uma vez que esse é um dos materiais analisados por Paixão *et al.* (2021). Logo, a reprodução destes resultados permite uma base comparativa para verificar a correta implementação do modelo matemático. Os dados experimentais de ΔT_{ad} , do calor específico à pressão ambiente e dos valores de s_{ref} , por sua vez, foram obtidos a partir do trabalho de Usuda (2019). Nesse trabalho, os valores de ΔT_{ad} e s_{ref} foram obtidos experimentalmente para variações de pressão de 26 MPa, 43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa, para uma faixa de temperatura entre 220 e 330 K, com valores discretos a cada incremento de 10 K.

Para aumentar a resolução das curvas de ΔT_{ad} em relação a temperatura, foi implementada a função matemática apresentada nas Eqs. (7) e (8) (PAIXÃO *et al.*, 2021), a qual trata-se de uma expressão empírica da variação de temperatura ao redor da transição vítrea para a borracha natural vulcanizada.

$$\left(\frac{\Delta T_{ad} - \Delta T_{ad}(0)}{\tau} - \beta t \right) \frac{\pi}{\alpha} = \frac{1}{2} \ln(1 + t^2) - t \arctan(t) \quad (7)$$

$$t = \frac{T - T_g}{\tau} \quad (8)$$

em que α , β , τ e T_g são valores que dependem da pressão e são obtidos por meio de dados experimentais. Contudo, devido à falta de valores desses parâmetros para todas as pressões estudadas, optou-se por obtê-los indiretamente como resultado de um ajuste matemático da Eq. (7) em relação aos dados experimentais utilizados.

Por fim, a implementação do modelo foi feita através de ferramentas em Python, dentre elas, a biblioteca Pandas e Numpy. A rotina segue a ordem dos seguintes tópicos:

- Importação dos dados experimentais de ΔT_{ad} em função da temperatura para as pressões de 43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa;
- Importação dos dados experimentais de calor específico em função da temperatura à pressão ambiente;
- Ajuste matemático da Eq. (7) para obtenção dos valores das constantes e para melhorar a resolução dos dados de ΔT_{ad} em relação da temperatura. Após essa etapa, obtêm-se valores de ΔT_{ad} na faixa de 230 K a 330 K, com incrementos de 1 K;
- Interpolação linear de dados de ΔT_{ad} entre diferentes pressões, obtendo-se assim valores de ΔT_{ad} entre as pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa;
- Cálculo do calor específico em função da temperatura a campo de tensão aplicado, por meio da Eq. (3) ou (4);

- Importação de dados de s_{ref} em para as pressões experimentais (43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa);
- Interpolação polinomial dos dados de s_{ref} para as novas pressões (de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa);
- Cálculo dos valores de entropia por meio da Eq. (5);
- Obtenção do diagrama T-s para as pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa;
- Determinação dos valores de ΔS_T e a ΔT_{ad} em função da temperatura para as pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa;
- Verificação dos resultados de ΔT_{ad} em função da temperatura em relação aos dados experimentais de entrada;
- Plotagem e exportação dos resultados.

3. RESULTADOS

A Fig. 1 apresenta os dados experimentais de entrada para ΔT_{ad} em função da temperatura para as pressões de 43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa e os resultados do ajuste matemático por meio da Eq. (7). Essa etapa permitiu que os dados de ΔT_{ad} fossem organizados a um incremento de temperatura de 1 K no intervalo de 230-330 K, melhorando a resolução dos dados de entrada, o que permite reduzir erros de interpolação que são necessários no modelo matemático de um refrigerador barocalórico. Um ponto a se destacar é que, em pressões mais baixas, foi utilizada interpolação linear já que os dados apresentam menor variação de inclinação.

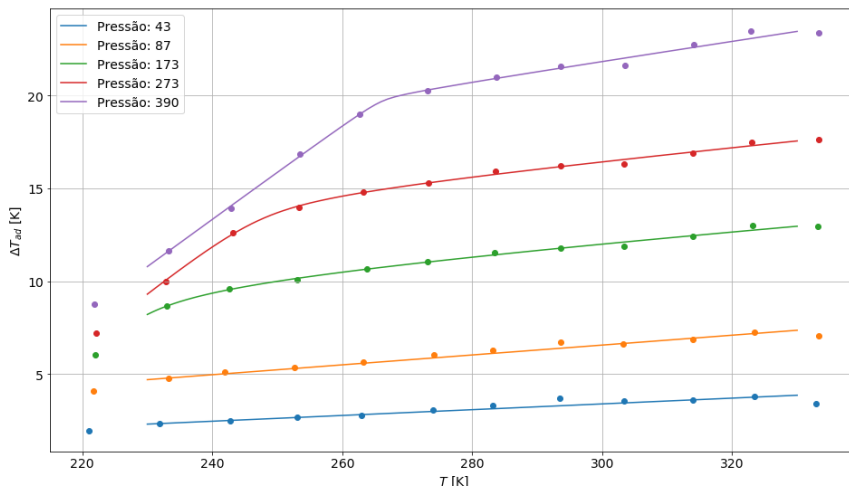


Figura 1: Ajuste matemático por meio da Eq. 7 aplicado sobre os dados experimentais de entrada para ΔT_{ad} da BNV em função da temperatura para as pressões de 43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa.

A Fig. 2 apresenta os resultados para o calor específico em função da temperatura para pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa. Os resultados para as pressões de 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa foram comparados com os apresentados por Paixão *et al.*, (2021), sendo observada uma excelente concordância.

Os resultados de entropia, sendo o diagrama T-s apresentado na Fig. 3 e o ΔS_T na Fig. 4, foram determinados e aferidos com aqueles apresentados por Usuda (2019). Novamente, verificou-se uma boa concordância entre os resultados. Na Fig. 3 observa-se uma maior densidade de curvas logo na região de menor temperatura para os maiores valores de pressão, sendo o EBC nessa região menos intenso, conforme a Fig. 4. Essa é a região da transição vítrea. À medida que a temperatura aumenta, as curvas ficam mais espaçadas e o EBC torna-se virtualmente constante, conforme visualizado nas Fig. 1 e Fig. 4.

Ao longo do procedimento apresentado, foram realizados ajustes de funções matemáticas para aumentar a resolução em relação à temperatura, bem como interpolações para aumentar a disponibilidade de dados em relação à pressão aplicada. Assim, erros são inseridos nos resultados os quais vão se acumulando, o que pode afetar drasticamente os resultados finais, tornando o método inefetivo. Nesse sentido, para validar a implementação numérica e o procedimento proposto, faz-se uma verificação. A partir do diagrama T-s da Fig. 3, o qual é o resultado final e, portanto, o mais impactado em relação aos ajustes e interpolações, determina-se por meio da implementação numérica da Eq. (1) os valores de ΔT_{ad} em função da temperatura para as pressões experimentais (43 MPa, 87 MPa, 173 MPa, 273 MPa e 390 MPa).

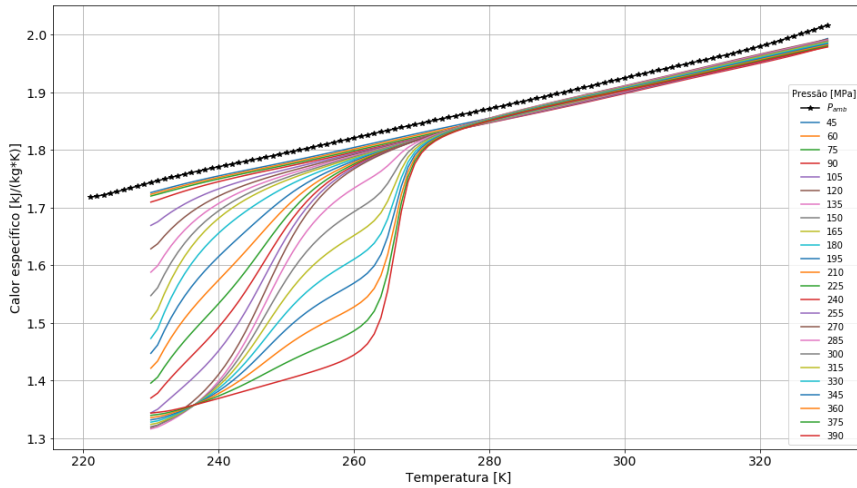


Figura 2: Calor específico em função da temperatura para pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa.

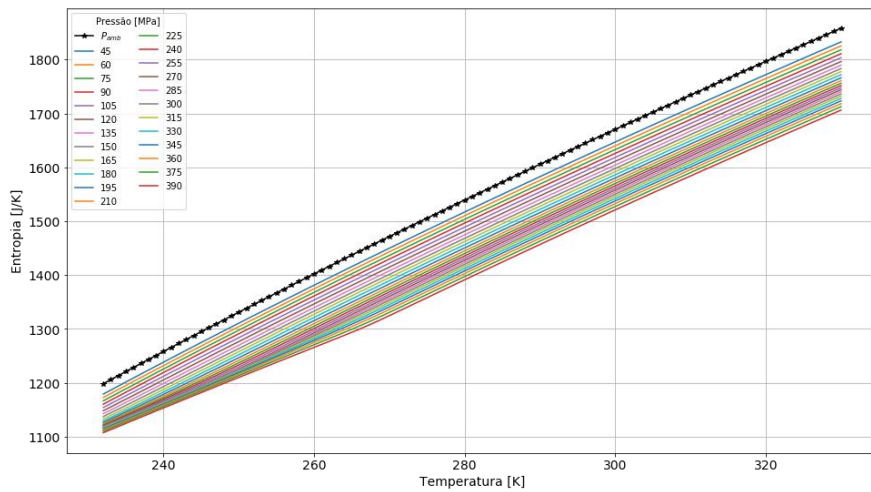


Figura 3: Diagrama T-S para pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa.

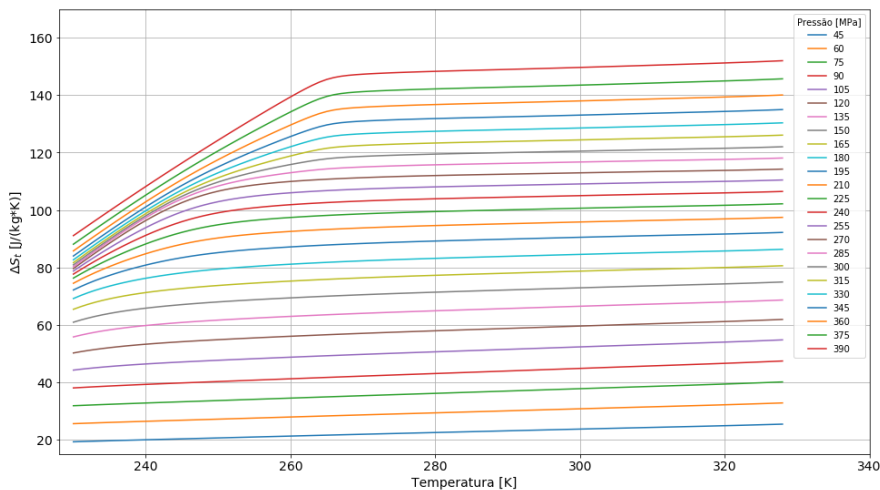


Figura 4: ΔS_T em função da temperatura para pressões de 45 MPa e 390 MPa em intervalos de 15 MPa.

A Fig. 5 apresenta a comparação entre os dados experimentais de entrada e o obtido pelo diagrama T-s. Observa-se uma boa concordância entre os resultados. Para pressões mais baixas não se verificam diferenças, que se tornam um pouco mais evidentes à medida que a pressão aumenta, porém com comportamentos e faixas de valores muito próximos. Logo, considera-se o resultado global satisfatório, obtendo-se assim um banco de dados extensivo que permitirá melhorar a qualidade e confiabilidade de resultados numéricos obtidos por meio de modelos matemáticos de refrigeradores barocalóricos.

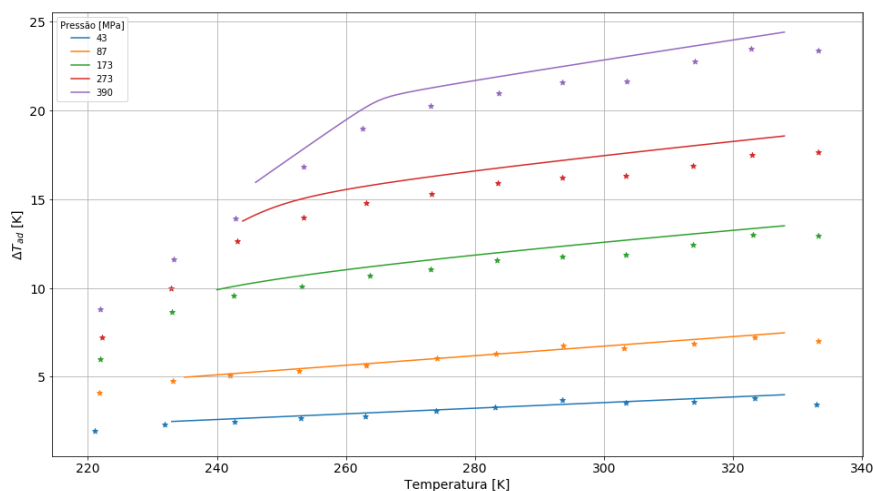


Figura 5: Verificação dos resultados obtidos por meio da implementação realizada. Os símbolos são dados experimentais e as linhas os resultados obtidos do diagrama T-s.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs a implementação de um modelo matemático para obter propriedades térmicas e o efeito barocalórico em função da temperatura e da pressão aplicada. Os resultados apresentados para a BNV mostraram-se muito satisfatórios, comprovando a qualidade da implementação do método, o qual permitirá o estabelecimento de um banco de dados de propriedades que poderão, futuramente, ser implementadas em um modelo matemático para simular um refrigerador barocalórico. Os próximos passos dessa pesquisa são estudar outros elastômeros e desenvolver uma rotina para implementar essas propriedades no modelo matemático de Faria *et al.* (2021).

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas – ABCM, que possibilitou esse projeto por meio do Programa ABCM de Bolsas de Iniciação Científica – PABIC.

6. REFERÊNCIAS

- Bom, N. M. *et al*, 2018. “Giant Barocaloric Effects in Natural Rubber: A Relevant Step toward Solid-State Cooling”. *ACS Macro Letters*, 7(1), 31–36.
- Carvalho, A.M.G., *et al*, 2018. “Giant room-temperature barocaloric effects in PDMS rubber at low pressures”. *Eur. Polym. J.* 99, 212–221, 2018.
- Christiaanse, T.V., *et al*, 2017. “A concise approach for building the diagram for Mn–Fe–P–Si hysteretic magnetocaloric material”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(36), 365001.
- Faria, P., *et al*, 2021. “Numerical Analysis Of The Thermodynamic Performance Of An ABR Using PDMS Rubber”. In *Proceedings 26th ABCM International Congress of Mechanical Engineering*, Florianópolis, Brasil.
- Kitanovski, A., *et al*, 2015. “Magnetocaloric Energy Conversion: From Theory to Applications”. Springer International Publishing, 2015.
- Paixão, L.S., *et al*, 2021. “High-field specific heat and entropy obtained from adiabatic temperature change”. *The European Physical Journal Plus*, 136, 545.
- Pecharsky, V. K., Gschneidner, Jr. K. A., 1999. “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 44–56.
- Rowe, A., *et al.*, 2016. “Active caloric regenerator cycles: an analytic element model”. In *Proceedings 7th International Conference Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag VII)*, Turin, Italy.
- UNEP, 2017. “The Kigali Amendment to the Montreal Protocol: HFC Phase-down”. Disponível em: <http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/>.
- Usuda, E.O., 2019. “Estudo do Efeito Barocalórico em Borracha Natural, Vulcanizada e Blendas com Pó de Pneu”. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo.
- Zimm, C., *et al* 1998. “Description and performance of a near room temperature magnetic refrigerator”. *Advances in Cryogenic Engineering*, 43, 1759-1766.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.