



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

WILLIAM IMAMURA

Efeito Barocalórico em Compósitos de Polidimetilsiloxano com Grafite Natural

CAMPINAS
2020

WILLIAM IMAMURA

Efeito Barocalórico em Compósitos de Polidimetilsiloxano com Grafite Natural

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
WILLIAM IMAMURA, E ORIENTADO PELO PROF.
DR. ALEXANDRE MAGNUS GOMES CARVALHO.

**CAMPINAS
2020**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Im18e Imamura, William, 1991-
Efeito barocalórico em compósitos de polidimetilsiloxano com grafite natural / William Imamura. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Alexandre Magnus Gomes Carvalho.
Coorientador: Éder Sócrates Najar Lopes.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Compósitos. 2. Polidimetilsiloxano. 3. Grafita. I. Carvalho, Alexandre Magnus Gomes, 1980-. II. Lopes, Éder Sócrates Najar, 1982-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Barocaloric effect in natural graphite/polydimethylsiloxane composites

Palavras-chave em inglês:

Composites

Poly(dimethylsiloxane)

Graphite

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Alexandre Magnus Gomes Carvalho [Orientador]

André Rodrigues Muniz

Carlos Eduardo Keutenedjian Mady

Eduardo Radovanovic

Laís Pellizzer Gabriel

Data de defesa: 04-05-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1727-8856>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6616597861768820>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Efeito Barocalórico em Compósitos de
Polidimetilsiloxano com Grafite Natural**

Autor: William Imamura

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica/Unicamp

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Eduardo Keutenedjian Mady
Faculdade de Engenharia Mecânica/Unicamp

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Universidade Estadual de Maringá

Profa. Dra. Laís Pellizzer Gabriel
Faculdade de Ciências Aplicadas/Unicamp

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 04 de maio de 2020.

Para minha avó

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Alexandre Magnus Gomes Carvalho, e ao meu coorientador, Éder Sócrates Najar Lopes, que encontraram tempo para ler e criticar minha tese, além de me incentivarem sempre em meu desenvolvimento científico.

Também agradeço ao apoio do grupo da linha XRD1: Érik Oda Usuda, Lucas Soares Paixão, Nicolau Molina Bom, Taís Aparecida de Andrade, Carlos Eduardo Mendes, Vanessa Karoline da Silva, Leonardo Kenji Kobaicy, Rafael Oliveira Martins. Outras pessoas do CNPEM que também me ajudaram muito: Maria Helena de Oliveira Piazzetta (LMF/LNNano), Ivanei Ferreira Pinheiro (LNNano/CNPEM), Simone Baú Betim (LQU/CNPEM) e Natália Cristina Moreno (LQU/CNPEM). Vocês foram essenciais para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos de república: Piu e Julio. Não menos importante, eu não poderia deixar de agradecer à Hoshi, que sempre me recepcionava carinhosamente quando eu chegava em casa.

Obrigado às minhas amigas e aos meus amigos de longa data: Ma, Jenny, Celão, Alisson e Cleber. Me desculpem pelas ausências. Amo vocês.

Por fim, agradeço à minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos e aos meus avós. Muito obrigado pela paciência, compreensão e amor durante esses anos todos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Processo nº 88882.143507/2017-01 do Programa CNPEM, vigente de 01/06/2017 a 30/06/2019.

(Em todos os lugares o mundo se comprime.)

Hilda Hilst

Resumo

A refrigeração do estado sólido baseada em efeito *i*-calórico é considerada uma alternativa para substituir os sistemas convencionais de refrigeração baseados em compressão de vapor. Em relação ao efeito barocalórico, resultados recentes têm mostrado que elastômeros são candidatos promissores à refrigeração ao redor da temperatura ambiente. No entanto, tem-se como desvantagem o fato de elastômeros serem materiais isolantes, podendo comprometer aplicações práticas, uma vez que boas propriedades de troca térmica são desejáveis para se operar com mais eficiência. Diante disso, foi investigado o efeito barocalórico em compósitos de polidimetilsiloxano (PDMS) com grafite natural, em diferentes proporções mássicas. Os resultados mostraram-se promissores à refrigeração do estado sólido baseada no efeito barocalórico, pois os compósitos combinaram diferentes propriedades de interesse. Ao se adicionar grafite natural ao PDMS, a variação adiabática de temperatura (ΔT_S) e a variação isotérmica de entropia (ΔS_T) dos compósitos reduziram quando comparados aos do PDMS sem grafite natural. Para 323 K e variação de pressão de 390 MPa, por exemplo, o PDMS sem grafite natural apresentou $\Delta T_S = 30,6$ K e $\Delta S_T = -130$ J kg⁻¹ K⁻¹, enquanto o PDMS com 40%p de grafite natural obteve $\Delta T_S = 20,2$ K e $\Delta S_T = -68$ J kg⁻¹ K⁻¹, porém o ganho em difusividade térmica foi de $1,18(2) \times 10^{-7}$ para $7,3(5) \times 10^{-7}$ m² s⁻¹, o que correspondeu a um aumento de ~500%. Nas várias figuras de mérito elaboradas, os compósitos de PDMS com grafite natural foram apontados como melhores ou similares dentre os diferentes materiais barocalóricos da literatura.

Também foram desenvolvidos dois modelos termodinâmicos. O primeiro modelo explicou por que os elastômeros apresentam alto efeito barocalórico, mesmo na ausência de transição de fase. A expressão encontrada foi $\Delta T_S \approx \frac{T\alpha\sigma_{bf}}{\rho_0 c_{\sigma_b}} \left(1 - \frac{\sigma_{bf}}{2\mathbb{B}}\right)$, que concluiu a preponderância e a importância do coeficiente de expansão térmica aos altos efeitos barocalóricos dos elastômeros. Já o segundo modelo termodinâmico propôs um método para estimar a variação adiabática de temperatura (ΔT_S) a partir de processos não adiabáticos. Com poucos dados de variação de temperatura (ΔT) em diferentes taxas (r) de variação do campo intensivo, a expressão $\Delta T = \Delta T_S - \frac{\psi_1 \left[\psi_3 - (\psi_2 + \psi_3) \exp\left(-\frac{\psi_2 \Delta i}{r}\right) + \psi_2 \exp\left(-\frac{(\psi_2 + \psi_3) \Delta i}{r}\right) \right]}{\psi_2 (\psi_2 + \psi_3)}$ pode ser ajustada matematicamente aos dados experimentais para diferentes efeitos *i*-calóricos e estimar o ΔT_S .

Palavras-chave: Refrigeração do estado sólido. Efeito barocalórico. Compósito. Polidimetilsiloxano. Grafite natural.

Abstract

Solid-state cooling based on *i*-caloric effects is considered a viable alternative to replace the conventional vapor-compression refrigeration systems. Regarding barocaloric materials, recent results show that elastomers are promising candidates for cooling applications around room-temperature. However, elastomers are insulating materials, which is a disadvantage that may compromise practical applications, since heat transfer properties are typically desirable for more efficiency. Therefore, the barocaloric effect was investigated in natural graphite/polydimethylsiloxane (PDMS) composites, in different mass proportions. The results were promising for solid-state cooling based on barocaloric effect, because the composites combined different desired properties. Adding natural graphite to PDMS, the adiabatic temperature change (ΔT_S) and the isothermal entropy change (ΔS_T) of the composites reduced when compared to those of the pure PDMS. At 323 K and 390 MPa of pressure change, for example, the pure PDMS presented $\Delta T_S = 30.6$ K and $\Delta S_T = -130$ J kg⁻¹ K⁻¹, while the PDMS with 40%wt of natural graphite presented $\Delta T_S = 20.2$ K e $\Delta S_T = -68$ J kg⁻¹ K⁻¹, but the gain in thermal diffusivity was from $1.18(2) \times 10^{-7}$ to $7.3(5) \times 10^{-7}$ m² s⁻¹, which was equivalent to an increase of $\sim 500\%$. In the various developed figures of merit, the natural graphite/PDMS composites were identified as better or similar among the different barocaloric materials in the literature.

Two thermodynamic models were also developed. The first model explained why elastomers have high barocaloric effect, even in the absence of phase transition. The found expression brought $\Delta T_S \approx \frac{T\alpha\sigma_{bf}}{\rho_0 C\sigma_b} \left(1 - \frac{\sigma_{bf}}{2\mathbb{B}}\right)$, which concluded the preponderance and importance of the coefficient of thermal expansion to the high barocaloric effects of elastomers. The second thermodynamic model proposed a method to estimate the adiabatic temperature change (ΔT_S) from non-adiabatic measurements. With few temperature change data (ΔT) at different intensive field change rates (r), the expression $\Delta T = \Delta T_S - \frac{\psi_1[\psi_3 - (\psi_2 + \psi_3)\text{Exp}\left(-\frac{\psi_2\Delta i}{r}\right) + \psi_2\text{Exp}\left(-\frac{(\psi_2 + \psi_3)\Delta i}{r}\right)]}{\psi_2(\psi_2 + \psi_3)}$ can be mathematically fitted to experimental data for different *i*-caloric effects and it can estimate ΔT_S .

Keywords: Solid-state cooling. Barocaloric effect. Composite. Polydimethylsiloxane. Natural graphite.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1: Esquema do ciclo de compressão de vapor usado em refrigeradores convencionais (Takeuchi e Sandeman, 2015).	24
Figura 2.2: Quantidade mínima de ozônio sobre a Antártida ao longo dos anos. Os pontos brancos representam a medida nos meses de outubro; a curva vermelha é a suavização dos resultados e predição da recuperação da camada de ozônio (NASA, 2015).	25
Figura 2.3: Representação esquemática dos efeitos <i>i</i> -calóricos. Figura adaptada (Imamura <i>et al.</i> , 2018; Vopson, 2013). Os círculos verdes indicam os campos externos e respectivos pares conjugados: campo magnético H e magnetização M ; campo elétrico E e polarização P ; e campo de tensão mecânica σ e deformação específica ε . As setas vermelhas indicam as possíveis respostas térmicas ou entrópicas que dão o nome para cada efeito <i>i</i> -calórico.	27
Figura 2.4: Tensões mecânicas que caracterizam os diferentes efeitos mecanocalóricos: (a) efeito elastocalórico; (b) efeito barocalórico; e (c) efeito torsiocalórico. Figura adaptada (Imamura <i>et al.</i> , 2018).	28
Figura 2.5: Esquema de um ciclo de refrigeração do estado sólido utilizando o efeito barocalórico. O material refrigerante está representado pelos retângulos amarelos. T_i é a temperatura inicial do material refrigerante; T_Q é a temperatura quente; T_F é a temperatura fria.	34
Figura 2.6: Molécula do PDMS.	35
Figura 2.7: Propriedades barocalóricos do PDMS: (a) variação adiabática de temperatura; (b) variação isotérmica de entropia obtida a partir de dados de deformação específica; (c) variação isotérmica de entropia obtida a partir de dados de variação adiabática de temperatura; e (d) capacidade de refrigeração normalizada. Os dados foram adaptados de Carvalho <i>et al.</i> (2018).	36
Figura 2.8: Grafite hexagonal (esquerda) e grafite romboédrico (direita) (Kwiecińska e Petersen, 2004).	37
Figura 3.1: Ilustração esquemática do aparato barocalórico.	43
Figura 3.2: Típica curva de temperatura vs. tempo em medidas de ΔT . A temperatura inicial estabilizada foi de 293 K. A variação da carga foi de 10 para 2009 kgf durante a compressão e de 2009 para 10 kgf durante a descompressão.	44
Figura 3.3: ΔT_S vs. $\Delta \sigma_b$ para o VNR (Bom <i>et al.</i> , 2018) e ASR (Imamura <i>et al.</i> , 2017) medidos em 223 e 313 K. Figura adaptada (Imamura <i>et al.</i> , 2018).	49
Figura 3.4: Normalização $\Delta T_S/\Delta \sigma_b$ vs. ΔT_S para VNR em 223 e 313 K (Bom <i>et al.</i> , 2018), ASR em 223 e 313 K (Imamura <i>et al.</i> , 2017), Mn_3GaN em 288 K (Matsunami <i>et al.</i> , 2015), $La-Fe-Si-Co$ em 233 K (Mañosa <i>et al.</i> , 2011) e $Mn-Co-Ge-In$ em 298 K (Wu <i>et al.</i> , 2015). Os círculos de 1 a 5 indicam regiões discutidas no texto. Figura adaptada (Imamura <i>et al.</i> , 2018).	49
Figura 4.1: Difratoograma para o grafite natural da Vonder. As barras horizontais são referentes aos ângulos de difração para a estrutura hexagonal do grafite (ICSD Coll Code 230104). $\lambda = 1,033 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado.	54
Figura 4.2: Dureza Shore A dos compósitos de PDMS com grafite natural.	55
Figura 4.3: Pressão vs. deformação específica dos compósitos de PDMS com grafite natural, em um ciclo de compressão–descompressão.	56
Figura 4.4: Deformação específica em $\sim 400 \text{ MPa}$ vs. concentração de grafite natural dos compósitos em 400 MPa. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.	56

Figura 4.5: Módulo de compressibilidade vs. deformação específica dos compósitos de PDMS com grafite natural, durante compressão (esquerda) e descompressão (direita).	57
Figura 4.6: Densidade dos compósitos de PDMS com grafite natural. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.....	58
Figura 4.7: Calor específico dos compósitos de PDMS com grafite natural e calor específico do grafite natural em pó e em bulk. Medidas em aquecimento de 10 K min^{-1} , fluxo de N_2 de 40 mL min^{-1} . A linha vertical tracejada indica a temperatura de transição vítrea (T_g) de $\sim 151 \text{ K}$	59
Figura 4.8: Coeficiente de expansão térmica dos compósitos de PDMS com grafite natural. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.....	60
Figura 4.9: Exemplos de perfis de temperatura vs. tempo dos compósitos de PDMS com grafite natural, quando submetidos de um ambiente em 293 K para um ambiente em 303 K . Tais perfis correspondem às amostras analisadas conforme os critérios geométricos e experimentais presentes na Seção 3.2.4.....	61
Figura 4.10: Difusividade térmica dos compósitos de PDMS com grafite natural.....	61
Figura 4.11: Variação de temperatura vs. temperatura dos compósitos de PDMS com grafite natural, em processo de compressão (símbolos fechados da esquerda) e descompressão (símbolos abertos da direita), com variação de pressão de 50(1), 100(3), 150(5), 200(6), 260(8), 320(10) e 390(12) MPa. Os erros à pressão foram estimados em $\pm 3\%$. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.....	63
Figura 4.12: Variação de temperatura vs. variação de pressão dos compósitos de PDMS com grafite natural, em temperatura de 323, 273 e 223 K. Os símbolos fechados da esquerda são referentes ao processo de compressão; os símbolos abertos da direita são referentes ao processo de descompressão. Os resultados contidos nesta figura foram obtidos por interpolação dos resultados da Figura 4.11.	65
Figura 4.13: Normalização $ \Delta T/\Delta\sigma_b $ vs. ΔT de materiais barocalóricos promissores, conforme referências da Tabela 4.2. O símbolo # representa medida indireta.	68
Figura 4.14: Normalização $\Delta T\gamma$ vs. ΔT para os compósitos de PDMS com grafite natural, avaliados em 323 K e diferentes variações de pressão.....	69
Figura 4.15: Normalização $\Delta T\gamma$ vs. $\Delta T/\Delta\sigma_b$ para: compósitos de PDMS com grafite natural em 323 K; NBR em 323 K (Usuda <i>et al.</i> , 2019); VNR em 313 K (Bom <i>et al.</i> , 2018); e ASR em 298 K (Imamura <i>et al.</i> , 2017).	69
Figura 4.16: Variação de entropia vs. temperatura dos compósitos de PDMS com grafite natural, em processo de compressão (símbolos fechados da esquerda) e descompressão (símbolos abertos da direita), com variação de pressão de 50(1), 100(3), 150(5), 200(6), 260(8), 320(10) e 390(12) MPa. Os erros à pressão foram estimados em $\pm 3\%$. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.....	71
Figura 4.17: CRN vs. ΔT_{Q-F} para diferentes materiais barocalóricos: PDMS com grafite natural ($T_Q = 300 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = -200 \text{ MPa}$, dados de ΔS_T reversível); ASR ($T_Q = 300 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 173 \text{ MPa}$, dados de ΔS_T reversível) (Imamura <i>et al.</i> , 2017); VNR ($T_Q = 315 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 173 \text{ MPa}$) (Bom <i>et al.</i> , 2018); NBR ($T_Q = 315 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 173 \text{ MPa}$, dados de ΔS_T reversível) (Usuda <i>et al.</i> , 2019); MnNiSi-FeCoGe ($T_Q = 335 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 270 \text{ MPa}$) (Samanta <i>et al.</i> , 2018); MnCoGe _{0,99} In _{0,01} ($T_Q = 320 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 300 \text{ MPa}$) (Wu <i>et al.</i> , 2015); (NH ₄) ₂ SO ₄ ($T_Q = 230 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 150 \text{ MPa}$) (Lloveras <i>et al.</i> , 2015); Mn ₃ GaN ($T_Q = 295 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 139 \text{ MPa}$) (Matsunami <i>et al.</i> , 2015); Fe ₄₉ Rh ₅₁ ($T_Q = 325 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 160 \text{ MPa}$) (Stern-Taulats <i>et al.</i> , 2015); e Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ ($T_Q = 275 \text{ K}$ e $\Delta\sigma_b = 150 \text{ MPa}$) (Yuce <i>et al.</i> , 2012).	72

Figura 5.1: Representação esquemática da deformação específica em função da pressão descrita pela Equação 5.9. k_1 , k_2 e k_3 são constantes de proporcionalidade para três materiais hipotéticos ($k_3 > k_2 > k_1$, em ordem de módulo de compressibilidade). Para pequenas deformações, existe uma dependência linear nas curvas σ_b vs. ε , que pode ser descrita pela Lei de Hooke.....	76
Figura 5.2: Variação de temperatura vs. taxa de aplicação de campo magnético para Gd e NiMnGa. Os dados experimentais foram retirados de Carvalho <i>et al.</i> (2016) para o Gd, e de Khovaylo <i>et al.</i> (2008) para o NiMnGa. A linha tracejada vermelha é o ajuste da Equação 5.20.	81
Figura 5.3: Variação de temperatura vs. taxa de deformação específica para NiFeGa, NiMnTi e NiTi. Os dados experimentais foram retirados de Li, Zhao e Liu (2016) para o NiFeGa, Cong <i>et al.</i> (2019) para o NiMnTi, e Ossmer <i>et al.</i> (2014) para o NiTi. A linha tracejada vermelha é o ajuste da Equação 5.20.....	82
Figura 5.4: Variação de temperatura vs. taxa de aplicação/remoção de pressão para PDMS e NVR. As linhas tracejadas são os ajustes da Equação 5.20.....	82
Figura 5.5: Esboço da função $y(x) = \text{Exp}(-x)[1 - \text{Exp}(-x)]$	84
Figura 5.6: Variação de temperatura vs. taxa de deformação para PDMS e NVR. As linhas tracejadas são os ajustes da Equação 5.22.....	85

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Campo externo (X) e sua variável conjugada (Y) para cada tipo de sistema e respectivo efeito i -calórico. Adaptado de Imamura <i>et al.</i> (2018).	28
Tabela 3.1: Equações para o cálculo do trabalho específico utilizado no COP , para cada classe de efeito i -calórico.	52
Tabela 4.1: Calor específico médio das amostras de PDMS com grafite natural, de 220 a 330 K.	59
Tabela 4.2: Propriedades barocalóricas de alguns materiais promissores.	66
Tabela 4.3: Capacidade de refrigeração normalizada para diferentes materiais barocalóricos, com ΔT_{Q-F} de 25 K.	72
Tabela 4.4: Coeficiente de Performance dos compósitos de PDMS com grafite natural.	73

Lista de Abreviaturas e Siglas

Efeitos *i*-Calóricos

E_e -C	Efeito eletrocalórico
$E\sigma$ -C	Efeito mecanocalórico
$E\sigma_b$ -C	Efeito barocalórico
$E\sigma_e$ -C	Efeito elastocalórico
$E\sigma_r$ -C	Efeito torsioalórico
Eh -C	Efeito magnetocalórico

Materiais

ASR	Borracha de silicone acético
NBR	Borracha de nitrilo butadieno
PDMS	Polidimetilsiloxano
VNR	Borracha natural vulcanizada

Laboratórios

CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
LMF	Laboratório de Microfabricação, LNNano/CNPEM
LMiC	Laboratório de Materiais <i>i</i> -Calóricos, LNLS/CNPEM
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM
LQU	Laboratório de Química para Usuários, LNLS/CNPEM
XRD1	Linha de Difração de Raios X em Policristais, LNLS/CNPEM

Figuras de mérito

COP	Coeficiente de performance
CR	Capacidade de refrigeração
$CR_{m\acute{a}x}$	Capacidade de refrigeração máxima
CRN	Capacidade de refrigeração normalizada
PRR	Potência de refrigeração relativa
TEC	Temperatura média de variação de entropia

Siglas latinas

a, b, c	Parâmetros de rede de uma célula cristalina
A	Área
$\mathbb{B}$	Módulo de compressibilidade
Bi	Número de Biot ($Bi \equiv hR/\kappa$)
C	Calor específico
C_{σ_b}	Calor específico sob pressão constante
C_X	Calor específico sob campo externo constante
E	Campo elétrico
G	Energia livre de Gibbs
$\mathbb{G}$	Módulo de cisalhamento
g	Aceleração da gravidade
H	Campo magnético
h	Coefficiente convectivo de transferência de calor
i, j, k	Direções dos eixos x, y e z .
J_0	Funções de Bessel de 1ª espécie de índice 0
J_1	Funções de Bessel de 1ª espécie de índice 1
k_1, k_2, k_3	Constantes de proporcionalidade
l_0	Comprimento inicial
M	Magnetização
m	Massa
P	Polarização
Q	Calor
R	Raio
r	Taxa de ΔX
S	Entropia
T	Temperatura
T_0	Temperatura ambiente
T_1	Temperatura no estado 1
T_2	Temperatura no estado 2
T_f	Temperatura final
T_F	Temperatura do reservatório frio

T_i	Temperatura inicial
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima
$T_{m\acute{e}d}$	Temperatura que maximiza TEC
T_{min}	Temperatura mínima
T_{pico}	Temperatura no pico
T_Q	Temperatura do reservatório quente
t	Tempo
t_1	Tempo no estado 1
t_2	Tempo no estado 2
t_f	Tempo final
t_i	Tempo inicial
U	Energia interna
V	Volume
W	Trabalho
W_{if}	Trabalho do estado inicial para o estado final
X	Campo externo
x, y, z	Eixos ortogonais x , y e z
Y	Conjugado termodinâmico de X

Siglas gregas

α	Coeficiente de expansão térmica
Δl	Variao de comprimento
ΔT	Variao de temperatura
ΔT_S	Variao adiabática de temperatura
ΔT_{lh}	Variao de temperatura associada ao calor latente
ΔT_{Q-F}	Diferença entre T_Q e T_F
ΔT^{fwhm}	Largura a meia altura do pico de $ \Delta S_T ^{m\acute{a}x}$
Δt	Variao de tempo
ΔS_T	Variao isotérmica de entropia
$ \Delta S_T ^{m\acute{a}x}$	Máximo valor de $ \Delta S_T $
$\Delta \sigma_b$	Variao de pressão
ΔU	Variao de energia interna

ΔX	Variação de X
ΔY	Variação de Y
ε	Deformação específica
ϵ	Critério de parada para a temperatura adimensional
ξ	$\xi = \text{sgn}(\Delta U/\Delta Y)$, <i>i.e.</i> , sinal do efeito de X em U e Y
Φ	Coeficiente adimensional ($\Phi \equiv \frac{\bar{h}}{2\bar{\rho}\bar{c}} \frac{\Delta X}{r}$)
κ	Condutividade térmica
γ	Difusividade térmica
ν	Coeficiente de Poisson
ρ	Densidade
ρ_0	Densidade em σ_{b_0} e T_0
σ	Tensor tensão de Cauchy
σ_b	Pressão
σ_{b_0}	Pressão ambiente
σ_{b_i}	Pressão inicial
σ_{b_f}	Pressão final
σ_{ij}	Componentes do tensor tensão de Cauchy
$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$	Tensões principais do tensor tensão de Cauchy
θ	Ângulo de Bragg
ω	Constante de proporcionalidade para o trabalho realizado
x_{ph}	Fração mássica de uma fase na transição de primeira ordem
ζ_n	Raízes da equação $\zeta_n J_1(\zeta_n) - Bi J_0(\zeta_n) = 0$

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Objetivos.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	Breve história da refrigeração.....	23
2.2	Efeitos <i>i</i> -calóricos	27
2.3	Termodinâmica dos efeitos <i>i</i> -calóricos	29
2.4	Materiais com efeito barocalórico	31
2.5	Polidimetilsiloxano	35
2.6	Grafite natural	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Confecção dos compósitos	39
3.2	Caracterização das amostras	39
3.2.1	Difração de raios X.....	39
3.2.2	Ensaio de dureza Shore A.....	40
3.2.3	Medida de densidade	40
3.2.4	Análise de difusividade térmica	41
3.2.5	Medidas de calorimetria	42
3.2.6	Medida direta de variação de temperatura.....	42
3.2.7	Medida indireta de variação isotérmica de entropia.....	46
3.2.8	Ensaio mecânico de pressão por deformação específica	46
3.2.9	Análise de expansão térmica	47
3.3	Figuras de mérito para comparação com outros materiais	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5	MODELOS TERMODINÂMICOS	74
5.1	Por que elastômeros apresentam altos valores de ΔT_S ?	74
5.2	Como estimar a variação adiabática de temperatura a partir de processos não adiabáticos?	78
6	CONCLUSÃO.....	86
7	TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

A alta demanda por refrigeração afeta negativamente a natureza. Seja pela elevada quantidade de fluidos refrigerantes atingindo a atmosfera, que causam a depleção da camada de ozônio ou agravam o aquecimento global; seja pelo alto consumo energético, que força as matrizes energéticas a produzirem mais. Portanto, os sistemas convencionais de refrigeração têm um alto potencial danoso ao nosso planeta e, por conta disso, fica cada vez mais imprescindível repensar os métodos de refrigeração buscando alternativas mais eficientes e sustentáveis.

Uma promissora tecnologia para substituir a refrigeração convencional baseada em compressão-expansão de vapor é a refrigeração de estado sólido. Ao contrário da primeira, a refrigeração de estado sólido utiliza refrigerantes sólidos, que podem apresentar baixo potencial de aquecimento global e não causar danos à camada de ozônio. Além disso, a refrigeração de estado sólido pode ser mais eficiente do que os refrigeradores convencionais, que atingem, nos melhores casos, cerca de 30% de eficiência em relação ao ciclo de Carnot (Fähler e Pecharsky, 2018).

A refrigeração de estado sólido é baseada em materiais que apresentam efeitos *i*-calóricos, em que *i* refere-se a variáveis termodinâmicas intensivas. Os efeitos *i*-calóricos podem ser definidos como uma resposta térmica quando um material é exposto à variação de um ou mais campos externos. Tal resposta térmica dependerá do processo termodinâmico realizado sob o material, podendo ser caracterizada como: uma variação adiabática de temperatura (ΔT_S), se for um processo adiabático; ou uma variação isotérmica de entropia (ΔS_T), se for um processo isotérmico (Imamura *et al.*, 2018). Dependendo da natureza do campo externo (campo magnético, campo elétrico ou campo de tensão mecânica), os efeitos *i*-calóricos podem ser categorizados em magnetocalórico (E_h -C), eletrocalórico (E_e -C) ou mecanocalórico (E_σ -C). O E_σ -C ainda pode ser subdividido em: elastocalórico (E_{σ_e} -C), induzido pela aplicação de tensão uniaxial (tração); torsionalcalórico (E_{σ_t} -C), induzido pela aplicação de tensão de cisalhamento (torque); ou barocalórico (E_{σ_b} -C), induzido por tensão isostática (pressão) (Imamura *et al.*, 2018; Vopson, 2013).

Uma das vantagens dos refrigerantes *i*-calóricos é não serem limitados a determinadas categorias de materiais, como halocarbonetos ou fluidos voláteis utilizados na refrigeração por compressão de vapor. Pelo contrário, é ampla a quantidade de materiais que apresentam efeitos *i*-calóricos, como intermetálicos, cerâmicas, organometálicos, perovskitas, compósitos, cristais

plásticos, polímeros rígidos e elastômeros. Dessa forma, a busca por materiais ecológicos e que apresentam bom desempenho *i*-calórico cresceu nos últimos 20 anos.

O primeiro efeito *i*-calórico descoberto foi o $E\sigma_e$ -C, no início do século XIX, quando John Gough percebeu que a borracha natural aquecia ao ser esticada (Gough, 1805). Em 1855, Joule estendeu esse estudo do $E\sigma_e$ -C para variadas borrachas, metais e madeiras (Joule, 1859). O Eh -C foi demonstrado pela primeira vez em 1917, no níquel (Weiss e Piccard, 1917), conduzindo pesquisas importantes e até um prêmio Nobel utilizando tal efeito para atingir temperaturas criogênicas abaixo de 1 K (Debye, 1926; Giauque, 1927; Giauque e MacDougall, 1933). Apesar de o Eh -C ser o mais estudado até o momento, isso só aconteceu a partir de 1997, com a descoberta do Eh -C gigante próximo à temperatura ambiente no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ (Pecharsky e Gschneidner, Jr., 1997), que fez proliferar as pesquisas sobre o Eh -C e novos materiais magnetocalóricos. Já o Ee -C teve um marco com a publicação do artigo demonstrando o Ee -C gigante no filme fino de $PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O_3$, em 2006 (Mischenko *et al.*, 2006), o que também fez crescer a busca por materiais com Ee -C gigante.

Apesar dos expressivos desenvolvimentos obtidos tanto para o Eh -C quanto para o Ee -C, algumas questões ainda impedem o uso de materiais *i*-calóricos em equipamentos de refrigeração comerciais. Grandes Eh -Cs só são observados quando campos magnéticos muito intensos são aplicados (20–50 kOe), limitando a escalabilidade desses sistemas (Lu e Liu, 2015). No caso dos materiais eletrocalóricos, esses sofrem ruptura dielétrica quando expostos a altos campos elétricos (Valant, 2012; Yin, Capsal e Guyomar, 2014), além de que Ee -C significativo só é observado em filmes finos com poucas dezenas ou centenas de micrometros, restringindo seu uso para aplicações em pequenas dimensões (Valant, 2012). Por fim, dispositivos de refrigeração baseados em Eh -C e Ee -C apresentam baixo coeficiente de desempenho quando comparados à refrigeração convencional (Moya, Kar-Narayan e Mathur, 2014; Valant, 2012).

O $E\sigma$ -C destaque-se diante desses obstáculos operacionais. Recentemente, $E\sigma_e$ -C e $E\sigma_b$ -C gigantes foram reportados próximos à temperatura ambiente para ligas com memória de forma baseadas em Cu-Zn-Al e Ni-Mn-In, respectivamente (Bonnot *et al.*, 2008; Mañosa *et al.*, 2010). Abaixo da temperatura ambiente, o sulfato de amônio (sal iônico de estequiometria $(NH_4)_2SO_4$) apresenta resultados interessantes em relação ao $E\sigma_b$ -C (Lloveras *et al.*, 2015). Grande $E\sigma_b$ -C também foi observado em organometálicos (Bermúdez-García *et al.*, 2017; Bermúdez-García, Sánchez-Andújar e Señarís-Rodríguez, 2017) e supercondutores iônicos (Aznar *et al.*, 2017; Sagotra, Chu e Cazorla, 2018).

Alternativamente a esses materiais, duas famílias de polímeros também se mostram promissoras para o E σ -C: a) polímeros rígidos como PVDF (Patel *et al.*, 2016; Yoshida *et al.*, 2016) ou PMMA (Rodriguez, 1988); e b) elastômeros (Bom *et al.*, 2018; Carvalho *et al.*, 2018; Dart, Anthony e Guth, 1942; Dart e Guth, 1945; Guyomar *et al.*, 2013; Imamura *et al.*, 2017; Matsuo *et al.*, 2016; Usuda *et al.*, 2019; Usuda, Bom e Carvalho, 2017; Xie, Sebald e Guyomar, 2015).

Na literatura de efeito barocalórico há poucos polímeros estudados sistematicamente, mas eles mostram-se promissores para aplicação em refrigeração do estado sólido devido ao baixo custo, baixo impacto ambiental e altos resultados calóricos comparáveis ou até maiores do que os melhores materiais magneto, eletro e elastocalóricos. Uma outra vantagem em utilizar polímeros sob efeito barocalórico em vez de elastocalórico está relacionada à fadiga do material. Sob tensão uniaxial, qualquer material fadiga após um determinado número de ciclos (Xie, Sebald e Guyomar, 2016), mas um material confinado pode apresentar resistência à fadiga ainda maior. Além disso, comparando o efeito barocalórico de elastômeros com os de polímeros rígidos, os materiais elastoméricos não necessitam de transição de fase ou de altas pressões para apresentarem efeito barocalórico gigante (Bom *et al.*, 2018; Carvalho *et al.*, 2018; Usuda *et al.*, 2019; Usuda, Bom e Carvalho, 2017), portanto a faixa de temperatura em que o material pode ser utilizado é ampla e em torno da temperatura ambiente.

Apesar de o efeito barocalórico (ΔT_S e ΔS_T) em elastômeros ultrapassar vários outros materiais barocalóricos reportados na literatura, eles apresentam baixa difusividade térmica. Como a ideia prática é utilizar elastômeros em dispositivos de refrigeração do estado sólido, a baixa difusividade térmica afetaria o rendimento do dispositivo, porque a frequência de operação seria baixa devido à demora em trocas térmicas

1.1 Objetivos

Diante do exposto anteriormente na Introdução (Seção 1), o objetivo deste trabalho consiste em:

- Desenvolver e caracterizar compósitos elastoméricos de polidimetilsiloxano com cargas condutoras térmicas de grafite natural, para combinar altos valores de ΔT_S e ΔS_T com altos valores de difusividade térmica;
- Desenvolver um modelo termodinâmico para explicar por que os elastômeros apresentarem altos valores de ΔT_S ;
- Desenvolver um método para estimar a variação adiabática de temperatura a partir de processos não adiabáticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve história da refrigeração

Como de costume lá pelo mês de março de todos os anos, os ciganos chegavam a Macondo, montavam sua tenda – era o início do circo – e apresentavam as novas invenções aos moradores. Em uma dessas vindas, José Arcádio Buendía levou os filhos para conhecerem uma portentosa novidade pertencida ao rei Salomão. O misterioso objeto estava guardado dentro de um cofre de pirata e protegido por um cigano gigante, mas podia ser visto por cinco pesos e até tocado por mais cinco pesos. José Arcádio Buendía pagou os cinco pesos e viu o que não era o maior diamante do mundo; era gelo. Quando pagou mais cinco pesos, estendeu a mão sobre o bloco de gelo e permaneceu assim por vários minutos. Aquele bloco transparente cheio de agulhas internas deixou-o cheio de temor e alegria diante do mistério, que o fez exclamar uma espécie de juramento sagrado: “Este é o grande invento do nosso tempo.”

Apesar de Macondo ser um lugar ficcional de *Cem Anos de Solidão*, de Gabriel García Márquez, o gelo realmente representou um grande “invento” do nosso tempo. No início do século XIX, a refrigeração natural movimentava parte da economia. Navios de extração de gelo natural dos Estados Unidos transportavam grandes quantidades de gelo para Índia e Inglaterra. Os blocos de gelo chegavam às casas de gelo e eram cobertos por serragem para isolamento térmico. Essas casas de gelo abasteciam as primeiras geladeiras, que nada mais eram do que armários de madeira onde se punham os blocos de gelo e os alimentos. Empresas de coleta de gelo também forneciam gelo para empresas alimentícias, como os frigoríficos, que passaram a armazenar carnes por mais tempo e distribuí-las a maiores distâncias. Para as populações que não eram de clima frio ou temperado, a refrigeração natural modificou hábitos alimentares, pois a conservação de alimentos era essencialmente por defumação e salgamento.

A refrigeração artificial vem surgir da necessidade de mais gelo ou “da produção de mais frio”, porém houve hiatos no desenvolvimento dessa nova tecnologia. Cullen já sabia desde meados do século XVIII que uma bomba de vácuo conseguia volatilizar éter, absorvendo calor das redondezas (Cullen, 1756), mas isso caiu em esquecimento por vários anos. Evans até propôs em 1805 um ciclo fechado para congelar água, utilizando compressão de vapor, mas só foi em 1834 que Perkins introduziu e patenteou o primeiro refrigerador (Evans, 1805; Perkins, 1834). Com isso a refrigeração artificial baseada em compressão de vapor foi impulsionada e,

por incrível que pareça, ainda é a maior base de refrigeração nos dias de hoje, mudando geralmente os fluidos refrigerantes utilizados nesses quase duzentos anos. A Figura 2.1 traz o esquema do ciclo compressão de vapor usado em refrigeradores convencionais.

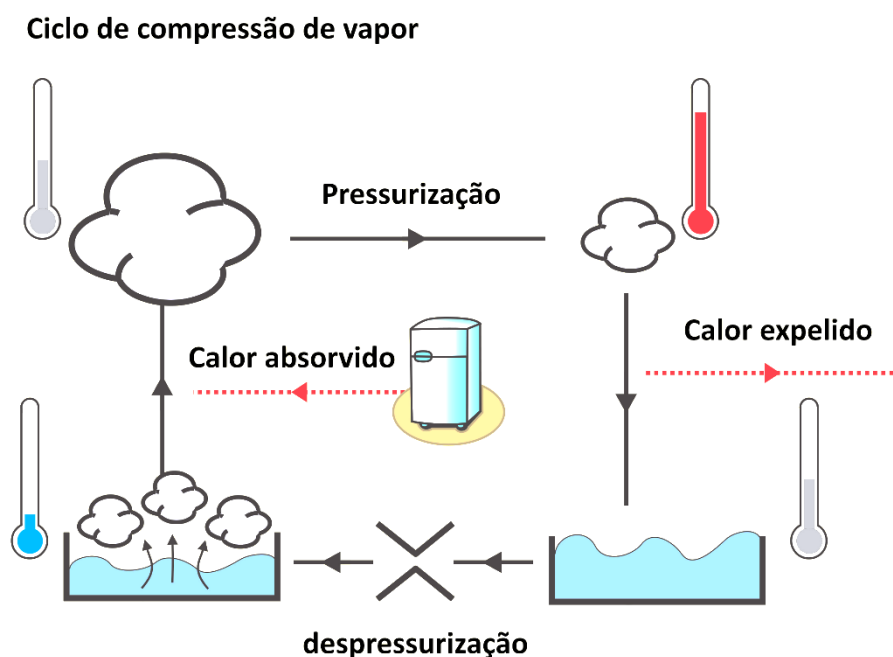


Figura 2.1: Esquema do ciclo de compressão de vapor usado em refrigeradores convencionais (Takeuchi e Sandeman, 2015).

Os primeiros refrigeradores baseados em compressão de vapor usavam refrigerantes já conhecidos pela indústria. Esses refrigerantes eram geralmente inflamáveis, tóxicos ou bastante reativos, tais como éteres, gás carbônico, amônia, metanoato de metilo, hidrocarbonetos, dentre outros, os quais comumente ocasionavam acidentes, além de apresentarem risco à saúde em caso de vazamento. Mesmo com baixa eficiência, esses refrigerantes foram utilizados por cerca de cem anos.

Com o propósito de substituir os refrigerantes da época por outros que fossem de toxicidade menor ou menos inflamáveis, com mais estabilidade química e maior eficiência na refrigeração, pesquisas com fluorcarbonetos começaram a surgir na década de 30 (Midgley, 1937). Assim, o clorofluorcarboneto (CFC) e hidroclorofluorcarboneto (HCFC) foram adotados amplamente pela indústria como novos refrigerantes. Apesar de resolver alguns problemas, outro ainda pior estava por surgir: a depleção do ozônio. CFC e HCFC são chamados de

substâncias depletoras de ozônio porque esses materiais, quando atingem a estratosfera, reduzem o ozônio a oxigênio (Bolaji e Huan, 2013).

A depleção da camada de ozônio começou a atingir níveis críticos a partir da década de 1970, criando buracos na camada em algumas regiões da Terra, como na Antártida. A preocupação gerada foi porque a camada de ozônio previne contra a exposição excessiva de radiação ultravioleta. Para manter e recuperar a camada de ozônio, o protocolo de Montreal de 1987 restringiu o uso das principais substâncias depletoras de ozônio, entre eles o CFC e HCFC. O resultado dessa medida foi imediato. A partir dos anos 2000, a camada de ozônio começou a se recuperar, esperando-se que até o ano de 2060 os níveis da camada voltem aos valores de antes da década de 1980 (NASA, 2015).

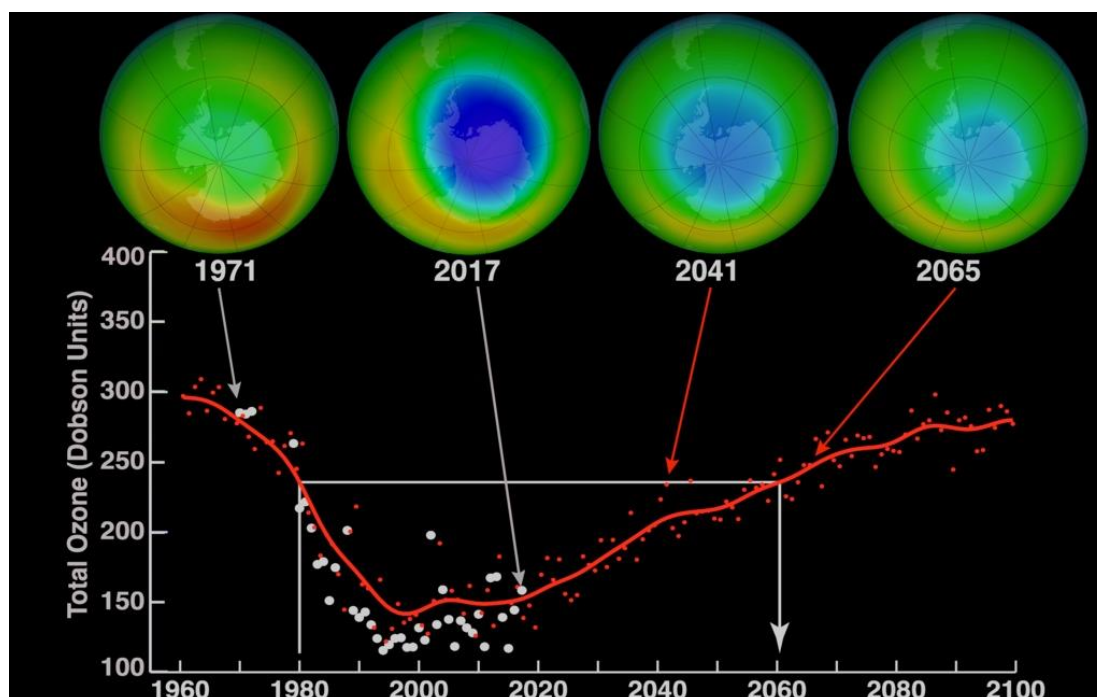


Figura 2.2: Quantidade mínima de ozônio sobre a Antártida ao longo dos anos. Os pontos brancos representam a medida nos meses de outubro; a curva vermelha é a suavização dos resultados e predição da recuperação da camada de ozônio (NASA, 2015).

Com o protocolo de Montreal, outros refrigerantes vieram substituir o CFC e HCFC. Em 2010, refrigerantes de CFC foram eliminados mundialmente, mas o HCFC ainda é usado como refrigerante e espera-se que seja eliminado globalmente até 2030 (Bolaji e Huan, 2013). O hidrofluorcarboneto (HFC) foi um dos substitutos por não apresentar cloro em sua composição e seu potencial de depleção da camada de ozônio ser nulo. Por isso, refrigerantes

de HFC ganharam espaço na indústria e são os mais utilizados atualmente. No entanto, refrigerantes de HFC e HCFC liberados na atmosfera contribuem com outro problema: o agravamento do aquecimento global. Uma forma de medir seus impactos é calculando o potencial de aquecimento global (ou *global warming potential* – *GWP*), que indica a quantidade de energia infravermelha que um refrigerante absorve, relativo ao CO₂ (*GWP* = 1), por um período de 100 anos. Refrigerantes de HCFC têm um *GWP* de 2000, enquanto os de HFC chegam a um valor de 11700. Ou seja, a contribuição para o aquecimento global pode ser exorbitante. Além disso, o HFC na troposfera pode ser decomposto pela radiação solar e reagir formando ácidos e outras substâncias tóxicas (Lorentzen e Pettersen, 1993). Em 2016, a emenda de Kigali ao protocolo de Montreal adicionou os refrigerantes de HFC à lista de substâncias a serem gradualmente eliminadas (Höglund-Isaksson *et al.*, 2017).

A refrigeração tornou-se parte do cotidiano das pessoas no século XXI, principalmente para as economias mais privilegiadas. Muitos lugares são equipados com aparelhos de ar condicionado, como casas, escritórios, estabelecimentos comerciais, veículos automotores, laboratórios, etc. A técnica de refrigeração também é um mecanismo fundamental para diversas indústrias de alimentos, pois está presente nas etapas de produção, transporte e até armazenamento. A refrigeração ainda é importante nas indústrias farmacêutica e médica, que precisam manter medicamentos, vacinas e outras substâncias em baixas temperaturas. O crescente mercado de tecnologia da informação necessita cada vez mais de *data centers* e sistemas de comunicação, que geram bastante calor e também precisam ser mantidos refrigerados. Portanto, é notável que a demanda por refrigeração é alta. Só nos Estados Unidos, por exemplo, 50% da energia elétrica consumida no país é destinado à refrigeração durante o período de verão (Takeuchi e Sandeman, 2015). Já em escala global, a refrigeração consome até 30% de toda energia elétrica produzida (United Nations Environment Programme, 2018).

A demanda por refrigeração ainda continua crescendo, principalmente nas economias emergentes, uma vez que é impulsionada pelo crescimento econômico, populacional e grau de urbanização nas regiões mais quentes do mundo (EPE, 2018). Na China, por exemplo, a proporção de casas com ar condicionado saltou de 7%, em 1995, para 60% em 2016. No Brasil, apenas no setor residencial, estima-se que a posse de ar condicionado pelas famílias tenha mais que duplicado entre 2005 e 2017 (EPE, 2018). Consequentemente, o consumo energético no Brasil devido ao uso de ar condicionado mais que triplicou nos últimos 12 anos, atingindo quase 18,7 TWh em 2017, e é estimado que até 2035 esse valor suba para 48,5 TWh (EPE, 2018).

Mesmo na Europa, a demanda também continua crescendo, esperando que o consumo eleve-se em 75% nos próximos 15 anos.

Dessa forma, espera-se que a demanda por refrigeração continue crescendo nas próximas décadas, modifique as ações de eficiência energética e as políticas ambientais necessárias para atendê-la, e impulse também novas tecnologias, como a refrigeração do estado sólido baseada em efeitos *i*-calóricos.

2.2 Efeitos *i*-calóricos

Os efeitos *i*-calóricos podem ser definidos conforme a resposta térmica de um material exposto à variação de um ou mais campos externos. Tal resposta térmica dependerá do processo termodinâmico realizado sob o material e é caracterizada por: uma variação adiabática de temperatura (ΔT_S), se for um processo adiabático; ou uma variação isotérmica de entropia (ΔS_T), se for um processo isotérmico (Imamura *et al.*, 2018).

Dependendo da natureza do campo externo (campo magnético (H), campo elétrico (E), ou campo de tensão mecânica (σ)), os efeitos *i*-calóricos são chamados de efeito magnetocalórico (Eh -C), efeito eletrocalórico (Ee -C), ou efeito mecanocalórico ($E\sigma$ -C), conforme ilustrado na Figura 2.3 e organizado na Tabela 2.1.

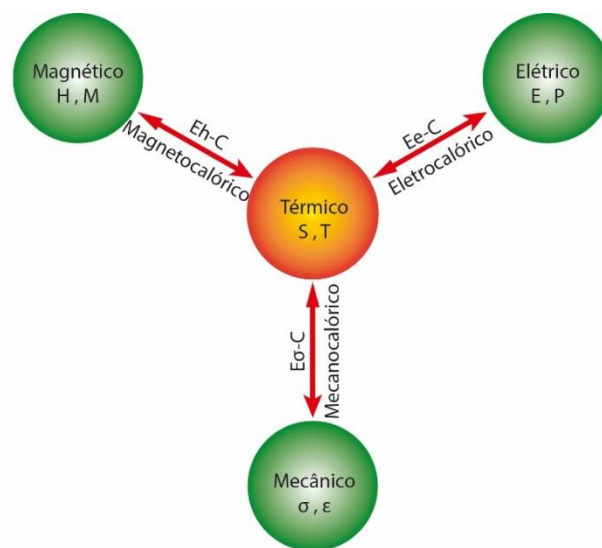


Figura 2.3: Representação esquemática dos efeitos *i*-calóricos. Figura adaptada (Imamura *et al.*, 2018; Vopson, 2013). Os círculos verdes indicam os campos externos e respectivos pares conjugados: campo magnético H e magnetização M ; campo elétrico E e polarização P ; e campo de tensão mecânica σ e deformação específica ϵ . As setas vermelhas indicam as possíveis respostas térmicas ou entrópicas que dão o nome para cada efeito *i*-calórico.

Tabela 2.1: Campo externo (X) e sua variável conjugada (Y) para cada tipo de sistema e respectivo efeito i -calórico. Adaptado de Imamura *et al.* (2018).

Sistema	X	Y	Efeito i -Calórico
Magnético	Campo magnético (H)	Magnetização (M)	Magnetocalórico (Eh -C)
Elétrico	Campo elétrico (E)	Polarização (P)	Eletrocalórico (Ee -C)
Mecânico	Campo de tensão (σ)	Deformação específica* (ε)	Mecanocalórico ($E\sigma$ -C)
	Tensão uniaxial		Elastocalórico ($E\sigma_e$ -C)
	Tensão isotrópica		Barocalórico ($E\sigma_b$ -C)
	Cisalhamento simples		Torsiocalórico ($E\sigma_t$ -C)

* Se Y for uma variável intensiva em unidade de massa, a deformação específica deve ser dividida pela densidade de referência ρ_0 .

É importante enfatizar que o $E\sigma$ -C é uma terminologia genérica para efeitos i -calóricos causados por uma variação do campo de tensão mecânica. Os casos particulares surgem quando alguns termos do tensor tensão de Cauchy ($\sigma = [\sigma_{ij}]_{3 \times 3}$) são nulos. Por exemplo, o efeito elastocalórico ($E\sigma_e$ -C) é uma resposta térmica devido a uma tensão uniaxial, em que $\sigma_{ij} = 0$ para $i \neq j$, e há apenas um $\sigma_{ij} \neq 0$ para $i = j$ (Figura 2.4a). O efeito barocalórico ($E\sigma_b$ -C) está relacionado às tensões principais sendo iguais à pressão σ_b ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_b$), com a ausência de tensão de cisalhamento, *i.e.*, $\sigma_{ij} = 0$ para $i \neq j$ (Figura 2.4b). Por fim, o efeito torsiocalórico ($E\sigma_t$ -C) está relacionado ao cisalhamento simples em uma barra prismática sujeita à torção. Para uma torção no eixo- k arbitrário, as tensões de cisalhamento aplicadas na seção transversal perpendicular ao eixo- k não são nulas, bem como seus componentes simétricos, de modo que $\sigma_{ij} = 0$ para $i = j$, e $\sigma_{ij} \neq 0$ para $i \neq j$ (Figura 2.4c).

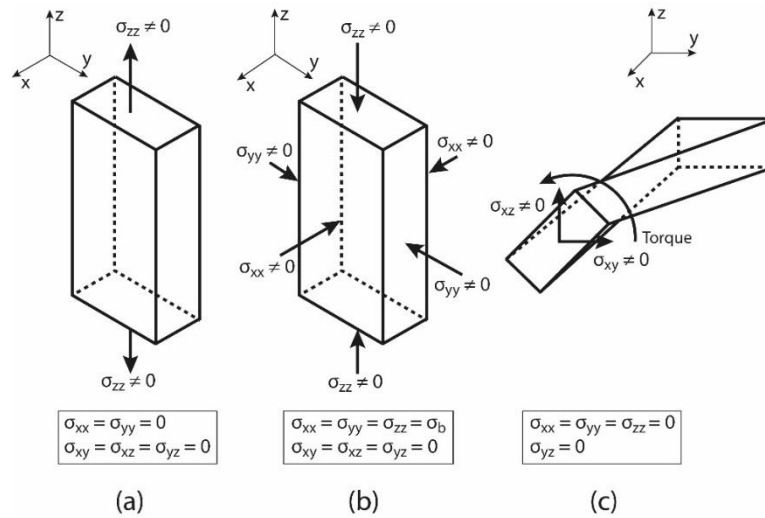


Figura 2.4: Tensões mecânicas que caracterizam os diferentes efeitos mecanocalóricos: (a) efeito elastocalórico; (b) efeito barocalórico; e (c) efeito torsiocalórico. Figura adaptada (Imamura *et al.*, 2018).

2.3 Termodinâmica dos efeitos *i*-calóricos

Vamos considerar o efeito de um campo X atuando sobre um material, alterando a correspondente quantidade específica conjugada Y . O trabalho específico W feito no material pelo campo externo é

$$W = \xi \int X dY \quad 2.1$$

e $\xi = \pm 1$ indica o efeito do campo externo na energia interna intensiva (U) e em Y , de modo que $\xi = \text{sgn}(\Delta U / \Delta Y)$ considerando um processo adiabático. Por exemplo, a pressão aumenta a energia interna de um gás reduzindo seu volume (neste caso, $\xi = -1$); por outro lado, um campo elétrico aumenta a energia interna de um dielétrico aumentando sua polarização (neste caso, $\xi = +1$). Para entender a resposta térmica quando um campo externo é aplicado sobre um material, podemos considerar a energia interna intensiva (U) de um sistema geral de estado sólido fechado, sem alteração na composição, conforme segue da termodinâmica:

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^n \xi_i X_i dY_i \quad 2.2$$

em que T é a temperatura absoluta, e S é a entropia específica. Podemos escrever a energia interna como uma função das variáveis intensivas $U = U(S, Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ e – desde que dU é um diferencial total –, as variáveis X_i para os campos externos generalizados relacionam-se às variáveis intensivas generalizadas por

$$X_i = \xi_i \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{S, Y \neq Y_i} \quad 2.3$$

Agora, aplicando uma série de transformações de Legendre, introduzimos a energia livre de Gibbs, que é uma função das variáveis intensivas, como $G = G(T, X_1, X_2, \dots, X_n) \equiv U - TS - \xi_1 X_1 Y_1 - \xi_2 X_2 Y_2 - \dots - \xi_n X_n Y_n$, e temos a forma diferencial tal que

$$dG = -SdT - \sum_{i=1}^n \xi_i Y_i dX_i \quad 2.4$$

enquanto o diferencial total de G é

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_X dT + \left(\frac{\partial G}{\partial X_1}\right)_{T, X \neq X_1} dX_1 + \cdots + \left(\frac{\partial G}{\partial X_n}\right)_{T, X \neq X_n} dX_n \quad 2.5$$

e temos por comparação da Equação 2.4 com a Equação 2.5:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_X \quad 2.6a$$

$$Y_i = -\xi_i \left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right)_{T, X \neq X_i} \quad 2.6b$$

Então, se aplicarmos a relação de reciprocidade de Euler na Equação 2.6, podemos construir a equação generalizada de Maxwell tal como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X \neq X_i} = \xi_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_X \quad 2.7a$$

$$\xi_i \left(\frac{\partial Y_j}{\partial X_i}\right)_{T, X \neq X_i} = \xi_j \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X \neq X_j} \quad 2.7b$$

Se assumirmos que $S = S(T, X_1, X_2, \dots, X_n)$, o diferencial total de S fica

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X dT + \left(\frac{\partial S}{\partial X_1}\right)_{T, X \neq X_1} dX_1 + \cdots + \left(\frac{\partial S}{\partial X_n}\right)_{T, X \neq X_n} dX_n \quad 2.8$$

e, da Segunda Lei da Termodinâmica para processos reversíveis, o termo $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$ da Equação 2.8 está intrinsicamente relacionado ao calor específico a campo constante (C_X) conforme

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad 2.9$$

Usando a Equação 2.7a e a Equação 2.9, a Equação 2.8 pode ser reescrita como

$$dS = \frac{C_X}{T} dT + \sum_{i=1}^n \xi_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{X_i} dX_i \quad 2.10$$

Portanto, para quantificar a resposta térmica (ΔT_S e ΔS_T), devemos impor na Equação 2.10 que: $dS = 0$ para um processo adiabático, e $dT = 0$ para um processo isotérmico. Então,

$$\Delta T_S = - \sum_{i=1}^n \xi_i \int_{\Delta X_i} \frac{T}{C_X} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{X_i} dX_i \quad 2.11a$$

$$\Delta S_T = \sum_{i=1}^n \xi_i \int_{\Delta X_i} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{X_i} dX_i \quad 2.11b$$

em que ΔX é a variação do campo externo de um campo externo inicial ($X_{initial}$) para um campo externo final (X_{final}), *i.e.*, $\Delta X \equiv X_{final} - X_{initial}$.

2.4 Materiais com efeito barocalórico

Os estudos de materiais com efeito barocalórico começaram a ser mais impulsionados somente nos últimos dez anos, mas vêm ganhando bastante relevância no cenário de efeitos *i*-calóricos devido aos resultados promissores nas diversas classes de materiais.

As ligas com memória de forma, como as da família Ni-Mn-In (Mañosa *et al.*, 2010), apresentam transformação estrutural martensítica com alterações em suas propriedades magnéticas devido à variação de pressão hidrostática. Para o Ni-Mn-In próximo à temperatura ambiente de 290 K e variação de pressão de 260 MPa, a transição estrutural causa uma variação significativa de temperatura e entropia de $\Delta T_S = 27$ K e $\Delta S_T = 27$ J kg⁻¹ K⁻¹, respectivamente. A temperatura de transformação martensítica no material também é sensível a aplicação de

pressão, pois aumenta a uma taxa de $dT/d\sigma_b = 0,018 \text{ K MPa}^{-1}$, assim a faixa de temperatura em que o efeito é máximo depende da intensidade da variação de pressão sob o material. Outra vantagem desse material é a estreita histerese de $\sim 5 \text{ K}$, que se traduz em uma boa reversibilidade termodinâmica.

O composto $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ é um material bem conhecido pelos efeitos magneto, elasto e barocalórico. A origem do alto efeito magnetocalórico é devido à transição de primeira ordem magnetoestrutural antiferromagnética–ferromagnética acoplada a uma variação de volume da estrutura cúbica da rede cristalina. O volume da célula cúbica é menor na fase antiferromagnética e aumenta $\sim 1\%$ quando há a transição para a fase ferromagnética. Portanto, é esperado que o material também apresente efeito barocalórico, já que variações no volume podem induzir transição magnetoestrutural no material. Em 2014 e 2015 foram reportados efeito barocalórico gigante no composto de $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, em que foram obtidos valores de ΔT_S e ΔS_T de 10 K e $12 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ em 310 K e variação de pressão de 250 MPa (Stern-Taulats *et al.*, 2014, 2015).

Alguns materiais ferrielétricos, como $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ (Lloveras *et al.*, 2015), e ferroelétricos, como BaTiO_3 (Stern-Taulats *et al.*, 2016), apresentam efeito barocalórico. Para o $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$, o efeito é observado perto da transição ferrielétrica de primeira ordem que ocorre próximo a 220 K ; valores de ΔS_T chegam a $60 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ em variações de pressão de até 250 MPa . Já o composto ferroelétrico BaTiO_3 apresenta duas transições estruturais, sendo uma cubica–tetragonal em $\sim 400 \text{ K}$ e outra tetragonal–ortorrômbica em $\sim 280 \text{ K}$; para uma variação de pressão de 100 MPa , o ΔS_T é de $1,6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ em $\sim 400 \text{ K}$ e $1,3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ em $\sim 280 \text{ K}$.

Condutores superiônicos são materiais que exibem alta condutividade iônica na fase cristalina e podem apresentar transições de fase superiônica, que são acompanhadas por mudança na estrutura cristalina e, portanto, há variação de volume do material. Exemplos de condutores superiônicos são o AgI (Aznar *et al.*, 2017) e Li_3N (Sagotra, Chu e Cazorla, 2018). O AgI apresenta transição de primeira ordem de fase superiônica em $\sim 420 \text{ K}$, caracterizada por mudança estrutural de hexagonal compacta para cúbica de corpo centrado; para variação de pressão de 250 MPa , o ΔS_T atinge valores de até $\sim 60 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e ΔT_S de até $\sim 35 \text{ K}$ (obtidos por método indireto). Já o Li_3N foi investigado por simulação de dinâmica molecular; em 300 K e variação de pressão de 1 GPa , foram encontrados valores de ΔS_T e ΔT_S de até $25 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 5 K , respectivamente, obtidos com ausência de transição de fase.

Outra classe de materiais com efeito barocalórico significativo são os fluoretos, como $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (Flerov *et al.*, 2016), e oxifluoretos, como o $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (Gorev, M. V. *et al.*, 2010). Esses materiais sob pressão também sofrem transição estrutural acompanhada por alta variação de entropia. O $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ apresenta transição estrutural de primeira ordem trigonal–triclínica, que resulta em valores de ΔS_T de $61 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e ΔT_S de 12 K, em $\sim 100 \text{ K}$ e variação de pressão de 100 MPa. Já o $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ sofre transição estrutural de primeira ordem cúbica–tetragonal; os valores de ΔS_T e ΔT_S são de $46 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 18 K, respectivamente, em $\sim 240 \text{ K}$ e variação de pressão de 560 MPa.

Compostos híbridos orgânico-inorgânico, como a perovskita híbrida $(\text{TPrA})[\text{Mn}(\text{dca})_3]$ (Bermúdez-García *et al.*, 2017; Bermúdez-García, Sánchez-Andújar e Señarís-Rodríguez, 2017), também foram estudados. O composto $(\text{TPrA})[\text{Mn}(\text{dca})_3]$ apresenta estrutura complexa que sofre transição de uma estrutura mais ordenada (polimorfa I) para outra menos ordenada (polimorfa II). Em 330 K e variação de pressão de $\sim 7 \text{ MPa}$, o composto apresenta alto efeito barocalórico, com valores de ΔS_T e ΔT_S de $37 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 5 K, respectivamente.

Os chamados cristais plásticos são outra classe promissora para efeito barocalórico. Os cristais plásticos são sólidos moleculares nos quais as interações entre as moléculas são fracas e de longo alcance, portanto, suas propriedades mecânicas são similares às dos materiais plásticos. Por outro lado, sob certas condições de temperatura e pressão, as moléculas rotacionam em torno do centro de massa e ficam bem localizadas formando uma rede cristalina. Ao aplicar pressão, a rotação das moléculas cessa, e o material fica com estrutura altamente ordenada. O neopentil glicol (NPG) (Li *et al.*, 2019; Lloveras *et al.*, 2019) é um exemplo de cristal plástico. As moléculas de NPG saem de um estado altamente desordenado para outro altamente ordenado, resultando em altos valores de ΔS_T e ΔT_S de até $400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 50 K, respectivamente, em $\sim 320 \text{ K}$ e variação de pressão de 91 MPa.

Os polímeros elastoméricos também demonstram elevado efeito barocalórico em torno da temperatura ambiente e tornam-se promissores por apresentarem alto potencial aos refrigeradores de estado sólido que se propõem a operar próximo da temperatura ambiente. Em geral, os elastômeros não dependem de transições de fases para obterem altos valores de ΔS_T e ΔT_S . Apesar de a transição vítrea ser deletéria ao efeito barocalórico quando o material está no estado vítreo, a maioria dos elastômeros apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) bem abaixo da temperatura ambiente. Com isso, altos valores de ΔS_T e ΔT_S acima da T_g são atingidos em uma faixa ampla de temperatura. Materiais como borracha vulcanizada (NVR) (Bom *et al.*,

2018; Usuda, Bom e Carvalho, 2017), polidimetilsiloxano (PDMS) (Carvalho *et al.*, 2018), borracha de nitrilo butadieno (NBR) (Usuda *et al.*, 2019) e silicone acético (Imamura *et al.*, 2017) foram estudados sistematicamente e apresentam efeito barocalórico gigante. O NVR, PDMS e NBR apresentam valores de ΔS_T e ΔT_S acima de $40 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 9 K, respectivamente, em $\sim 300 \text{ K}$ e para variação de pressão de 173 MPa. Já o silicone acético é o único elastômero estudado até o momento que apresenta transição amorfo–cristalino no efeito barocalórico; a transição amorfo–cristalino do silicone acético proporciona ΔT_S de 41 K em $\sim 298 \text{ K}$ e variação de pressão de 390 MPa, e ΔS_T de $182 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ em $\sim 250 \text{ K}$ e variação de pressão de 173 MPa.

Um esquema de ciclo de refrigeração utilizando materiais sólidos com efeito barocalórico está ilustrado na Figura 2.5. No processo 1, comprime-se o material refrigerante (representado pelo retângulo amarelo) e, como consequência, a temperatura aumenta abruptamente da temperatura inicial (T_i) para a temperatura quente (T_Q). No processo 2, o material refrigerante é mantido comprimido enquanto a temperatura é reduzida ao liberar calor para o ambiente externo, até atingir novamente T_i . No processo 3, descomprime-se o material refrigerante rapidamente, fazendo a temperatura reduzir abruptamente de T_i para a temperatura fria (T_F). No processo 4, por fim, o material refrigerante absorve calor, refrigerando assim o meio, até retornar à T_i para recomençar um novo ciclo de refrigeração.

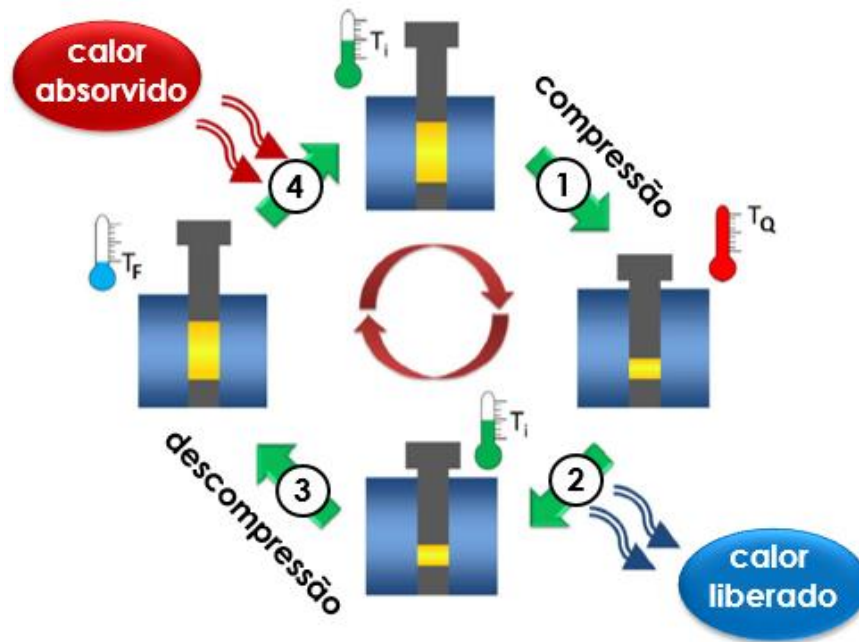


Figura 2.5: Esquema de um ciclo de refrigeração do estado sólido utilizando o efeito barocalórico. O material refrigerante está representado pelos retângulos amarelos. T_i é a temperatura inicial do material refrigerante; T_Q é a temperatura quente; T_F é a temperatura fria.

2.5 Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero inorgânico bem estudado para diversas aplicações, como medicina, indústria alimentícia, testes de toxicidade, microfabricação, dentre outras (Mark, 1999; Wolf, Salieb-Beugelaar e Hunziker, 2018). Sua fórmula química é representada por $(R_2SiO)_n$, em que R é um metil (CH_3) que se liga ao átomo de silício, conforme ilustrado na Figura 2.6.

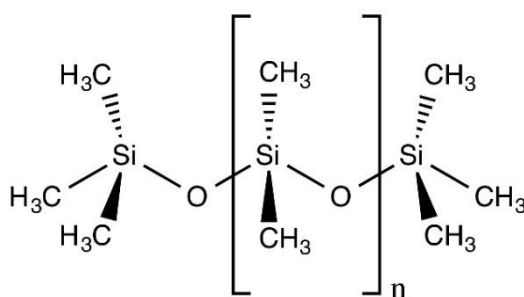


Figura 2.6: Molécula do PDMS.

Do ponto de vista físico-químico, um PDMS curado é um elastômero, ou seja, é composto por longas cadeias de macromoléculas com ligações de giro livre, forças secundárias fracas entre as macromoléculas e ligações cruzadas capazes de formar uma rede tridimensional desordenada (Treloar, 1975; Wolf, Salieb-Beugelaar e Hunziker, 2018). Essa configuração tridimensional desordenada é intrínseca à mobilidade entre as cadeias e os grupos de metil, fazendo com que o PDMS seja muito flexível e elástico em temperatura ambiente. Em outras palavras, o PDMS apresenta-se amorfo em torno da temperatura ambiente e com temperatura de transição vítrea de ~ 150 K (Mark, 1999; Wolf, Salieb-Beugelaar e Hunziker, 2018).

O PDMS também apresenta altos efeitos barocalóricos de ΔT_S e ΔS_T , em uma faixa ampla de temperatura e variação de pressão, além de apresentar altos valores de desempenho, podendo ser um candidato à refrigeração do estado sólido (Carvalho *et al.*, 2018). Alguns desses resultados estão representados na Figura 2.7. Apesar disso, o maior obstáculo seria pela sua baixa condutividade térmica ($< 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), que poderia diminuir a eficiência de troca térmica em um dispositivo de refrigeração.

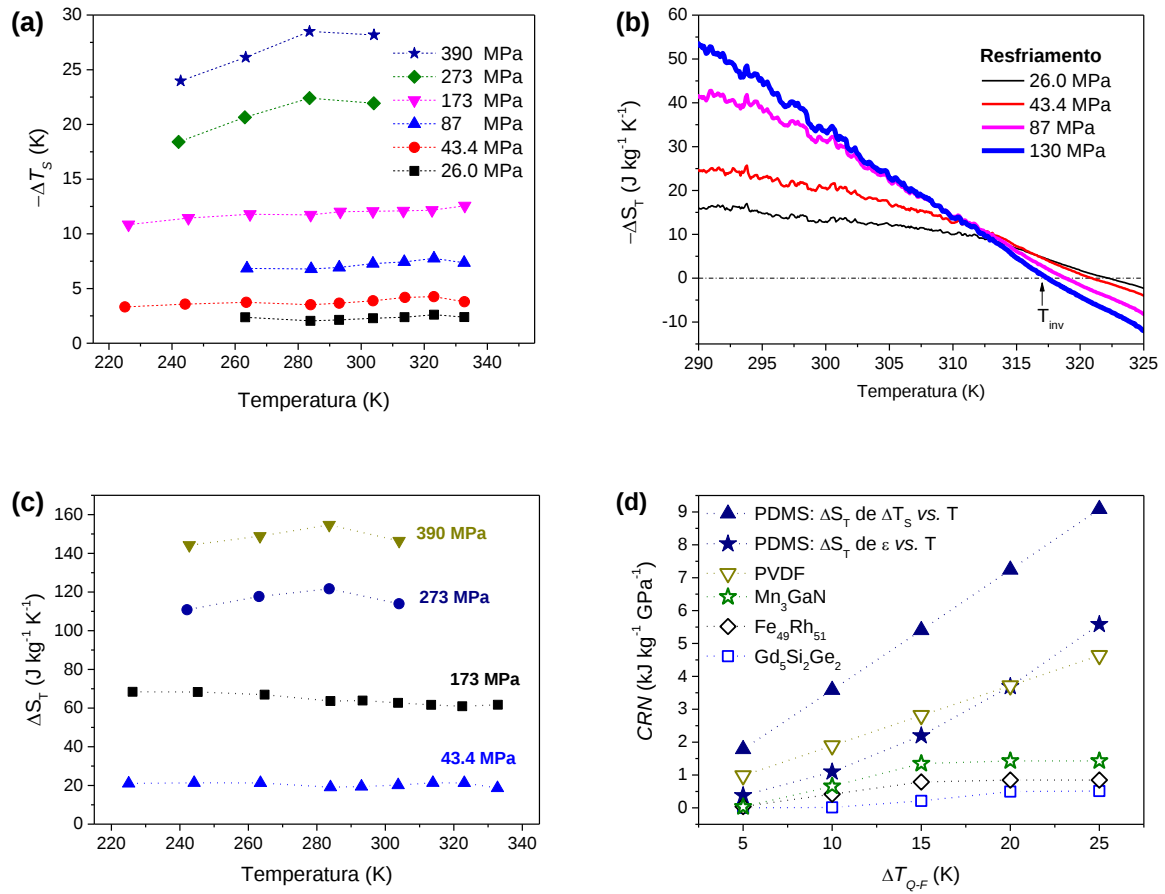


Figura 2.7: Propriedades barocalóricas do PDMS: (a) variação adiabática de temperatura; (b) variação isotérmica de entropia obtida a partir de dados de deformação específica; (c) variação isotérmica de entropia obtida a partir de dados de variação adiabática de temperatura; e (d) capacidade de refrigeração normalizada. Os dados foram adaptados de Carvalho *et al.* (2018).

2.6 Grafite natural

O grafite é uma das alotropias mais comuns do carbono, sendo estudado estruturalmente há mais de século. Quando um átomo de carbono hibridizado em sp^2 se liga a outros três carbonos também hibridizados em sp^2 – e isso se repete ao longo de um plano –, eles formam uma camada-folha de estruturas hexagonais conhecida por grafeno. Sucessivas camadas de grafeno empilhadas com ligações fracas de van der Waals formam o grafite, que pode ser grafite hexagonal (empacotamento *ABAB...*) ou grafite romboédrico (empacotamento *ABCABC...*), conforme ilustrado na Figura 2.8.

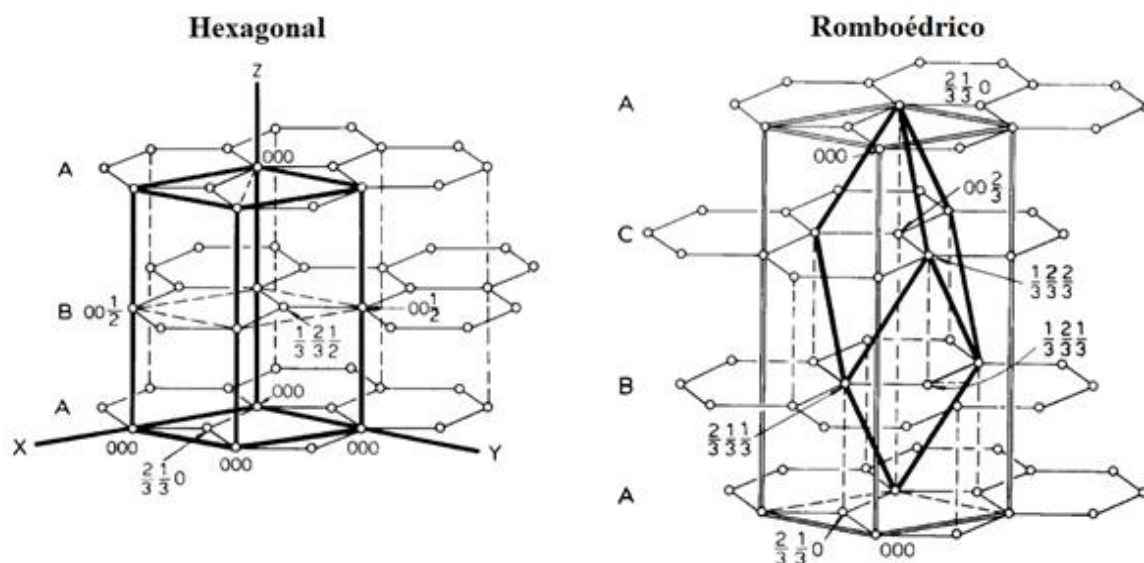


Figura 2.8: Grafite hexagonal (esquerda) e grafite romboédrico (direita) (Kwiecińska e Petersen, 2004).

O grafite hexagonal é termodinamicamente mais estável do que o grafite romboédrico em uma faixa ampla de temperatura e pressão (temperatura de até ~ 2273 K e pressão de ~ 13 GPa); já o grafite romboédrico é metaestável, se transformando em grafite hexagonal em temperaturas superiores a ~ 2273 K (Kwiecińska e Petersen, 2004).

Essas estruturas cristalinas do grafite são modelos ideais. O grafite natural em floco é constituído essencialmente de grafite hexagonal, em porções policristalinas com defeitos estruturais de empilhamento ou vacâncias, e pode conter traços de grafite romboédrico dependendo do local de extração do minério, além de outras impurezas (Kwiecińska e Petersen, 2004; Pierson, 1994). Por conta disso, as propriedades do grafite natural podem variar consideravelmente. Em geral, são materiais macios de fácil clivagem, apresentam baixa densidade, são bons condutores elétricos e térmicos, apresentam alta resistência à corrosão, são lubrificantes, apresentam baixo coeficiente de expansão térmica e baixa capacidade térmica, dentre outras propriedades peculiares (Pierson, 1994).

Com base na versatilidade de propriedades, o grafite natural oferece diversas aplicações ou inovações nas indústrias, como é o caso das baterias de íons de lítio. Os Estados Unidos e a União Europeia também consideram o grafite natural como material crítico para a segurança nacional. Por conta dessas necessidades, o grafite natural movimenta mercados e pesquisas, e faz com que a demanda cresça anualmente (Jara *et al.*, 2019).

O grafite natural é interessante para desenvolvimento de compósitos barocalóricos por apresentar altos valores de condutividade térmica ($70\text{--}220 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, segundo Kwiecińska e Petersen (2004)), ser um material inerte, atóxico e também com um preço baixo (500–800 US\$/ton, com pureza de 70 a 95%, segundo Jara *et al.* (2019)).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As próximas seções descrevem a confecção e a caracterização de compósitos poliméricos com cargas condutoras térmicas. O polímero escolhido como matriz foi o polidimetilsiloxano (PDMS), que já se mostrou um excelente material barocalórico (Carvalho *et al.*, 2018), com carga condutora térmica de grafite natural em pó, para melhorar a difusividade térmica. Também se discutem figuras de mérito para comparar diferentes materiais *i*-calóricos.

3.1 Confecção dos compósitos

As matérias-primas utilizadas foram o PDMS *Sylgard 184*, da *Dow Corning*, e o grafite natural de granulometria de 100 mesh da *Vonder*. A polimerização do PDMS é feita misturando o pré-polímero com o agente de cura, na proporção em massa de 10:1, respectivamente, com processo de cura em 368 K por 50 minutos. Como a mistura é realizada manualmente e apresenta-se líquida, o grafite natural foi acrescentado e homogeneizado a tal mistura. As concentrações de grafite natural foram controladas em proporção de massa, variando de 0 (sem carga) a 40%p, em passo de 10%p. Para definir a geometria necessária a cada experimento, havia diferentes moldes de alumínio e aço-carbono onde a mistura ainda líquida de PDMS mais grafite natural era entortada para ser levada à cura. A extração das amostras dos moldes foi realizada a frio, com álcool isopropílico.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Difração de raios X

O grafite natural da *Vonder* foi avaliado por difração de raios X, na linha XRD1 do LNLS/CNPEM, conforme parâmetros experimentais descritos em outro trabalho (Carvalho *et al.*, 2016). Um capilar de quartzo amorfo de 1 mm de diâmetro foi preenchido com grafite natural para medidas em 12 keV e exposição de 60 segundos. Os picos de difração do grafite

natural foram indexados e analisados pela Lei de Bragg para determinação dos parâmetros de rede. Além dos picos de interesse, observaram-se picos de possíveis contaminantes, uma vez que o grafite natural utilizado é de pureza comercial (70–100%), conforme informado pelo fabricante.

3.2.2 Ensaio de dureza Shore A

As medidas de dureza foram realizadas com um durômetro digital para borrachas da *Instrutherm*, modelo *DP-100*, que mede durezas na escala Shore A. Os dados de dureza foram coletados na superfície plana do topo e da base das amostras. Cada amostra foi medida dez vezes (cinco vezes no topo e cinco vezes na base), para cálculo da média e desvio padrão. A metodologia utilizada seguiu os procedimentos descritos no manual do fabricante, em que consta: (1) amostra com espessura mínima de 6 mm; (2) indentações com pelo menos 12 mm de distância da borda; (3) raio mínimo de 6 mm do sensor do durômetro; (4) durômetro posicionado verticalmente sobre a superfície plana e pressionado o mais rápido possível, com força apenas suficiente para garantir o contato firme entre a ponta do sensor compressor e a amostra. Ressalta-se que tais procedimentos atendem à norma da *ASTM D2240–15*.

3.2.3 Medida de densidade

As densidades dos compósitos foram medidas com um picnômetro de 10 mL. As amostras utilizadas foram aquelas destinadas à medida de variação de temperatura (Seção 3.2.6). O líquido utilizado como referência para as pesagens foi água destilada ultrapura, cuja densidade à pressão e temperatura ambiente (~ 295 K) é de $\rho_{\text{água}} = 997,8 \text{ kg m}^{-3}$. A equação que estima a densidade segue a Equação 3.1:

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{\rho_{\text{água}} m_{\text{amostra}}}{m_{\text{água1}} - m_{\text{água2}}} \quad 3.1$$

em que $m_{amostra}$ é a massa da amostra, $m_{água1}$ é a massa de água no picnômetro sem amostra; $m_{água2}$ é a massa de água no picnômetro com a amostra. Foram coletadas 15 medidas em cada amostra, para avaliação de média e desvio padrão.

3.2.4 Análise de difusividade térmica

Para as medidas de difusividade térmica (γ), cinco amostras de PDMS com grafite natural foram preparadas na geometria de cilindro vazado com 90 mm de comprimento, 15 mm de diâmetro externo e 1 mm de diâmetro de um furo longitudinal passante no centro. As amostras foram preparadas nas concentrações de 0, 10, 20, 30 e 40%p de grafite natural, de acordo com a Seção 3.1. O molde utilizado para confeccionar as amostras atende aos critérios geométricos de um cilindro infinito sujeito à condução transiente.

Para a realização do experimento, um termopar tipo K de diâmetro 1 mm foi posicionado no interior da amostra, pelo furo passante, aproximadamente na posição de 45 mm de comprimento. A coleta de dados (*Model 335, Lake Shore Cryotronics*) consistiu em estabilizar a temperatura da amostra em uma dada temperatura e, então, a amostra foi transferida a um ambiente com convecção forçada em uma temperatura diferente da condição inicial. Chamando os ambientes de reservatório quente e reservatório frio, as temperaturas de cada reservatório foi mantida em 303 e 293 K, respectivamente. Com isso, a amostra foi imersa em um dos reservatórios térmicos (por exemplo, no reservatório quente) para estabilizar a temperatura e, após a estabilização, foi transferida rapidamente para o outro reservatório térmico (por exemplo, para o reservatório frio). Durante esta nova estabilização da temperatura, os dados de temperatura por tempo foram coletados para serem ajustados à Equação 3.2, que descreve o perfil de temperatura no centro de um cilindro infinito sujeito à condução transiente (Incropera, 2006):

$$T = T_f + 2 (T_i - T_f) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_1(\zeta_n)}{\zeta_n [J_0^2(\zeta_n) + J_1^2(\zeta_n)]} \text{Exp}\left(-\frac{\zeta_n^2 \gamma t}{R^2}\right) \quad 3.2$$

em que T_f é a temperatura final da amostra; T_i é a temperatura inicial da amostra; J_0 e J_1 são funções de Bessel de 1ª espécie de índice 0 e 1, respectivamente; t é o tempo; R é o raio externo

da amostra (7,5 mm); ζ_n são as raízes da equação $\zeta_n J_1(\zeta_n) - Bi J_0(\zeta_n) = 0$; $Bi \equiv hR/\kappa$ é o número de Biot, sendo h o coeficiente convectivo de transferência de calor e κ a condutividade térmica do material.

Cada amostra foi transferida cinco vezes do reservatório quente para o reservatório frio, e outras cinco vezes do reservatório frio para o reservatório quente. O ajuste matemático de cada curva de temperatura por tempo foi realizado no software *Mathematica* 11.3. Foi calculado, por fim, a média e o desvio padrão dos resultados de difusividade térmica de cada compósito.

3.2.5 Medidas de calorimetria

A temperatura de transição vítrea e os valores de calor específico dos compósitos e do grafite natural foram analisados em um calorímetro da *NETZSCH*, modelo *DSC 214 Polyma*, disponível no LNNano/CNPEM. As corridas foram em aquecimento e resfriamento, com temperaturas mínima (T_{min}) e máxima (T_{max}) de 113 e 373 K, respectivamente, partindo da temperatura ambiente (T_0). A taxa de variação da temperatura foi de 10 K min^{-1} , com fluxo de N_2 de 40 mL min^{-1} . Os ciclos seguiram a seguinte sequência de temperatura: $T_0 \rightarrow T_{max} \rightarrow T_{min} \rightarrow T_{max} \rightarrow T_0$. As amostras possuíam $\sim 10 \text{ mg}$ e foram colocadas em panela de alumínio com tampa furada. A calibração da sensibilidade foi realizada com safira de 12,5 mg, conforme manual do fabricante.

3.2.6 Medida direta de variação de temperatura

As medidas de variação de temperatura (ΔT) foram realizadas no Laboratório de Materiais *i*-Calóricos (LMiC), localizado no LNLS/CNPEM. A Figura 3.1 ilustra o arranjo experimental do aparato barocalórico, que consiste em uma matriz cilíndrica de aço-carbono envelopada por uma serpentina de cobre que permite a passagem de fluidos (etileno glicol diluído em água, ou nitrogênio líquido) para aquecer ou refrigerar a matriz.

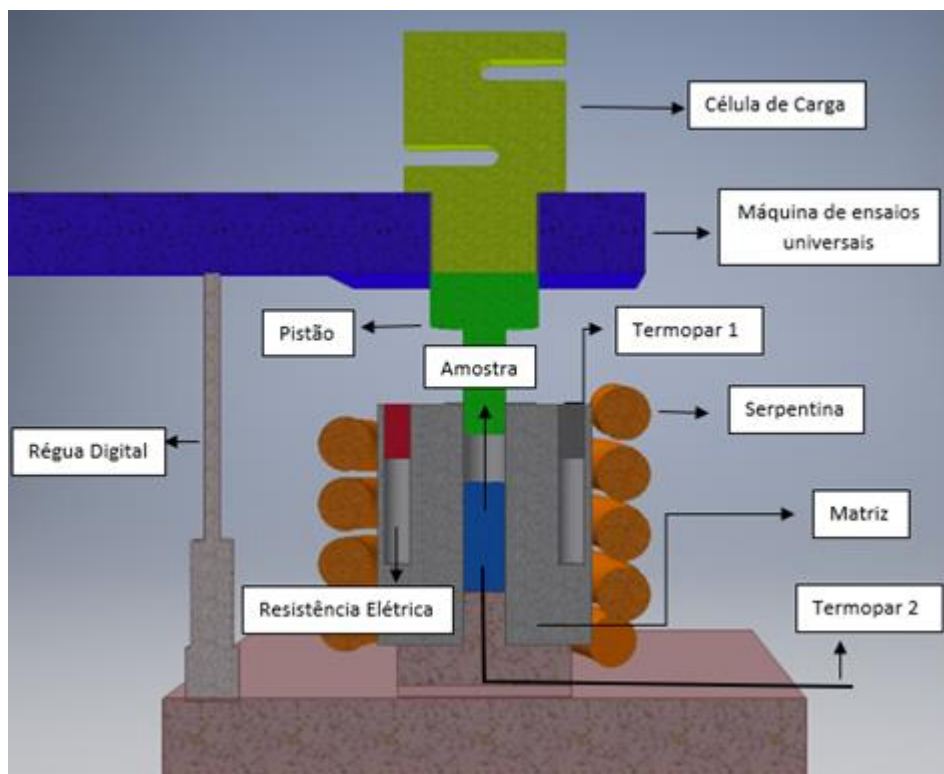


Figura 3.1: Ilustração esquemática do aparato barocalórico.

No caso de utilização de etileno glicol diluído em água para refrigeração ou aquecimento, um banho térmico (*RA 8, Lauda Alpha*) bombeou o líquido pela serpentina. Já na configuração com uso de nitrogênio líquido, um *Dewar* pressurizado foi utilizado. Para um controle preciso da temperatura na amostra, utilizaram-se duas resistências elétricas posicionadas em orifícios simetricamente distribuídos pela matriz, e foram controladas por um controlador de temperatura (*Model 335, Lake Shore Cryotronics*) a partir dos valores do termopar 1 (tipo K) da Figura 3.1.

Para aplicação ou remoção da carga, uma máquina de ensaios mecânicos (*Kratos Equipamentos*) deslocou uma célula de carga acoplada ao centro do travessão, a qual faz contato com o pistão. Aplicando ou removendo a carga, o pistão deslocou-se sem interferência através de um furo de 8 mm de diâmetro, localizado no centro da matriz, onde a amostra de 8 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento estava posicionada. Por baixo da amostra, colocou-se uma tampa inferior para segurar a amostra dentro da matriz e para passar o fio do termopar 2 (tipo K), cuja ponta esteve dentro da amostra, em aproximadamente metade do comprimento inicial (~10 mm). Uma resina acrílica também foi utilizada para vedar e segurar o termopar na tampa

inferior. Por fim, uma haste acoplada à célula de carga repousava sobre uma régua digital (METRO 2500, Heidenhain Co) para medir o deslocamento do pistão.

Medidas diretas de variação de temperatura (ΔT) foram feitas aplicando carga rapidamente, de forma que o processo fosse próximo à condição adiabática. O processo consistiu em, primeiramente, estabilizar a temperatura na amostra usando as resistências em conjunto com o banho térmico para temperaturas acima de 283 K. Abaixo dessa temperatura, utilizou-se nitrogênio líquido em conjunto com as resistências. As medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura de 223 a 323 K, com passo de 10 K, e em ordem decrescente de temperatura. Uma vez estabilizada a temperatura e com uma pré-carga de 10 kgf, aplicou-se rapidamente (~ 4 s) uma carga compressiva (valores máximos de 266, 523, 779, 1035, 1343, 1650 e 2009 kgf), resultando em um aumento abrupto da temperatura da amostra. A carga foi mantida constante até que a temperatura da amostra ainda comprimida voltasse à condição de temperatura inicial. Por fim, aliviou-se a carga também rapidamente (~ 4 s) até 10 kgf, causando assim uma redução abrupta da temperatura da amostra. A Figura 3.2 representa um exemplo de uma curva típica de temperatura em função do tempo, da qual é possível extrair o ΔT da compressão e da descompressão durante a variação de carga.

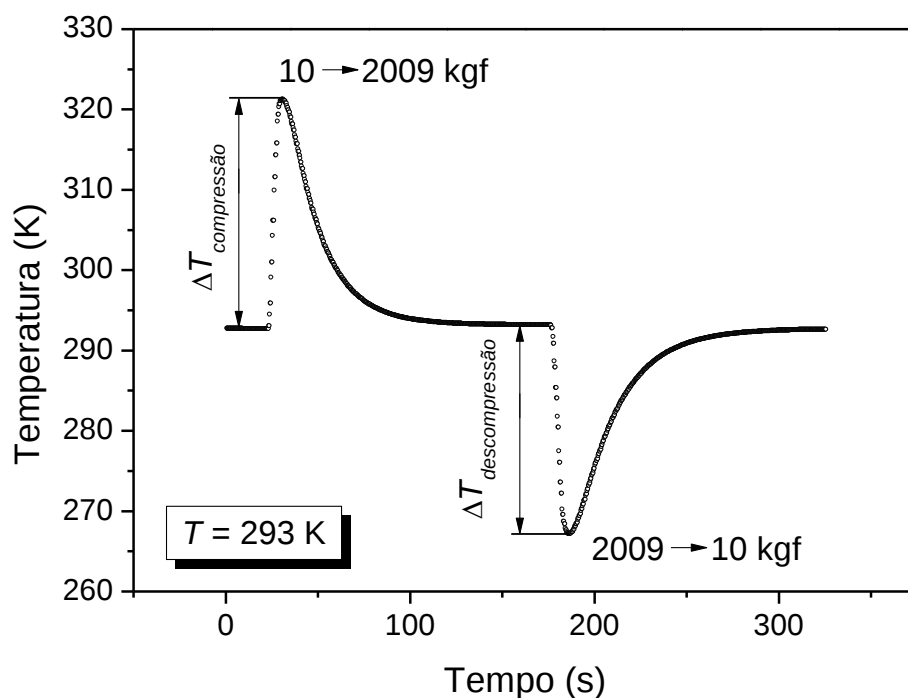


Figura 3.2: Típica curva de temperatura vs. tempo em medidas de ΔT . A temperatura inicial estabilizada foi de 293 K. A variação da carga foi de 10 para 2009 kgf durante a compressão e de 2009 para 10 kgf durante a descompressão.

É importante notar que a compressão aplicada é uniaxial, ou seja, a tensão é aplicada pela célula de carga na direção do pistão. Portanto, é necessário saber se a condição de pressão isostática, que define um experimento barocalórico, é satisfeita às amostras. Para isso, podemos recorrer às considerações do livro “*Theory of Elasticity*” (Landau e Lifshitz, 1970) e chegar à seguinte relação:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{3\mathbb{B} - 2\mathbb{G}}{3\mathbb{B} + 4\mathbb{G}} \sigma_{zz} \quad 3.3$$

em que σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} são os tensores de tensão nas direções x , y e z , respectivamente; e $\mathbb{B}$ e $\mathbb{G}$ são os módulos de compressibilidade e cisalhamento, respectivamente. Neste caso, consideramos a componente zz como a tensão externa aplicada pelo pistão e as outras componentes xx e yy como as tensões aplicadas pela parede interna do matriz. Uma vez que $\mathbb{B} \gg \mathbb{G}$ para os elastômeros, temos na Equação 3.3 que $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$, portanto o campo de tensão é essencialmente isostático. Também é possível reescrever a Equação 3.3 utilizando o coeficiente de Poisson (ν):

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\nu}{1 - \nu} \sigma_{zz} \quad 3.4$$

e, uma vez que $\nu \approx 0,5$ para elastômeros, segue a validade de tensão isostática $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$.

Por fim, o valor de carga obtido diretamente pela célula de carga pôde ser convertido em pressão (σ_b), utilizando a seguinte relação:

$$\sigma_b = \frac{\text{carga} \times g}{\text{área de contato do pistão com amostra}} = \frac{\text{carga}(kg) \times 9,807(\frac{m}{s^2})}{\pi \times R^2(m^2)} \quad 3.5$$

em que g é a aceleração da gravidade ($9,807 \text{ m/s}^2$) e o denominador corresponde à área de contato entre a amostra e o pistão (secção transversal do cilindro de raio R de 4 mm).

3.2.7 Medida indireta de variação isotérmica de entropia

A variação isotérmica de entropia (ΔS_T) dos compósitos foi calculada indiretamente seguindo a abordagem (Imamura *et al.*, 2018; Tishin e Spichkin, 2003):

$$\Delta S_T(T, \Delta \sigma_b) = - \frac{C_{\sigma_b}(T)}{T} \Delta T_S(T, \Delta \sigma_b) \quad 3.6$$

em que T é a temperatura, $\Delta \sigma_b$ é a variação de pressão, $C_{\sigma_b}(T)$ é o calor específico sob pressão constante em função da temperatura, e $\Delta T_S(T, \Delta \sigma_b)$ é a variação adiabática de temperatura em função da temperatura e da variação de pressão. A Equação 3.6 é resultado das relações de Maxwell e é válida em intervalos de temperatura em que o calor específico varia pouco com a variação de pressão (Imamura *et al.*, 2018; Tishin e Spichkin, 2003). Sabe-se que o PDMS apresenta transição vítrea apenas para altas pressões (Carvalho *et al.*, 2018) na faixa de temperatura em que foi medido o ΔT e, por conta disso, a Equação 3.6 ainda continua válida porque é assumido que a variação de calor específico na transição vítrea é relativamente pequena. Os dados de C_{σ_b} e de ΔT_S utilizados foram aqueles coletados conforme Seção 3.2.5 e 3.2.6. Também foi assumido que $\Delta T_S \approx \Delta T$; essa aproximação será discutida com detalhes na Seção 5.2.

3.2.8 Ensaio mecânico de pressão por deformação específica

O ensaio de pressão por deformação específica foi realizado na máquina de ensaios mecânicos da *Kratos Equipamentos*, na mesma montagem descrita na Seção 3.2.6. O experimento consistiu em aplicar e remover a carga sob a amostra e medir, assim, seu deslocamento em um processo *quasi-isotérmico*. O processo é chamado de *quasi-isotérmico* porque foi realizado em uma velocidade baixa de 1 mm min^{-1} , que causou uma variação de temperatura máxima de 2 K (em módulo). A coleta de dados foi realizada em temperatura inicial de 303 K, em ciclo de compressão e descompressão, com carga mínima de 10 kgf e carga máxima de 2009 kgf.

Para a conversão do deslocamento em deformação específica (ε), foi necessário descontar a contribuição de deslocamento do aparato. Esse desconto foi obtido de curvas do sistema sem amostra, medidas nas mesmas condições das curvas do sistema com amostra. Sabendo-se, então, o deslocamento apenas da amostra (Δl) durante a variação da carga, o cálculo da deformação específica foi obtido da definição

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta l}{l_0} \right| \quad 3.7$$

em que l_0 é o comprimento inicial da amostra. Além disso, foi possível estimar o módulo de compressibilidade ($\mathbb{B}$) fazendo a derivada numérica das curvas de pressão por deformação específica, pois também temos por definição que

$$\mathbb{B} = \left(\frac{\partial \sigma_b}{\partial \varepsilon} \right)_T \quad 3.8$$

3.2.9 Análise de expansão térmica

As análises de expansão térmica também foram realizadas na máquina de ensaios mecânicos da *Kratos Equipamentos*, modificada para ser um dilatômetro em condições isobáricas de 10 kgf. A diferença da montagem da Seção 3.2.6 foram duas. A primeira foi na utilização de uma célula de carga de 100 kgf, para garantir uma pré-carga mais precisa de 10 kgf e com menor variação. A segunda modificação foi na utilização de um pistão de quartzo, e não de aço-ferramenta, para que a dilatação do pistão de quartzo fosse desprezada em relação à dilatação registrada pela amostra. Montado o sistema para controlar a carga sempre em 10 kgf, a temperatura foi variada ao redor da temperatura ambiente (T_0), entre a temperatura máxima ($T_{máx}$) de 333 K e temperatura mínima (T_{min}) de 213 K, em processos de aquecimento e resfriamento. Os processos seguiram o seguinte esquema: $T_0 \rightarrow T_{máx} \rightarrow T_{min} \rightarrow T_{máx}$. A taxa média de temperatura foi de 4 K min^{-1} , sendo que os dados analisados foram os dos dois últimos processos.

Para determinar o coeficiente de expansão térmica (α), calculou-se primeiramente a deformação específica (ε) da amostra, análogo à Equação 3.7. Então, sabendo que

$$\alpha = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\sigma_b} \quad 3.9$$

obteve-se o coeficiente de expansão térmica através da derivada numérica da Equação 3.9.

3.3 Figuras de mérito para comparação com outros materiais

Vimos que os efeitos *i*-calóricos são caracterizados por ΔT_S (Equação 2.11a) ou ΔS_T (Equação 2.11b), então cada material apresentará valores de ΔT_S ou ΔS_T que dependerá do processo desenvolvido. Se quisermos comparar dois materiais diferentes, em suas respectivas propriedades *i*-calóricas (ΔT_S ou ΔS_T), a situação ideal seria comparar seus valores ΔT_S ou ΔS_T na mesma temperatura e na mesma variação de campo aplicado ou removido. No entanto, essas comparações diretas geralmente não são possíveis porque os dados disponíveis na literatura não nos permitem fazer isso. Consequentemente, é comum os trabalhos reportarem valores de ΔT_S ou ΔS_T normalizados pela variação de campo aplicado ou removido, mas tais comparações podem levar a conclusões equivocadas.

É possível entender as afirmações anteriores exemplificando com o efeito barocalórico. A Figura 3.3 traz valores de ΔT_S para a borracha natural vulcanizada (VNR) (Bom *et al.*, 2018) e para o silicone acético (ASR) (Imamura *et al.*, 2017), ambos medidos em duas temperaturas diferentes (223 e 313 K) e diferentes variações de pressão ($\Delta \sigma_b$). A primeira observação é a que a temperatura considerada pode influenciar na comparação. Por exemplo, se escolhermos comparar ambos na mesma temperatura, os valores de ΔT_S do ASR são sempre maiores do que os valores de ΔT_S do VNR, para qualquer variação de pressão. Mas se os valores de ΔT_S do ASR e do VNR forem comparados em diferentes isotermas, isso pode nos levar a conclusões diferentes. Por exemplo, se tomarmos o ΔT_S do ASR em 223 K e compará-lo ao ΔT_S do VNR em 313 K, o ASR apresentará valores maiores somente para $\Delta \sigma_b < 0,2$ GPa. Quanto à normalização de ΔT_S em uma mesma isoterma (*i.e.*, $\Delta T_S / \Delta \sigma_b$ em T), podemos ter casos em que a normalização nos levaria a concluir que o VNR apresenta resultados melhores do que o ASR

(e.g. em 223 K, o $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ do NVR em $\Delta\sigma_b = 0,87$ GPa é ~ 59 K GPa $^{-1}$, mas para o ASR em $\Delta\sigma_b = 0,39$ GPa é ~ 45 K GPa $^{-1}$).

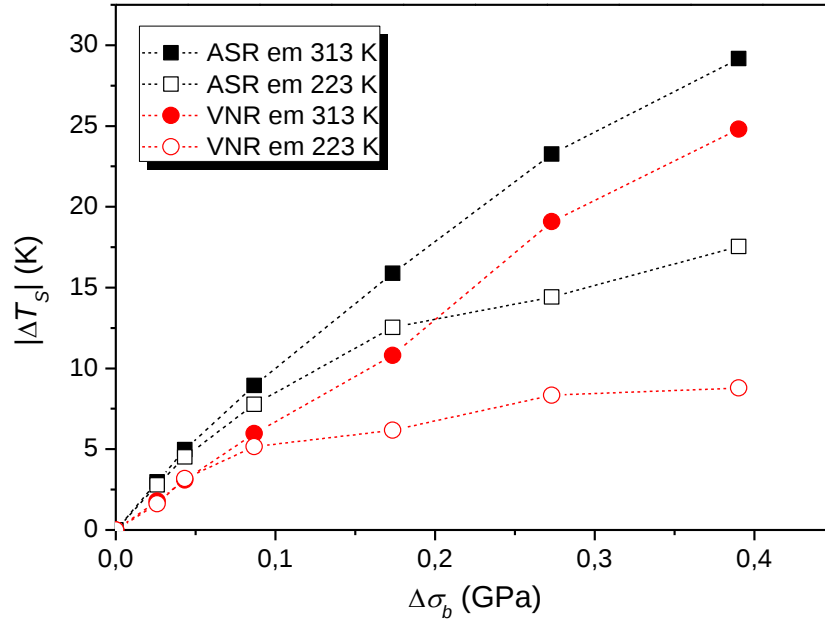


Figura 3.3: ΔT_S vs. $\Delta\sigma_b$ para o VNR (Bom *et al.*, 2018) e ASR (Imamura *et al.*, 2017) medidos em 223 e 313 K. Figura adaptada (Imamura *et al.*, 2018).

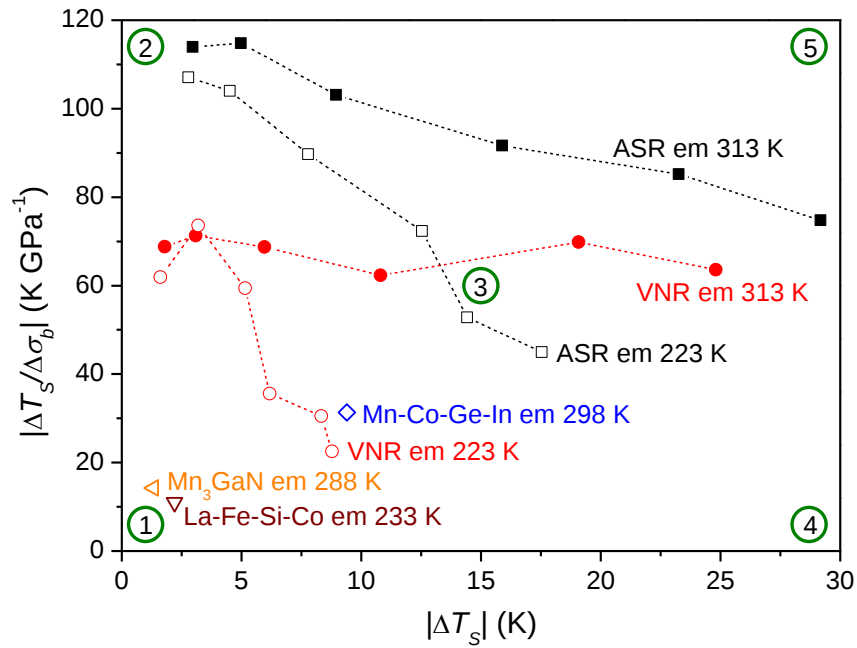


Figura 3.4: Normalização $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ vs. ΔT_S para VNR em 223 e 313 K (Bom *et al.*, 2018), ASR em 223 e 313 K (Imamura *et al.*, 2017), Mn₃GaN em 288 K (Matsunami *et al.*, 2015), La-Fe-Si-Co em 233 K (Mañosa *et al.*, 2011) e Mn-Co-Ge-In em 298 K (Wu *et al.*, 2015). Os círculos de 1 a 5 indicam regiões discutidas no texto. Figura adaptada (Imamura *et al.*, 2018).

Uma maneira de eliminar os problemas apontados – e ainda assegurar uma comparação mais justa entre diferentes materiais sob diferentes condições de temperatura e variação de campo (ΔX) – é plotar curvas de $\Delta T_S/\Delta X$ vs. ΔT_S indicando as temperaturas. Veja na Figura 3.4 o exemplo de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ vs. ΔT_S para alguns materiais barocalóricos selecionados.

Fica perceptível na Figura 3.4 que curvas de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ vs. ΔT_S são mais sensíveis para comparar valores similares de ΔT_S . Quando se observa, por exemplo, a normalização do VNR e do ASR e compara-os com seus respectivos valores absolutos de ΔT_S , diferenças sutis assumem comportamentos distintos (especialmente para valores baixos de $\Delta\sigma_b$); esse comportamento não aparece na Figura 3.3. Além disso, esse perfil gráfico organiza diferentes materiais em suas respectivas similaridades de aplicações *i*-calóricas, conforme os círculos de 1 a 5 na Figura 3.4:

- Círculo 1: região próxima à origem (baixos valores de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ com baixos valores de ΔT_S). Não desejável. Exemplo: Mn_3GaN (Matsunami *et al.*, 2015) e La-Fe-Si-Co (Mañosa *et al.*, 2011).
- Círculo 2: região próxima ao canto superior esquerdo (altos valores de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ com baixos valores de ΔT_S). Alguns materiais podem exibir impressionantes normalizações sob variações baixas de campo, os quais não garantem altos valores de ΔT_S . $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$, por exemplo, alcança $\sim 600 \text{ K GPa}^{-1}$, mas apresenta ΔT_S de 4,1 K (Bermúdez-García *et al.*, 2017).
- Círculo 3: região central (moderados valores de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ com moderados valores de ΔT_S).
- Círculo 4: região próxima ao canto inferior direito (baixos valores de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ com altos valores de ΔT_S). Essa região é o oposto ao que foi descrito na região 2. Alguns materiais podem exibir altos valores de ΔT_S , porém a variação de campo é tão alta que é quase inaplicável para fins práticos.
- Círculo 5: região próxima ao canto superior direito (altos valores de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ com altos valores de ΔT_S). Essa é a região de interesse, porque $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ e ΔT_S apresentam altos valores, caso contrário curvas de $\Delta T_S/\Delta\sigma_b$ vs. T ou ΔT_S vs. $\Delta\sigma_b$ separadamente poderiam mascarar os resultados.

A mesma ideia de normalização também pode ser estendida para dados de ΔS_T , plotando curvas de $\Delta S_T/\Delta X$ vs. ΔS_T em diferentes temperaturas.

Também existem outras figuras de mérito que buscam prever materiais *i*-calóricos para um dispositivo hipotético. Recentemente, foram discutidas várias figuras de mérito para o efeito magnetocalórico, e foi proposta a *Temperatura Média de Variação de Entropia (TEC)* conforme

$$TEC(\Delta T_{Q-F}) = \frac{1}{\Delta T_{Q-F}} \max \left\{ \int_{T_{méd} - \frac{\Delta T_{Q-F}}{2}}^{T_{méd} + \frac{\Delta T_{Q-F}}{2}} |\Delta S_T| dT \right\} \quad 3.10$$

em que ΔT_{Q-F} é a diferença de temperatura entre a temperatura do reservatório quente (T_Q) e a temperatura do reservatório frio (T_F) de operação do dispositivo hipotético, isto é, $\Delta T_{Q-F} \equiv T_Q - T_F$; e $T_{méd}$ é a temperatura que maximiza a integral (Griffith *et al.*, 2018). Esse método de *TEC* é muito similar a outro método baseado na maximização da *Capacidade de Refrigeração (CR)*, e que já foi previamente reportado para materiais magnetocalóricos (Carvalho *et al.*, 2013). Uma vez que *CR* é definido como

$$CR = \int_{T_F}^{T_Q} |\Delta S_T| dT \quad 3.11$$

podemos concluir comparando a Equação 3.10 com a Equação 3.11 que a única diferença entre os dois métodos é que o *TEC* é dividido por ΔT_{Q-F} . Em outras palavras, sempre haverá um dado $T_{méd}$ para o qual a maximização de *CR* é $CR_{máx} = TEC \times \Delta T_{Q-F}$. Já a *Capacidade de Refrigeração normalizada (CRN)* nada mais é do que o *CR* dividido pela variação de campo (Bom *et al.*, 2018; Carvalho *et al.*, 2018; Imamura *et al.*, 2017; Usuda *et al.*, 2019):

$$CRN = \frac{1}{\Delta X} \int_{T_F}^{T_Q} |\Delta S_T| dT \quad 3.12$$

Apesar de ser comum o cálculo da *Potência de Refrigeração Relativa (PRR)* – definida como $PRR = |\Delta S_T|^{máx} \times \Delta T^{fwhm}$, em que $|\Delta S_T|^{máx}$ é o máximo valor de $|\Delta S_T|$ e ΔT^{fwhm} é a largura a meia altura do pico de $|\Delta S_T|^{máx}$ –, o *PRR* não é uma figura de mérito recomendada por dois motivos:

1º) ΔT^{fwhm} pode ser muito diferente dentre os materiais. Portanto, fica complicado utilizar a mesma faixa de temperatura para as comparações.

2º) PRR não pode ser utilizado para curvas de ΔS_T que não apresentam pico, o que é o caso de vários polímeros elastoméricos com efeito barocalórico, como o PDMS e NVR.

Por fim, o *Coeficiente de Performance (COP)* pode ser utilizado para comparar diferentes materiais *i*-calóricos. Esse parâmetro é definido como

$$COP = \left| \frac{Q}{W} \right| \quad 3.13$$

em que $Q = T\Delta S_T$ é o calor que pode ser removido do material em uma dada temperatura, e W é o trabalho específico requerido para isso. Uma vez que o COP é adimensional, ele pode ser comparado dentre os diferentes efeitos *i*-calóricos. A única atenção deve ser tomada no cálculo do trabalho específico, conforme Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Equações para o cálculo do trabalho específico utilizado no COP , para cada classe de efeito *i*-calórico.

Efeito <i>i</i> -Calórico	Trabalho específico* (W)
Magnetocalórico (Eh -C)	$\int_{M_i}^{M_f} H dM$
Eletrocalórico (Ee -C)	$\int_{P_i}^{P_f} E dP$
Mecanocalórico ($E\sigma$ -C)	$\frac{1}{\rho_0} \int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_f} \sigma d\varepsilon$

* Os subscritos i e f nos limites de integração indicam os estados iniciais e finais, respectivamente

Para uma figura de mérito que relacione a variação adiabática de temperatura e difusividade térmica, precisamos assumir que os materiais utilizados em um protótipo tenham geometria de cilindro infinito, valendo assim a Equação 3.2 descrita na Seção 3.2.4. Para facilitar a interpretação, podemos considerar apenas o primeiro termo do somatório e impor que a relaxação térmica se completa quando a temperatura adimensional no centro for menor ou igual a um ϵ muito pequeno, isto é, quando a temperatura adimensional $(T - T_f)/(T_i - T_f)$ for próxima de zero. Assim,

$$\frac{2}{\zeta} \frac{J_1(\zeta)}{[J_0^2(\zeta) + J_1^2(\zeta)]} \text{Exp} \left(-\frac{\zeta^2 \gamma t}{R^2} \right) \leq \epsilon \quad 3.14$$

Rearranjando para t , temos:

$$t \geq -\frac{R^2}{\zeta^2 \gamma} \ln \left[\frac{\zeta \epsilon}{2} \left(\frac{J_0^2(\zeta) + J_1^2(\zeta)}{J_1(\zeta)} \right) \right] \quad 3.15$$

Lembrando-se de que $\zeta J_1(\zeta) - Bi J_0(\zeta) = 0$ e $Bi \equiv hR/\kappa \equiv hR/\gamma \rho C_{\sigma_b}$, é possível observar que $0,1412 < \zeta < 2,4048$ quando $0,01 < Bi < +\infty$ (Incropera, 2006). Também é importante observar a boa aproximação de $\ln \left[\frac{x}{2} \left(\frac{J_0^2(x) + J_1^2(x)}{J_1(x)} \right) \right] \approx -\frac{x^2}{8}$ para valores pequenos de x . Com isso, chega-se à proporcionalidade parabólica de $\ln \left[\frac{\zeta \epsilon}{2} \left(\frac{J_0^2(\zeta) + J_1^2(\zeta)}{J_1(\zeta)} \right) \right] \sim \ln \epsilon - \frac{\zeta^2}{8}$, que nos leva a concluir na Equação 3.15 que $t \sim \gamma^{-1}$.

Em um dispositivo hipotético, devemos maximizar o calor absorvido pelo refrigerante em um ciclo que leva um tempo t , isto é, $\left(\frac{Q}{t} \right)_{\text{máx}}$. Já que $Q \sim \Delta T \sim \Delta T_s$ e $t \sim \gamma^{-1}$, temos:

$$\left(\frac{Q}{t} \right)_{\text{máx}} \sim \Delta T_s \gamma \quad 3.16$$

A figura de mérito é construída, então, plotando $\Delta T_s \gamma$ vs. ΔT_s ou $\Delta T_s \gamma$ vs. $\Delta T_s / \Delta \sigma_b$. Em outras palavras, são importantes altos valores de ΔT_s e γ para se atingir valores cada vez mais altos de $\Delta T_s \gamma$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pureza da matéria-prima de grafite natural utilizada para a confecção dos compósitos pode ser inferida pelo difratograma da Figura 4.1. Observou-se qualitativamente que a matéria-prima é essencialmente constituída de grafite hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$), com pequenas concentrações de impurezas evidenciadas pelos picos não indexados. Tais impurezas são provavelmente quartzo alfa, comum durante a extração de grafite natural. Pela Lei de Bragg foram determinados os parâmetros de rede da estrutura cristalina hexagonal do grafite como $a = 2,4610(4)$ e $c = 6,713(2)$ Å, os quais descreveram o volume da célula unitária em $35,21(2)$ Å³. Essas conclusões, principalmente quanto à pureza da matéria-prima, foram importantes para assegurar um grafite de boa qualidade.

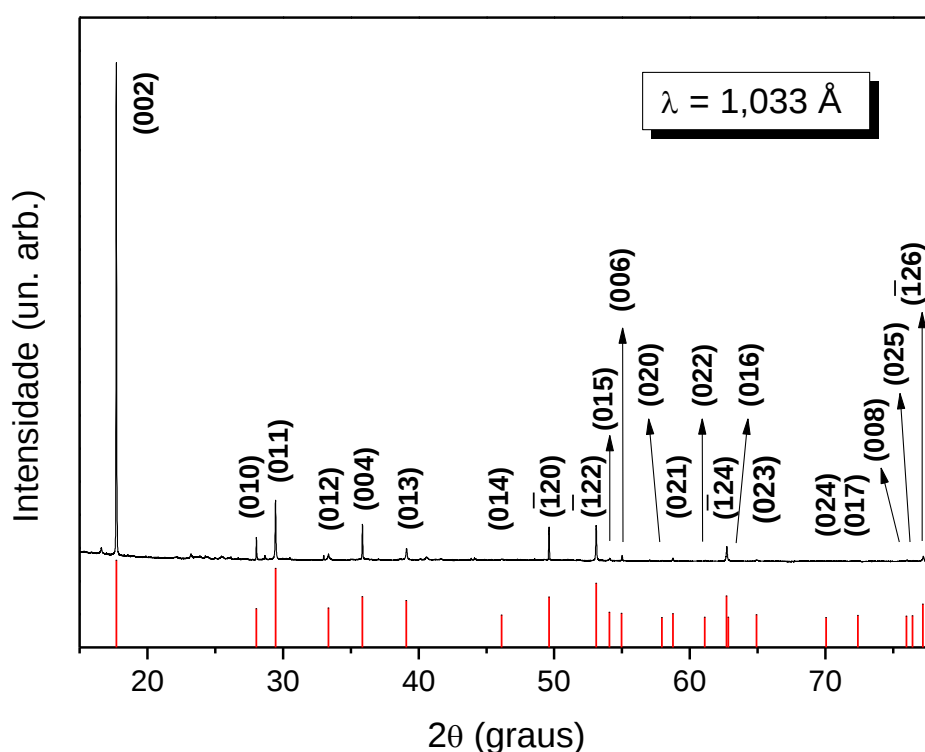


Figura 4.1: Difratograma para o grafite natural da *Vonder*. As barras horizontais são referentes aos ângulos de difração para a estrutura hexagonal do grafite (ICSD Coll Code 230104). $\lambda = 1,033$ Å é o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado.

Durante o desmolde dos compósitos com 0, 10, 20, 30 e 40%p de grafite natural, foi interessante perceber alguma modificação em propriedades mecânicas entre as amostras. Pressionando, por exemplo, uma amostra entre o polegar e o indicador, a força necessária para

fazer a amostra flambar aumentava diretamente proporcional à concentração de grafite, ou seja, o módulo de Young provavelmente havia sido alterado. Também foi perceptível um aumento de dureza durante o corte das amostras. Esse aumento de dureza foi avaliado na escala Shore A, conforme apresentado na Figura 4.2. Apesar de a dureza não seguir um comportamento linear, realmente houve uma tendência de aumento conforme se aumentava a concentração de grafite natural. Para a concentração máxima do compósito com 40%p de grafite natural, o aumento da dureza Shore A foi de ~38% em relação ao PDMS sem grafite natural.

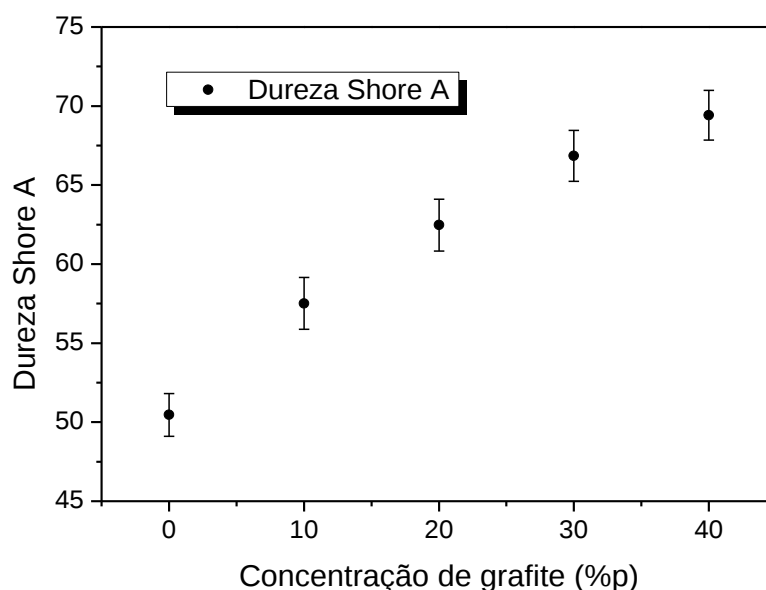


Figura 4.2: Dureza Shore A dos compósitos de PDMS com grafite natural.

Com dados de pressão por deformação específica (Figura 4.3), outras características de propriedades mecânicas também foram avaliadas. Primeiramente, observou-se o comportamento viscoelástico dos compósitos, evidenciado pelo laço de histerese definido pela curva de compressão e descompressão. Esse comportamento era esperado porque polímeros viscoelásticos dissipam calor durante um ciclo fechado de compressão–descompressão. Além disso, tais laços de histereses mostraram-se semelhantes, com $3,2(3) \text{ GJ m}^{-3}$ de calor dissipado.

Os compósitos também se apresentaram semelhantes para pressões inferiores à 50 MPa, mas se comportaram cada vez mais de modo diferente para pressões superiores à 50 MPa. Conforme se aumentava a concentração de grafite natural, as amostras tendiam a se deformar cada vez menos para pressões elevadas. Para a carga máxima de ~400 MPa, por exemplo, o compósito com 40%p de grafite natural deformou ~17% menos do que o PDMS sem grafite

(Figura 4.4). Em outras palavras, os compósitos com maiores concentrações de grafite natural apresentaram maior valor de módulo de compressibilidade.

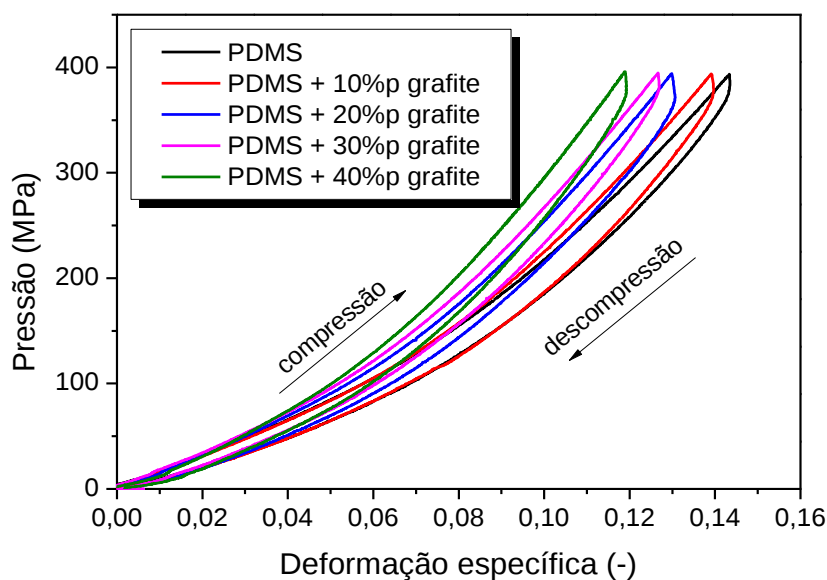


Figura 4.3: Pressão vs. deformação específica dos compósitos de PDMS com grafite natural, em um ciclo de compressão–descompressão.

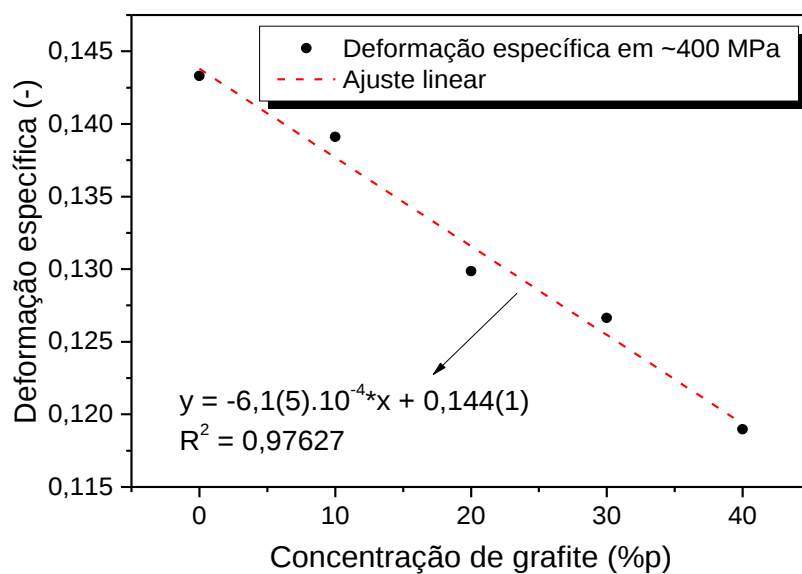


Figura 4.4: Deformação específica em ~400 MPa vs. concentração de grafite natural dos compósitos em 400 MPa. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.

A compressibilidade dos compósitos, mostrada na Figura 4.5, foi avaliada numericamente pela derivada dos dados da Figura 4.3. Apesar de os valores de

compressibilidade estarem ruidosos, foi possível observar uma tendência de se aumentar o valor de módulo de compressibilidade quando se deformava mais os compósitos, comportamento que é típico dos elastômetros. Quanto aos valores altos de módulo compressibilidade para altas deformações que acontece durante o processo de descompressão, eles são espúrios devido à quase ausência de deformação quando se inicia o alívio da pressão, sendo esse comportamento consequência da manifestação do laço de histerese.

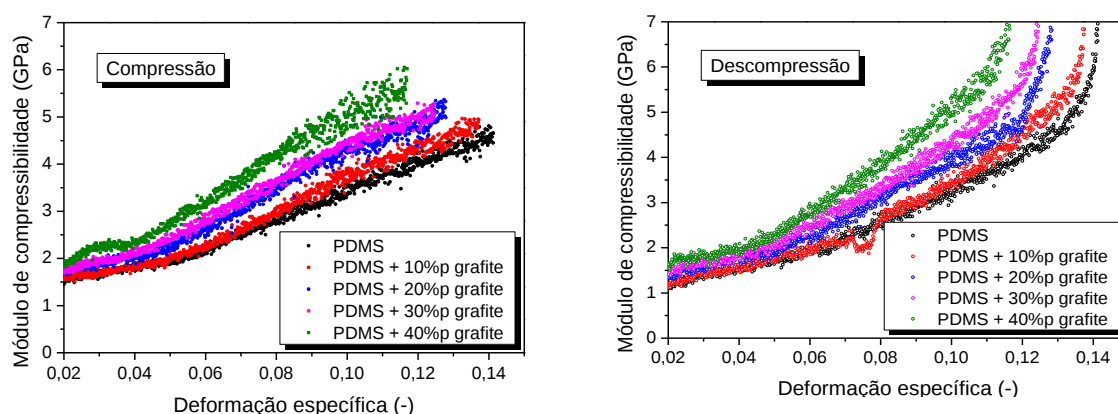


Figura 4.5: Módulo de compressibilidade vs. deformação específica dos compósitos de PDMS com grafite natural, durante compressão (esquerda) e descompressão (direita).

A densidade obtida por picnometria para o PDMS sem grafite natural foi de $1022(4) \text{ kg m}^{-3}$, contra o máximo de $1212(5) \text{ kg m}^{-3}$ para o PDMS com 40%p de grafite natural, ou seja, um aumento máximo de 20% (Figura 4.6). No geral, os valores de densidade seguiram uma tendência linear e estiveram entre os valores esperados, porque a densidade informada no catálogo da *Sylgard 184* é de 1030 kg m^{-3} , enquanto a do grafite natural da *Vonder* pode variar entre $2100\text{--}2300 \text{ kg m}^{-3}$.

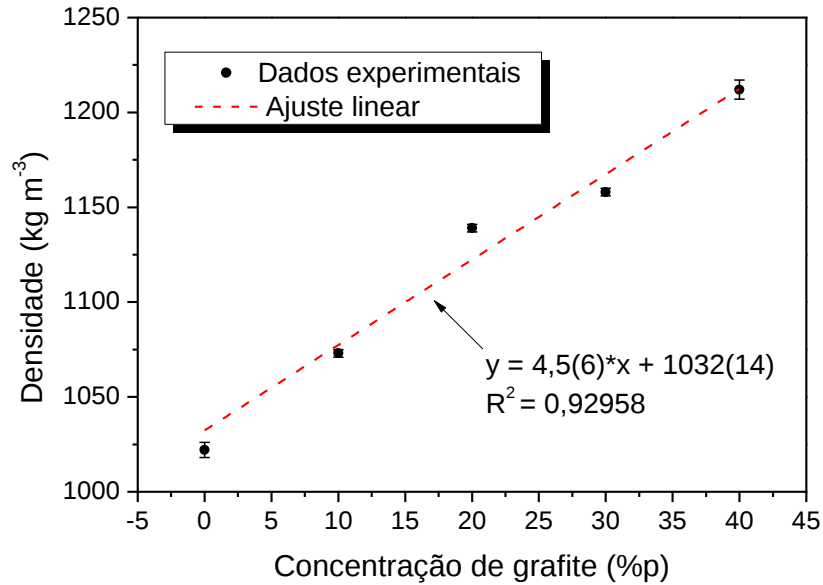


Figura 4.6: Densidade dos compósitos de PDMS com grafite natural. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.

Com as medidas de calorimetria, foi possível estimar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos compósitos e também os valores de calor específico. A Figura 4.7 ilustra esses resultados para um processo de aquecimento. Observou-se que todos os compósitos apresentaram T_g ao redor de 151 K, similar ao que a literatura reporta de T_g em torno de 150 K para diferentes PDMSs (Mark, 1999; Wolf, Salieb-Beugelaar e Hunziker, 2018). A diferença entre os compósitos foi essencialmente em calor específico, devido à contribuição do baixo calor específico do grafite natural. As anomalias ao redor da temperatura ambiente são artefatos de medida provavelmente do ruído elétrico do acionamento da resistência de aquecimento. Na Tabela 4.1 se encontram os valores médios de calor específico na faixa de 220 a 330 K, que serão utilizados para o cálculo da variação isotérmica de temperatura⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Para a faixa de temperatura utilizada de 220 a 330 K, a aproximação para o cálculo de variação isotérmica de entropia dos compósitos com seus respectivos valores médios de calor específico é válida, porque não há transição de fase e a variação do calor específico com a temperatura pode ser desprezada. Para fins de demonstração dessa abordagem, sabe-se que $\Delta S_T = f(\Delta T_S, T, C_{\sigma_b}) = -\frac{C_{\sigma_b}(T)}{T} \Delta T_S(T, \Delta \sigma_b)$, então, a propagação de erros durante o cálculo de ΔS_T com boas curvas de ΔT_S vs. T fica: $erro(\Delta S_T) = \left| \frac{\partial f}{\partial \Delta T_S} \right| \times erro(\Delta T_S) + \left| \frac{\partial f}{\partial T} \right| \times erro(T) + \left| \frac{\partial f}{\partial C_{\sigma_b}} \right| \times erro(C_{\sigma_b}) \approx \left| \frac{\Delta T_S}{T} \right| \times erro(C_{\sigma_b})$. Assim, considerando casos extremos como aqueles com maiores valores de ΔT_S nos limites de T e assumindo um erro superestimado de $100 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ao calor específico, o erro do ΔS_T ficaria superestimado em $9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Outra conclusão importante desse resultado é que uma boa qualidade para o cálculo indireto do ΔS_T pode não depender de dados de calor específico com boa qualidade (e.g., os dados de calor específico podem ser ruidosos ou apresentar saltos anômalos de artefatos de medida como há na Figura 4.7).

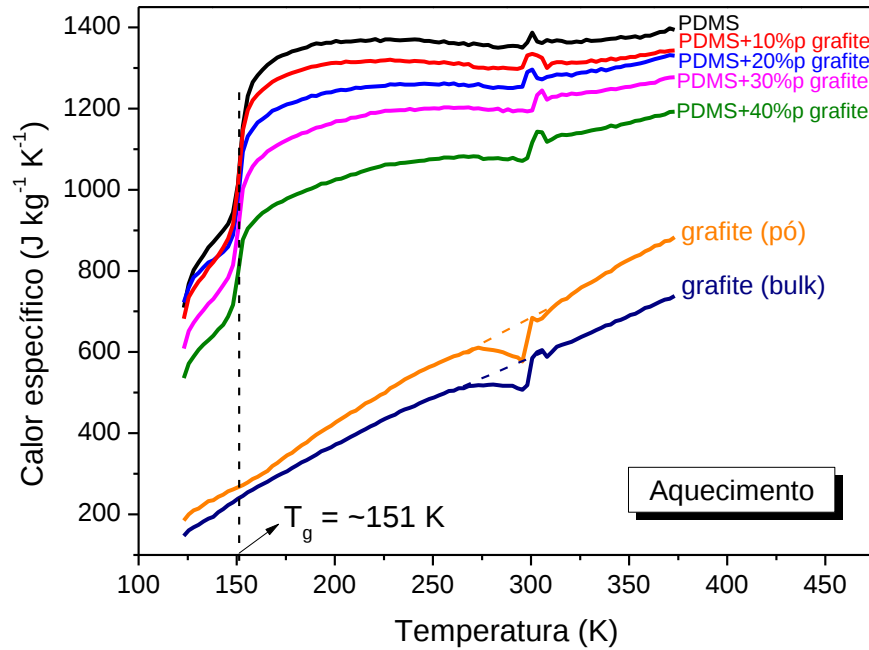


Figura 4.7: Calor específico dos compósitos de PDMS com grafite natural e calor específico do grafite natural em pó e em bulk. Medidas em aquecimento de 10 K min^{-1} , fluxo de N_2 de 40 mL min^{-1} . A linha vertical tracejada indica a temperatura de transição vítrea (T_g) de $\sim 151 \text{ K}$.

Tabela 4.1: Calor específico médio das amostras de PDMS com grafite natural, de 220 a 330 K.

Amostra	Calor específico ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
PDMS	1363(7)
PDMS+10%p grafite	1312(9)
PDMS+20%p grafite	1266(14)
PDMS+30%p grafite	1221(28)
PDMS+40%p grafite	1091(29)

Outra propriedade investigada foi o coeficiente de expansão térmica (Figura 4.8). Com a adição de grafite natural, os compósitos foram reduzindo linearmente a capacidade de se deformarem com temperatura. Para o PDMS sem grafite natural, obteve-se $8,3(1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, contra $6,1(2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para o PDMS com 40%p de grafite natural, o que equivale a uma redução de $\sim 27\%$. Apesar disso, a ordem de grandeza foi de 10^{-3} , que é consideravelmente alta para materiais sólidos. Valores altos de coeficientes de expansão térmica são importantes, pois é devido a essa característica que elastômeros apresentam efeito barocalórico gigante (ver detalhes na Seção 5.1).

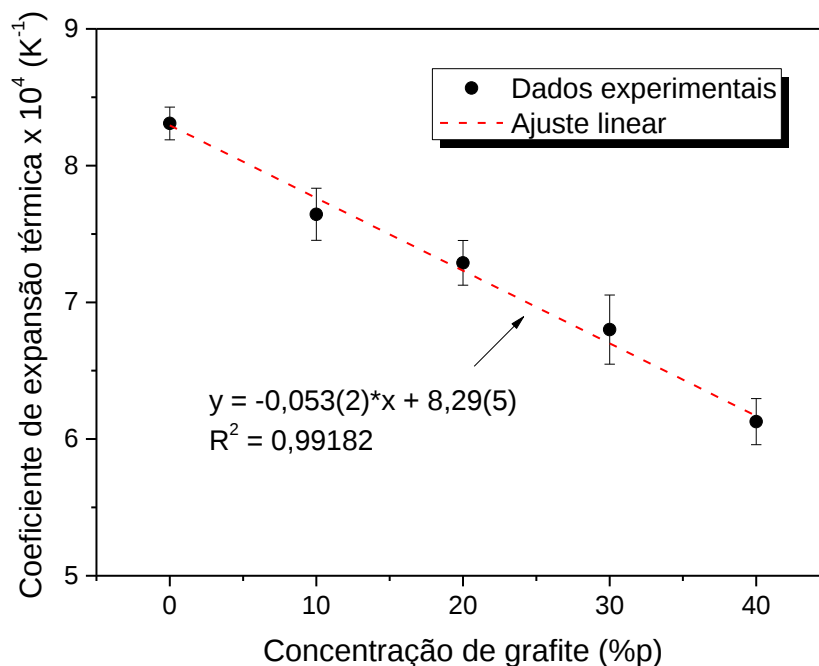


Figura 4.8: Coeficiente de expansão térmica dos compósitos de PDMS com grafite natural. Os círculos pretos são os dados experimentais; a linha tracejada vermelha é o ajuste linear dos dados experimentais.

Uma avaliação qualitativa da difusividade térmica dos compósitos está representada pela Figura 4.9. Nesse caso, as amostras foram emergidas do reservatório frio (293 K) e imergidas no reservatório quente (303 K). À medida em que se aumentava a concentração de grafite natural dos compósitos, a tendência observada foi uma estabilização na temperatura do reservatório quente cada vez mais rápida, indicando um aumento na difusividade térmica. A partir de resultados análogos, a difusividade térmica foi estimada pela Equação 3.2 da Seção 3.2.4, conforme ilustrado na Figura 4.10. A difusividade aumentou de $1,18(2) \times 10^{-7}$ para $7,3(5) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o que equivale a um aumento de $\sim 500\%$. O aumento da difusividade térmica em relação ao aumento da concentração de grafite não seguiu uma regressão linear. No entanto, isso pode ser explicado pelo maior contato térmico das partículas de grafite natural quando suas frações mássicas são aumentadas dentro dos compósitos.

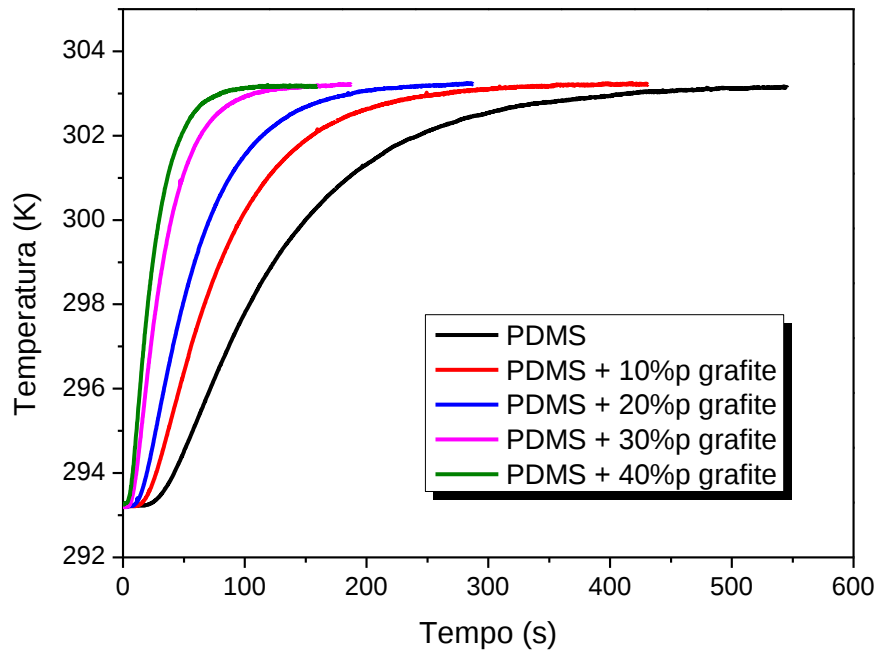


Figura 4.9: Exemplos de perfis de temperatura vs. tempo dos compostos de PDMS com grafite natural, quando submetidos de um ambiente em 293 K para um ambiente em 303 K. Tais perfis correspondem às amostras analisadas conforme os critérios geométricos e experimentais presentes na Seção 3.2.4.

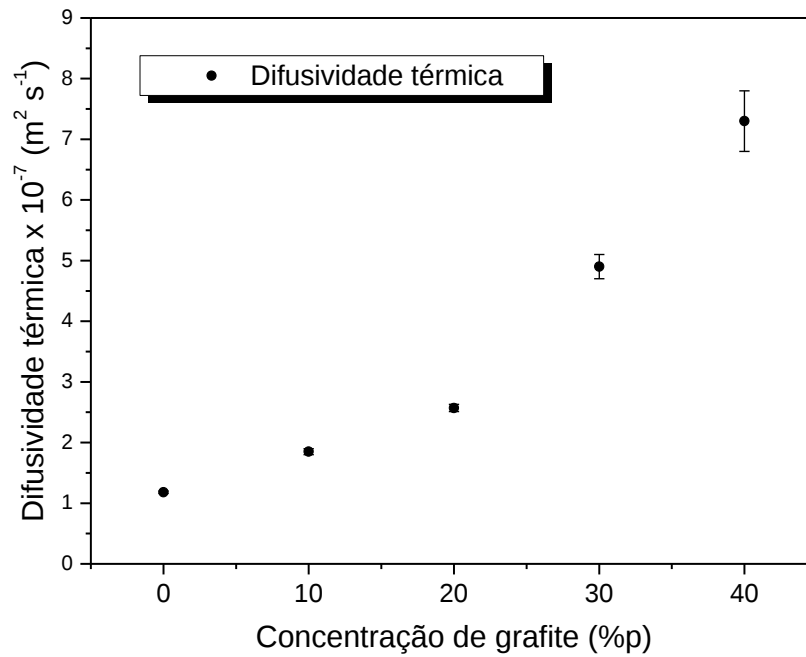
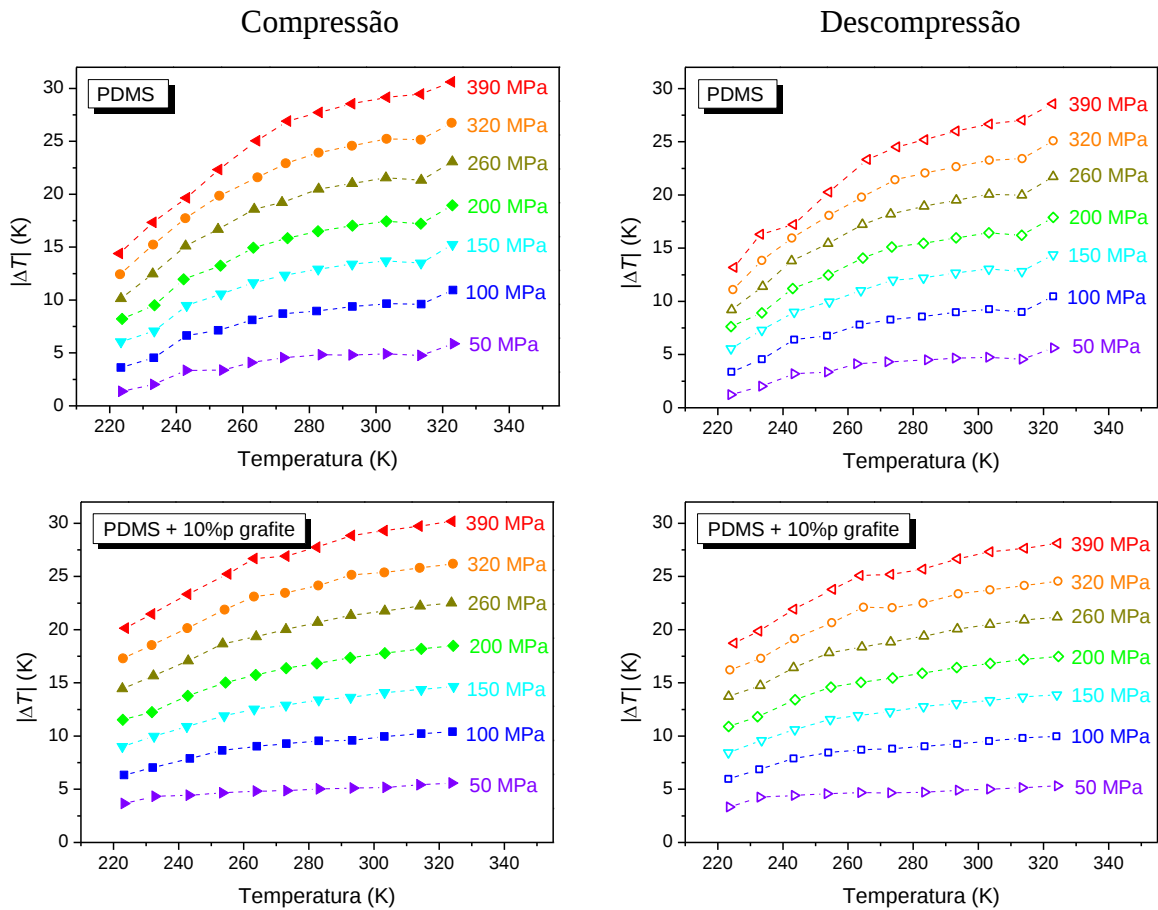


Figura 4.10: Difusividade térmica dos compostos de PDMS com grafite natural.

Na Figura 4.11 há a variação de temperatura obtida no processo de compressão e descompressão para o PDMS sem grafite natural e para os compósitos de PDMS com grafite natural. Os resultados do PDMS sem grafite mostraram-se similares aos reportados na literatura. Carvalho *et al.* (2018) reportou, por exemplo, um valor máximo de $|\Delta T| = 28,5$ K para $|\Delta\sigma_b| = 390$ MPa em 283 K, enquanto aqui foi observado $|\Delta T| = 27,7$ K nas mesmas condições. Esta diferença entre os valores de ΔT foi esperada porque o processo reportado por Carvalho *et al.* (2018) foi realizado em uma prensa manual que garantia um processo mais próximo da condição adiabática ($\sim 0,2$ s para variação de pressão), enquanto o processo automatizado pela máquina de ensaios representa outra condição não adiabática (~ 4 s para variação de pressão).



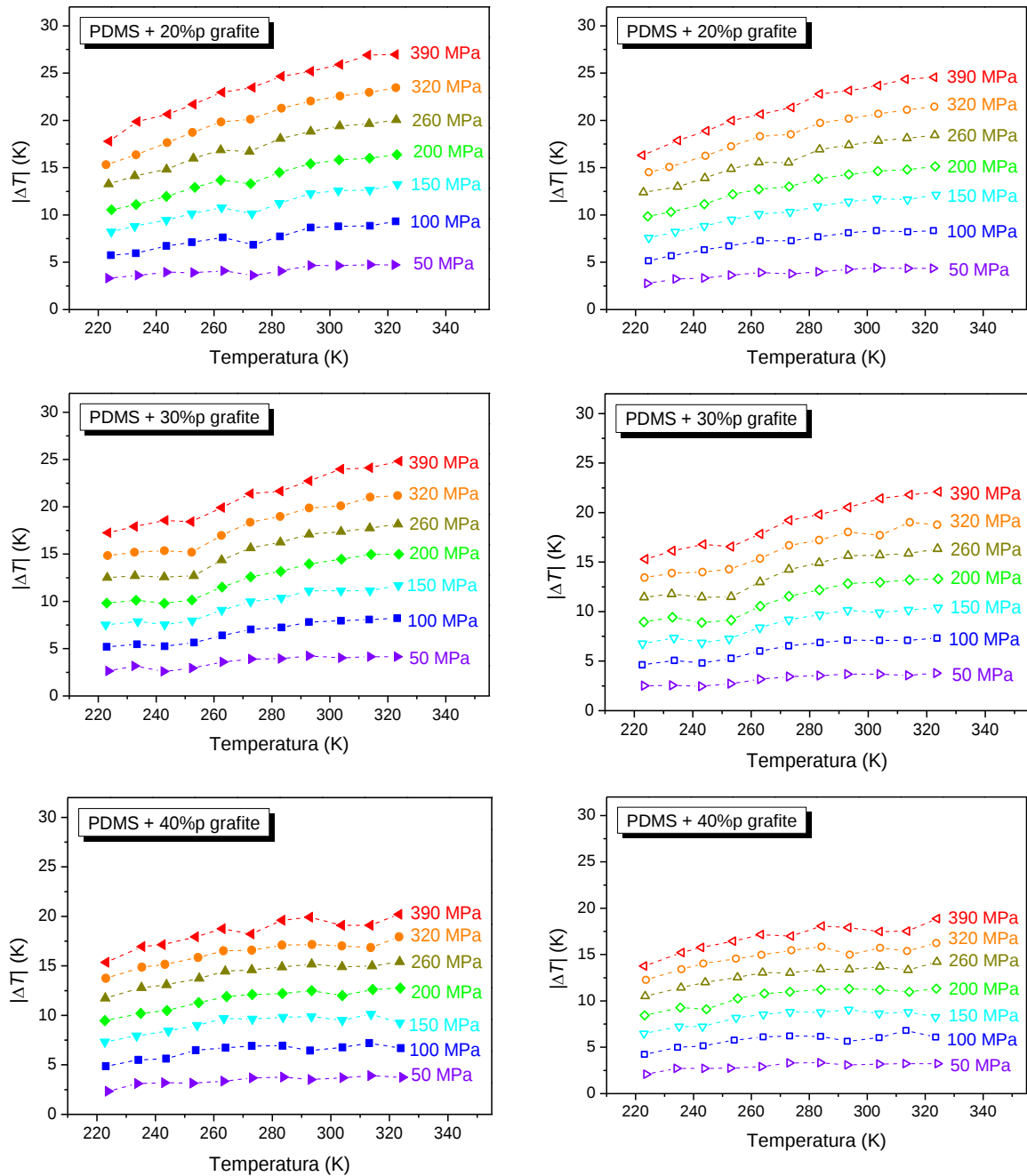


Figura 4.11: Variação de temperatura vs. temperatura dos compósitos de PDMS com grafite natural, em processo de compressão (símbolos fechados da esquerda) e descompressão (símbolos abertos da direita), com variação de pressão de 50(1), 100(3), 150(5), 200(6), 260(8), 320(10) e 390(12) MPa. Os erros à pressão foram estimados em $\pm 3\%$. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.

Também se observou no PDMS sem grafite natural uma forte dependência dos valores de ΔT com temperatura e variação de pressão mais elevada (em módulo). Para $|\Delta\sigma_b| = 390$ MPa, por exemplo, é possível observar que a curva de compressão e descompressão mostram um aumento dos valores de ΔT , mas tal aumento acontece em uma taxa menor para

temperaturas mais altas. Esse comportamento pode ser atribuído à influência da transição vítrea do PDMS, uma vez que a mobilidade das cadeias é significativamente reduzida à medida que o material muda do estado “borrachoso” para o estado vítreo. Portanto, os valores de ΔT tendem a diminuir quando próximos ou abaixo da T_g , análogo a elastômeros como a borracha natural vulcanizada (Bom *et al.*, 2018) e a borracha nitrílica (Usuda *et al.*, 2019).

A T_g também influenciou o ΔT dos compósitos, mas tal influência foi cada vez menos significativa dentro da faixa de temperatura analisada, conforme se aumentava a concentração de grafite natural. Provavelmente, a adição de grafite natural ao PDMS resultou em um deslocamento da T_g por pressão (*i.e.*, $dT_g/d\sigma_b$) diferente para cada compósito. Para o máximo de 40%p de grafite natural, as curvas para mesmas variações de pressão praticamente não variam o ΔT em uma faixa ampla de temperatura, significando que a $dT_g/d\sigma_b$ seria menor quando comparada à do PDMS sem grafite natural.

Fica interessante observar a influência de adição de grafite natural na $dT_g/d\sigma_b$, construindo diferentes isotermas de ΔT (Figura 4.12). Para a temperatura máxima de 323 K, todas as amostras encontram-se acima da transição vítrea e é esperado o ΔT ser inversamente proporcional à concentração de grafite, uma vez que as amostras são menos rígidas para menores concentrações de grafite. Porém, a medida que a adição de grafite natural causou uma redução na $dT_g/d\sigma_b$, os valores ΔT do PDMS sem grafite natural decresceram de tal modo que ficaram menores do que os valores dos compósitos. É possível observar o início dessa inversão na isoterma de 273 K, em que o PDMS com 10%p de grafite natural apresentou efeito barocalórico maior do que o do PDMS sem grafite natural. Já na isoterma de 223 K, é possível observar a máxima inversão, em que o PDMS sem grafite natural apresentou efeito barocalórico menor do que o daqueles carregados com grafite natural.

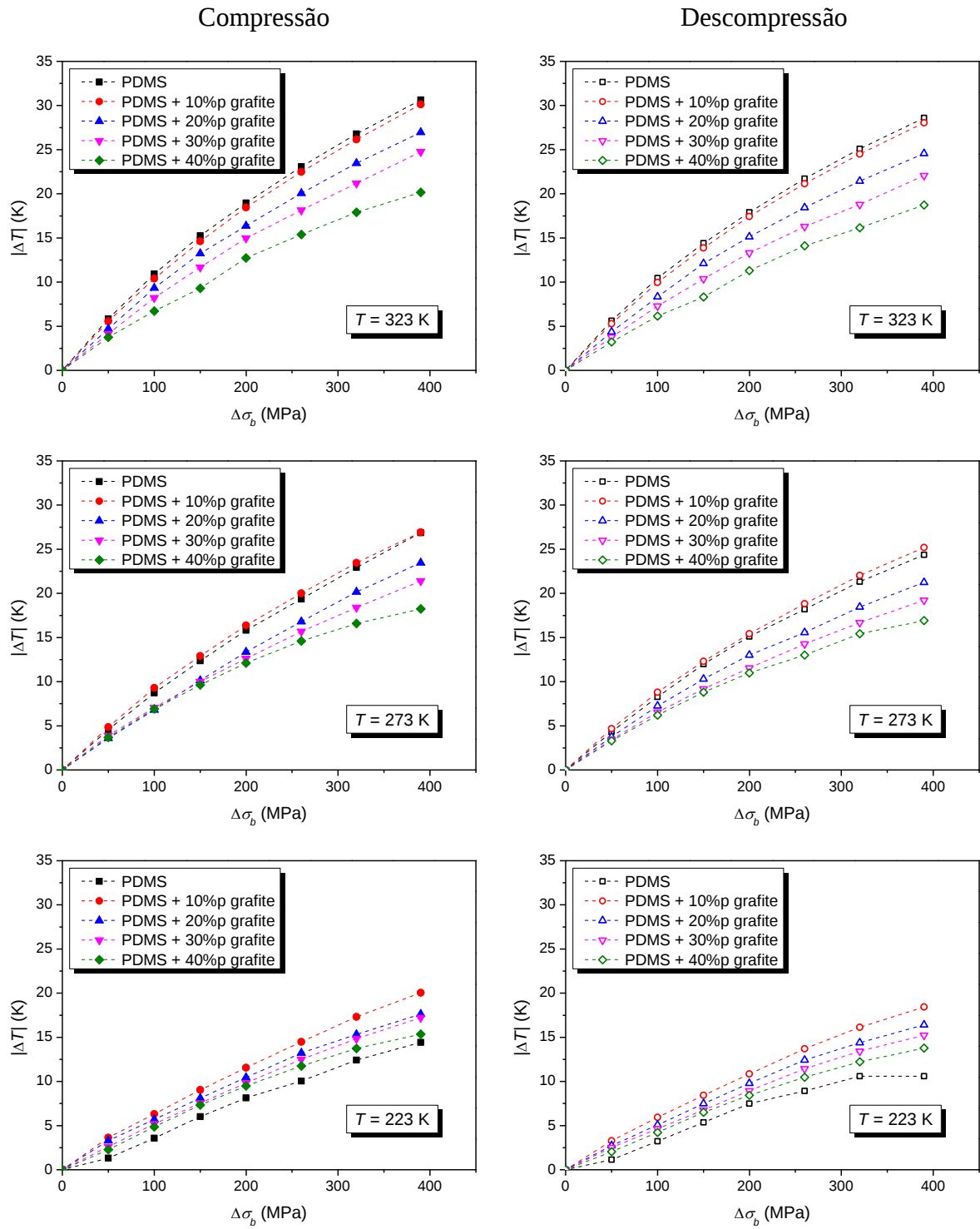


Figura 4.12: Variação de temperatura vs. variação de pressão dos compósitos de PDMS com grafite natural, em temperatura de 323, 273 e 223 K. Os símbolos fechados da esquerda são referentes ao processo de compressão; os símbolos abertos da direita são referentes ao processo de descompressão. Os resultados contidos nesta figura foram obtidos por interpolação dos resultados da Figura 4.11.

Ainda é importante mencionar que os valores de ΔT do PDMS com grafite natural estão na classe dos efeitos barocalóricos gigantes, mesmo para a concentração máxima de 40%p de grafite natural. Quando se compara diferentes valores de ΔT dos compósitos com o ΔT de vários materiais disponíveis na literatura (Tabela 4.2), é possível concluir que os compósitos são grandes candidatos à refrigeração do estado sólido. Em geral, os valores de ΔT medidos diretamente são maiores ou equivalentes para diferentes materiais reportados na literatura. As exceções aparecem em duas situações: 1) com o ASR (silicone acético), que apresenta efeito barocalórico supergigante devido à combinação de transição amorfo–cristalina com rearranjo de cadeias sem transição (Imamura *et al.*, 2017); ou 2) quando há comparação com alguns materiais avaliados por métodos indiretos. É importante mencionar que métodos indiretos para se calcular um ΔT tendem a superestimar os valores medidos diretamente porque as equações utilizadas sempre assumem condições de equilíbrio, o que não acontece na prática (principalmente quando há transição de fase).

Tabela 4.2: Propriedades barocalóricas de alguns materiais promissores.

Material barocalórico	T (K)	$\Delta\sigma_b$ (GPa)	ΔT (K)	$ \Delta T/\Delta\sigma_b $ (K GPa ⁻¹)	Ref.
PDMS	323	-0,39	-28,6	73,3	Do autor
PDMS+10%p grafite	323	-0,39	-28,0	71,8	Do autor
PDMS+20%p grafite	323	-0,39	-24,6	63,1	Do autor
PDMS+30%p grafite	323	-0,39	-22,1	56,7	Do autor
PDMS+40%p grafite	323	-0,39	-18,7	47,9	Do autor
PDMS	273	-0,39	-24,4	62,6	Do autor
PDMS+10%p grafite	273	-0,39	-25,2	64,6	Do autor
PDMS+20%p grafite	273	-0,39	-21,2	54,4	Do autor
PDMS+30%p grafite	273	-0,39	-19,2	49,2	Do autor
PDMS+40%p grafite	273	-0,39	-16,9	43,3	Do autor
PDMS	223	-0,39	-10,6	27,2	Do autor
PDMS+10%p grafite	223	-0,39	-18,4	47,2	Do autor
PDMS+20%p grafite	223	-0,39	-16,4	42,1	Do autor
PDMS+30%p grafite	223	-0,39	-15,2	39,0	Do autor
PDMS+40%p grafite	223	-0,39	-13,8	35,4	Do autor
PDMS	304	-0,39	-28,2	72,3	(Carvalho <i>et al.</i> , 2018)
PDMS	243	-0,39	-24,0	61,5	(Carvalho <i>et al.</i> , 2018)
ASR	298	-0,39	-41,1	105,4	(Imamura <i>et al.</i> , 2017)
ASR	273	-0,39	-35,7	91,5	(Imamura <i>et al.</i> , 2017)
ASR	226	-0,39	-18,1	46,4	(Imamura <i>et al.</i> , 2017)
VNR	315	-0,39	-24,9	63,8	(Bom <i>et al.</i> , 2018)
VNR	272	-0,39	-21,5	55,1	(Bom <i>et al.</i> , 2018)
VNR	226	-0,39	-10,1	25,9	(Bom <i>et al.</i> , 2018)
NBR	323	-0,173	-8,9	51,4	(Usuda <i>et al.</i> , 2019)
NBR	323	-0,39	-16,4	42,1	(Usuda <i>et al.</i> , 2019)
MnCoGe _{0,99} In _{0,01}	299	0,3	-9,4	31,3	(Wu <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 4.2: Propriedades barocalóricas de alguns materiais promissores.

MnCoGe _{0,99} In _{0,01}	299	0,3	-18,5 ⁱ	61,6 ⁱ	(Wu <i>et al.</i> , 2015)
MnNiSi-FeCoGe	338	-0,2	3,1	15,5	(Samanta <i>et al.</i> , 2018)
MnNiSi-FeCoGe	338	0,25	-4,3	17,2	(Samanta <i>et al.</i> , 2018)
MnNiSi-FeCoGe	338	0,27	-16 ⁱ	59,3 ⁱ	(Samanta <i>et al.</i> , 2018)
Mn ₃ GaN	288	-0,093	1,32	14,2	(Matsunami <i>et al.</i> , 2015)
Mn ₃ GaN	285	-0,093	4,8 ⁱ	51,6 ⁱ	(Matsunami <i>et al.</i> , 2015)
(NH ₄) ₂ SO ₄	219	0,1	-8 ⁱ	80 ⁱ	(Lloveras <i>et al.</i> , 2015)
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	270	0,2	1,1	5,5	(Yuce <i>et al.</i> , 2012)
LaFe _{11,33} Co _{0,47} Si _{1,2}	237	-0,2	2,2	11	(Mañosa <i>et al.</i> , 2011)
LaFe _{11,33} Co _{0,47} Si _{1,2}	239	-0,1	1,5	15	(Mañosa <i>et al.</i> , 2011)
Fe ₄₉ Rh ₅₁	313	0,25	10,4 ⁱ	41,6 ⁱ	(Stern-Taulats <i>et al.</i> , 2015)
(TPrA)[Mn(dca) ₃]	330	0,00689	5,0 ⁱ	725,7 ⁱ	(Bermúdez-García <i>et al.</i> , 2017)
(NH ₄) ₃ MoO ₃ F ₃	320	0,5	14,7 ⁱ	29,4 ⁱ	(Flerov <i>et al.</i> , 2011)
Rb ₂ KFeF ₆	246	0,5	17,4 ⁱ	34,8 ⁱ	(Flerov <i>et al.</i> , 2011)
Rb ₂ KTiOF ₅	237	0,5	15,8 ⁱ	31,6 ⁱ	(Flerov <i>et al.</i> , 2011)
(NH ₄) ₃ MoO ₂ F ₄	270	0,5	~12 ⁱ	~24 ⁱ	(Gorev, M. V <i>et al.</i> , 2010)
(NH ₄) ₃ WO ₂ F ₄	201	0,5	~10 ⁱ	~20 ⁱ	(Gorev, M. V <i>et al.</i> , 2010)
AgI	390	-0,25	~18 ⁱ	~72 ⁱ	(Aznar <i>et al.</i> , 2017)
NPG	320	-0,25	-23,5 ⁱ	94,0 ⁱ	(Lloveras <i>et al.</i> , 2019)
NPG	320	-0,52	-43,8 ⁱ	84,2 ⁱ	(Lloveras <i>et al.</i> , 2019)

Notas: T é a temperatura; $\Delta\sigma_b$ é a variação de pressão (positivo para compressão e negativo para descompressão); $|\Delta T|$ é a variação de temperatura em T e $\Delta\sigma_b$. $|\Delta T/\Delta\sigma_b|$ é a variação de temperatura normalizada. ⁱ medidas indiretas.

Outro parâmetro para se observar na Tabela 4.2 é a normalização de ΔT , isto é, a coluna de $|\Delta T/\Delta\sigma_b|$. A conclusão é semelhante à do ΔT , com a diferença de que é possível comparar esses resultados graficamente em função de seus respectivos valores absolutos, conforme disposto na Figura 4.13. O material ideal seria aquele que obtivesse altos valores de $|\Delta T/\Delta\sigma_b|$ e altos valores de $|\Delta T|$, ou seja, estivesse mais próximo do canto superior direito, conforme discutido nas figuras de mérito da Seção 3.3.

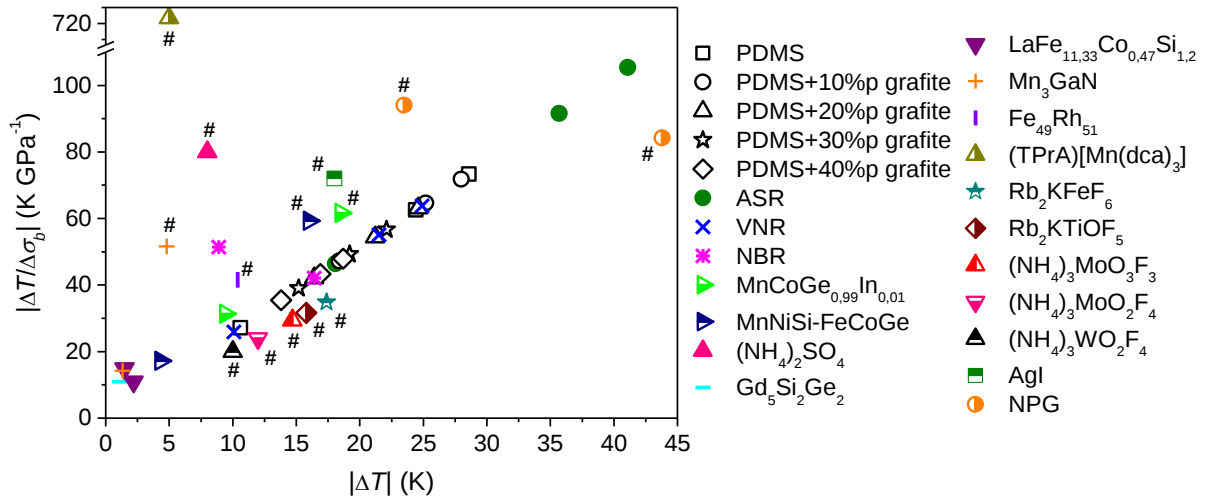


Figura 4.13: Normalização $|\Delta T/\Delta\sigma_b|$ vs. $|\Delta T|$ de materiais barocalóricos promissores, conforme referências da Tabela 4.2. O símbolo # representa medida indireta.

Relacionando a variação de temperatura com a difusividade térmica, conforme discussão na Seção 3.3, foi possível primeiramente construir curvas $\Delta T\gamma$ vs. ΔT (Figura 4.14). É interessante observar como as amostras são semelhantes para menores valores de variações de pressão, porém esse comportamento vai se modificando cada vez mais para maiores valores de variações de pressão, fazendo as curvas se distanciarem. Isso demonstra uma dependência forte à variável $\Delta\sigma_b$ durante a seleção de materiais barocalóricos. Se for plotado dados de $\Delta T\gamma$ vs. $\Delta T/\Delta\sigma_b$ dos compósitos e de outros elastômeros promissores para aplicação à refrigeração do estado sólido (Figura 4.15), mostra-se que em geral os compósitos de PDMS com grafite natural se destacam. Novamente a exceção desse perfil gráfico de normalização surge para o ASR que, apesar de ser isolante térmico, se destaca contrapondo seu supergigante valor de ΔT causado pela transição amorfo–cristalina.

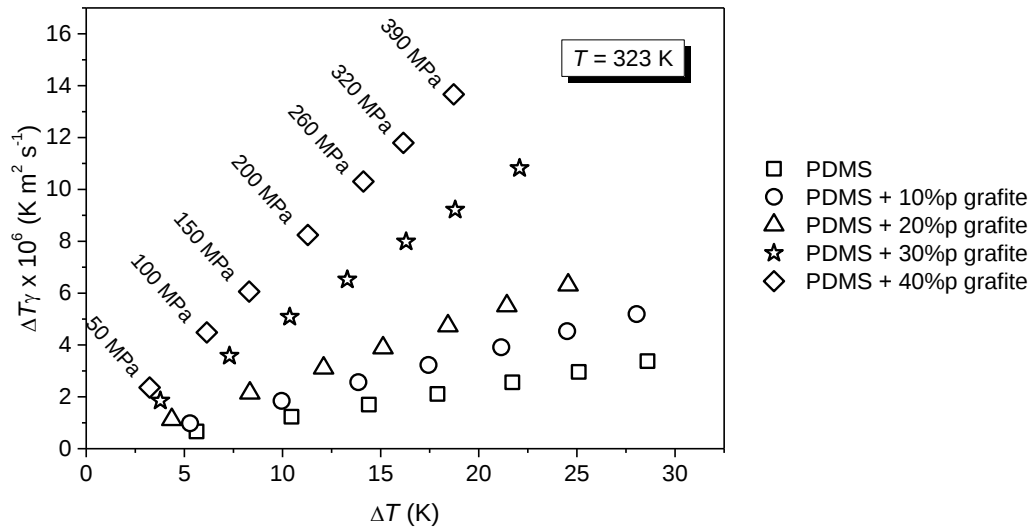


Figura 4.14: Normalização $\Delta T\gamma$ vs. ΔT para os compósitos de PDMS com grafite natural, avaliados em 323 K e diferentes variações de pressão.

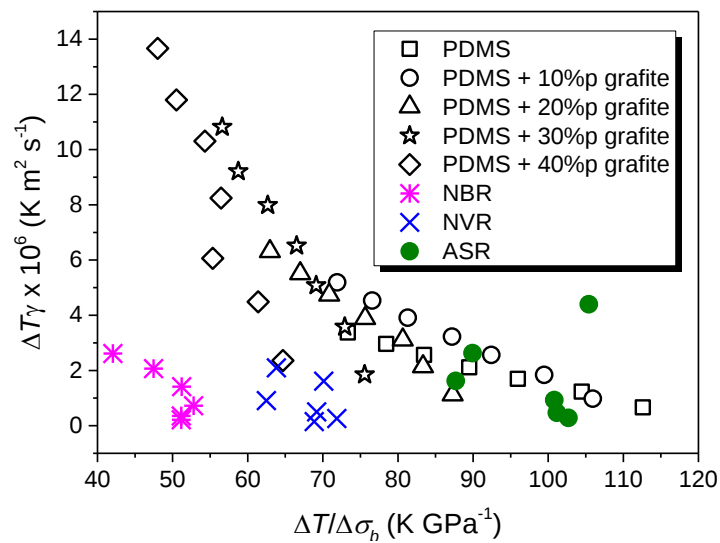
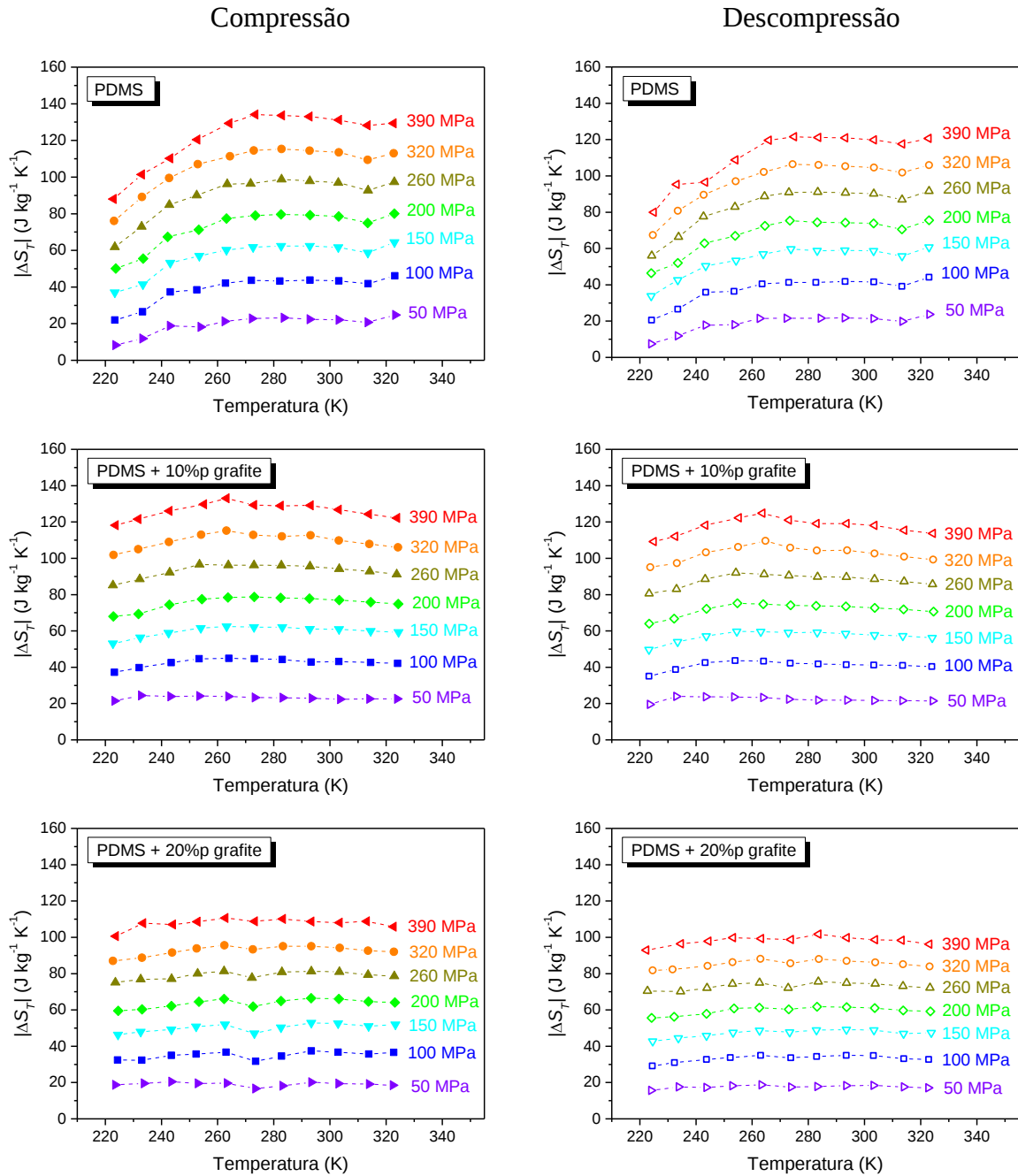


Figura 4.15: Normalização $\Delta T\gamma$ vs. $\Delta T/\Delta\sigma_b$ para: compósitos de PDMS com grafite natural em 323 K; NBR em 323 K (Usuda *et al.*, 2019); NVR em 313 K (Bom *et al.*, 2018); e ASR em 298 K (Imamura *et al.*, 2017).

Avaliando o efeito barocalórico em termos de ΔS_T (Figura 4.16), foi possível observar que todos os compósitos apresentaram efeito barocalórico gigante, inclusive o compósito com máxima concentração de grafite natural. Também vale enfatizar que o efeito barocalórico gigante foi manifestado com ausência de transições de fase, comportamento peculiar já reportado para outros elastômeros, como VNR (Bom *et al.*, 2017, 2018) e NBR (Usuda *et al.*,

2019), o que causa altos valores de ΔS_T em uma ampla faixa de temperatura. Em 273 K e com $\Delta\sigma_b$ de 390 MPa (compressão), por exemplo, o PDMS sem grafite natural e o PDMS com 40%p de grafite natural apresentaram $|\Delta S_T|$ de 134 e 73 J kg⁻¹ K⁻¹, respectivamente.



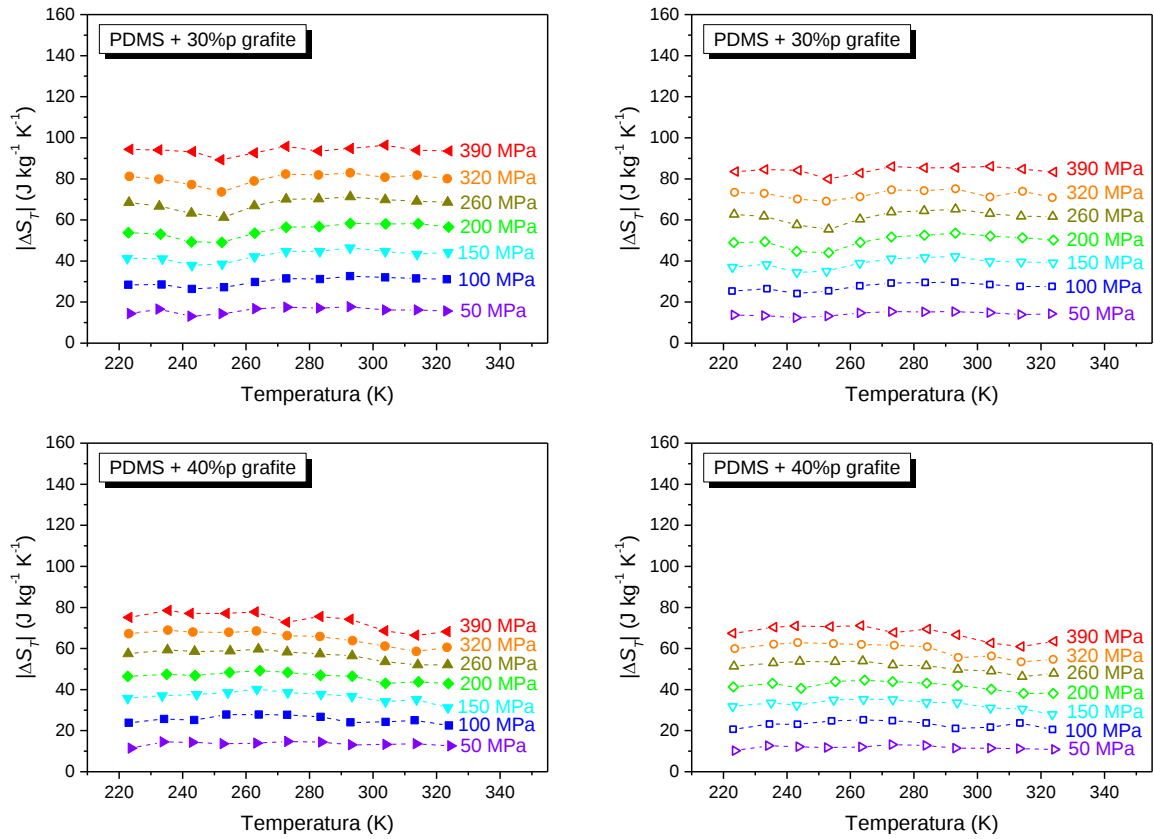


Figura 4.16: Variação de entropia vs. temperatura dos compósitos de PDMS com grafite natural, em processo de compressão (símbolos fechados da esquerda) e decompressão (símbolos abertos da direita), com variação de pressão de 50(1), 100(3), 150(5), 200(6), 260(8), 320(10) e 390(12) MPa. Os erros à pressão foram estimados em $\pm 3\%$. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.

Comparando a *Capacidade de Refrigeração Normalizada* (*CRN*, Seção 3.3) com diferentes materiais barocalóricos disponíveis na literatura, os compósitos de PDMS com grafite natural apresentaram maiores valores do que os dos intermetálicos. Em geral, também são melhores ou igualmente comparáveis a elastômeros isolantes como VNR e NBR, excetuando-se o ASR. Tais valores de *CRN* para um ΔT_{Q-F} de 25 K podem ser observados também na Tabela 4.3.

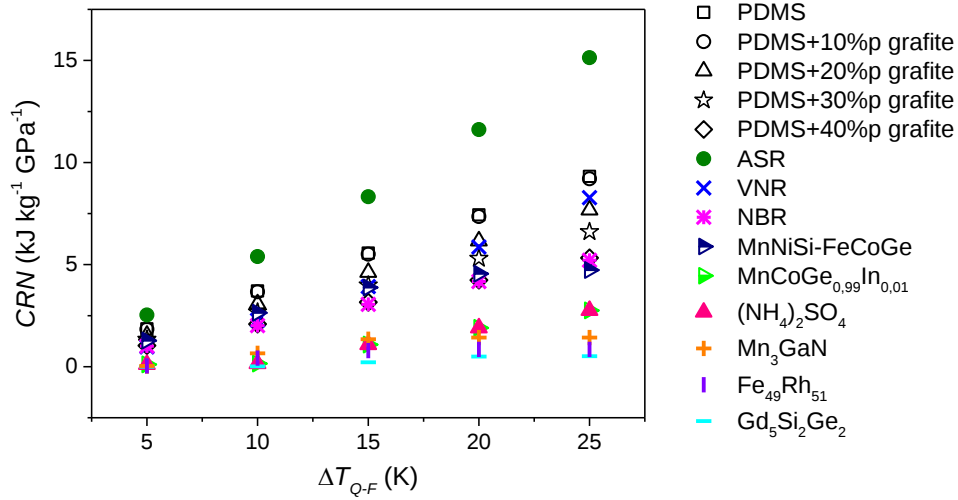


Figura 4.17: CRN vs. ΔT_{Q-F} para diferentes materiais barocalóricos: PDMS com grafite natural ($T_Q = 300$ K e $\Delta\sigma_b = -200$ MPa, dados de ΔS_T reversível); ASR ($T_Q = 300$ K e $\Delta\sigma_b = 173$ MPa, dados de ΔS_T reversível) (Imamura *et al.*, 2017); VNR ($T_Q = 315$ K e $\Delta\sigma_b = 173$ MPa) (Bom *et al.*, 2018); NBR ($T_Q = 315$ K e $\Delta\sigma_b = 173$ MPa, dados de ΔS_T reversível) (Usuda *et al.*, 2019); MnNiSi-FeCoGe ($T_Q = 335$ K e $\Delta\sigma_b = 270$ MPa) (Samanta *et al.*, 2018); MnCoGe_{0.99}In_{0.01} ($T_Q = 320$ K e $\Delta\sigma_b = 300$ MPa) (Wu *et al.*, 2015); (NH₄)₂SO₄ ($T_Q = 230$ K e $\Delta\sigma_b = 150$ MPa) (Lloveras *et al.*, 2015); Mn₃GaN ($T_Q = 295$ K e $\Delta\sigma_b = 139$ MPa) (Matsunami *et al.*, 2015); Fe₄₉Rh₅₁ ($T_Q = 325$ K e $\Delta\sigma_b = 160$ MPa) (Stern-Taulats *et al.*, 2015); e Gd₅Si₂Ge₂ ($T_Q = 275$ K e $\Delta\sigma_b = 150$ MPa) (Yuce *et al.*, 2012).

Tabela 4.3: Capacidade de refrigeração normalizada para diferentes materiais barocalóricos, com ΔT_{Q-F} de 25 K.

Material barocalórico	T_Q (K)	$\Delta\sigma_b$ (MPa)	CRN (kJ kg ⁻¹ GPa ⁻¹)	Ref.
PDMS	300	-200	9,3 ^r	Do autor
PDMS+10%p grafite	300	-200	9,2 ^r	Do autor
PDMS+20%p grafite	300	-200	7,7 ^r	Do autor
PDMS+30%p grafite	300	-200	6,6 ^r	Do autor
PDMS+40%p grafite	300	-200	5,3 ^r	Do autor
ASR	300	173	15,1 ^r	(Imamura <i>et al.</i> , 2017)
VNR	315	173	8,3	(Bom <i>et al.</i> , 2018)
NBR	315	173	5,2 ^r	(Usuda <i>et al.</i> , 2019)
MnNiSi-FeCoGe	335	270	4,7	(Samanta <i>et al.</i> , 2018)
MnCoGe _{0.99} In _{0.01}	320	300	2,8	(Wu <i>et al.</i> , 2015)
(NH ₄) ₂ SO ₄	230	150	2,8	(Lloveras <i>et al.</i> , 2015)
Mn ₃ GaN	295	139	1,4	(Matsunami <i>et al.</i> , 2015)
Fe ₄₉ Rh ₅₁	325	160	0,8	(Stern-Taulats <i>et al.</i> , 2015)
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	275	150	0,5	(Yuce <i>et al.</i> , 2012)

Notas: T_Q é a temperatura da fonte quente; ΔT_{Q-F} é a diferença entre a temperatura da fonte quente e da fonte fria; $\Delta\sigma_b$ é a variação de pressão (positivo para compressão e negativo para descompressão); e CRN é a capacidade de refrigeração normalizada. ^r obtido de dados de ΔS_T reversível.

Por fim, na Tabela 4.4 estão apresentados valores de *Coeficiente de Performance* (COP , Seção 3.3) dos compósitos em 273 K, para diversas variações de pressão, utilizando os dados de ΔS_T de descompressão (Figura 4.16) e os dados de pressão vs. deformação específica (Figura 4.3). Como um ciclo de refrigeração de Carnot operando em $T_Q = 300$ K e $T_F = 270$ K apresenta um COP teórico de 9, novamente observa-se que os compósitos podem ser grandes candidatos à refrigeração do estado sólido, sendo a faixa de pressão utilizada um fator limitante de operação.

Tabela 4.4: Coeficiente de performance dos compósitos de PDMS com grafite natural.

Material barocalórico	COP para cada variação de pressão						
	50 MPa	100 MPa	150 MPa	200 MPa	260 MPa	320 MPa	390 MPa
PDMS	8,0	3,8	2,6	2,0	1,5	1,2	1,0
PDMS+10%p grafite	8,3	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1
PDMS+20%p grafite	7,0	3,6	2,4	1,9	1,4	1,2	1,0
PDMS+30%p grafite	6,9	3,4	2,2	1,7	1,3	1,1	0,9
PDMS+40%p grafite	5,4	2,9	2,0	1,5	1,2	1,0	0,8

Nota: COP é a coeficiente de performance. O cálculo do COP foi realizado com o ΔS_T de descompressão em 273 K (Figura 4.16) e os dados de pressão vs. deformação (Figura 4.3).

5 MODELOS TERMODINÂMICOS

5.1 Por que elastômeros apresentam altos valores de ΔT_s ?

Já vimos que os elastômeros ampliaram o caminho para usar o efeito barocalórico gigante em tecnologias de refrigeração do estado sólido, devido a seus valores barocalóricos experimentais de variação adiabática de temperatura que excedem qualquer outro material promissor, como ligas com memória de forma, sais iônicos ou perovskitas (Bom *et al.*, 2018; Carvalho *et al.*, 2018; Imamura *et al.*, 2018; Usuda *et al.*, 2019; Usuda, Bom e Carvalho, 2017). Até o momento, não havia uma explicação teórica sobre o efeito barocalórico gigante dos elastômeros, mas esta seção traz uma abordagem matemática juntamente com propriedades físicas e argumentos para explicar esse comportamento peculiar.

Vamos considerar a equação geral do efeito barocalórico baseada nas leis termodinâmicas e na relação de Maxwell para um material genérico, análogo ao descrito pela Equação 2.11:

$$dS = \frac{C_{\sigma_b}}{T} dT - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\sigma_b} d\sigma_b \quad 5.1$$

em que S é a entropia específica, T é a temperatura absoluta, C_{σ_b} é o calor específico sob pressão σ_b constante, m é a massa do material, e V é o volume.

A derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\sigma_b}$ da Equação 5.1 está intrinsecamente relacionada ao coeficiente de expansão térmica α como

$$\alpha = \frac{1}{V_{T_0, \sigma_b}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\sigma_b} \quad 5.2$$

em que V_{T_0, σ_b} é o volume inicial à temperatura de referência T_0 e pressão σ_b . Também podemos definir um volume inicial à temperatura de referência T_0 e pressão de referência σ_{b_0} , *i.e.*, $V_{T_0, \sigma_{b_0}}$. Então, a deformação específica ε quando a pressão é variada de σ_{b_0} para σ_b pode ser descrita como

$$\varepsilon = \frac{V_{T_0, \sigma_b} - V_{T_0, \sigma_{b_0}}}{V_{T_0, \sigma_{b_0}}} \quad 5.3$$

ou seja,

$$V_{T_0, \sigma_b} = V_{T_0, \sigma_{b_0}} (1 + \varepsilon) \quad 5.4$$

Perceba na Equação 5.4 que temos $-1 < \varepsilon \leq 0$, em que $\varepsilon = 0$ para σ_{b_0} e $\varepsilon \rightarrow -1$ quando $\sigma_b \rightarrow +\infty$. Reescrevendo a Equação 5.1 com a Equação 5.2 e a Equação 5.4, e impondo $dS = 0$ para um processo adiabático, temos

$$\frac{dT}{T} = \frac{\alpha V_{T_0, \sigma_{b_0}} (1 + \varepsilon)}{m C_{\sigma_b}} \quad 5.5$$

Definindo a densidade de referência ρ_0 em T_0 e p_0 tal que $\rho_0 \equiv m/V_{T_0, p_0}$, a Equação 5.5 torna-se

$$\frac{dT}{T} = \frac{\alpha(1 + \varepsilon)}{\rho_0 C_{\sigma_b}} d\sigma_b \quad 5.6$$

Durante um processo adiabático, haverá uma variação de pressão $\Delta\sigma_b$ da pressão inicial σ_{b_i} para uma pressão final σ_{b_f} , i.e., $\Delta\sigma_b = \sigma_{b_f} - \sigma_{b_i}$, que causará uma mudança de temperatura de sua temperatura inicial T_i para uma temperatura final T_f . Esta resposta térmica é a mudança de temperatura adiabática: $\Delta T_S = T_f - T_i$. Assim, integrando a Equação 5.6 em relação a pressões e temperaturas, chegamos em

$$\Delta T_S = T_i \left\{ \text{Exp} \left[\frac{1}{\rho_0} \int_{\sigma_{b_i}}^{\sigma_{b_f}} \frac{\alpha(1 + \varepsilon)}{C_{\sigma_b}} d\sigma_b \right] - 1 \right\} \quad 5.7$$

Usando a aproximação $\text{Exp}(x) \approx 1 + x$ para pequenos valores de x , e considerando apenas ε depende de σ_b , podemos reescrever a Equação 5.7. Tais aproximações são válidas

para elastômeros que não são submetidos a transições por T ou σ_b (por exemplo, transição amorfa–cristalina ou transição vítrea), porque, nesse caso, α e C_{σ_b} podem ser considerados constantes para uma faixa de temperatura e pressão. Essas considerações nos levam a

$$\Delta T_S = \frac{T\alpha}{\rho_0 C_{\sigma_b}} \left(\Delta \sigma_b + \int_{\sigma_{b_i}}^{\sigma_{b_f}} \varepsilon d\sigma_b \right) \quad 5.8$$

A dependência de ε em função de σ_b pode ser devidamente escolhida de acordo com

$$\sigma_b = -k \tan\left(\frac{\pi\varepsilon}{2}\right) \quad 5.9$$

em que k é uma constante de proporcionalidade, e a função $-\tan\left(\frac{\pi\varepsilon}{2}\right)$ satisfaz a condição $-1 < \varepsilon \leq 0$ discutida anteriormente. Além disso, temos para pequenas deformações que a Equação 5.9 é equivalente à Lei de Hooke, *i.e.*, $\sigma_b = -\mathbb{B}\varepsilon$, em que $\mathbb{B} = \frac{\pi k}{2}$ é o módulo de compressibilidade. Veja uma representação esquemática da Equação 5.9.

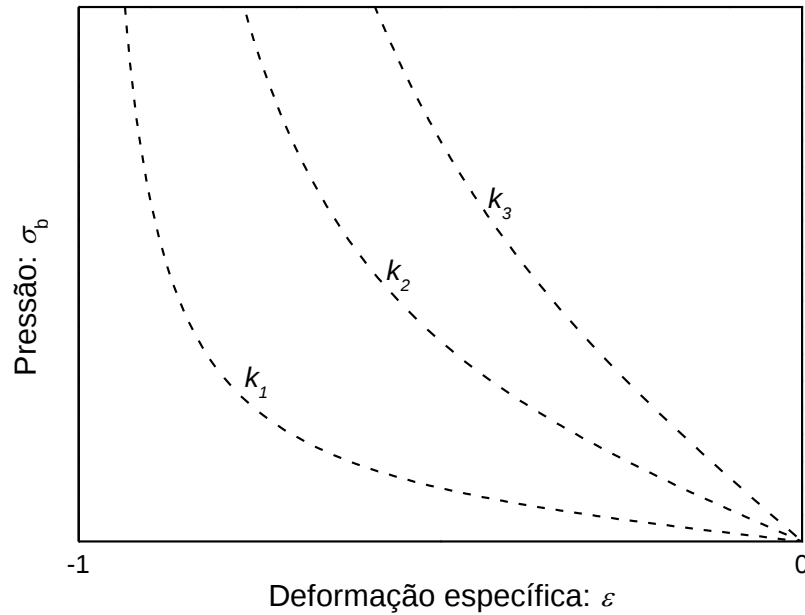


Figura 5.1: Representação esquemática da deformação específica em função da pressão descrita pela Equação 5.9. k_1 , k_2 e k_3 são constantes de proporcionalidade para três materiais hipotéticos ($k_3 > k_2 > k_1$, em ordem de módulo de compressibilidade). Para pequenas deformações, existe uma dependência linear nas curvas σ_b vs. ε , que pode ser descrita pela Lei de Hooke.

Então, isolando ε na Equação 5.9, temos

$$\varepsilon = -\frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\sigma_b}{k}\right) \quad 5.10$$

Substituindo a Equação 5.10 na Equação 5.8 e integrando, temos que

$$\Delta T_S = \frac{T\alpha}{\rho_0 C_{\sigma_b}} \left\{ \Delta\sigma_b - \frac{2}{\pi} \left[\sigma_{b_f} \arctan\left(\frac{\sigma_{b_f}}{k}\right) - \sigma_{b_i} \arctan\left(\frac{\sigma_{b_i}}{k}\right) - \frac{k}{2} \ln\left(\frac{k^2 + \sigma_{b_f}^2}{k^2 + \sigma_{b_i}^2}\right) \right] \right\} \quad 5.11$$

A Equação 5.11 não é muito atrativa para nos responder o porquê de os elastômeros apresentarem efeito barocalórico tão alto quando comparado a outros materiais. Na prática, experimentos barocalóricos são realizados sob condições tais que $\sigma_{b_i} \approx \sigma_{b_0} = 0$ e $k \gg \sigma_{b_f}$, o que nos leva a duas aproximações matemáticas: $\arctan(x) \approx x$ e $\ln(1 + x^2) \approx x^2$ para pequenos valores de x . Essas aproximações produzem um resultado surpreendentemente simples na Equação 5.11:

$$\Delta T_S \approx \frac{T\alpha\sigma_{b_f}}{\rho_0 C_{\sigma_b}} \left(1 - \frac{\sigma_{b_f}}{\pi k} \right) \quad 5.12$$

Considerando $\mathbb{B} = \frac{\pi k}{2}$, podemos rearranjar a Equação 5.12 tal que

$$\Delta T_S \approx \frac{T\alpha\sigma_{b_f}}{\rho_0 C_{\sigma_b}} \left(1 - \frac{\sigma_{b_f}}{2\mathbb{B}} \right) \quad 5.13$$

Analisando a Equação 5.13, os valores altos de ΔT_S para os elastômeros estão predominantemente relacionados ao coeficiente de expansão térmica. O ΔT_S é diretamente proporcional a σ_{b_f} , o que é uma conclusão trivial: para um mesmo material, valores maiores de σ_{b_f} levam a valores mais altos de ΔT_S . No entanto, o coeficiente de expansão térmica dos elastômeros difere significativamente quando comparado a outros materiais sólidos, atingindo

até duas ou três ordens de grandeza maior que os metais, intermetálicos, cerâmicos, etc., enquanto ρ_0 , C_{σ_b} e $\mathbb{B}$ não compensam essa diferença⁽²⁾.

5.2 Como estimar a variação adiabática de temperatura a partir de processos não adiabáticos?

Tomando como base os modelos termodinâmicos propostos para efeito elastocalórico (Qian *et al.*, 2017) e efeito magnetocalórico (Carvalho *et al.*, 2016), propomos o seguinte modelo geral para a variação de temperatura medida em materiais *i*-calóricos:

$$\rho(t) C(t) \frac{dT(t)}{dt} = -h(t)(T(t) - T_i) + \frac{dW(t)}{dt} + \rho(t) \Delta S T(t) \frac{dx_{ph}(t)}{dt} \quad 5.14$$

t é o tempo; T é a temperatura; T_i é a temperatura inicial; ρ é a densidade do material, que pode depender da variação da grandeza intensiva i que varia em t ; C é o calor específico do material, que pode depender da variação da grandeza intensiva i que varia em t ; h é o coeficiente de transferência de calor, $h = h_0 \frac{A}{V}$, que pode depender da variação da grandeza intensiva i que varia em t ; ΔS é a variação de entropia específica na transição; x_{ph} é a fração de massa de uma fase na transição de primeira ordem; W é o trabalho realizado pela grandeza intensiva i no sistema analisado. Eventualmente, por falta de dados do trabalho realizado no sistema, a potência *i*-calórica por unidade de volume, $\frac{dW(t)}{dt}$, pode ser substituída por $\omega \frac{di(t)}{dt}$, em que ω é

⁽²⁾ Esta seção foi escrita em meados de julho de 2019. Próximo à defesa da tese, publicamos um artigo de simulação de dinâmica molecular para explicar a origem do efeito barocalórico gigante na borracha natural (Miliante *et al.*, 2020). A conclusão foi a de que o baixo módulo de compressibilidade da borracha natural combinado com uma diminuição incomum na energia potencial após a compressão favorece significativamente o efeito barocalórico. Essa redução incomum da energia potencial foi interpretada como consequência da redução do volume livre, que modifica as interações intermoleculares das cadeias poliméricas. Os autores concluem que tais descobertas podem ser estendidas para outros polímeros.

Vale ressaltar que tais conclusões se referem a materiais poliméricos. Se não levarmos isso em conta, pode haver uma interpretação contra intuitiva para a Equação 5.13. Para mesmos valores de T , ρ_0 , C_{σ_b} e σ_{bf} de dois materiais hipotéticos, o maior ΔT_S seria atingido para valores altos de α e $\mathbb{B}$. Em outras palavras, considerando os mesmo valores de T , ρ_0 , C_{σ_b} e σ_{bf} para dois materiais hipotéticos, o maior ΔT_S seria para o material que se expandisse mais quando a temperatura fosse aumentada, mas não se deformasse muito quando a pressão fosse aplicada, devido à contribuição de $0 \ll \left(1 - \frac{\sigma_{bf}}{2\mathbb{B}}\right) < 1$.

um parâmetro que está diretamente relacionado à resposta térmica do material sob variação de campo sem contribuição de calor latente.

Integrando a Equação 5.14, temos que

$$\int_{T_i}^{T_f} dT = -\frac{h}{\rho C} \int_{t_i}^{t_f} (T(t) - T_i) dt + \frac{1}{\rho C} \int_{t_i}^{t_f} dW + \int_{t_i}^{t_f} \frac{T(t)}{C} \Delta S \frac{dx_{ph}(t)}{dt} dt \quad 5.15$$

em que h , ρ e C foram assumidos independentes do tempo, isto é, constantes durante variação da grandeza intensiva i .

O termo $\int_{t_i}^{t_f} \frac{T(t)}{C} \Delta S \frac{dx_{ph}(t)}{dt} dt$ equivale à variação de temperatura (ΔT_{lh}) associada à transição onde há calor latente. Temos também que $\int_{t_i}^{t_f} (T(t) - T_i) dt = \overline{T - T_i} \Delta t$, em que $\Delta t = t_f - t_i$. Com isso, podemos escrever a Equação 5.15 como

$$\Delta T = -\frac{h}{\rho C} \overline{T - T_i} \Delta t + \frac{1}{\rho C} W_{if} + \Delta T_{lh} . \quad 5.16$$

Considerando uma taxa constante de variação de campo, temos que $\Delta t \sim \frac{1}{r}$ em que r é essa taxa ($r \equiv \frac{di}{dt}$). Mais especificamente, $\Delta t = \frac{\Delta i}{di/dt}$, em que Δi é a variação de campo entre os tempos t_i e t_f . Além disso, $\overline{T - T_i} \cong \frac{\Delta T}{2}$. Assim, $\overline{T - T_i} \Delta t = \frac{\Delta T}{2} \frac{\Delta i}{r}$. Substituindo na Equação 5.16, temos que

$$\Delta T = -\frac{h}{2\rho C} \frac{\Delta i}{r} \Delta T + \frac{1}{\rho C} W_{if} + \Delta T_{lh} \quad 5.17$$

Na condição adiabática, $h = 0$. Com isso, temos da Equação 5.17 que

$$\Delta T_S = \frac{1}{\rho C} W_{if} + \Delta T_{lh} \quad 5.18$$

Subtraindo a Equação 5.18 da Equação 5.17, temos

$$\Delta T - \Delta T_s = -\frac{h}{2\rho C} \frac{\Delta i}{r} \Delta T \quad 5.19$$

que pode ser rearranjada em

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_s} = \frac{1}{1 + \frac{h}{2\rho C} \frac{\Delta i}{r}} \quad 5.20$$

Comparando a Equação 5.20 com a Equação 6 de Qian *et al.* (2017), vemos que elas são equivalentes, sendo que $\Phi \equiv \frac{h}{2\rho C} \frac{\Delta i}{r}$.

Até aqui, podemos tirar algumas conclusões importantes. São elas:

- A abordagem descrita aqui é mais simples e direta do que aquela proposta por Qian *et al.* (2017);
- Não é possível partir da 5.14 e chegar à Equação 5.20 usando a mesma abordagem da Qian *et al.* (2017);
- Com esse modelo podemos entender o comportamento do ΔT em materiais que apresentam transições de primeira ordem, como as ligas estudadas por Qian *et al.* (2017); em materiais com transições de segunda ordem, como o gadolínio (Carvalho *et al.*, 2016); e também em materiais com ΔT significativo mesmo em uma faixa de temperatura em que não haja transição de fase, como a borracha natural (Bom *et al.*, 2018; Usuda, Bom e Carvalho, 2017) e o PDMS (Carvalho *et al.*, 2018);
- A partir do ajuste da curva de $\frac{\Delta T}{\Delta T_s}$ vs. r , podemos determinar diferentes grandezas termodinâmicas: h e C , além de ΔS e calor latente quando houver transição de fase de primeira ordem.

Alguns testes com materiais *i*-calóricos validaram o modelo para materiais com transições de primeira e segunda ordem. No caso do efeito magnetocalórico, apenas dois materiais foram encontrados na literatura: Gd, que apresenta transição de segunda ordem (Carvalho, A.M.G. *et al.*, 2016); e NiMnGa, que apresenta transição de primeira ordem

(Khovaylo *et al.*, 2008). Na Figura 5.2 estão os resultados experimentais e o ajuste, que estimou 6,96 e 0,89 K de ΔT_S para o Gd e o NiMnGa, respectivamente.

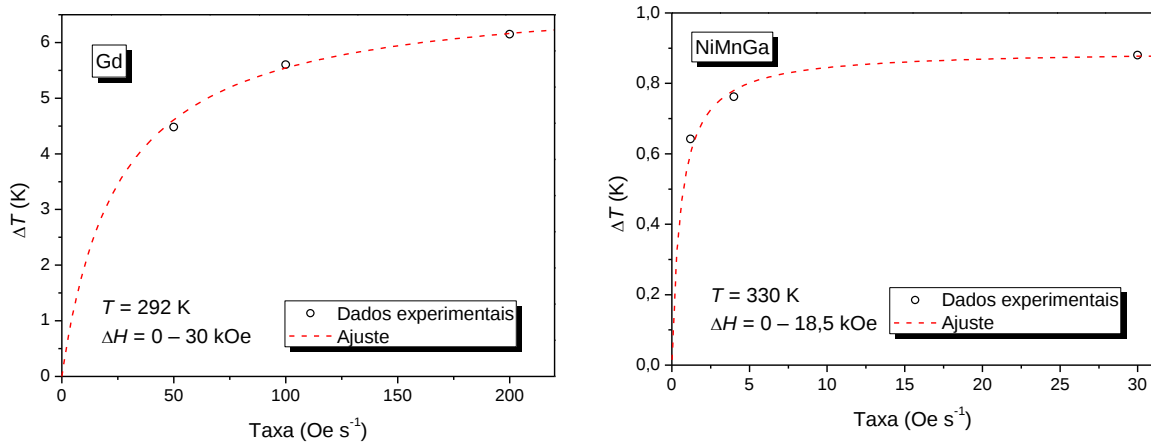


Figura 5.2: Variação de temperatura vs. taxa de aplicação de campo magnético para Gd e NiMnGa. Os dados experimentais foram retirados de Carvalho *et al.* (2016) para o Gd, e de Khovaylo *et al.* (2008) para o NiMnGa. A linha tracejada vermelha é o ajuste da Equação 5.20.

O modelo também foi testado para três materiais com efeito elastocalórico: NiFeGa (Li, Zhao e Liu, 2016), NiMnTi (Cong *et al.*, 2019) e NiTi (Ossmer *et al.*, 2014). Novamente o modelo mostrou-se satisfatório, estimando valores coerentes de ΔT_S : 9,61 K para o NiFeGa; 34,34 K na compressão e 29,06 K na descompressão para o NiMnTi; e 16,98 K na compressão e 15,24 K na descompressão para o NiTi. É possível observar a qualidade do ajuste na Figura 5.3. Vale ressaltar que esses materiais testados apresentam transição de primeira ordem, além de combinar processos de efeito elastocalórico trativo e elastocalórico compressivo, mostrando uma abordagem cada vez mais geral do problema.

Porém não houve sucesso quando o modelo foi testado para o efeito barocalórico. Apesar de não haver dados na literatura para materiais barocalóricos avaliados em taxas diferentes de aplicação ou remoção de pressão, o autor coletou dados de dois materiais, em diferentes taxas de aplicação e remoção de pressão. O primeiro material foi o polidimetilsiloxano (PDMS), com 8 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, avaliado em processo de compressão e descompressão com $|\Delta\sigma_b|$ de 390 MPa; o segundo material foi a borracha natural vulcanizada (NVR), com 12 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, avaliada em processo de compressão com $\Delta\sigma_b$ de 173 MPa. Em ambos os casos, o modelo superestimou os resultados de ΔT_S ; veja na Figura 5.4 a maneira com que as curvas do ajuste passam fora dos pontos experimentais, principalmente para taxas maiores.

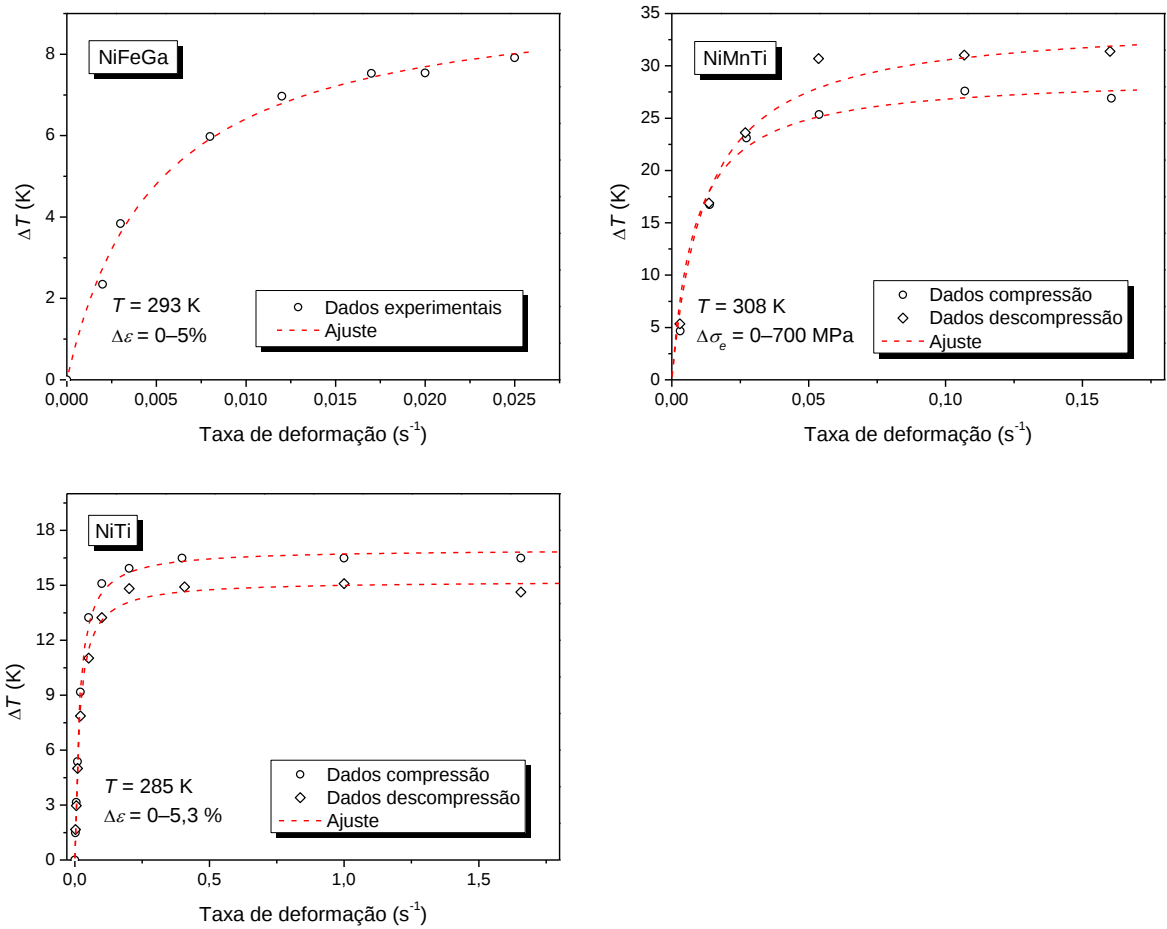


Figura 5.3: Variação de temperatura vs. taxa de deformação específica para NiFeGa, NiMnTi e NiTi. Os dados experimentais foram retirados de Li, Zhao e Liu (2016) para o NiFeGa, Cong *et al.* (2019) para o NiMnTi, e Ossmer *et al.* (2014) para o NiTi. A linha tracejada vermelha é o ajuste da Equação 5.20.

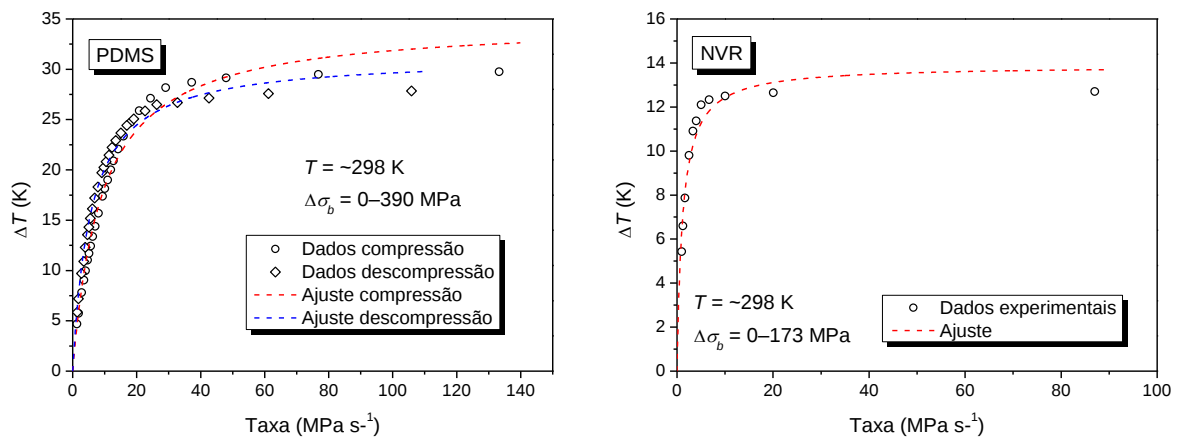


Figura 5.4: Variação de temperatura vs. taxa de aplicação/remoção de pressão para PDMS e NVR. As linhas tracejadas são os ajustes da Equação 5.20.

Por que o modelo da Equação 5.20 descrevia satisfatoriamente bem a tendência de ΔT vs. taxa para os efeitos magnetocalórico e elastocalórico, mas não o barocalórico? Aliás, o PDMS e o NVR não apresentam transições de primeira ou segunda ordem na faixa de temperatura e variação de pressão em que foi medido o ΔT , ao contrário dos outros materiais testados, então isso não nos levaria a um ajuste sem maiores complicações?

A primeira hipótese foi pensar que nosso modelo não serviria para o efeito barocalórico em polímeros, ou seja, desconfiávamos do tipo de material para que o modelo fosse válido ou não. Essa hipótese era defendida pesando o fato de que a aproximação de h , ρ e C independes do tempo poderia ser grosseira para polímeros sob pressão. No entanto, observando como a densidade e o calor específico de um elastômero podem variar com a pressão, vemos que a consideração de valores constantes pode ser utilizada. O PDMS, por exemplo, aumenta de densidade ~16% quando pressionado até 390 MPa; o NRV aumenta de densidade ~6% quando pressionado até 173 MPa. O calor específico também não varia consideravelmente porque o NVR e o PDMS não apresentam transição na faixa em que foram medidos.

Na verdade, o problema estava na consideração $\overline{T - T_i} \cong \frac{\Delta T}{2}$. Essa aproximação só é válida se, e somente se, o perfil de temperatura em função do tempo variar próximo de um comportamento linear enquanto a taxa de campo for aplicada. Dependendo da taxa utilizada, o perfil de T vs. t se afasta dessa aproximação linear, ficando cada vez mais crítico para taxas pequenas. Para contornar isso, precisávamos então de uma aproximação melhor. As tentativas se concentraram na busca de funções matemáticas simples que pudessem descrever o perfil de T vs. t , sem que fosse necessário resolver analiticamente a Equação 5.14. A função que resolveu nosso problema foi a seguinte:

$$\frac{h(t)}{\rho(t) C(t)} (T(t) - T_i) = \psi_1 \text{Exp}(-\psi_2 t) [1 - \text{Exp}(-\psi_3 t)] \quad 5.21$$

Se plotarmos a função $y(x) = \text{Exp}(-x)[1 - \text{Exp}(-x)]$, conforme ilustrado na Figura 5.5, entendemos melhor a Equação 5.21. Veja que a função lembra um perfil experimental de T vs. t e é linear para pequenos valores de x .

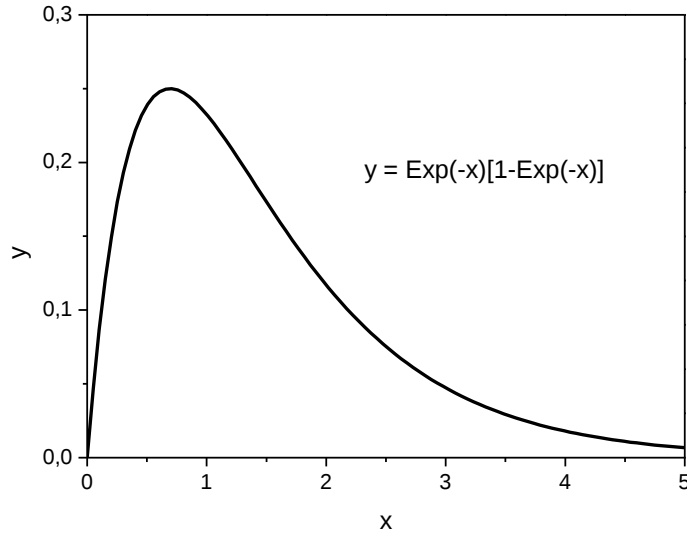


Figura 5.5: Esboço da função $y(x) = \text{Exp}(-x)[1 - \text{Exp}(-x)]$.

O parâmetro ψ_1 é inserido para modificar a intensidade de $T(t) - T_i$, enquanto os parâmetros ψ_2 e ψ_3 governam o quão rápido ou lento $T(t) - T_i$ se modifica em t , incluindo também a possibilidade de h , ρ e C variarem no tempo. Diante dessa nova aproximação, chega-se em

$$\Delta T = \Delta T_S - \frac{\psi_1 \left[\psi_3 - (\psi_2 + \psi_3) \text{Exp} \left(-\frac{\psi_2 \Delta i}{r} \right) + \psi_2 \text{Exp} \left(-\frac{(\psi_2 + \psi_3) \Delta i}{r} \right) \right]}{\psi_2 (\psi_2 + \psi_3)} \quad 5.22$$

Se a taxa aplicada descrever um perfil *quasi*-linear de T vs. t , é possível mostrar que a Equação 5.22 fica

$$\Delta T \approx \Delta T_S - \frac{\psi_1 \psi_3}{2} \left(\frac{\Delta i}{r} \right)^2 \quad 5.23$$

Uma vez que essas mesmas considerações na Equação 5.21 nos dão a relação $\frac{h}{\rho C} \Delta T \approx \psi_1 \psi_3 \left(\frac{\Delta i}{r} \right)$, temos $\Delta T \approx \Delta T_S - \frac{h}{2\rho C} \frac{\Delta i}{r} \Delta T$, que é a Equação 5.19 do desenvolvimento anterior.

Mostramos até aqui, então, que a Equação 5.20 é um caso particular da Equação 5.22. O novo modelo mais geral ajustou adequadamente os dados de ΔT do PDMS e do NVR que antes não se ajustavam (ver Figura 5.6). A estimativa do ΔT_S foi mais coerente, encontrando

valores de 30,69 e 28,26 K para o PDMS em compressão e descompressão, respectivamente, e 12,86 K para o NVR em compressão.

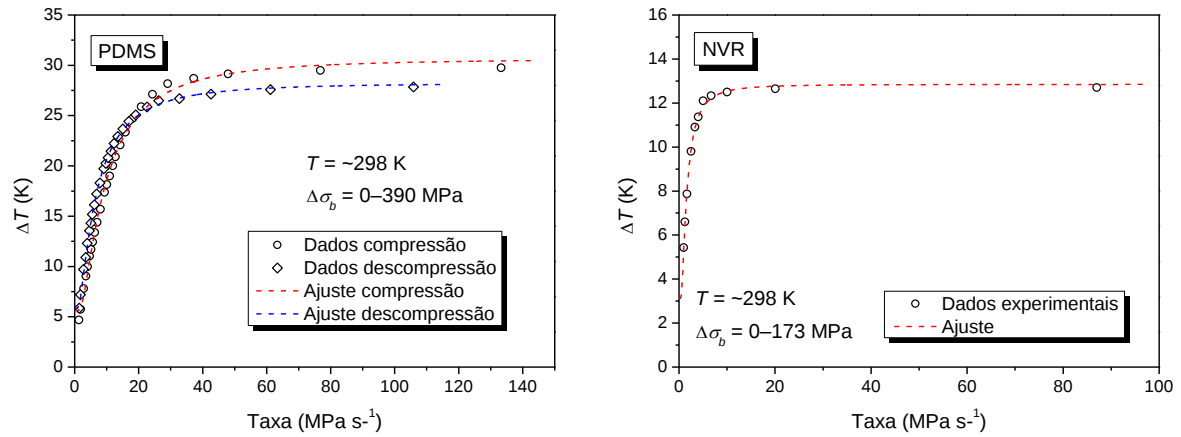


Figura 5.6: Variação de temperatura vs. taxa de deformação para PDMS e NVR. As linhas tracejadas são os ajustes da Equação 5.22.

6 CONCLUSÃO

Foi desenvolvida uma rota de processamento de compósitos de PDMS com 0, 10, 20, 30 e 40 %p de grafite natural. Os resultados mostraram-se promissores à refrigeração do estado sólida baseada no efeito barocalórico, pois os compósitos combinaram diferentes propriedades de interesse. Ao se adicionar grafite natural ao PDMS, a variação adiabática de temperatura (ΔT_S) e a variação isotérmica de entropia (ΔS_T) dos compósitos reduziram quando comparados aos do elastômero sem grafite natural, porém ainda se situaram na classe dos efeitos barocalóricos gigantes, com moderadas variações de pressão (até 390 MPa) e baixas deformações específicas (máximo de 14,3%). Para 323 K e variação de pressão de 390 MPa, por exemplo, o PDMS sem grafite natural apresentou $\Delta T_S = 30,6$ K e $\Delta S_T = -130$ J kg⁻¹ K⁻¹, enquanto o PDMS com 40%p de grafite natural obteve $\Delta T_S = 20,2$ K e $\Delta S_T = -68$ J kg⁻¹ K⁻¹. Apesar dessa redução de ~33% para o ΔT_S e ~50% para o ΔS_T , o ganho em difusividade térmica foi de $1,18(2) \times 10^{-7}$ para $7,3(5) \times 10^{-7}$ m² s⁻¹, o que equivaleu a um aumento de ~500%. Comparando também com diferentes materiais barocalóricos da literatura, os compósitos de PDMS com grafite natural sugeriram-se melhores ou similares nas várias figuras de mérito analisadas.

Além da parte experimental, foram desenvolvidos dois modelos termodinâmicos importantes à comunidade científica dos efeitos *i*-calóricos. O primeiro modelo explicou por que os elastômeros apresentam alto efeito barocalórico, mesmo na ausência de transição de fase. A expressão demonstrada foi $\Delta T_S \approx \frac{T \alpha \sigma_{bf}}{\rho_0 c \sigma_b} \left(1 - \frac{\sigma_{bf}}{2\mathbb{B}} \right)$, que concluiu a preponderância e a importância do coeficiente de expansão térmica aos altos efeitos barocalóricos dos elastômeros. Já o segundo modelo termodinâmico propôs um método para estimar a variação adiabática de temperatura (ΔT_S) a partir de processos não adiabáticos. Com alguns dados não adiabáticos de variação de temperatura (ΔT) em diferentes taxas (r) de variação do campo intensivo, a expressão $\Delta T = \Delta T_S - \frac{\psi_1 [\psi_3 - (\psi_2 + \psi_3) \text{Exp}\left(-\frac{\psi_2 \Delta i}{r}\right) + \psi_2 \text{Exp}\left(-\frac{(\psi_2 + \psi_3) \Delta i}{r}\right)]}{\psi_2 (\psi_2 + \psi_3)}$ pode ser utilizada para diferentes efeitos *i*-calóricos e estimar o ΔT_S .

7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros a serem desenvolvidos, pode-se listar:

- Melhorar e propor novas figuras de méritos para comparar diferentes materiais *i*-calóricos;
- Desenvolver outros compósitos com diferentes matrizes elastoméricas (*e.g.*, ASR, que apresenta efeito barocalórico supergigante) com diferentes cargas condutoras térmicas (*e.g.*, alumínio, cobre, prata, carboneto de silício, etc.);
- Também é importante iniciar a elaboração de dispositivos de refrigeração do estado sólido baseados no efeito barocalórico, para então testar os diferentes materiais já disponíveis e comparar efetivamente com os demais métodos de refrigeração.

Referências

- AZNAR, A.; LLOVERAS, P.; ROMANINI, M.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; CAZORLA, C.; ERRANDONEA, D.; MATHUR, N. D.; PLANES, A.; MOYA, X.; MAÑOSA, L. Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI. **Nature Communications**, v. 8, p. 1851, 2017.
- BERMÚDEZ-GARCÍA, J. M.; SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M.; CASTRO-GARCÍA, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; ARTIAGA, R.; SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid [TPrA][Mn(dca)₃] perovskite under easily accessible pressures. **Nature Communications**, v. 8, p. 15715, 2017.
- BERMÚDEZ-GARCÍA, J. M.; SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M.; SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. A new playground for organic-inorganic hybrids: Barocaloric materials for pressure-induced solid-state cooling. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 18, p. 4419–4423, 2017.
- BOLAJI, B. O.; HUAN, Z. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 49–54, 2013.
- BOM, N. M.; IMAMURA, W.; USUDA, E. O.; PAIXÃO, L. S.; CARVALHO, A. M. G. Giant barocaloric effects in natural rubber: A relevant step toward solid-state cooling. **ACS Macro Letters**, v. 7, n. 1, p. 31–36, 2018.
- BOM, N. M.; USUDA, E. O.; GUIMARÃES, G. M.; COELHO, A. A.; CARVALHO, A. M. G. Note: Experimental setup for measuring the barocaloric effect in polymers: Application to natural rubber. **Review of Scientific Instruments**, v. 88, p. 46103, 2017.
- BONNOT, E.; ROMERO, R.; MAÑOSA, L.; VIVES, E.; PLANES, A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 12, p. 125901, 2008.
- CARVALHO, A. M. G.; ARAÚJO, D. H. C.; CANOVA, H. F.; RODELLA, C. B.; BARRETT, D. H.; CUFFINI, S. L.; COSTA, R. N.; NUNES, R. S. X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 23, p. 1501–1506, 2016.
- CARVALHO, A. M. G.; IMAMURA, W.; USUDA, E. O.; BOM, N. M. Giant room-temperature barocaloric effects in PDMS rubber at low pressures. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 212–221, 2018.
- CARVALHO, A. M. G.; SALAZAR MEJÍA, C.; PONTE, C. A.; SILVA, L. E. L.; KAŠTIL, J.; KAMARÁD, J.; GOMES, A. M. Adiabatic temperature change from non-adiabatic measurements. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 122, n. 3, p. 1–5, 2016.
- CARVALHO, A. M. G.; TEDESCO, J. C. G.; PIRES, M. J. M.; SOFFNER, M. E.; GUIMARÃES, A. O.; MANSANARES, A. M.; COELHO, A. A. Large magnetocaloric effect

and refrigerant capacity near room temperature in as-cast $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_{2-x}\text{Sn}_x$ compounds. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 19, p. 192410, 2013.

CONG, D.; XIONG, W.; PLANES, A.; REN, Y.; MAÑOSA, L.; CAO, P.; NIE, Z.; SUN, X.; YANG, Z.; HONG, X.; WANG, Y. Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys. **Physical Review Letters**, v. 122, n. 25, p. 255703, 2019.

CULLEN, W. Of the cold produced by evaporating fluids, and of some other means of producing cold. *In: Essays and Observations, Physical and Literary. Volume II.* [s.l.] Royal Society of Edinburgh, 1756. p. 145–156.

DART, S. L.; ANTHONY, R. L.; GUTH, E. Rise of temperature on fast stretching of synthetics and natural rubbers. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 1340–1342, 1942.

DART, S. L.; GUTH, E. Rise of temperature on fast stretching of butyl rubber. **The Journal of Chemical Physics**, v. 13, p. 28–36, 1945.

DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. **Annalen der Physik**, v. 81, p. 1154–1160, 1926.

EPE. **Uso de Ar Condicionado no Setor Residencial Brasileiro: Perspectivas e contribuições para o avanço em eficiência energética. Nota Técnica EPE 030/2018.** Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-341/NT_EPE_030_2018_18Dez2018.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2019.

EVANS, O. **The Abortion of the Young Steam Engineer's Guide.** [s.l.] Philadelphia, 1805.

FÄHLER, S.; PECHARSKY, V. K. Caloric effects in ferroic materials. **MRS Bulletin**, v. 43, n. 4, p. 264–268, 2018.

FLEROV, I. N.; GOREV, M. V.; TRESSAUD, A.; LAPTASH, N. M. Perovskite-like fluorides and oxyfluorides: Phase transitions and caloric effects. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 9–17, 2011.

FLEROV, I. N.; KARTASHEV, A. V.; GOREV, M. V.; MEL'NIKOVA, S. V.; MOLOKEEV, M. S.; POGORELTSEV, E. I.; LAPTASH, N. M. Thermal, structural, optical, dielectric and barocaloric properties at ferroelastic phase transition in trigonal $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$: A new look at the old compound. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 183, p. 1–9, 2016.

GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, p. 1864–1870, 1927.

GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Physical Review**, v. 43, p. 768–768, 1933.

GOREV, M. V.; FLEROV, I. N.; BOGDANOV, E. V.; VORONOV, V. N.; LAPTASH, N. M. Barocaloric effect near the structural phase transition in the $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ oxyfluoride.

Physics of the Solid State, v. 52, p. 377–383, 2010.

GOREV, M. V.; BOGDANOV, E. V.; FLEROV, I. N.; KOCHAROVA, A. G.; LAPTASH, N. M. Investigation of thermal expansion, phase diagrams, and barocaloric effect in the $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ oxyfluorides. **Physics of the Solid State**, v. 52, p. 167–175, 2010.

GOUGH, J. A. A description of a property of Caoutchouc or Indian Rubber. **Memoirs of the Literary and Physiosophical Society of Manchester**, v. 1, p. 288–295, 1805.

GRIFFITH, L. D.; MUDRYK, Y.; SLAUGHTER, J.; PECHARSKY, V. K. Material-based figure of merit for caloric materials. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 3, p. 34902, 2018.

GUYOMAR, D.; LI, Y.; SEBALD, G.; COTTINET, P. J.; DUCHARNE, B.; CAPSAL, J. F. Elastocaloric modeling of natural rubber. **Applied Thermal Engineering**, v. 57, n. 1–2, p. 33–38, 2013.

HÖGLUND-ISAKSSON, L.; PUROHIT, P.; AMANN, M.; BERTOK, I.; RAFAJ, P.; SCHÖPP, W.; BORKEN-KLEEFELD, J. Cost estimates of the Kigali Amendment to phase-down hydrofluorocarbons. **Environmental Science and Policy**, v. 75, p. 138–147, 2017.

IMAMURA, W.; PAIXÃO, L. S.; USUDA, E. O.; BOM, N. M.; GAMA, S.; LOPES, E. S. N.; CARVALHO, A. M. G. i-caloric effects: a proposal for normalization. **8th International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII)**, p. 29, 2018.

IMAMURA, W.; USUDA, E. O.; PAIXÃO, L. S.; BOM, N. M.; CARVALHO, A. M. G. Supergiant barocaloric effects in acetoxysilicone rubber around room temperature. p. arXiv:1710.01761, 2017.

INCROPERA, F. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 6. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2006.

JARA, A. D.; BETEMARIAM, A.; WOLDETINSAE, G.; KIM, J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 671–689, 2019.

JOULE, J. P. Some thermo-dynamic properties of solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 413–473, 1859.

KHOVAYLO, V. V.; SKOKOV, K. P.; KOSHKID'KO, Y. S.; KOLEDONOV, V. V.; SHAVROV, V. G.; BUCHELNIKOV, V. D.; TASKAEV, S. V.; MIKI, H.; TAKAGI, T.; VASILIEV, A. N. Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ as a case study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 78, n. 6, p. 60403, 2008.

KWIECIŃSKA, B.; PETERSEN, H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification–ICCP system. **International Journal of Coal Geology**, v. 57, n. 2, p. 99–116, 2004.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Theory of Elasticity: Volume 7 of Course of Theoretical Physics**. [s.l.] Pergamon Press, 1970.

LI, B. *et al.* Colossal barocaloric effects in plastic crystals. **Nature**, v. 567, p. 506–510, 2019.

LI, Y.; ZHAO, D.; LIU, J. Giant and reversible room-temperature elastocaloric effect in a single-crystalline Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloy. **Scientific Reports**, v. 6, p. 25500, 2016.

LLOVERAS, P. *et al.* Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol. **Nature Communications**, v. 10, p. 1803, 2019.

LLOVERAS, P.; STERN-TAULATS, E.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; CROSSLEY, S.; LI, W.; POMJAKUSHIN, V.; PLANES, A.; MAÑOSA, L.; MATHUR, N. D.; MOYA, X. Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulphate. **Nature Communications**, v. 6, p. 8801, 2015.

LORENTZEN, G.; PETTERSEN, J. A new, efficient and environmentally benign system for car air-conditioning. **International Journal of Refrigeration**, v. 16, n. 1, p. 4–12, 1993.

LU, B.; LIU, J. Mechanocaloric materials for solid-state cooling. **Science Bulletin**, v. 60, n. 19, p. 1638–1643, 2015.

MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ-ALONSO, D.; PLANES, A.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; TITOV, I. S.; ACET, M.; BHATTACHARYA, A.; MAJUMDAR, S. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound. **Nature Communications**, v. 2, p. 595, 2011.

MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ-ALONSO, D.; PLANES, A.; BONNOT, E.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; AKSOY, S.; ACET, M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. **Nature Materials**, v. 9, p. 478–481, 2010.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. [s.l.] Oxford University Press, 1999.

MATSUNAMI, D.; FUJITA, A.; TAKENAKA, K.; KANO, M. Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn₃GaN. **Nature Materials**, v. 14, p. 73–78, 2015.

MATSUO, T.; AZUMA, N.; TORIYAMA, Y.; YOSHIOKA, T. Mechanocaloric properties of poly(dimethylsiloxane) and ethylene-propylene rubbers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p. 1817–1824, 2016.

MIDGLEY, T. From the Periodic Table to Production. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 241–244, 1937.

MILIANTE, C. M.; CHRISTMANN, A. M.; USUDA, E. O.; IMAMURA, W.; PAIXÃO, L. S.; CARVALHO, A. M. G.; MUNIZ, A. R. Unveiling the origin of the giant barocaloric effect in natural rubber. **Macromolecules**, v. 53, n. 7, p. 2606–2615, 2020.

MISCHENKO, A. S.; ZHANG, Q.; SCOTT, J. F.; WHATMORE, R. W.; MATHUR, N. D.

Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. **Science**, v. 311, n. 5765, p. 1270–1271, 2006.

MOYA, X.; KAR-NARAYAN, S.; MATHUR, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. **Nature Materials**, v. 13, p. 439–450, 2014.

NASA. **The Antarctic Ozone Hole Will Recover**. Disponível em: <<https://svs.gsfc.nasa.gov/30602>>. Acesso em: 23 jul. 2019.

OSSMER, H.; LAMBRECHT, F.; GÜLTIG, M.; CHLUBA, C.; QUANDT, E.; KOHL, M. Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling. **Acta Materialia**, v. 81, p. 9–20, 2014.

PATEL, S.; CHAUHAN, A.; VAISH, R.; THOMAS, P. Elastocaloric and barocaloric effects in polyvinylidene di-fluoride-based polymers. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 7, p. 72903, 2016.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, JR., K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494–4497, 1997.

PERKINS, J. **Apparatus for producing ice and cooling fluids**, 1834.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes – Properties, Processing and Application**. [s.l.] William Andrew, 1994.

QIAN, S.; YUAN, L.; YU, J.; YAN, G. The mechanism of ΔT variation in coupled heat transfer and phase transformation for elastocaloric materials and its application in materials characterization. **Applied Physics Letters**, v. 111, n. 22, p. 223902, 2017.

RODRIGUEZ, E. L. Adiabatic heating in poly(methyl methacrylate) at hydrostatic pressures. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 26, p. 459–462, 1988.

SAGOTRA, A. K.; CHU, D.; CAZORLA, C. Room-temperature mechanocaloric effects in lithium-based superionic materials. **Nature Communications**, v. 9, p. 3337, 2018.

SAMANTA, T. *et al.* Barocaloric and magnetocaloric effects in $(\text{MnNiSi})_{1-x}(\text{FeCoGe})_x$. **Applied Physics Letters**, v. 112, n. 2, p. 21907, 2018.

STERN-TAULATS, E.; GRÀCIA-CONDAL, A.; PLANES, A.; LLOVERAS, P.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; PRAMANICK, S.; MAJUMDAR, S.; MAÑOSA, L. Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. **Applied Physics Letters**, v. 107, p. 152409, 2015.

STERN-TAULATS, E.; LLOVERAS, P.; BARRIO, M.; DEFAY, E.; EGILMEZ, M.; PLANES, A.; TAMARIT, J. L.; MAÑOSA, L.; MATHUR, N. D.; MOYA, X. Inverse barocaloric effects in ferroelectric BaTiO_3 ceramics. **APL Materials**, v. 4, n. 9, p. 91102, 2016.

STERN-TAULATS, E.; PLANES, A.; LLOVERAS, P.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; PRAMANICK, S.; MAJUMDAR, S.; FRONTERA, C.; MAÑOSA, L. Barocaloric and

magnetocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 89, n. 21, p. 214105, 2014.

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

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. [s.l.] Institute of Physics Publishing, 2003.

TRELOAR, L. R. G. **The physics of rubber elasticity**. [s.l.] Oxford University Press, 1975.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **The Importance of Energy Efficiency in the Refrigeration, Air-conditioning and Heat Pump Sectors - Briefing Note**. Disponível em: <http://conf.montreal-protocol.org/meeting/workshops/energy-efficiency/presession/breifingnotes/briefingnote-a_importance-of-energy-efficiency-in-the-refrigeration-air-conditioning-and-heat-pump-sectors.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2019.

USUDA, E. O.; BOM, N. M.; CARVALHO, A. M. G. Large barocaloric effects at low pressures in natural rubber. **European Polymer Journal**, v. 92, p. 287–293, 2017.

USUDA, E. O.; IMAMURA, W.; BOM, N. M.; PAIXÃO, L. S.; CARVALHO, A. M. G. Giant reversible barocaloric effects in nitrile butadiene rubber around room temperature. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 8, p. 1991–1997, 2019.

VALANT, M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 6, p. 980–1009, 2012.

VOPSON, M. M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 34, p. 345304, 2013.

WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnétocalorique. **Journal de Physique Théorique et Appliquée (Paris)**, v. 5a ser., n. t. VII, p. 103–109, 1917.

WOLF, M. P.; SALIEB-BEUGELAAR, G. B.; HUNZIKER, P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 83, p. 97–134, 2018.

WU, R. R. *et al.* Giant barocaloric effect in hexagonal Ni_2In -type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature. **Scientific Reports**, v. 5, p. 18027, 2015.

XIE, Z.; SEBALD, G.; GUYOMAR, D. Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 8, p. 4–8, 2015.

_____. Comparison of direct and indirect measurement of the elastocaloric effect in natural rubber. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 4, p. 41901, 2016.

YIN, X.; CAPSAL, J. F.; GUYOMAR, D. A comprehensive investigation of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer nanocomposites with carbon black for electrostrictive applications. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 5, p. 52913, 2014.

YOSHIDA, Y.; YUSE, K.; GUYOMAR, D.; CAPSAL, J. F.; SEBALD, G. Elastocaloric

effect in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 24, p. 242904, 2016.

YUCE, S.; BARRIO, M.; EMRE, B.; STERN-TAULATS, E.; PLANES, A.; TAMARIT, J. L.; MUDRYK, Y.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K.; MAÑOSA, L. Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 7, p. 71906, 2012.