

**Universidade Estadual de Maringá**



**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**AUGUSTO DIAS SIQUEIRA**

**Efeito barocalórico em compósitos de poli(cloreto de vinila) flexível  
reciclado com grafite natural**



Maringá

2021

AUGUSTO DIAS SIQUEIRA

**Efeito barocalórico em compósitos de poli(cloreto de vinila) flexível  
reciclado com grafite natural**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silvia Luciana Fávaro

Coorientador: Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho

Maringá

2021

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentado por **Augusto Dias Siqueira**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica em 30 de julho de 2021.

## **COMISSÃO JULGADORA**

**Dr<sup>a</sup>. Silvia Luciana Fávaro**  
orientadora/presidente – PEM/UEM

**Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho**  
Coorientador – PEM/UEM

**Dr. William Imamura**  
Membro – IFMS

**Dr<sup>a</sup>. Luciana Cristina Soto Herek Rezende**  
Membro – PPGTL/Unicesumar

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S618e

Siqueira, Augusto Dias

Efeito barocalórico em compósitos de poli(cloreto de vinila) flexível reciclado com grafite natural / Augusto Dias Siqueira. -- Maringá, PR, 2021.  
80 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Silvia Luciana Fávaro.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2021.

1. Refrigeração - Estado sólido. 2. Efeito barocalórico. 3. Compósitos. 4. Poli(cloreto de vinila) flexível. 5. Grafite. I. Fávaro, Silvia Luciana, orient. II. Carvalho, Alexandre Magnus Gomes, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD 23.ed. 621.8

Elaine Cristina Soares Lira - CRB-9/1202

*A meus pais e irmã*

*Vera, Gilmar e Heloisa*

*Que me ensinaram o valor da persistência e do amor*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, senhor da minha vida e provedor de todas as minhas forças.

Aos meus pais e irmã, Vera, Gilmar e Heloisa, por toda base, compreensão e paciências infinitas.

Aos meus avós maternos (*in memorian*) e paternos que transmitiram todos os valores que fizeram eu chegar aonde estou hoje.

Aos meus tios, tias e suas respectivas famílias pelo apoio indireto e constante.

À Nicolli por todo companheirismo, suporte e calma.

Ao Caio, Hugo e Vinicius, pelos anos de amizades e toda parceria.

À minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup> Silvia Luciana Fávaro pela paciência, disposição, orientação e ensinamentos transmitidos durante toda jornada desse trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Alexandre por todos os esclarecimentos, sugestões que enriqueceram esse trabalho e execução da técnica DSC.

Ao Prof. Jean Rodrigo Bocca e Gabriel Fornazaro do DEM/UEM por toda cooperação no desenvolvimento e execução de diversas atividades laboratoriais.

Ao Manuel Edgardo Gomez Winkler e ao INOMAT pela realização de técnicas de caracterizações.

À Giovanna Picoli Libel e todos do LMSEN por toda ajuda inicial que culminou nesse trabalho.

A toda equipe do SENAI Metal Mecânica Maringá por cada solda, usinagem e análise que possibilitaram a construção desse trabalho.

A Nathalia, Dario, Murilo e todos os colegas do PEM que tornaram a pós-graduação muito mais leve.

Às agências de fomento CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho, meu sincero agradecimento

## RESUMO

A demanda por sistemas de refrigeração mais eficientes em termos energéticos e menos nocivos ao meio ambiente tem promovido o surgimento de novas tecnologias. Uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos trocadores de calor é a utilização de refrigerantes sólidos baseados no efeito *i*-calórico, que envolve as mudanças reversíveis de temperatura e entropia observadas em materiais submetidos a uma ou mais variações de grandezas intensivas. Dentre os efeitos *i*-calórico, o efeito barocalórico (EBC) tem se mostrado mais promissor em termos de eficiência energética e custo de material. Apesar desse potencial poucos materiais foram investigados, diante disso, no intuito de buscar um material para aplicação em dispositivos de refrigeração de estado sólido, o objetivo deste trabalho foi investigar o EBC em materiais compósitos com matriz de poli(cloreto de vinila) flexível reciclado (PVC<sub>f</sub>) com cargas de grafite em flocos em concentrações de 5, 10, 20, 30 e 40%. Para tal, foram executadas medições diretas da variação adiabática de temperatura ( $\Delta T_s$ ), determinação indireta da variação isotérmica de entropia ( $\Delta S_T$ ) e avaliação da condutividade relativa ( $k$ ). A caracterização do PVC<sub>f</sub> e compósitos foi realizada através das técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR); análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG); densidade e propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade. Para o EBC, o polímero sem carga apresentou em uma temperatura de 333 K sob compressão de 218 MPa um  $\Delta T_s = 14,15 K$ , um  $\Delta S_T = 73,33 \frac{J}{kg K}$  se caracterizando como um material de EBC gigante. A adição de cargas de grafite gerou um aumento na densidade, dureza, módulo elástico e condutividade térmica nos compósitos. Esse aumento da rigidez do material em função do reforço de grafite provocou uma redução no EBC. O compósito com concentração de 30% de grafite foi o mais efetivo, considerando um aumento de mais de 3 vezes na condutividade térmica em relação ao polímero e um EBC normalizado em relação à pressão,  $\left| \frac{\Delta T_s}{\Delta p} \right| = 52,89 \frac{K}{GPa}$  e  $\left| \frac{\Delta S_T}{\Delta p} \right| = 0,24 \frac{kJ}{kg K GPa}$  em uma temperatura ambiente de 303 K.

**Palavras-chave:** Refrigeração no estado sólido. Efeito barocalórico. Compósitos. Poli(cloreto de Vinila) flexível. Grafite.

## ABSTRACT

The demand for more energy-efficient and less environmentally harmful cooling system has promoted the rise of new technologies. A promising alternative for the development of new heat exchangers is the use of solid refrigerants based on the *i*-caloric effect, which involves the reversible changes in temperature and entropy observed in materials subjected to one or more variations of intensive quantities. Among the *i*-caloric effects, the barocaloric effect (BCE) has shown the most promise in terms of energy efficiency and material cost. Despite this potential few materials have been investigated, therefore, in order to search for a material with suitability for solid-state cooling devices, the aim of this work was to investigate the BCE in composite materials with recycled flexible Poly(Vinyl chloride) (PVC<sub>f</sub>) enhanced with flake graphite in concentrations of 5, 10, 20, 30 and 40%. Thus, direct measurements of the adiabatic temperature change ( $\Delta T_s$ ), indirect determination of the isothermal entropy change ( $\Delta S_T$ ) and evaluation of the relative conductivity (k) were performed. The characterization of PVC<sub>f</sub> and composites were carried out using the techniques of Fourier Transform Infrared Spectroscopy by Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR); thermal analysis by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG); density and mechanical properties such as hardness and modulus of elasticity. For the BCE the unfilled polymer presented at a temperature of 333 K under a compression of 218 MPa a  $\Delta T_s = 14,15 K$  and  $\Delta S_T = 73,33 \frac{J}{Kg K}$ , characterized as a giant BCE. The addition of graphite fillers generated an increase in density, hardness, elastic modulus and k in the composites. The increment in material stiffness as a function of graphite fillers caused a reduction in BCE. The composite with 30% of graphite concentration were more effective, considering the 3x increase in the thermal conductivity of the polymer and a pressure normalized BCE of  $\left| \frac{\Delta T_s}{\Delta p} \right| = 52,89 \frac{K}{GPa}$  e  $\left| \frac{\Delta S_T}{\Delta p} \right| = 0,24 \frac{kJ}{kg K GPa}$  at room temperature of 303 K.

**Keywords:** Solid-state cooling. Barocaloric effect. Composites. Flexible Poly(vinyl chloride). Graphite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.1</b> – Quantidade de publicações na Plataforma Web of Science com a combinação de palavras: {"Magnetocaloric" OR "Thermo-magnetism"} OR {"Barocaloric"} OR {"Elastocaloric" OR "Flexocaloric" OR "Piezocaloric"} OR {"Mechanocaloric" OR "Thermoelastic effect" OR "Thermo-viscoelastic effect"} OR {"Electrocaloric" OR "Pyro-electricity" OR "Thermo-electricity"} OR {"Torsioaloric" OR "Twistocaloric"} nos últimos anos.....	15
<b>Figura 1.2</b> – Distribuição de publicações dos diferentes efeitos i-Calóricos presentes na base de dados Web of Science com a combinação dos termos {"Magnetocaloric" OR "Thermo-magnetism"} OR {"Barocaloric"} OR {"Elastocaloric" OR "Flexocaloric" OR "Piezocaloric"} OR {"Mechanocaloric" OR "Thermoelastic effect" OR "Thermo-viscoelastic effect"} OR {"Electrocaloric" OR "Pyro-electricity" OR "Thermo-electricity"} OR {"Torsioaloric" OR "Twistocaloric"}.....	16
<b>Figura 1.3</b> – Distribuição de publicações na plataforma Web of Science com o termo "Barocaloric" por países.....	17
<b>Figura 3.1</b> – Ciclo de refrigeração teórico.....	25
<b>Figura 3.2</b> – Esquema de um regenerador barocalórico ativo.....	26
<b>Figura 3.3</b> – Ciclo termodinâmico de Brayton para um regenerador barocalórico ativo.....	27
<b>Figura 3.4</b> - Estrutura do monômero e polímero PVC.....	37
<b>Figura 4.1</b> – PVC <sub>f</sub> reciclado como fornecido pela AGGL Indústria e Comércio de artefatos plásticos.....	40
<b>Figura 5.1</b> – Espectro de FTIR-ATR do PVC <sub>f</sub> .....	54
<b>Figura 5.2</b> Análise termogravimétrica do PVC <sub>f</sub> e PVC <sub>f</sub> processado.....	56
<b>Figura 5.3</b> – Curvas termogravimétricas do PVC <sub>f</sub> e dos compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite.....	58
<b>Figura 5.4</b> – DSC do PVC <sub>f</sub> e dos compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite.....	59
<b>Figura 5.5</b> – Cálculo da T <sub>g</sub> do PVC <sub>f</sub> .....	60
<b>Figura 5.6</b> – Dureza Shore A e densidade em função da concentração da carga de grafite....	61
<b>Figura 5.7</b> – Dureza Shore A e Módulo elástico em função da concentração de grafite nos compósitos de PVC <sub>f</sub> /grafite.....	63
<b>Figura 5.8</b> - Comparação cálculo teórico vs experimental da conversão de dureza Shore A para módulo de elasticidade para o PVC <sub>f</sub> e os compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite.....	64
<b>Figura 5.9</b> – Condutividade dos compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite relativa ao PVC <sub>f</sub> .....	66
<b>Figura 5.10</b> – $\Delta T_s$ durante compressão do PVC <sub>f</sub> em diferentes temperaturas e variação de pressão.....	67
<b>Figura 5.11</b> - Efeito barocalórico PVC <sub>f</sub> e compósitos de PVC <sub>f</sub> /grafite em 218 MPa em compressão.....	69
<b>Figura 5.12</b> Calor específico ( <i>cp</i> ) dos materiais em função da temperatura.....	70
<b>Figura 5.13</b> - $\Delta ST$ para PVC <sub>f</sub> e os compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite em 218 MPa em compressão....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Materiais com efeito barocalórico conforme as pesquisas realizadas .....	33
<b>Tabela 5.1</b> – Concentração de grafite calculada a partir da massa residual da termogravimetria .....	59
<b>Tabela 5.2</b> - Medidas do módulo elástico do PVC <sub>f</sub> e dos compósitos PVC <sub>f</sub> /grafite.....	65
<b>Tabela 5.3</b> – Comparação EBC do PVC <sub>f</sub> com outros polímeros .....	68
<b>Tabela 5.4</b> – Comparação $\Delta T$ s em 218 Mpa em compressão para o PVC <sub>f</sub> e o PVC <sub>f</sub> 5% grafite .....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4E	<i>Energy Efficient End-Use Equipment</i>
AHAM	<i>Association of Home Appliance Manufacturers</i>
CFC	Clorofluorcarboneto
DOP	Diocilftalato
DEM/UEM Maringá	Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá
EBC	Efeito Barocalórico
$E\sigma_e$ -C	Efeito Elastocalórico
$Ee$ -C	Efeito Eletrocalórico
$Eh$ -C	Efeito Magnetocalórico
$E\sigma$ -C	Efeito Mecanocalórico
$E\sigma_t$ -C	Efeito Torsioalórico
FTIR-ATR Fourier por Reflexão	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada
<i>GWP</i>	<i>Global Warming Potential</i>
<i>GWP</i> <sub>100</sub>	<i>Global Warming Potential</i> em 100 anos
HCFC	Hidroclorofluorcarboneto
HFC	Hidrofluorcarboneto
HFO	Hidrofluorolefina
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IFMS	Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IIR	Instituto Internacional de Refrigeração
INOMAT Funcionais	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Complexos
LMSEN	Laboratório de Química de Materiais e Sensores
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)

PE	Polietileno
PEM/UEM	Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá
PP	Polipropileno
PPGTL/UNICESUMAR	Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas da Universidade Cesumar
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVC <sub>f</sub>	Poli(cloreto de vinila) flexível reciclado
R-12	diclorodifluormetano
R-134a	1,1,1,2-Tetrafluoretano
R-1234yf	2,3,3,3-tetrafluoropropeno
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UEM	Universidade Estadual de Maringá
MCV	Monômero cloreto de vinila

## LISTA DE SÍMBOLOS

### *Letras latinas*

$E$	Módulo de elasticidade	[GPa]
$k$	Condutividade térmica	[W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]
$q$	Fluxo de calor	[W. m <sup>-2</sup> ]
r.p.m.	Rotações por minuto	[rot. min <sup>-1</sup> ]
$T_{amb}$	Temperatura ambiente	[K]
$T$	Temperatura	[K]
$t_i$	Tempo de indentação	[s]

### *Letras gregas*

$d\varepsilon$	deformação específica	[-]
$\Delta H$	Varição de campo magnético	[Oe]
$\Delta S_T$	Varição isotérmica de entropia	[J. kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\Delta T_s$	Varição adiabática da temperatura	[K]
$\delta W$	Trabalho diferencial específico	[J. kg <sup>-1</sup> ]

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	19
2.1	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1	Sistemas de refrigeração.....	20
3.2	Histórico dos efeitos <i>i</i> -Calóricos .....	22
3.3	Efeito <i>i</i> -Calórico .....	24
3.4	Termodinâmica do Efeito Barocalórico (EBC) .....	28
3.5	Materiais Barocalóricos.....	32
3.6	Poli(cloreto de Vinila).....	36
3.7	Grafite Natural .....	38
4	METODOLOGIA .....	40
4.1	Processamento dos materiais e fabricação dos corpos de prova .....	40
4.2	Caracterização dos materiais .....	43
4.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	43
4.2.2	Termogravimetria (TG).....	44
4.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	44
4.2.4	Densidade.....	44
4.2.5	Dureza .....	45
4.2.6	Módulo de elasticidade .....	45
4.2.7	Condutividade Térmica .....	46
4.2.8	Efeito barocalórico (EBC).....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	54
5.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	54
5.2	Termogravimetria (TG).....	56
5.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	59
5.4	Densidade e Dureza.....	61
5.5	Módulo de elasticidade .....	62
5.6	Condutividade Térmica .....	65

5.7	Efeito barocalórico (EBC).....	66
6	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS .....	73

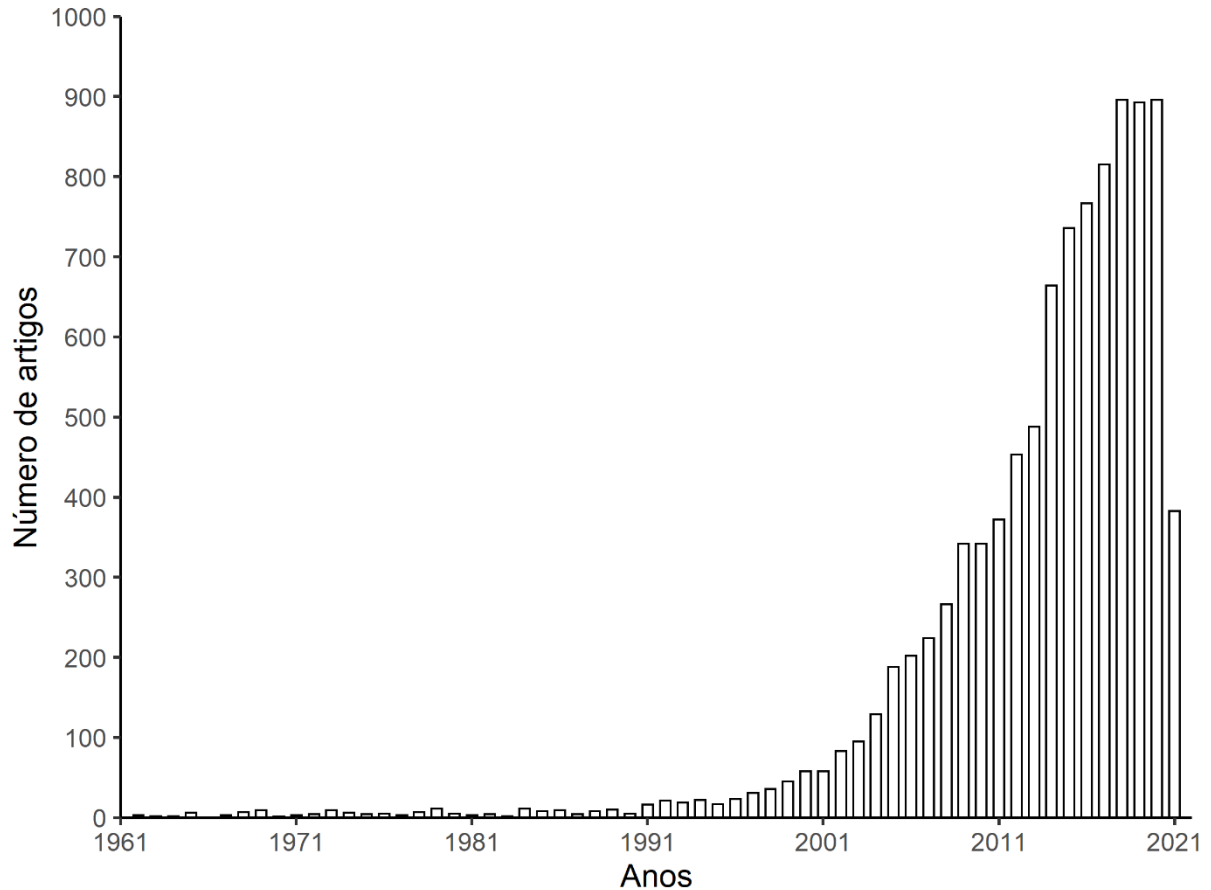
## 1 INTRODUÇÃO

O setor de refrigeração, que engloba todos os sistemas de refrigeração, ar-condicionado e bombas de calor, possui atualmente, cerca de 5 bilhões de equipamentos operantes pelo mundo, os quais são responsáveis por uma parcela de 20% de toda energia elétrica consumida [1]. Além disso, uma estimativa do Instituto Internacional de Refrigeração (IIR), indica que tais sistemas emitem 7,8% dos gases de efeito estufa [2]. Desses dispositivos de refrigeração, cerca de 80% são baseados na compressão mecânica de um fluido [3]. Apesar dos grandes avanços que esses mecanismos sofreram, a busca por sistemas com maior eficiência energética e menos nocivos ao meio ambiente tem impulsionado o surgimento de novas tecnologias.

Neste contexto, a utilização de refrigerantes sólidos se destaca como uma excelente alternativa no desenvolvimento de novos dispositivos. Esses sólidos podem ser empregados em sistemas que se baseiam nos efeitos denominados *i*-calóricos. Os materiais que apresentam esse fenômeno são capazes de sofrerem variação de temperatura em um processo adiabático ( $\Delta T_s$ ), ou variação de entropia em um processo isotérmico ( $\Delta S_T$ ) ao serem expostos a alguma variação de campo externo. Esses efeitos são convencionalmente divididos em três grandes grupos: Efeito Magnetocalórico ( $Eh-C$ ), Efeito Eletrocalórico ( $Ee-C$ ) e Efeito Mecanocalórico ( $E\sigma-C$ ). Esse último, se subdivide em três subgrupos: Efeito Elastocalórico ( $E\sigma_e-C$ ), Efeito Barocalórico (EBC) e Efeito Torsioalórico ( $E\sigma_t-C$ ) [4].

O crescente interesse no meio acadêmico dos efeitos *i*-calóricos pode ser notado pelo aumento do número de publicações nos últimos anos, conforme observado na Figura 1.1, a qual demonstra a distribuição das publicações ao longo dos anos na base de dados *Web of Science*, englobando termos dos efeitos *i*-calóricos. Vale destacar que embora os estudos relacionados aos efeitos *i*-calóricos são realizados desde o século XIX [5-11], apenas em 1997 o assunto ganhou destaque na literatura, quando o  $Eh-C$  gigante foi encontrado por Gschneidner e Pecharsky [12]. Os autores observaram que, sob variação de um campo magnético ( $\Delta H$ ) de 0 a 50 *kOe*, uma amostra de  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  próxima a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) (276 K) apresentou  $|\Delta S_T| = 18 \frac{J}{kg \cdot K}$  e  $|\Delta T_s| = 15 K$  [12]. Com valores nessa intensidade e faixa de temperatura, a aplicação da liga  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  em sistemas de refrigeração se torna mais viável e interessante. Por essa razão, nos últimos anos o desenvolvimento de materiais magnetocalóricos tem sido o grande foco das pesquisas dentre os efeitos *i*-calóricos.

**Figura 1.1** – Quantidade de publicações na Plataforma *Web of Science* com a combinação de palavras: {"Magnetocaloric" OR "Thermo-magnetism"} OR {"Barocaloric" OR "Elastocaloric" OR "Flexocaloric" OR "Piezocaloric"} OR {"Mechanocaloric" OR "Thermoelastic effect" OR "Thermo-viscoelastic effect"} OR {"Electrocaloric" OR "Pyroelectricity" OR "Thermo-electricity"} OR {"Torsiocaloric" OR "Twistocaloric"} nos últimos anos



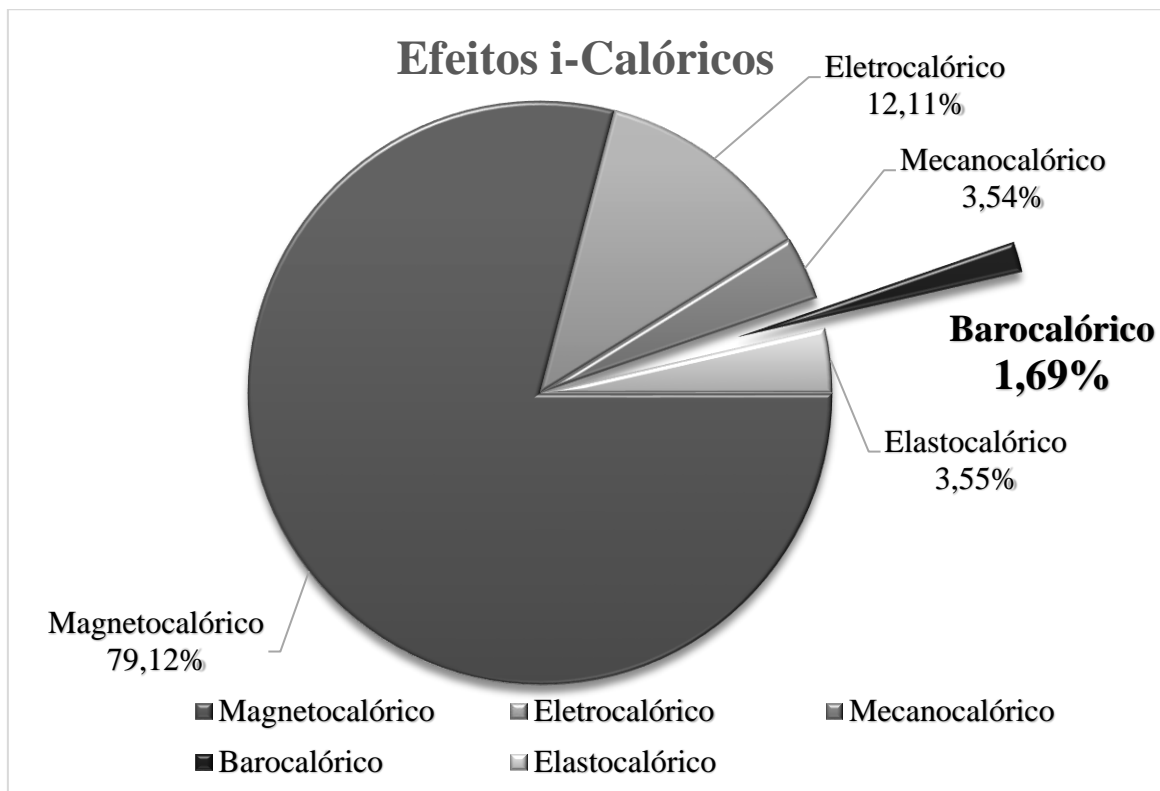
Fonte: *Web of Science*, acesso em 13/06/2021.

Os materiais que apresentam elevado  $Eh-C$  em temperatura ambiente possuem algumas limitações. Primeiramente, necessitam de um campo magnético intenso para gerar  $Eh-C$  consideráveis [13]. Também abrangem dificuldades no processo de fabricação, uma vez que os sistemas que empregam esses materiais requerem uma geometria específica (e.g. placas, cilindros, esferas entre outras formas) sem prejudicar consideravelmente as propriedades magnéticas do material, solicitando na maioria das vezes, etapas de pós-processamento, como por exemplo, inserção de aglomerantes dúcteis em ligas magnéticas frágeis [14]. Outra limitação é quanto ao custo, já que os sistemas que produzem o  $Eh-C$  são compostos por ímãs permanentes e ligas intermetálicas de alto valor [13]. No que tange os materiais com  $Ee-C$ , um dos obstáculos é a limitação geométrica, uma vez que o efeito só se apresenta de forma

expressiva em filmes finos, impossibilitando a escalabilidade para dispositivos de maiores proporções [15]. Em contrapartida a esses obstáculos o  $E\sigma$ -C apresenta maior intensidade de efeito em uma ampla gama de temperaturas em diferentes geometrias com dimensões consideráveis, além disso engloba maior simplicidade na construção dos sistemas, pois comprimir um sólido compreende conhecimentos de engenharia de menor complexidade do que gerar um campo magnético ou elétrico.

Na pesquisa realizada na plataforma *Web of Science* foram encontradas 9749 publicações nos últimos 71 anos, das quais menos de 9% apresentam os termos que abrangem todos os  $E\sigma$ -C, conforme demonstrado na Figura 1.2. Menos de 2% dos trabalhos apresentam o termo “*Barocaloric*”, essa baixa porcentagem já foi observada em outros levantamentos [16 e 17], porém outros estudos evidenciam que a magnitude desse efeito, principalmente em polímeros [18-21], é expressamente significativa, demonstrando que o EBC tem potencial de destaque dentre os *i*-calóricos [22].

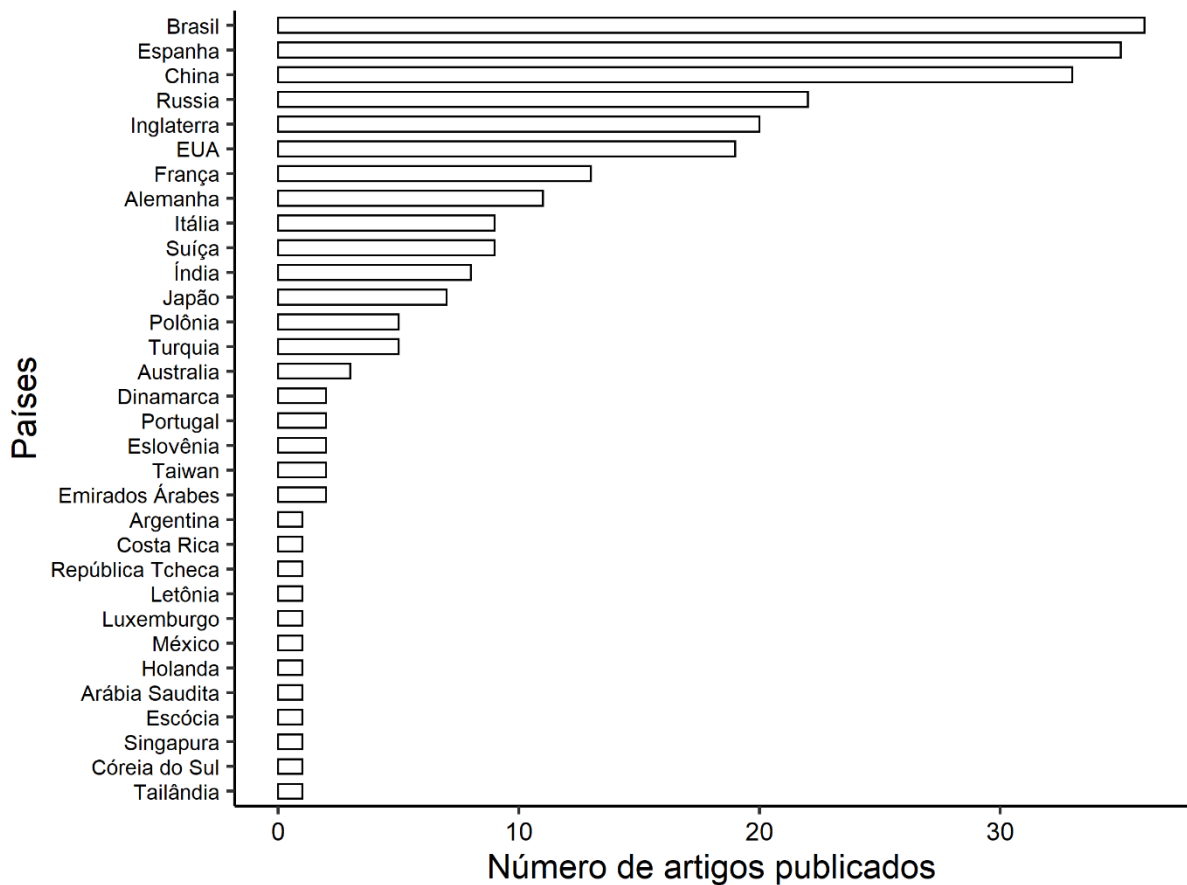
**Figura 1.2** – Distribuição de publicações dos diferentes efeitos *i*-Calóricos presentes na base de dados *Web of Science* com a combinação dos termos {“*Magnetocaloric*” OR “*Thermomagnetism*”} OR {“*Barocaloric*”} OR {“*Elastocaloric*” OR “*Flexocaloric*” OR “*Piezocaloric*”} OR {“*Mechanocaloric*” OR “*Thermoelastic effect*” OR “*Thermo-viscoelastic effect*”} OR {“*Electrocaloric*” OR “*Pyro-electricity*” OR “*Thermo-electricity*”} OR {“*Torsiocaloric*” OR “*Twistocaloric*”}.



Fonte: *Web of Science*, acesso em 13/06/2021

É importante destacar a participação do Brasil nas pesquisas desenvolvidas com materiais barocalóricos. Por meio de busca com a palavra-chave “*Barocaloric*” na plataforma *Web of Science* e classificando as publicações por países, o Brasil apresenta a maior participação, sendo responsável por 36 publicações, representando mais de 14% das publicações conforme observado na Figura 1.3.

**Figura 1.3** – Distribuição de publicações na plataforma *Web of Science* com o termo “*Barocaloric*” por países



Fonte: *Web of Science* acesso em 13/06/2021

Os polímeros elastoméricos, não somente apresentam um EBC em maior escala do que outros materiais [18-21], como também são de fácil processamento e baixo custo de produção. Um polímero de destaque no mercado é o poli(cloreto de vinila) (PVC), que devido à sua grande versatilidade é consumido em diferentes tipos de indústria, como construção civil, embalagens, lazer e esportes, automotiva, entre outros [23]. Tal multifuncionalidade se deve à capacidade de combinação do PVC com diferentes tipos de aditivos que possibilitam o desenvolvimento de materiais com uma ampla gama de propriedades, desde elastômeros flexíveis até compostos rígidos [24]. Portanto, pelo comportamento mecânico de elastômero, rotas de processamento

bem estabelecidas e versatilidade, o PVC flexível se apresenta como uma possível alternativa para aplicação em sistemas de refrigeração em estado sólido. Além disso, esse material ainda não foi investigado por suas propriedades de EBC.

Apesar dos elastômeros conterem excelentes valores de EBC, com amplitudes de  $\Delta T_s$  maiores que 40 K [21], esses materiais possuem algumas desvantagens para aplicação em máquinas térmicas, uma vez que apresentam uma baixa condutividade térmica ( $k$ ), a qual pode diminuir a eficiência de troca térmica em um dispositivo de refrigeração. Essa é uma barreira, a qual pode ser rompida a partir da preparação de materiais compósitos de matriz elastomérica e um reforço com propriedades de condução térmica satisfatória.

Uma alternativa pertinente de reforço para desenvolvimento de um compósito barocalórico é o grafite natural. Conforme já observado por Imamura, o grafite natural quando adicionado em matrizes elastoméricas, embora ocasione uma redução do EBC do polímero, gera um compósito barocalórico que combina propriedades interessantes para aplicação em sistemas de refrigeração de estado sólido, como por exemplo, uma melhoria na difusividade térmica em 500% [25]. Apesar de ser um material anisotrópico e apresentar uma alta variação de condutividade térmica, é possível observar na literatura valores médios consideráveis  $k = 80 \frac{W}{m K}$  [26]. Além disso, o grafite já foi empregado como reforço em diferentes compósitos de matrizes poliméricas para melhorias em propriedades térmicas, com matriz de polipropileno (PP) [27], polietileno (PE) [28], matriz epoxy [29], em blendas poliméricas de poliamida 6/polipropileno [30], até mesmo em matrizes de PVC junto com óxido de magnésio, resultando em  $k = 0,8781 \frac{W}{m K}$ , gerando uma melhora de 6,27 vezes, se comparado ao PVC puro analisado [31].

Assim sendo, a proposta deste trabalho é preparar materiais compósitos utilizando o PVC flexível como matriz e avaliar a influência do grafite como carga nas propriedades barocalóricas e condutividade térmica desses materiais, para futura aplicação em máquinas térmicas.

## 2 OBJETIVOS

Neste trabalho, o principal objetivo é investigar o efeito barocalórico (EBC) em materiais compósitos de matriz de poli(cloreto de vinila) flexível reciclado (PVC<sub>f</sub>) com cargas de grafite em diferentes concentrações, analisando: a variação adiabática de temperatura ( $\Delta T_s$ ) diretamente; a variação isotérmica de entropia indiretamente ( $\Delta S_T$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ), e buscando assim um material com potencial para aplicação em dispositivos de refrigeração de estado sólido.

### 2.1 Objetivos específicos

- Produzir compósitos de PVC<sub>f</sub> com cargas de grafite em diferentes concentrações;
- avaliar o EBC, a condutividade térmica e as propriedades mecânicas dos compósitos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção buscou descrever alguns conceitos e avanços necessários para a compreensão deste trabalho. Assim sendo, foi realizado um levantamento da evolução dos sistemas de refrigeração baseados na compressão mecânica de um fluido, além da descrição do princípio de funcionamento dos sistemas de refrigeração baseados nos efeitos *i*-calóricos e o contexto histórico do efeito. Em seguida, um direcionamento para o efeito barocalórico (EBC) foi efetuado detalhando a termodinâmica e os materiais que apresentam esse efeito. A revisão foi concluída trazendo características do poli(cloreto de vinila) flexível e do grafite natural para aprimoramento de propriedades térmicas, evidenciando a possibilidade de um compósito da combinação desses materiais apresentarem propriedades interessantes para aplicação em sistemas de refrigeração sólida.

#### 3.1 Sistemas de refrigeração

Sistemas de refrigeração fazem parte do nosso dia a dia, seja de forma direta nos eletrodomésticos como: refrigeradores, freezers e ar-condicionado; ou de forma indireta, ao utilizar sites de buscas ou aplicativos de redes sociais, já que essas tecnologias fazem uso de *data centers* que necessitam estar em ambientes com temperatura controlada. Além disso, esses sistemas se mostraram cruciais nesse período de imunização global, pois possibilitaram o transporte e a conservação das vacinas contra a Covid-19.

A maioria dos dispositivos de refrigeração adotam o princípio de compressão de um fluido, uma tecnologia desenvolvida há quase 150 anos [3 e 32]. Ao longo desses anos melhorias foram realizadas, segundo a Associação de Fabricantes de Eletrodomésticos dos Estados Unidos, do inglês *Association of Home Appliance Manufacturers* (AHAM), um refrigerador padrão em 1980 consumia aproximadamente 1278 kWh/ano, enquanto em 2007 esse consumo reduziu mais de 60%, chegando a 498 kWh/ano [33]. Em um nível mais global, segundo o programa internacional de colaboração para eficiência energética de equipamentos de utilização final, do inglês *Energy Efficient End-Use Equipment* (4E), o consumo de energia de refrigeradores para diferentes países diminuiu da faixa de 450-800 kWh/ano em 1996 para 250-400 kWh/ano em 2011[34]. Outras modificações foram realizadas em relação ao tipo de fluido refrigerante utilizado, por conta do impacto que essas substâncias geram à saúde e ao meio ambiente.

Nos primeiros mecanismos de refrigeração, dentre as diversas substâncias utilizadas como refrigerantes, as de maior eficiência termodinâmica eram amônia, propano e dióxido de enxofre [32 e 35]. Essas substâncias devido a acidentes com vazamentos, ou até mesmo em razão da alta inflamabilidade e toxicidade, foram substituídas por clorofluorcarbonetos (CFCs) e hidro clorofluorcarbonetos (HCFCs) [35]. Tais refrigerantes, sintetizados a partir de derivados do flúor e cloro, possibilitaram o desenvolvimento de fluidos com pontos de ebulição interessantes para refrigeração com toxicidade e inflamabilidade reduzida em relação aos seus precursores [35]. Essas características fizeram com que essas substâncias fossem amplamente empregadas nos mecanismos de refrigeração de 1930 até 1980, sendo até mesmo aplicadas em outras áreas como expansores de espumas, propelentes de aerossol de produtos de higiene pessoal e solventes de produtos de limpeza [36]. Porém, na década de 1970, essas substâncias foram identificadas como nocivas ao meio ambiente, uma vez que além de permanecerem aprisionados na atmosfera por anos contribuindo para o aquecimento global, também geram depleção da camada de ozônio [35 e 36].

O fenômeno de depleção ocorre quando os CFCs ou HCFCs chegam na estratosfera, onde sofrem dissociação por ação dos raios ultravioletas liberando átomos de cloro, o qual tem ação catalítica sob as moléculas de ozônio, em que um único átomo é capaz de quebrar diversas moléculas de ozônio [37]. A camada de ozônio tem função protetora, pois tem capacidade de absorver a maior parte da radiação ultravioleta-B, a qual pode gerar danos à saúde, como câncer de pele, queimaduras e problemas oculares, além de afetar todo equilíbrio de diversos ecossistemas [36]. Com o propósito de frear a depleção da camada de ozônio, em 1987 diversos países assinaram o Protocolo de Montreal, um acordo que tinha como principal meta reduzir gradativamente a emissão de CFCs e HCFCs [38]. Desde o final da década de 90, a camada de ozônio vem demonstrando sinais de recuperação e por meio de simulações estima-se que até 2060 a concentração de ozônio volte para os patamares de 1980 [39].

A principal alternativa de substituto do CFCs e HCFCs foram os hidrofluorcarbonetos (HFCs), um fluido que não possui cloro em sua composição e supria a necessidade urgente da época de não degradar a camada de ozônio, porém mesmo que em proporções menores o HFC contribui de forma significativa para o aquecimento global [40]. A partir de 1990 o aquecimento global passou a ser medido por meio do *GWP*, sigla em inglês para *Global Warming Potential*, um indicador que usa como referência a quantidade de energia infravermelha absorvida pelo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ao longo do tempo [40 e 41]. O  $\text{GWP}_{100}$  que considera 100 anos de

impacto do  $\text{CO}_2$  ( $GWP_{100} = 1$ ) é o mais comumente utilizado, por exemplo o CFC R-12 (diclorodifluormetano –  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) apresenta  $GWP_{100} = 10200$  e o seu principal substituto foi o HFC R-134a (1, 1, 1, 2 – Tetrafluoretano –  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ) com  $GWP_{100} = 1300$  [35]. Apesar dessa redução do  $GWP_{100}$  de quase 8 vezes, o R-134a ainda não atinge níveis satisfatórios, não atendendo exigências do regulamento da União Europeia N° 517/2014, o qual instituiu que a partir de 2015 freezers e refrigeradores domésticos que utilizassem fluidos com  $GWP_{100} \geq 150$  deveriam ser banidos da União Europeia [35 e 40]. Uma das alternativas para atender essa redução no impacto do aquecimento global parte de fluidos sintetizados de misturas de hidrofluorolefinas (HFOs), por exemplo o R-1234yf (2,3,3,3-tetrafluor-1-propeno –  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ), que apresenta uma dupla ligação de carbono, as quais reduzem o tempo de vida na atmosfera, conseqüentemente o  $GWP_{100}$  atingindo, nesse caso, valores menores do que 1 [35]. Apesar das HFOs apresentarem um baixo  $GWP_{100}$ , possuem a desvantagem de serem inflamáveis, por tal motivo a indústria de fluidos refrigerantes utiliza HFOs em mistura com outros fluidos não inflamáveis, buscando um fluido ponderado, com baixo  $GWP_{100}$  e inflamabilidade [35].

Por razão dessas restrições e regulamentos, os sistemas de compressão mecânica receberam grande incentivo e investimentos para pesquisa e desenvolvimento. Essas ações resultaram em melhorias modestas na eficiência desses mecanismos de refrigeração, além disso, a maioria dos sistemas operantes em países em desenvolvimento ainda empregam mecanismos de baixa eficiência e refrigerantes com alto  $GWP_{100}$  [42]. Isso tudo vem motivando a busca por uma solução alternativa mais eficiente, ecológica e econômica que os mecanismos de compressão de vapores, de tal modo que a alternativa seja globalmente absorvida. Segundo um estudo realizado pelo departamento de energia dos Estados Unidos, existem 17 alternativas viáveis, das quais destacam-se os sistemas de refrigeração do estado sólido, principalmente as que se baseiam no efeito *i*-calórico [43].

### 3.2 Histórico dos efeitos *i*-Calóricos

Apesar dos efeitos *i*-calóricos serem um objeto de estudo atual, John Gough em 1805, por meio de um experimento simples, notou a alteração da temperatura da borracha natural ao sofrer uma deformação uniaxial, descrevendo o que posteriormente seria estabelecido como o  $E\sigma_e$ -C [5]. Em 1831, Michael Faraday, demonstrou que a variação de um fluxo magnético induz uma

corrente elétrica [6]. Nesta época, diversos autores já investigavam a corrente elétrica, porém de origem distinta, tal disparidade de derivação gerou inúmeras dúvidas, fazendo com que Joule, em 1843, através de experimentos provasse que várias propriedades analisadas, incluindo o calor relacionado a corrente elétrica por indução, eram as mesmas que a gerada por outro processo [7].

Depois da metade do século XIX, William Thomson descreveu, teoricamente, os  $E\sigma$ -Cs por meio dos princípios da termodinâmica, investigando até mesmo o pouco estudado  $E\sigma$ -C [8]. Na mesma década, Joule analisou experimentalmente a variação de temperatura gerada em diversos materiais com a aplicação de uma carga, caracterizando assim, esses materiais quanto ao seu  $E\sigma$ -C [9]. Em colaboração a enciclopédia publicada por Nichol, Thomson definiu o *Thermo-Magnetism*, o que de forma bem sucinta descrevia o que conhecemos hoje como o  $Eh$ -C, verificando apenas qualitativamente, como aquecimento ou resfriamento, a variação de temperatura ao lentamente aproximar ou afastar diferentes metais de um campo magnético [10]. Além disso, Thomson verificou que em diferentes temperaturas iniciais o efeito sofria uma alteração na intensidade, sendo o efeito maior na faixa de temperatura em que o material perde suas propriedades magnéticas, isto é, próximo ao que posteriormente seria definido como temperatura de Curie [10]. Em 1878, Thomson completa seu artigo a respeito do *Thermo-Magnetism* inserindo o conceito de *Pyro-Electricity* ou *Thermo-Electricity* o que depois seria determinado como o  $Ee$ -C [11].

No que tange os efeitos  $i$ -calóricos, a atenção da academia no fim do século XIX e início do século XX, permaneceu focada aos efeitos relacionados ao magnetismo. No passado, alguns autores atribuíam a descoberta do  $Eh$ -C em 1881 por Warburg, porém um levantamento, realizado por Smith e colaboradores [44], demonstrou que para o campo magnético utilizado por Warburg a resposta térmica do material era incapaz de ser notada pelos sensores disponíveis na época. Dessa forma, a descoberta do  $Eh$ -C é atualmente atribuída a Pierre Weiss e Auguste Piccard que em 1917 realizaram a medida do  $Eh$ -C do níquel metálico introduzindo o termo “magnetocalórico” na literatura, em francês “*magnétocalorique*” [45].

Na época, nenhuma aplicação prática foi encontrada para o  $Eh$ -C de materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto e níquel) pois o efeito só adquire proporções expressivas em altas temperaturas, quando ocorre a transição magnética desses materiais, ou seja, próximo a temperatura de Curie do material. Em 1926 Debye e em 1927 Giauque, perceberam que poderiam utilizar o  $Eh$ -C para sistemas de refrigeração em temperaturas criogênicas por meio

da desmagnetização adiabática de sais paramagnéticos especialmente o sulfato de gadolínio octahidratado,  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  [44]. A aplicação do  $Eh$ -C para sistemas de refrigeração em temperatura ambiente só foi possível em 1976, quando Brown utilizou o gadolínio em um sistema de bomba de calor, obtendo uma variação máxima em seu sistema de -47 K (319 a 272K) sob um campo magnético de 7 T, esses parâmetros foram viáveis, pois o gadolínio além de ser um material ferromagnético apresenta temperatura de Curie em torno de 293 K [46]. Tal publicação deu início a novos mecanismos que se baseiam no  $Eh$ -C, como refrigeradores magnéticos por ciclo Stirling rotativo [47], regenerador magnético ativo [48] e bombas de calor magnética [49]. Apesar do desenvolvimento desses dispositivos na década de 1970, o interesse no  $Eh$ -C e demais  $i$ -calóricos só se expandiu de forma expressiva a partir de 1997, com a descoberta do  $Eh$ -C gigante encontrado por Gschneidner e Pecharsky no composto  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [12]. Como destacado por alguns autores [4, 22, 44 e 50] esse trabalho foi um marco na literatura, sendo um gatilho para o aumento das publicações, conforme evidenciado na Figura 1.1.

De forma similar, outros efeitos  $i$ -calóricos tiveram trabalhos determinantes para seu desenvolvimento dentro da literatura. Como o  $Ee$ -C gigante encontrado no filme fino de  $PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O_3$  por Mischenko e colaboradores [51], identificando de forma indireta um  $|\Delta T_s| = 12 K$  sob campo elétrico de  $48 \frac{MV}{m}$ . Para o EBC o grande marco ocorreu em 2010 quando Mañosa e seus colaboradores [52] detectaram o EBC gigante na liga de memória de forma Ni–Mn–In, que sob uma pressão hidrostática de 260 MPa apresenta um  $|\Delta T_s| \simeq 4,5 K$ . Esses trabalhos geraram uma influência na academia ocasionando um aumento no número de estudos relacionados a seus respectivos efeitos  $i$ -calóricos [4].

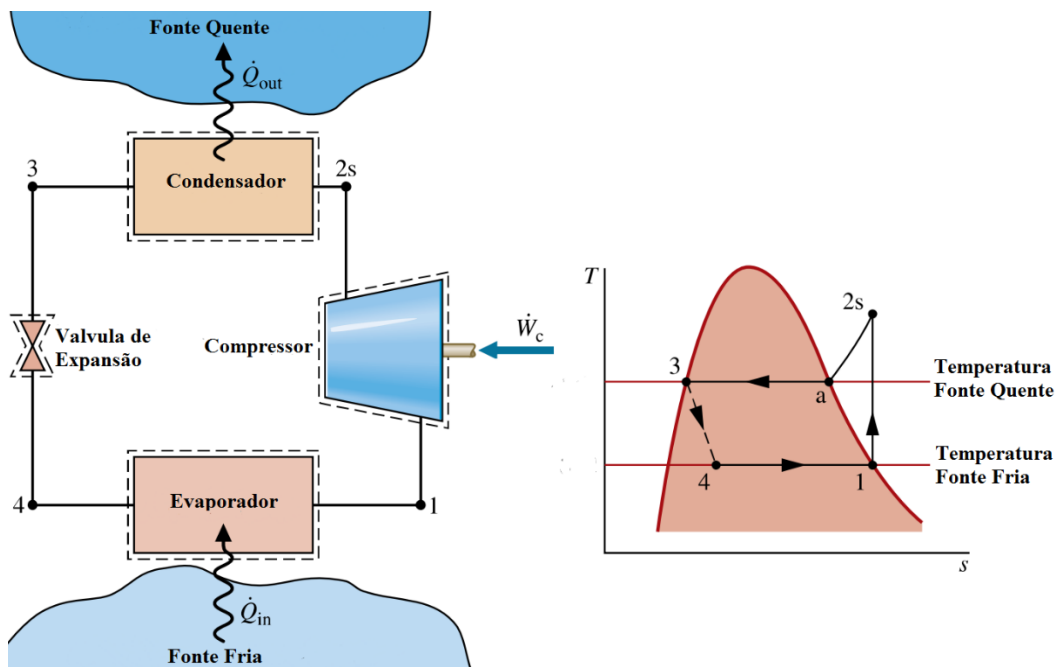
### 3.3 Efeito $i$ -Calórico

O efeito  $i$ -calórico pode ser definido analisando os radicais de formação da palavra: calórico equivale a resposta térmica de um material e o “ $i$ ” denota um campo de força externa, ou seja, o efeito é a resposta térmica de um material quando exposto a variação de algum campo de força externa. O efeito  $i$ -calórico é dividido em função da origem dessa força externa: Efeito Magnetocalórico ( $Eh$ -C); Efeito Eletrocalórico ( $Ee$ -C); Efeito Mecanocalórico ( $E\sigma$ -C): subdividido em Efeito Elastocalórico ( $E\sigma_e$ -C), Efeito Barocalórico (EBC) e Efeito Torsiocalórico ( $E\sigma_t$ -C) [4].

O  $Eh$ -C, por exemplo, pode ser determinado pela variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_s$ ) ou variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ), gerados pela variação do campo magnético aplicado, podendo essa mudança ser reversível, ou seja, uma variação no campo magnético em outro sentido resulta em alterações opostas de temperatura. De forma análoga, para o  $Ee$ -C, o material sofre variação na temperatura ou entropia quando exposto a um campo elétrico; o  $E\sigma_e$ -C é gerado por uma tensão uniaxial, o EBC é propiciado por uma tensão isotrópica (pressão) aplicada no material e o  $E\sigma_t$ -C gerado por uma tensão de cisalhamento [4].

Dessa forma, um sistema de refrigeração, baseado em efeitos  $i$ -calóricos, funciona em ciclos análogos ao de compressão de vapor. Um ciclo termodinâmico teórico de refrigeração por compressão de vapor consiste em 4 processos termodinâmicos os quais estão demonstrados na Figura 3.1, podendo ser descritos da seguinte forma: Compressão isentrópica do refrigerante no compressor (1) até a pressão de entrada do condensador (2s); O refrigerante rejeita calor para o meio, escoando através do condensador em pressão constante, saindo desse processo como líquido (3); No tubo capilar ou válvula o refrigerante sofre um estrangulamento isentálpico até um estado de mistura de líquido mais vapor (4); O ciclo se fecha com o refrigerante recebendo calor do meio à pressão constante no evaporador [53].

**Figura 3.1** – Ciclo de refrigeração teórico



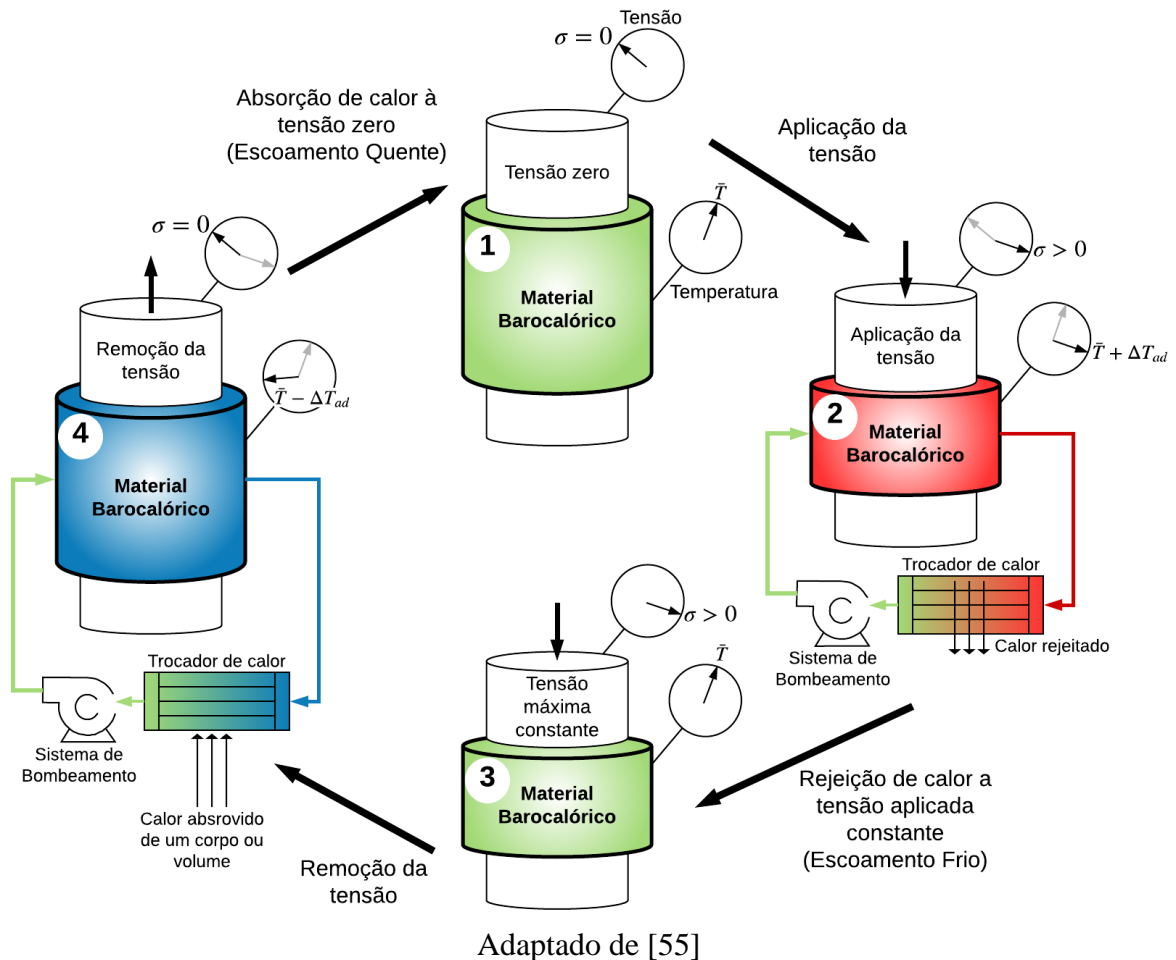
Adaptado de [53]

Os regeneradores são dispositivos de armazenamento de energia térmica, capazes de realizar troca térmica quando uma quantidade de fluido, quente ou frio, escoar através de sua

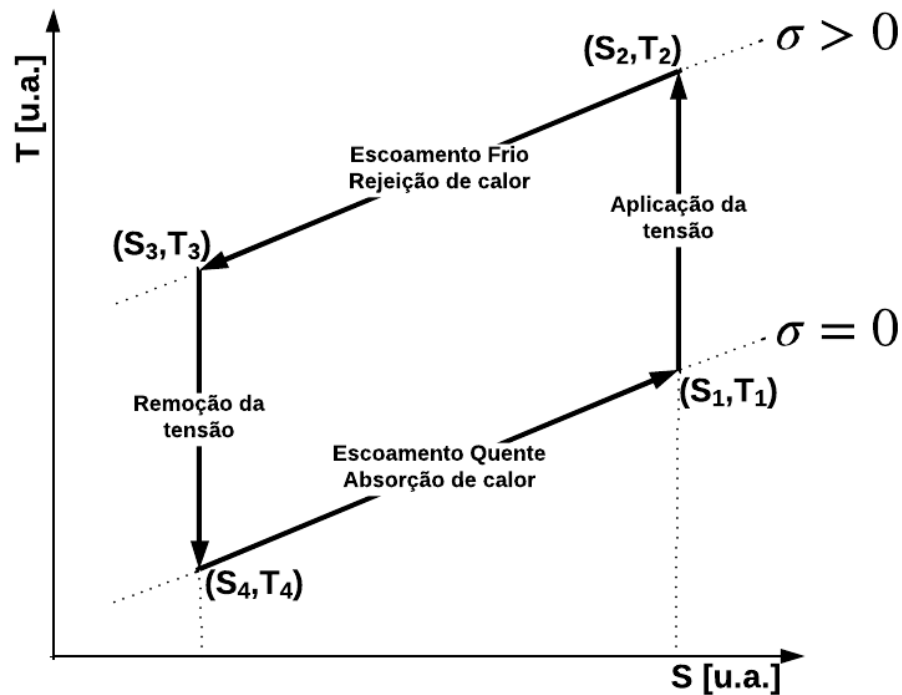
matriz sólida regenerativa. Essa troca ocorre em períodos diferentes, caracterizando um processo de transferência de calor intermitente. Os regeneradores podem ser determinados como ativos ou passivos. Em sistemas que utilizam regeneradores passivos, a matriz recebe calor do escoamento de um fluido quente e rejeita calor ao escoamento de um fluido frio, funcionando como uma espécie de “esponja térmica”. Já em sistemas de regeneradores ativos, além da matriz regenerativa absorver e ceder energia, também trabalha como refrigerante, gerando energia interna, por exemplo, através da manifestação de algum efeito *i*-calórico [54].

Regeneradores ativos que utilizam o EBC para gerar energia recebem a denominação regenerador barocalórico ativo. O ciclo de refrigeração que utiliza esse mecanismo é descrito nas Figuras 3.2 e 3.3.

**Figura 3.2** – Esquema de um regenerador barocalórico ativo



**Figura 3.3** – Ciclo termodinâmico de Brayton para um regenerador barocalórico ativo



No processo termodinâmico 1-2 ocorre uma compressão adiabática: o regenerador que apresenta o EBC, inicialmente em uma temperatura intermediária ( $\bar{T}$ ) e sob condições adiabáticas (1), sofre a aplicação de um campo de tensão mecânica, ou seja, uma carga é aplicada sob o material por uma prensa hidráulica, por exemplo, e o material devido ao EBC sofre um aumento de temperatura (2) ( $\bar{T} + \Delta T_s$ ) [50, 56 e 57].

O processo 2-3 é um escoamento frio à campo de tensão constante: o regenerador de calor ainda sob tensão ( $\sigma > 0$ ) realiza troca térmica com um fluido de trabalho, o qual pode ser água ou mistura de água e aditivos anticongelantes. Neste processo, o fluido de trabalho remove calor do regenerador ainda sob tensão, retornando-o a uma temperatura intermediária ( $\bar{T}$ ) (3), e posteriormente rejeita esse calor para o ambiente no trocador de calor quente. Esse fluido é deslocado do trocador de calor da fonte fria ao trocador de calor da fonte quente através de um sistema de bombeamento [50, 56 e 57].

O processo 3-4 consiste em uma descompressão adiabática: A carga aplicada sob o regenerador, ainda em condição adiabática, é removida, em razão do EBC o regenerador atinge uma temperatura inferior ( $\bar{T} - \Delta T_s$ ) (4) [50, 56 e 57].

O ciclo se fecha no processo 4-1, um escoamento quente à campo de tensão nulo: dessa vez a troca térmica acontece de forma contrária ao que ocorre no processo 2-3, o regenerador,

o qual está sob a condição de campo de tensão nulo ( $\sigma = 0$ ) e temperatura baixa ( $\bar{T} - \Delta T_s$ ), que retira calor do fluido, sendo esse fluido bombeado do trocador de calor da fonte quente para a fonte fria. Sendo assim, o fluido deixa a matriz regenerativa a uma temperatura menor do que a temperatura do ambiente ou volume que se deseja refrigerar, tendo a capacidade de absorver calor diminuindo a temperatura do ambiente ou objeto desejado. Posterior a troca o regenerador entra em equilíbrio térmico com o ambiente voltando a temperatura ( $\bar{T}$ ) (1) [50, 56 e 57].

### 3.4 Termodinâmica do Efeito Barocalórico (EBC)

A primeira lei da termodinâmica determina a conservação de energia ( $E$ ) em sistemas, contemplando dimensões macroscópicas e microscópicas. O trabalho ( $W$ ) está vinculado às variações macroscópicas, enquanto o calor ( $Q$ ) está vinculado às velocidades dos elementos microscópicos do sistema. Dessa forma, a conservação da energia de um sistema pode ser estabelecida como a soma do trabalho e do calor trocado com o ambiente externo [58].

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (3.1)$$

Considerando um sistema fechado a conservação da energia pode ser descrita apenas pela variação da energia interna intensiva  $dU$ . Sendo a primeira lei da termodinâmica descrita da seguinte forma:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.2)$$

Dos princípios da termodinâmica, a energia interna é uma grandeza de estado, ou seja, depende apenas dos estados iniciais e finais, independentemente do processo realizado, existindo dessa forma, a diferencial exata para essa grandeza. O trabalho e o calor não são grandezas de estado e dependem do processo realizado, logo não há uma diferencial exata para essas grandezas, por isso a distinção entre os símbolos  $d$  e  $\delta$ .

Ao comprimir ou expandir um material, tem-se a realização de um trabalho diferencial específico  $\delta W$ , descrito por:

$$\delta W = -pd\varepsilon_v \quad (3.3)$$

Em que  $p$  é a pressão agindo sob o material e  $d\varepsilon_v$  é a deformação específica volumétrica sofrida pelo material. Por convenção adota-se que para adicionar energia ao sistema deve-se realizar trabalho sobre ele. Por essa razão, se inseri o sinal negativo na Equação 3.3, de modo que ao haver uma deformação específica volumétrica negativa, ou seja, uma compressão ocorra

um aumento na energia interna do sistema. O calor pode ser descrito em função da entropia ( $S$ ), pois da definição de entropia para processos internos reversíveis tem-se:

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{INT. REV.} \quad (3.4)$$

Assim a Equação 3.2 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$dU = TdS - pd\varepsilon_v \quad (3.5)$$

Para associar os potenciais termodinâmicos para materiais sólidos é necessário correlacionar variáveis independentes com variáveis dependentes. Seja o primeiro potencial, a energia interna intensiva, a qual pode ser escrita em função da entropia e deformação específica,  $U = U(S, \varepsilon_v)$ . Reescrevendo a função para derivada total em relação as derivadas parciais, tem-se:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\varepsilon_v} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_v} \right)_S d\varepsilon_v \quad (3.6)$$

Comparando a Equação 3.5 com a Equação 3.6, é possível observar as seguintes relações:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\varepsilon_v} \quad (3.7)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right)_S \quad (3.8)$$

Escolhendo a energia livre de Gibbs intensiva ( $G$ ) como um segundo potencial termodinâmico, sabe-se por definição que  $G$  é dada por:

$$G = h - TS \quad (3.9)$$

Em que  $h$  é a entalpia intensiva do processo, definida por:

$$h = U + p\varepsilon_v \quad (3.10)$$

Aplicando a derivada total sob a Equação 3.10:

$$dh = dU + d(p\varepsilon_v) = dU + pd\varepsilon_v + \varepsilon_v dp \quad (3.11)$$

Substituindo a Equação 3.5 na Equação 3.11, tem-se:

$$dh = TdS - pd\varepsilon_v + pd\varepsilon_v + \varepsilon_v dp = TdS + \varepsilon_v dp \quad (3.12)$$

Aplicando a derivada total sob a Equação 3.9:

$$dG = dh - d(TS) = dh - TdS - SdT \quad (3.13)$$

Substituindo a definição da derivada de entalpia encontrada na Equação 3.12 na equação 3.13:

$$dG = TdS + \varepsilon_v dp - TdS - SdT = -SdT + \varepsilon_v dp \quad (3.14)$$

Dessa forma, pode-se observar que a Energia livre de Gibbs intensiva ( $G$ ) pode ser descrita em função da temperatura ( $T$ ) e pressão ( $p$ ),  $G = G(T, p)$ . Reescrevendo a função para derivada total em relação a derivadas parciais, tem-se:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.15)$$

De forma análoga ao realizado com a energia interna, para a energia livre de Gibbs, comparando a Equação 3.14 com a Equação 3.15 é possível identificar as seguintes relações:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (3.17)$$

Outro conceito importante que precisa ser introduzido é o teorema de Clairaut-Schwarz também conhecido como comutatividade da derivação parcial, a qual descreve que para uma função contínua existe simetria para derivada parcial de segunda ordem, ou seja:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (3.18)$$

Dessa forma, aplicando a segunda derivada parcial para cada um dos termos da Equação 3.15 em função da variável constante, tem-se respectivamente para o primeiro e segundo termo:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p \quad (3.20)$$

Como existe simetria entre as derivadas parciais mistas é possível escrever a Equação 3.21 conhecida como uma das relações de Maxwell:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p \quad (3.21)$$

Fazendo o mesmo processo realizado com a energia interna ( $U$ ) e a energia livre de Gibbs ( $G$ ), a entropia ( $S$ ) pode ser descrita como uma função de temperatura ( $T$ ) e pressão ( $p$ ),  $S = S(T, p)$ , a qual a diferencial total é dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.22)$$

O segundo termo do lado direito da Equação 3.22 pode ser substituído por uma das relações de Maxwell, obtendo-se:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p dp \quad (3.23)$$

A entalpia ( $h$ ) também pode ser descrita em função da temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $p$ ),  $h = h(T, p)$ , a qual a diferencial total é descrita de forma similar por:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.24)$$

Por definição, o primeiro termo do lado direito da Equação 3.24 é descrito como o calor específico ( $c_p$ ) do material analisado em pressão constante, ou seja:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (3.25)$$

Assim a Equação 3.24 pode ser reescrita como:

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.26)$$

Substituindo a Equação 3.26 e Equação 3.23 na derivada total da entalpia descrita na Equação 3.12, a seguinte relação é encontrada:

$$\left[ c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \right] = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p dp \right] + \varepsilon_v dp \quad (3.27)$$

Rearranjando a equação em função de  $dT$  e  $dp$  tem-se:

$$\left[ \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p - \varepsilon \right] dp = \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - c_p \right] dT \quad (3.28)$$

Assim, ao avaliar um processo isobárico, ou seja  $dp = 0$ , é possível observar a seguinte relação:

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (3.29)$$

Substituindo a Equação 3.29 na Equação 3.22 tem-se a derivada total da entropia utilizada para descrever o efeito barocalórico:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p dp \quad (3.30)$$

Ao analisar um processo adiabático, portanto  $dS = 0$ , que ocorra em temperaturas próximas a temperatura ambiente é possível realizar a seguinte aproximação ao integrar os 2 lados da equação 3.30, definindo o valor da variação adiabática de temperatura  $\Delta T_s$  :

$$\Delta T_s = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p dp \quad (3.31)$$

Quando o processo em análise é isotérmico,  $dT = 0$ , integrando a Equação 3.30 tem-se:

$$\Delta S_T = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_p dp \quad (3.32)$$

Como  $\frac{T}{c_p}$  de modo geral, para materiais sem transição de fase, é constante com a variação de  $p$  pode-se realizar a seguinte aproximação:

$$\Delta T_s \approx \frac{T}{c_p} \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T} \right)_p dp \quad (3.33)$$

Que ao ser comparado com a Equação 3.32 pode ser reescrito como:

$$\Delta T_s \approx - \frac{T \Delta S_T}{c_p} \quad (3.34)$$

Ou seja, o  $\Delta S_T(T, dp)$  pode ser calculado de modo indireto a partir da Equação 3.35

$$\Delta S_T(T, dp) = - \frac{c_p(T)}{T} \Delta T_s(T, dp) \quad (3.35)$$

### 3.5 Materiais Barocalóricos

O EBC é caracterizado quando uma variação de pressão é aplicada sob um material e o aumento do interesse no estudo desse efeito data apenas dos últimos 11 anos, por essa razão, existem poucos materiais testados e esses não seguem uma padronização quanto a sua forma de investigação. Alguns realizaram apenas a medição direta ou quase direta do  $\Delta S_T$  por calorimetria e de forma indireta determinaram o  $\Delta T_s$ , calculando ou extrapolando esse e demais valores [52 e 59]. Outros realizaram a medição direta do  $\Delta T_s$  e definiram o  $\Delta S_T$  de forma indireta. Além dessas variações metodológicas, existem diferenças quanto aos parâmetros de avaliação utilizados para o teste, ou seja, diferentes temperaturas iniciais  $T_i$  e diferentes variações de pressão  $\Delta p$ . Um método empregado para reduzir essas diferenças e que possibilita um comparativo do efeito em diferentes parâmetros é a normalização do  $\Delta T_s$  em razão da variação de pressão utilizada  $\Delta p$ . Dessa forma, a Tabela 3.1 apresenta propriedades barocalóricas encontradas na literatura para alguns materiais.

**Tabela 3.1** – Materiais com efeito barocalórico conforme as pesquisas realizadas

Materiais	$T_i$ (K)	$ \Delta p $ (GPa)	$ \Delta T_s $ (K)	$ \Delta T_s/\Delta p $ $\left(\frac{K}{GPa}\right)$	REF.
Ni-Mn-In	290	0,260	4,5	17,30	[52]
LaFe <sub>11,33</sub> Co <sub>0,47</sub> Si <sub>1,2</sub>	240	0,200	2,2	11,0	[59]
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	272	0,200	1,1	5,5	[60]
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub>	312	0,250	10	40	[61]
MnCoGe <sub>0,99</sub> In <sub>0,01</sub>	298	0,300	9,4	31,33	[62]
Mn <sub>3</sub> GaN	287	0,093	1,32	14,19	[63]
(MnNiSi) <sub>0,62</sub> (FeCoGe) <sub>0,38</sub>	338	0,200	3,1	15,5	[64]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub>	103	0,140	12 <sup>i</sup>	85,71 <sup>i</sup>	[65]
Rb <sub>2</sub> KFeF <sub>6</sub>	190	0,140	18 <sup>i</sup>	128,57 <sup>i</sup>	[66]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	297	0,070	15 <sup>i</sup>	214,29 <sup>i</sup>	[66]
Rb <sub>2</sub> KTiOF <sub>5</sub>	220	0,150	16 <sup>i</sup>	106,67 <sup>i</sup>	[66]
(NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	219	0,1	8 <sup>i</sup>	80 <sup>i</sup>	[67]
(TprA)[Mn(dca) <sub>3</sub> ]	330	0,007	4,5 <sup>i</sup>	642,86 <sup>i</sup>	[69]
Neopentil glicol	320	0,091	50 <sup>i</sup>	549,45 <sup>i</sup>	[70]
Polidimetilsiloxano (PDMS)	283	0,390	28,5	73,07	[19]
Borracha Nitrílica (NBR)	323	0,390	16,4	42,05	[20]
Borracha Natural	314	0,390	25	64,1	[18]
Silicone Acético	298	0,390	41,1	105,38	[21]

<sup>i</sup> – Dados obtidos de forma indireta

Como descrito anteriormente a liga de memória de forma Ni-Mn-In gerou um grande marco nos estudos dos materiais barocalóricos. Esse material apresenta sob uma variação de pressão hidrostática uma mudança estrutural martensítica que geram alterações em suas propriedades magnéticas. Ao investigar essa mudança estrutural em uma  $T_i = 290 K$  e sob uma  $|\Delta p| = 0,26 GPa$  uma medição direta de  $|\Delta T_s| \simeq 4,5 K$  foi encontrada que ao ser normalizado apresenta  $\left|\frac{\Delta T_s}{\Delta p}\right| = 17,31 \frac{K}{GPa}$  [52]. Dando continuidade a seus estudos, Mañosa e colaboradores analisaram o composto LaFe<sub>11,33</sub>Co<sub>0,47</sub>Si<sub>1,2</sub>, que de forma concomitante apresenta uma transição de fase magnética e mudança volumétrica, características que além de proporcionarem ao material um  $Eh$ -C gigante também geram um EBC inverso, ou seja, ao descomprimir o material

de  $|\Delta p| = 0,20$  GPa em uma  $T_i = 240$  K um  $\Delta T_s = 2,2$  K medido de forma direta é encontrado, causando um aquecimento no material, sendo esse comportamento contrário ao apresentado na grande maioria dos materiais barocalóricos que resfriam ao serem descomprimidos [59]. Seguindo o raciocínio de que materiais que apresentam boas propriedades magnetocalóricas também apresentam boas propriedades barocalóricas, Yuce e colaboradores testaram a famosa liga de  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  que em uma  $T_i = 272$  K ao ser descomprimida de um  $|\Delta p| = 0,20$  GPa uma medição direta de  $|\Delta T_s| \approx 1,1$  K foi encontrada [60]. Outro composto é o  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  que além de possuir um  $Eh$ -C gigante também apresenta transição de fase magnética simultaneamente a uma variação volumétrica de estrutura que ao ser testado por Stern-Taulats e colaboradores em uma  $T_i = 312$  K e um  $|\Delta p| = 0,25$  GPa em medição direta apresentou um  $|\Delta T_s| \approx 10$  K [61]. O Composto  $\text{MnCoGe}_{0,99}\text{In}_{0,01}$  que também apresenta uma transição magneto-estrutural teve suas propriedades barocalóricas investigadas em uma  $T_i = 298$  K, sendo encontrado em uma medição direta um  $|\Delta T_s| = 9,4$  K positivo sob uma descompressão  $|\Delta p| = 0,30$  GPa, gerando assim um EBC inverso, os autores também obtiveram um  $|\Delta T_s| = 18,5$  K calculado a partir dos gráficos de  $\Delta S_T$  x temperatura, justificando essa discrepância pelo sistema de medição direto não estar devidamente isolado, possibilitando perdas de calor [62]. Outro material com transição de fase investigado foi o  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  que em uma  $T_i = 287$  K sob uma  $|\Delta p| = 0,093$  GPa apresentou uma medição direta de  $|\Delta T_s| = 1,32$  K havendo mais uma vez uma discrepância entre o valor calculado a partir do  $\Delta S_T$ , que foi de 5 K [63]. Um policristalino investigado por apresentar boas propriedades magnetocalóricas e transições de fase semelhantes aos materiais descritos previamente é o  $(\text{MnNiSi})_{0,62}(\text{FeCoGe})_{0,38}$  que em medição direta manifesta um  $|\Delta T_s| \approx 3,1$  K em uma  $T_i = 338$  K sob uma descompressão  $|\Delta p| = 0,20$  GPa [64]. Esse estudo também calculou de forma indireta o  $|\Delta T_s|$  da curva de  $\Delta S_T$ , encontrando um valor de 16 K para uma pressão de 0,270 GPa, tais resultados calculados foram comentados pelos autores como superestimados, bem como a medição direta ser subestimada já que a condição do sistema não é adiabática havendo perdas de calor para o meio [64].

Outra classe de materiais estudada principalmente por Flerov, Gorev e colaboradores que apresenta EBC significativo são os fluoretos, como  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$  [65] e  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  [66], além dos oxifluoretos, como o  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$  [66] e  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  [66]. Esses materiais sob pressão também sofrem transição estrutural acompanhada por altas variações de  $\Delta S_T$  e  $\Delta T_s$ . O  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$  apresenta valores de  $|\Delta T_s| = 12$  K, em uma  $T_i \approx 103$  K e  $|\Delta p| = 0,14$  GPa [65], esses dados podem estar superestimados já que foram calculados e não medidos de forma direta,

sendo os valores diretos de  $|\Delta S_T| = 61 \frac{J}{kg \cdot K}$  em condições de  $T_i \simeq 105 K$  e  $|\Delta p| = 0,10 \text{ GPa}$ . Para o  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  o  $|\Delta T_s|$  calculado é de  $18 K$  sob um  $|\Delta p| = 0,14 \text{ GPa}$  em uma  $T_i \simeq 190 K$ , enquanto o valor de  $\Delta S_T$  medido de forma direta nas mesmas condições é de  $-42 \frac{J}{kg \cdot K}$  [66]. Neste mesmo estudo Flerov investigou o oxiflureto  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$  que em  $T_i \simeq 297 K$  e sob  $|\Delta p| = 0,07 \text{ GPa}$  apresentou em medição direta um  $|\Delta S_T| = 55 \frac{J}{kg \cdot K}$  e calculado um  $|\Delta T_s| = 15 K$  [66]. Já o  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  apresentou valores de  $|\Delta S_T|$  direto e  $\Delta T_s$  calculado de  $46 \frac{J}{kg \cdot K}$  e  $16 K$ , respectivamente, em  $T_i \simeq 220 K$  e  $|\Delta p| = 0,15 \text{ GPa}$  [66].

Alguns materiais polares também com transição de fase foram testados quanto ao seu EBC. Um deles é o sulfato de amônia  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , economicamente mais viável se comparado aos compostos com transição de fase magneto-estrutural e que apresenta um  $|\Delta S_T|$  direto e  $\Delta T_s$  calculado de  $60 \frac{J}{kg \cdot K}$  e  $8 K$ , respectivamente, em  $T_i = 219 K$  e  $|\Delta p| = 0,1 \text{ GPa}$  [67]. Outro material polar estudado é o cerâmico  $\text{BaTiO}_3$  que foi testado em suas duas transições de fase em  $T_i \simeq 400 K$  e  $T_i \simeq 280 K$  atingindo respectivamente um  $\Delta S_T = 1,6 \frac{J}{kg \cdot K}$  e  $1,3 \frac{J}{kg \cdot K}$  em uma  $|\Delta p| = 0,1 \text{ GPa}$  não havendo medições diretas de temperatura ou cálculo [68]. Compostos híbridos também foram analisados quanto a sua propriedade barocalórica, um exemplo é a perovskita híbrida  $(\text{TPrA})[\text{Mn}(\text{dca})_3]$  que sob uma baixa variação de pressão  $|\Delta p| = 0,007 \text{ GPa}$  em uma  $T_i \simeq 330 K$  apresenta um  $|\Delta S_T| = 35,1 \frac{J}{kg \cdot K}$  medido diretamente por calorimetria e um  $|\Delta T_s| = 4,8 K$  obtido indiretamente por cálculo [69].

O cristal plástico é outro material que vem sendo estudado recentemente por diferentes pesquisadores [70 e 71]. Esse material apresenta um comportamento análogo a uma transição de fase, pois em determinada temperatura e pressões as moléculas do material saem de um estado desorganizado para um estado em que rotacionam, de forma organizada em torno do centro de massa, formando uma espécie de rede cristalina. O cristal plástico neopentil glicol ao sofrer esse rearranjo em uma  $T_i \simeq 320 K$  em uma  $|\Delta p| = 0,091 \text{ GPa}$  gera variações diretas de  $|\Delta S_T| \simeq 400 \frac{J}{kg \cdot K}$  encontrando valores calculados na faixa de  $|\Delta T_s| = 50 K$ , como já mencionado esses valores calculados são superestimados, mas de qualquer maneira devida à ordem de grandeza esses materiais foram considerados por apresentarem um EBC Colossal [70].

Uma classe de material mais popularmente conhecida que apresenta um elevado EBC são os polímeros elastoméricos. Diferentemente da maioria dos materiais supracitados, esses polímeros não dependem de uma transição de fase para apresentar altos valores de EBC, por exemplo, o Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) que em uma  $T_i \approx 283 \text{ K}$  sob uma  $|\Delta p| = 0,390 \text{ GPa}$  gera variações diretas de  $|\Delta T_s| = 28,5 \text{ K}$  [19]; outro exemplo de elastômero é a borracha nitrílica (NBR) que sob uma mesma variação de pressão  $|\Delta p| = 0,390 \text{ GPa}$  em uma  $T_i \approx 323 \text{ K}$  gera  $|\Delta T_s| = 16,4 \text{ K}$  [20]. A NBR e outros materiais elastoméricos tem seu EBC intensificado por transições, como é o caso da borracha natural vulcanizada, que apresenta uma relação entre o EBC e a transição vítrea do material, apresentando em uma  $T_i \approx 314 \text{ K}$  sob uma  $|\Delta p| = 0,390 \text{ GPa}$  variações diretas de  $|\Delta T_s| = 25 \text{ K}$  [18]. Outro elastômero que possui o EBC influenciado por uma transição de fase, é a borracha de silicone acético que em  $T_i \approx 298 \text{ K}$  sob uma variação de pressão  $|\Delta p| = 0,390 \text{ GPa}$  sai de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina, ocasionando um  $|\Delta T_s| = 41,1 \text{ K}$ , sendo esse o maior valor de  $|\Delta T_s|$  medido diretamente registrado até o momento [21].

### 3.6 Poli(cloreto de Vinila)

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é formado a partir do processo de polimerização do monômero cloreto de vinila (MCV), e possui estrutura conforme observado na Figura 3.4. Em 1835, o MCV foi relatado pela primeira vez por Justus von Liebig e seu aluno Henri Victor Regnault, e em 1872 o PVC foi sintetizado a partir do MCV pelo alemão Eugen Baumann. Porém, foi somente entre as décadas de 1920 e 1930 que a comercialização do PVC ganhou espaço, isso porque, com a descoberta de como plastificar o PVC, bem como, a utilização de estabilizadores de calor, o processamento de compostos de PVC passou a ser viável [72]. Desde então, a capacidade mundial de fabricação de PVC cresceu exponencialmente, sendo atualmente considerada a quarta resina polimérica mais consumida na Europa, com uma demanda de 10% das 50,7 milhões de toneladas de resina plásticas consumidas nesse continente, ficando atrás apenas do polipropileno, polietileno de baixa e alta densidade [23]. No Brasil o PVC é a terceira resina polimérica mais consumida sendo responsável por 13,1% [73].



também aumentam a flexibilidade e capacidade de alongamento do material, gerando um polímero com características elastoméricas, uma classe de materiais que apresenta propriedades barocalóricas interessantes, além de poder ser reprocessado pelo fato de se tratar de um termoplástico.

De maneira geral, o comportamento do plastificante sobre a estrutura do PVC pode ser explicado de duas maneiras. A primeira é por meio da teoria da lubrificação a qual descreve que o plastificante age na redução do atrito intermolecular do polímero. A outra é descrita como teoria do gel, que considera que os plastificantes atenuam as interações dipolo-dipolo existentes na molécula do polímero reduzindo sua rigidez [72]. Tal atenuação ocorre uma vez que as moléculas de plastificante se posicionam entre as cadeias de PVC, aumentando a distância entre as macromoléculas [75]. Como a força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas, a força de atração entre as cadeias é reduzida, flexibilizando o polímero [75].

Os plastificantes mais utilizados em compostos de PVC são os ftalatos, sendo o dioctilftalato (DOP) o plastificante padrão da indústria do PVC, por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades mecânicas, físicas, térmicas e reológicas em aplicações de uso geral [77]. Apesar de todas essas vantagens, nos últimos anos, o DOP vem sendo amplamente investigado e evidências apontam ser um material cancerígeno, que migra facilmente para fora do PVC, passando por inúmeras regulamentações em diversos países. Dessa forma, é importante destacar que a utilização do DOP deve ser cautelosa em relação ao local e ao tipo de demanda, considerando que este plastificante tem ação nociva para saúde humana, sendo assim, diversos plastificantes alternativos estão substituindo gradativamente o DOP empregado pela indústria [78 e 79].

### **3.7 Grafite Natural**

Conforme já destacado na literatura, apesar de apresentarem valores de EBC significativos, os polímeros elastoméricos possuem a desvantagem de apresentarem baixa condutividade térmica, problema que pode ser resolvido desenvolvendo polímeros com cargas de alta condutividade térmica [21]. Uma carga alternativa para desenvolvimento de um compósito barocalórico, é o grafite natural. Apesar de ser um material anisotrópico e apresentar uma alta variação de condutividade térmica ( $k$ ), é possível observar na literatura valores médios

consideráveis  $\left(k = 80 \frac{W}{m K}\right)$ [26]. Além disso o grafite, principalmente em flocos é um material inerte, atóxico e de baixo custo (500-800 US\$/ton) em um grau de pureza considerável (94 a 97%) [80].

## 4 METODOLOGIA

Para desenvolver e avaliar um material compósito que apresente o efeito barocalórico (EBC) com boa condutividade térmica ( $k$ ) que possibilite aplicação em sistemas de refrigeração, o trabalho foi dividido nas seguintes partes: processamento dos materiais, fabricação dos corpos de prova e caracterização dos materiais.

### 4.1 Processamento dos materiais e fabricação dos corpos de prova

O poli(cloreto de vinila) flexível reciclado ( $PVC_f$ ), foi fornecido pela AGGL Indústria e Comércio de artefatos plásticos. Esse material é o resíduo de um processo industrial que utiliza  $PVC_f$ , esse resíduo foi fornecido picotado em pedaços de tamanhos aleatórios conforme Figura 4.1.

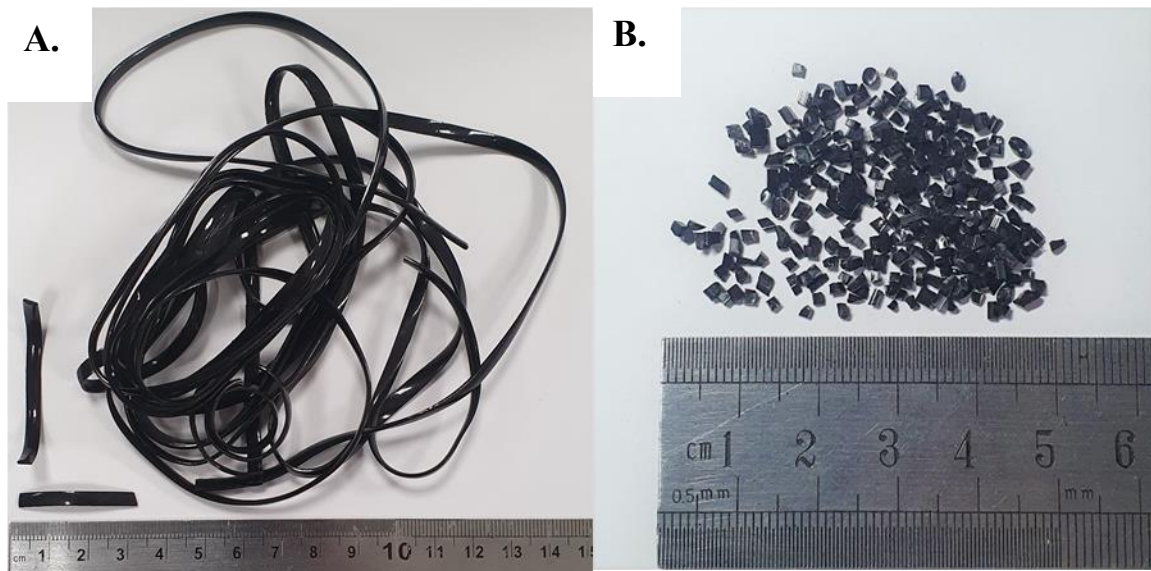
**Figura 4.1** –  $PVC_f$  reciclado como fornecido pela AGGL Indústria e Comércio de artefatos plásticos



O material recebido foi levado em estufa a 353 K (80 °C) por um período de pelo menos 12 horas para remoção da umidade e processado em uma extrusora, dupla rosca, *Thermo Scientific HAAKE MiniLab II* com temperatura de 423 K (150 °C), rotação de 60 r.p.m. e movimento co-rotante. O material extrudado em formato de fio achatado (Figura 4.2.A) com larguras variadas de  $4,0 \pm 0,5$  mm, espessura de  $1,5 \pm 0,5$  mm e comprimentos aleatórios conforme saída da extrusora é denominado como  $PVC_f$  processado. O  $PVC_f$  processado foi

picotado manualmente com auxílio de estilete em comprimentos inferiores a 2 mm, obtendo *pellets* de PVC<sub>f</sub> (Figura 4.2.B).

**Figura 4.2** – PVC<sub>f</sub> processado e *Pellets* de PVC<sub>f</sub>



- A. PVC<sub>f</sub> após processamento em extrusora
- B. *Pellets* de PVC<sub>f</sub> obtidos após corte com estilete

O grafite em formato de flocos com pelo menos 75% das partículas maiores que 149  $\mu\text{m}$  (mesh 100) da fabricante *Sigma-Aldrich* Lote MKBZ2867V foi utilizado como carga para fabricação dos compósitos.

Os compósitos foram processados de forma similar ao PVC<sub>f</sub>, passando inicialmente pelo mesmo processo de remoção de umidade. Em seguida, o grafite e o PVC<sub>f</sub> foram misturados, mecanicamente em um saco plástico com vedação, em diferentes proporções de massa/massa, de forma que as seguintes concentrações de grafite fossem obtidas em 5, 10, 20, 30 e 40%. Portanto seis materiais distintos foram obtidos: PVC<sub>f</sub>, PVC<sub>f</sub>/grafite 5%, PVC<sub>f</sub>/grafite 10%, PVC<sub>f</sub>/grafite 20%, PVC<sub>f</sub>/grafite 30% e PVC<sub>f</sub>/grafite 40%. Cada mistura foi então processada, na mesma extrusora e condições de temperatura e rotação, com recirculação por 5 minutos. O material extrudado tinha geometria de um fio achatado conforme o PVC<sub>f</sub> processado e é denominado PVC<sub>f</sub>/grafite processado, esse material também foi picotado em pedaços menores obtendo *pellets* de PVC<sub>f</sub>/grafite em diferentes concentrações.

Por se tratar do resíduo de um polímero reciclado nenhuma característica do material e dos compósitos com carga de grafite eram conhecidas. Sendo assim, a densidade foi calculada através da Equação 4.1. permitindo a determinação da massa de material necessária para fabricação dos corpos de prova em seus diferentes formatos.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Para esse cálculo da densidade corpos de prova teste em formatos de discos foram fabricados de modo que o volume ( $V$ ) fosse conhecido e determinado pela Equação 4.2 e a massa ( $m$ ) determinada por uma balança.

$$V = \pi r^2 h \quad (4.2)$$

Os discos foram fabricados para cada uma das seis concentrações de grafite utilizando uma embutidora manual modelo *Panpress-30* do fabricante *Pantec*. Para cada concentração de grafite buscou-se inserir aproximadamente o mesmo volume de *pellets*, com o objetivo de obter discos de dimensões próximas. Após a inserção do material fechou-se a câmara para realização da sinterização com uma carga de 1 *kN* e temperatura média de operação de 433 K (160 °C) por 28 minutos (período de 2 ciclos do equipamento). Por se tratar de um equipamento simples que controla a temperatura apenas acionando ou desligando uma resistência, a temperatura média de operação foi obtida acompanhando um processo com um termômetro digital com termopares tipo K acoplados, o qual após uma rampa térmica mediu temperaturas entre 423 e 443 K (150 a 170 °C) oscilando conforme funcionamento da resistência. O controle da carga aplicada pelo equipamento ocorreu de forma manual, por meio da compressão de uma mola por uma alavanca, sendo assim os processos foram acompanhados e a redução de carga sofrida pela acomodação do material na câmara durante a fusão foi corrigida, de modo que a força aplicada fosse mantida aproximadamente constante durante a sinterização. Ao término dos 28 minutos a resistência do equipamento foi desligada e um resfriamento forçado realizado com ar comprimido por 10 minutos, em seguida liberou-se a carga aplicada e após outro período de 10 minutos, o corpo de prova foi removido do equipamento. Esse processo foi repetido para cada material obtendo um corpo de prova em formato de disco para cada concentração, sendo possível determinar a densidade aproximada para cada material por meio das Equações 4.1 e 4.2.

Com os valores da densidade foi possível determinar a quantidade de massa necessária para fabricação dos corpos de prova em formato de disco com as dimensões desejadas de diâmetro de 30 mm e 11 mm de altura. Desse modo, o processo de sinterização descrito

anteriormente foi repetido inserindo uma quantidade de material de 9,46 g, 9,60 g, 10,07 g, 10,24 g, 10,91 g e 11,38 g, respectivamente para o PVC<sub>f</sub>, PVC<sub>f</sub>/grafite 5%, PVC<sub>f</sub>/grafite 10%, PVC<sub>f</sub>/grafite 20%, PVC<sub>f</sub>/grafite 30% e PVC<sub>f</sub>/grafite 40%. Esse processo foi repetido para cada material por três vezes, obtendo-se triplicatas para os seis materiais, totalizando 18 corpos de prova em formato de disco.

Uma metodologia similar de sinterização foi utilizada para fabricação dos corpos de prova cilíndricos, diferentemente do executado para os discos, uma maior massa de material foi inserida na câmara da embutidora, de modo que a altura final dos corpos de prova fosse de aproximadamente 21 mm, os demais parâmetros como força e tempo de processo foram os mesmos. Esses discos de 30 mm de diâmetro e 21 mm de altura foram presos em um porta-Cossinete e levados em uma furadeira de bancada acoplada com um vazador de 8 mm. Dessa forma, 4 corpos de prova foram sacados a partir de um disco, em um processo de furação manual em rotação de 1100 r.p.m e baixa velocidade de avanço, evitando grandes deformações no disco durante a furação, para que o corpo retirado fosse o mais homogêneo possível.

## **4.2 Caracterização dos materiais**

### **4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)**

O PVC<sub>f</sub> e os compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite foram caracterizados por meio da técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) em formato de *pellets* no equipamento *Nicolet iN10* do fabricante *Thermo Scientific*, nos comprimentos de ondas na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com sonda de ATR de germânio.

#### 4.2.2 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) do PVC<sub>f</sub> foi realizada da forma como recebido da indústria e pós processamento em *pellets*, já os compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite foram analisados apenas na forma de *pellets*. A técnica foi realizada em um equipamento *Perkin Elmer STA-6000 thermoanalyzer* em uma atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 25 K/min e temperatura variando de 303 K até 1023 K (30 a 750 °C).

#### 4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Outra técnica utilizada para caracterizar o PVC<sub>f</sub> e os compósitos foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A técnica foi executada nos materiais em formato de *pellets* no equipamento *TA Instruments Q20* instalado no Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), campus de Diadema. Ciclos foram executados para remoção da memória térmica do material, um primeiro ciclo da temperatura ambiente à 373 (100 °C), em seguida um resfriamento até 193 K (-80 °C), em seguida dois ciclos repetidos cobrindo as faixas de temperatura de 193 a 373 K (-80 a 100 °C) todos com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10K/min em fluxo de argônio com vazão de 50 mL/min.

A partir das curvas de DSC, foi possível determinar os calores específicos das amostras utilizando a norma ASTM E1269 por meio da comparação das curvas de DSC de uma amostra padrão de safira [81].

#### 4.2.4 Densidade

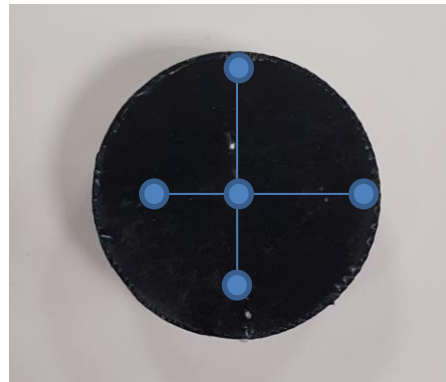
A densidade ( $\rho$ ) do PVC<sub>f</sub> e dos compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite foi determinada de forma direta pela Equação 4.1.

Para determinação da densidade a partir da Equação 4.1, utilizou-se corpos de prova de dimensões razoáveis para redução do erro do valor encontrado. Assim, os corpos de prova em formato de disco com diâmetro aproximado de 30 mm e 11 mm de altura foram utilizados.

As alturas dos corpos de provas cilíndricos foram medidas com micrômetro analógico com resolução de 0,01 mm em cinco pontos distintos da superfície do corpo de prova conforme

indicado em azul na Figura 4.3, buscando representar ao máximo a geometria média do corpo. De forma similar, cinco medidas foram realizadas para os diâmetros. O volume de cada corpo de prova cilíndrico foi determinado a partir da média das dimensões de altura e diâmetro. As massas dos corpos de prova foram mensuradas com uma balança de precisão de 0,0001 g. Com o volume e massa de cada corpo de prova conhecido, a densidade foi calculada a partir da Equação 4.1 e determinada para cada material com o valor médio das triplicatas.

**Figura 4.3** – Pontos de coleta de altura do corpo de prova cilíndrico para cálculo de densidade



#### 4.2.5 Dureza

A dureza dos materiais foi determinada de acordo com a norma ASTM D2240 [82]. Os mesmos corpos de prova em geometria de disco empregados no cálculo da densidade foram utilizados, uma vez que esses atendem as especificações estabelecidas na norma. A escala utilizada foi a Shore A e as medições realizadas com um durômetro modelo *GS 1000 A* da *Woltest* com suporte modelo *SD 300* do mesmo fabricante. Foram executadas 5 medidas em cada face plana do corpo de prova, seguindo os pontos de coleta do mesmo padrão utilizado na Figura 4.3, verificando valores com tempo de indentação ( $t_i$ ) de 1 e 3 segundos. Calculou-se os valores médios de dureza das triplicatas para cada superfície plana, de cada corpo de prova e de cada material para os 2 tempos distintos de indentação.

#### 4.2.6 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade ( $E$ ) foi determinado conforme a norma ASTM D575-91 [83] método A que especifica as condições para realização de um ensaio de compressão em que se mediu a força necessária para realizar uma deformação específica, para esse caso estabelecida

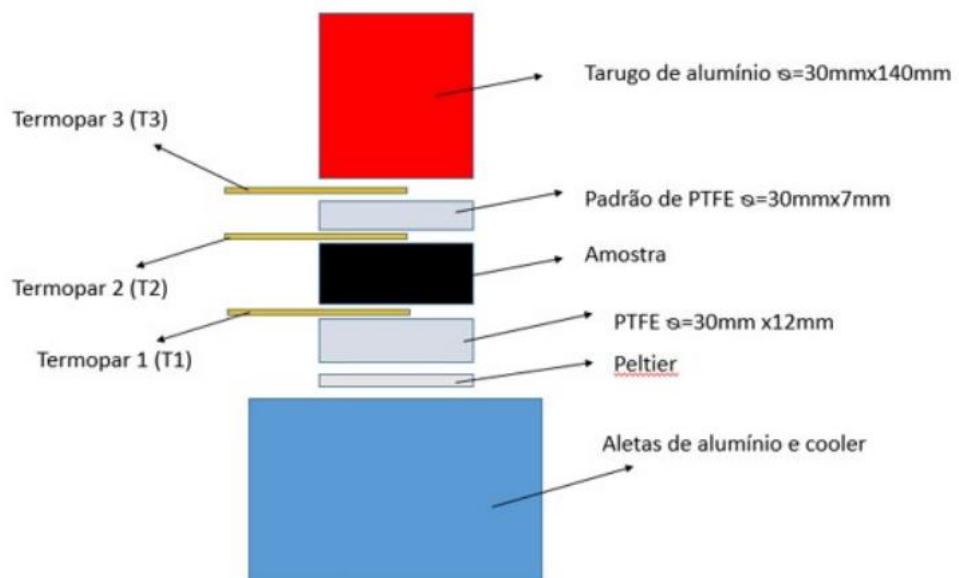
em aproximadamente 3 mm. Nesse ensaio foram empregados corpos de prova cilíndricos obtidos conforme a metodologia apresentada na seção 4.2.1, a compressão foi executada por uma máquina *EMIC modelo DL 10000*, configurada com uma velocidade de  $1,5\text{mm}/\text{min}$  e uma célula de carga de  $5\text{ kN}$ . A curva de tensão ( $\sigma$ ) por deformação ( $\varepsilon$ ) foi analisada em 20% da deformação e o módulo de elasticidade ( $E$ ) determinado a partir da Equação 4.3.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

#### 4.2.7 Condutividade Térmica

A condutividade térmica ( $k$ ) de cada material foi determinada partir de um equipamento desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá (DEM – UEM), utilizando corpos de prova cilíndricos fabricados conforme metodologia descrita na seção 4.2.1. O equipamento é baseado na comparação de um fluxo de calor constante que passa através de um material de condutividade térmica conhecida e da amostra. A parte principal do sistema, a torre de fluxo de calor, pode ser observada no esquema apresentado na Figura 4.4.

**Figura 4.4** – Modelo esquemático da torre de fluxo de calor do sistema de medição da condutividade térmica



O sistema pode ser descrito da seguinte maneira: a torre de fluxo de calor que possui uma estrutura externa construída em impressora 3D com Poli(ácido) Láctico (PLA) isolada termicamente com poliestireno expandido (EPS); na base da estrutura da torre há um *cooler* com 60 mm de diâmetro e um sistema de aletas que forçam o direcionamento do fluxo de calor,

o qual foi gerado por uma pastilha termoelétrica (*Peltier TEC1-12706*) inserida logo após as aletas; acima do *Peltier* existe um disco de Poli(tetrafluoretileno) (PTFE) com diâmetro de 30 mm e 12 mm de altura, com a função de evitar que a amostra entre em contato direto com a fonte térmica e de manter a resistência de contato semelhante nas duas extremidades da amostra; acima do primeiro disco de PTFE há um disco de alumínio responsável por alojar o primeiro termopar (T1), esse disco possui diâmetro de 30 mm e altura desprezível, uma vez que o material é altamente condutor se comparado com o PTFE e as amostras; a amostra foi inserida em cima de (T1), depois da amostra há um outro disco de alumínio com o termopar (T2); após o segundo termopar existe um disco padrão de PTFE com a condutividade conhecida  $\left(k = 0,25 \frac{W}{m \cdot K}\right)$  de 30 mm de diâmetro e 7 mm de altura; em seguida há outro disco de alumínio com o termopar (T3); dessa forma o fluxo de calor que atravessa amostra é detectado pela variação de temperatura medida por T1 e T2 e o fluxo que atravessa o padrão é detectado pela variação medida nos termopares T2 e T3; sobre T3 se insere um tarugo de alumínio com diâmetro de 30 mm e 140 mm de altura que apresenta uma massa considerável para possibilitar uma maior área de contato entre todos os elementos das torre; a torre de fluxo de calor foi inserida em um ambiente termicamente controlado, composto por uma caixa de EPS de 30 L, uma serpentina de cobre com diâmetro de 6,35 mm e 2,5 m de comprimento conectada externamente a um banho termostático *QUIMIS*, modelo *Q214M2*, três coolers dos quais dois possuem 80 mm de diâmetro e o outro 60 mm, responsáveis por homogeneizar a refrigeração na caixa gerada pelo sistema de serpentinas e banho térmico, internamente nessa caixa também há um termopar para monitorar a temperatura; os sensores termopares são do tipo T, os quais são conectados à placas de leitura de temperatura *MAX 31856* que estão montadas sob uma *base board*; essas placas enviam sinal para um *Arduino MEGA 2560* que envia as informações para um microcomputador; a pastilha termoelétrica é regulada por um controlador de tensão manual acoplado a um medidor volt-amperímetro modelo *DSN-V288*; Todo o sistema é alimentado por uma fonte DC de 12V e 10A.

O fluxo de calor ( $q$ ) que atravessa uma superfície pode ser calculado a partir da Equação 4.4:

$$q = \frac{k \Delta T}{L} \quad (4.4)$$

Em que  $k$  é a condutividade térmica do material,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre a superfície interna e externa e  $L$  a altura do material. Admitindo que o sistema descrito anteriormente possui uma condição próxima a isolada, pode-se desprezar as perdas sofridas

pelo sistema, portanto o fluxo de calor gerado pela pastilha térmica que atravessa a amostra é o mesmo que passa pelo padrão de PTFE. Sendo assim, a condutividade térmica do material pode ser dada pela Equação 4.5:

$$k_{amostra} = \frac{k_{padrão} \Delta T_{padrão} L_{amostra}}{L_{padrão} \Delta T_{amostra}} \quad (4.5)$$

Para a medição dos valores de  $\Delta T$  de cada amostra, após montado todo sistema, aguardou-se um período de pelo menos 60 minutos, até que o sistema atingisse um regime permanente, portanto um fluxo de calor constante. Uma vez alcançado esse estado, a captura de dados foi realizada por um período de 30 s a uma taxa de leitura de 2 dados por segundo, aguardou-se 180 s para realizar a segunda tomada de dado por mais 30 s. Esse ciclo foi repetido de modo que 5 medidas de  $\Delta T$  fossem realizadas, para cada uma das triplicatas dos seis materiais, ou seja, para 18 corpos de prova.

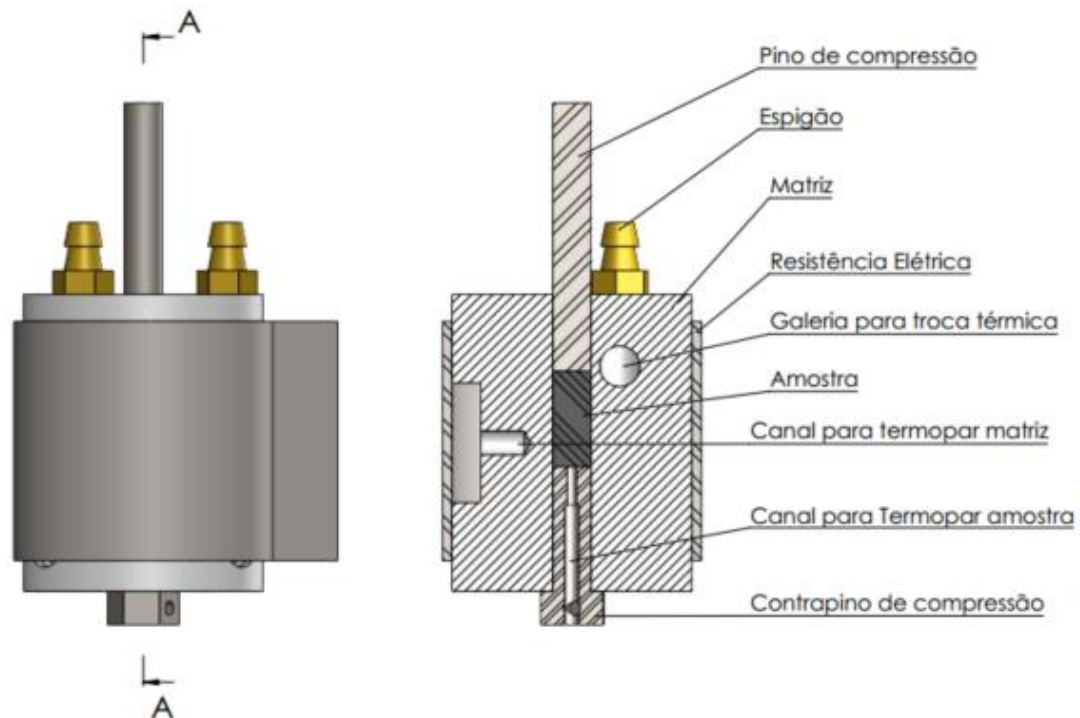
Deve-se considerar que o método utilizado para determinação da condutividade térmica não deve ser considerado de modo analítico, pois a metodologia empregada não garante um sistema adiabático.

#### 4.2.8 Efeito barocalórico (EBC)

O EBC dos diferentes materiais foi mensurado por medidas diretas da variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_s$ ). As aferições foram realizadas em corpos de prova cilíndricos com  $8 \pm 0,5 \text{ mm}$  de diâmetro e  $21 \pm 1 \text{ mm}$  de altura utilizando um equipamento proposto por Bocca e colaboradores [84] adaptado ao descrito por Bom e colaboradores [85].

As amostras analisadas foram retiradas de corpos de prova maiores, os quais seguiram a metodologia utilizada na seção 4.1. Conforme descrito por Bom e colaboradores [85], a parte principal do equipamento é a matriz, que foi representada em desenho com vista em corte na Figura 4.5. Essa matriz pode ser dividida em três partes essenciais, todas construídas em aço carbono: uma câmara cilíndrica com um furo central passante de 8 mm, galerias internas periféricas para circulação de fluido térmico e um rebaixo com um canal para alojar o termopar da matriz; as outras duas partes essenciais são o pino e o contrapino de compressão, sendo o primeiro maciço para transmissão e força e esse último vazado com um canal central para permitir a passagem de um termopar do tipo T. A amostra foi posicionada no centro da matriz entre o pino e o contrapino de compressão.

**Figura 4.5** – Vista em corte da matriz de medição do EBC

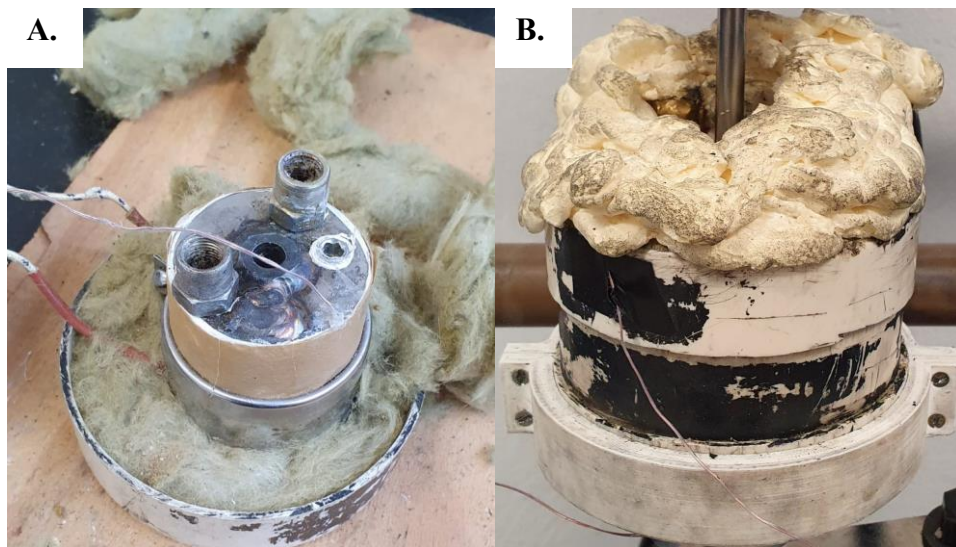


Todo esse conjunto da matriz é envolvido por uma resistência elétrica do tipo coleira com potência de 240 W, conectada a um sistema de controle de temperatura digital, o qual recebe como referência a temperatura do termopar da matriz, que foi posicionado no canal indicado na Figura 4.5 e encapsulado nesse canal com uma fina camada de resina para evitar que esse se desloque durante o manuseio da matriz ou realização dos ensaios. Este conjunto, resistência elétrica, controlador de temperatura e termopar, é responsável pelo aquecimento da amostra e da matriz durante a realização dos ensaios. A galeria interna é configurada de modo que haja apenas uma entrada e uma saída, por meio de configurações de espigões e mangueiras, as quais são acopladas a um banho termostático que realiza o resfriamento do sistema durante o ensaio.

A matriz precisa ser isolada, de modo que a câmara, onde a amostra se encontra, esteja mais próxima possível da situação adiabática ideal. Dessa forma, um sistema de isolamento foi construído com manta térmica (lã de rocha) e canos de PVC, conforme observado na Figura 4.6.A., todo corpo externo da matriz foi recoberto pela manta térmica e enclausurado por cano e “caps” de PVC com furos para passagem das mangueiras e fios da resistência e termopar. Para melhorar o isolamento, principalmente na região dos furos, o sistema foi revestido com espuma expansiva de poliuretano (PU) conforme observado na Figura 4.6.B. Durante a realização dos ensaios, notou-se que para as amostras com uma maior concentração de grafite, ou seja, amostras mais condutoras, havia um problema de comunicação nos termopares,

principalmente quando o pino compressão tocava a amostra, ocasionando inicialmente uma oscilação atípica e em sequência interrupção do sinal do termopar. Esse problema de comunicação foi possivelmente gerado por um laço de terra [85], já que ao se tornarem condutoras as amostras possibilitaram variações no aterramento dos termopares, gerando mais de um ponto de aterramento. Para solucionar esse problema foi inserida uma camada de isolamento entre a resistência elétrica e a matriz, composta basicamente de fita de PTFE e papel crepado saturado coberto com adesivo à base de borracha e resinas sintéticas.

**Figura 4.6** – Construção sistema de isolamento térmico da matriz de ensaio do EBC



A. Sistema de isolamento térmico da matriz em construção

B. Matriz com sistema de isolamento térmico finalizado

O posicionamento do termopar da amostra é outro ponto importante do equipamento, pois esse sensor deve permanecer na mesma posição durante a realização do ensaio. Dessa forma, o conjunto do contrapino com o termopar foi preparado de modo mais primoroso, composto por um termopar do tipo T com diâmetro de  $1\text{ mm}$  com as pontas soldadas por um maçarico portátil, de modo que a junção apresentasse um diâmetro inferior à  $1,5\text{ mm}$ . O fio desse termopar foi posicionado no centro do canal do contrapino, de modo que a junção ficasse a uma altura de  $11\text{ mm}$  acima de sua extremidade superior, para que isso fosse possível o fio do termopar foi revestido com resina dentaria com cura por fotopolimerização. Um disco de PTFE de  $8\text{ mm}$  de diâmetro com um furo central e altura inferior à  $2\text{ mm}$  foi posicionado na extremidade superior do contrapino, para auxiliar na vedação da amostra. Para garantir que o disco de PTFE fique aderido ao contrapino e não perca a concentricidade com o termopar, utilizou-se uma camada

de massa plástica automotiva à base de resina poliéster, revestindo a extremidade superior do contrapino e o termopar, de modo que todo esse conjunto do termopar e resinas não atinja diâmetros muito superiores à 2 mm e somente a junção do termopar fique exposta. O conjunto final obtido pode ser observado na Figura 4.7.

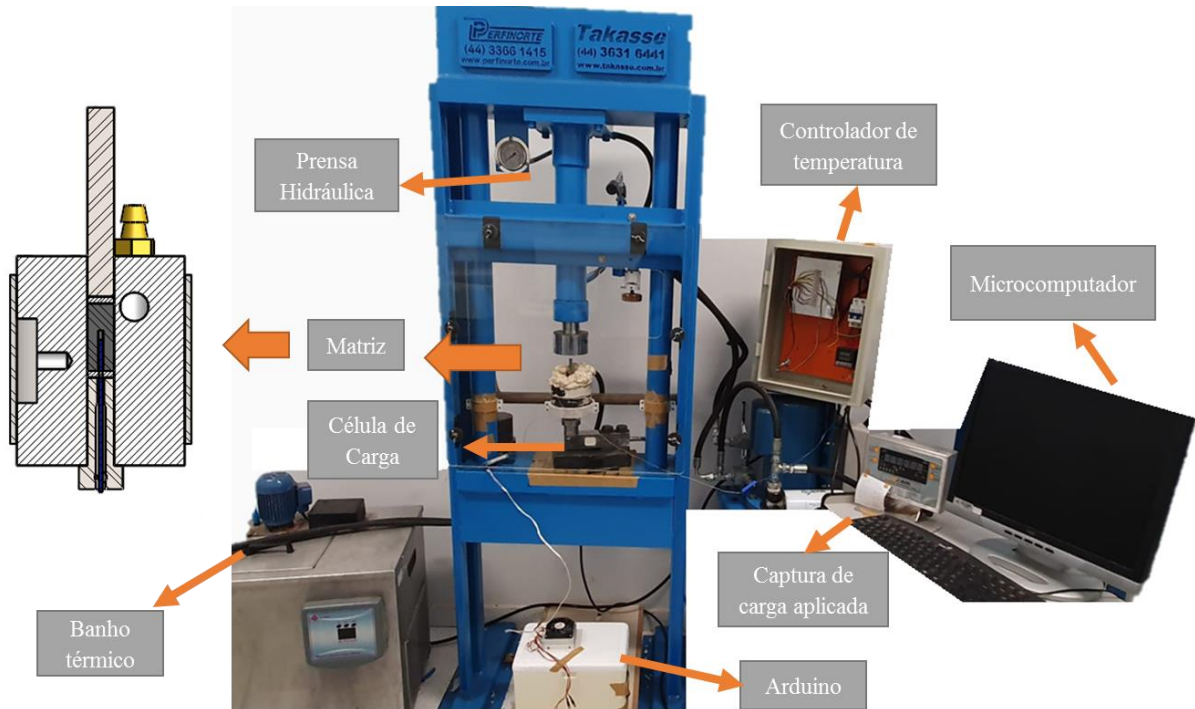
**Figura 4.7** – Contrapino utilizado nos ensaios do EBC



Os corpos de prova são furados em seu centro com uma broca de 1,5 mm com profundidade superior a 9 mm, para que sejam posicionados de forma forçada no termopar revestido, ficando justos e apoiados no disco de PTFE. Como citado anteriormente, em algumas concentrações de grafite havia uma certa interferência no sinal dos termopares, para também ajudar a atenuar esse problema as amostras foram envoltas por uma fina camada de fita PTFE. Acima da amostra posicionou-se outro disco de PTFE com 8 mm de diâmetro e altura inferior a 1,5 mm, para ajudar na vedação entre a amostra e o pino de compressão.

Além do conjunto de matriz acoplado ao sistema de controle da resistência e banho térmico, amostra, pino e contrapino de compressão demonstrados no desenho em corte da Figura 4.5, há outros elementos que constituem o equipamento: uma prensa hidráulica a qual é responsável pela aplicação da força de compressão; uma célula de carga de 5 toneladas; um indicador de carga; um sistema com *ARDUINO MEGA* e placas térmicas para recebimento de dados e um microcomputador para o tratamento desses dados. O equipamento completo pode ser observado no esquema demonstrado na Figura 4.8.

**Figura 4.8** – Equipamento de medição do EBC



O sistema foi então configurado para execução do ensaio da seguinte forma: O conjunto do contrapino da Figura 4.7, e a amostra foram inseridos na cavidade interna da matriz com o termopar guiado até uma altura de 9 mm da amostra, o disco de PTFE de vedação foi inserido em cima da amostra e logo em seguida o pino de compressão. Esse conjunto foi posicionado sob a célula de carga que se encontra sob a prensa hidráulica, a qual é responsável pela aplicação da força sob o pino de compressão.

A realização do ensaio só foi iniciada quando a temperatura do molde e amostra se estabilizavam, efetuando o controle por meio da temperatura do banho térmico e do controlador da resistência. Dessa forma, as temperaturas de ensaio foram de 293 a 333 K (20 a 60 °C) com passo de 10 K. Uma vez estabilizada as temperaturas, as forças foram aplicadas com o acionamento manual da válvula da prensa, com cargas nas seguintes intensidades: 215, 440, 666, 891 e 1117 *kgf*, monitoradas através do indicador de carga sendo os dados de temperatura da amostra capturados apenas quando a variação de intensidade da carga fosse de  $\pm 15$  *kgf*.

Uma vez que a pressão ( $p$ ) é dada pela Equação 4.6:

$$p = \frac{F}{A} \quad (4.6)$$

Em que  $A$  é a área transversal do corpo de prova e  $F$  a força aplicada. Sendo assim as pressões de ensaio foram 42, 86, 130, 174 e 218 MPa aplicadas a uma taxa de 140, 286, 433, 580 e 726 MPa/s com um erro estipulado em  $\pm (2\% \Delta p + 3 \text{ MPa})$ .

As variações de temperatura da amostra foram medidas pelo termopar tipo T e realizadas durante aplicações rápidas de carga, com objetivo de realizar o ensaio próximo as condições adiabáticas. A captura dos dados do termopar foi executada com auxílio de um *Arduino Mega* e salvas em um microcomputador. Esse procedimento foi repetido para os seis materiais distintos.

Com os valores de calor específico encontrados a partir das curvas de DSC e os valores das medidas diretas da variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_s$ ), foi possível determinar o efeito barocalórico de modo indireto, calculando a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ) por meio da Equação 3.35.

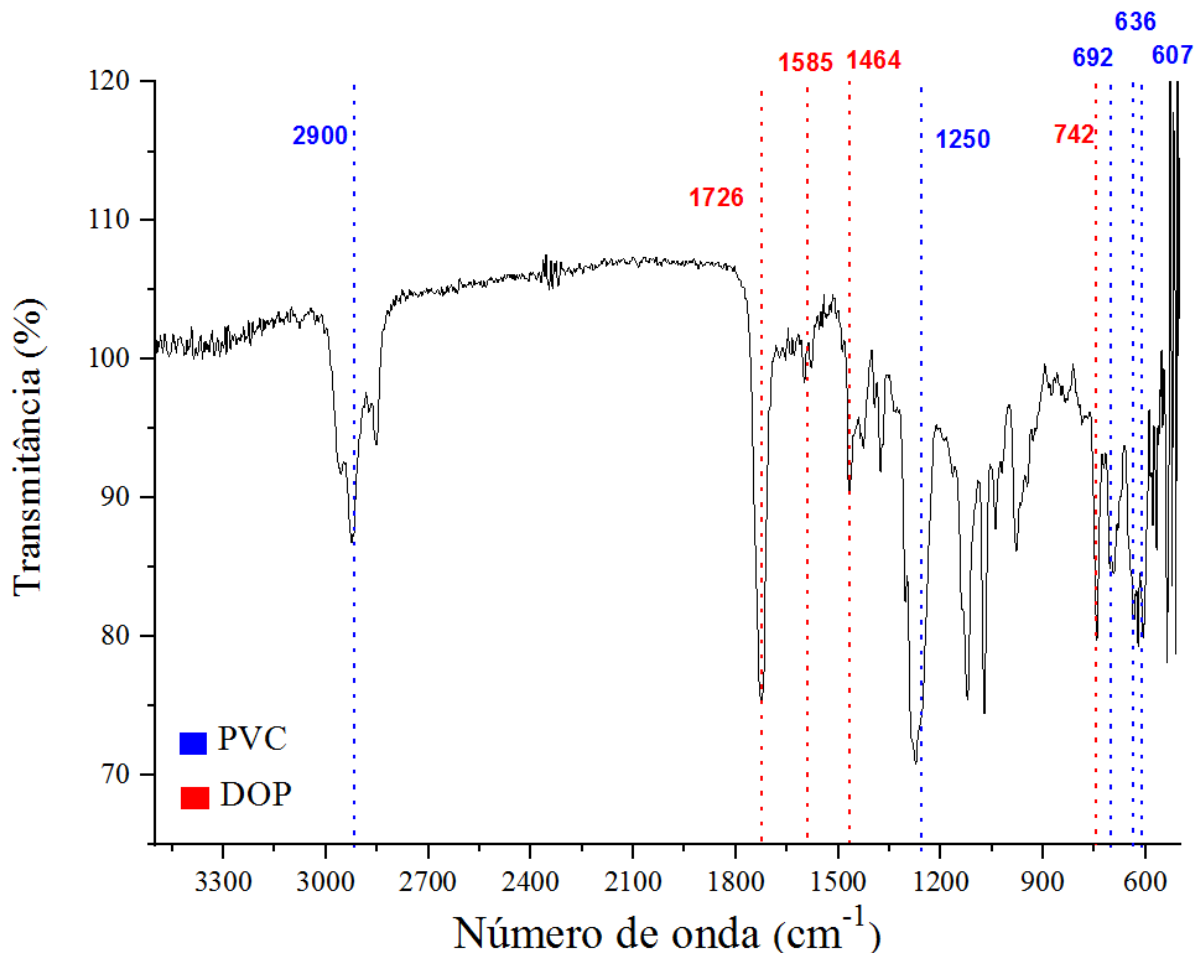
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais foram caracterizados e em seguida analisados quanto as suas propriedades comparando e discutindo com o encontrado na literatura.

### 5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

O espectro de FTIR-ATR do PVC<sub>f</sub> realizado em *pellets* está apresentado na Figura 5.1, essa técnica possibilita a identificação das bandas vibracionais das ligações características do polímero e do seu plastificante.

**Figura 5.1** – Espectro de FTIR-ATR do PVC<sub>f</sub>



O espectro apresenta uma banda em 1250 cm<sup>-1</sup> a qual é referente ao estiramento angular fora do plano da ligação Cl-CH. Outras bandas características do PVC são em 692, 636 e 607

$\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento entre C-Cl, além da banda em  $2900 \text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento C-H [75 e 87].

Também é possível observar que o espectro apresenta bandas relativas ao grupo éster em  $1726 \text{ cm}^{-1}$  marcadas pelo estiramento da ligação C=O, a carbonila é um grupamento funcional comum em diversos plastificantes principalmente os utilizados em PVC, devido à compatibilidade com esse polímero [72, 88 e 89]. O grupo metil também é encontrado no espectro, demarcado pela banda  $1464 \text{ cm}^{-1}$  característica do dobramento da ligação C-H [90]. As principais bandas que propiciaram a identificação do plastificante como o ftalato de dioctila (DOP) foram de  $742 \text{ cm}^{-1}$  referente ao dobramento fora do plano do C-H do anel aromático orto-dissubstituído, e  $1585 \text{ cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento axial da C=C do anel benzênico [87 e 90].

A compatibilidade entre o polímero e o plastificante é mensurada a partir das interações químicas que ocorrem entre estes materiais, as quais são intrínsecas a alguns átomos e grupamentos funcionais, em consequência disso, o estado energético inicial de algumas ligações são afetadas, vibrando em diferentes números de onda. Dessa forma, quanto maior a variação de energia de ligação entre o elemento em seu estado natural e na presença de interações, mais forte é a compatibilidade entre os componentes [72 e 89]. Essa variação pode ser observada na carbonila presente no DOP e as ligações C-Cl do PVC. A carbonila que naturalmente apresenta estiramento axial entre  $1730\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$  [91] e [88] para o espectro apresentado na Figura 5.1 sofreu uma redução para  $1726 \text{ cm}^{-1}$ . Já as ligações C-Cl possuem vibrações naturais em 3 bandas:  $690\text{-}695 \text{ cm}^{-1}$ ,  $635\text{-}638 \text{ cm}^{-1}$  e  $615 \text{ cm}^{-1}$ , conforme especificado respectivamente por González e Fernández-Berridi [89], Tabb e Koenig [91], no espectro do PVC demonstrado na Figura 5.1 as duas primeiras bandas sofreram leves variações, mas uma redução considerável ocorreu na última banda, chegando ao valor de  $607 \text{ cm}^{-1}$ . Conforme mencionado por González, essa última banda, responsável pela configuração atática do PVC, junto com o estiramento da carbonila são as bandas mais observadas para verificação de compatibilidade do plastificante com o PVC, pois os átomos de cloro com essa configuração apresentam menor energia de ativação, ou seja, maior facilidade de interação. Assim as diminuições do número de onda dessas bandas são respostas que ocorrem devido às interações de dipolo-dipolo induzido entre a carbonila e a ligação C-Cl [88 e 89]. Portanto existe uma boa compatibilidade entre o polímero e o plastificante, ou seja, as moléculas do DOP se posicionam entre as cadeias de PVC, aumentando a distância entre as macromoléculas, como a força de

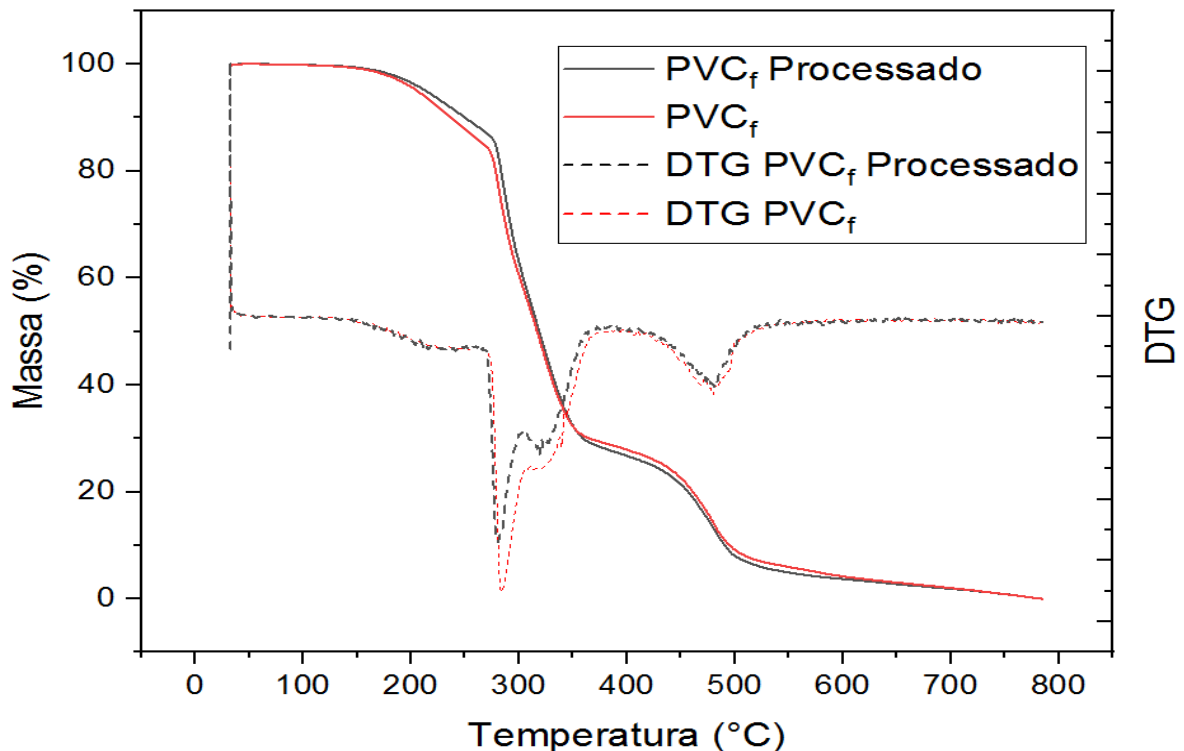
atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas, a força de atração entre as cadeias é reduzida, flexibilizando o polímero [75].

A flexibilidade garante uma compressibilidade ao material durante a aplicação de uma carga hidrostática, e essa é uma das propriedades que combinadas com a diminuição de energia potencial a nível molecular favorecem o EBC na borracha natural, conforme observado por Miliante e colaboradores para borracha natural [92]. Portanto, análogo ao investigado para borracha natural, a boa compressibilidade do PVC<sub>f</sub> pode propiciar ao material um bom EBC.

## 5.2 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TG) e a derivada da curva termogravimétrica (DTG) realizadas para o PVC<sub>f</sub>, como recebido do fornecedor e do PVC<sub>f</sub> processado são apresentadas na Figura 5.2. As curvas são semelhantes, isso se deve a temperatura de extrusão de 423 K (150 °C) ser menor que a temperatura de degradação do polímero, encontrada na literatura na faixa de 523 a 533 K (250 a 260 °C) [90, 93 e 94]. Esse fato é ainda corroborado por meio da análise da DTG da Figura 5.2, em que o PVC<sub>f</sub> e o PVC<sub>f</sub> processado apresentam início do primeiro estágio de perda de massa por volta de 448 K (175 °C).

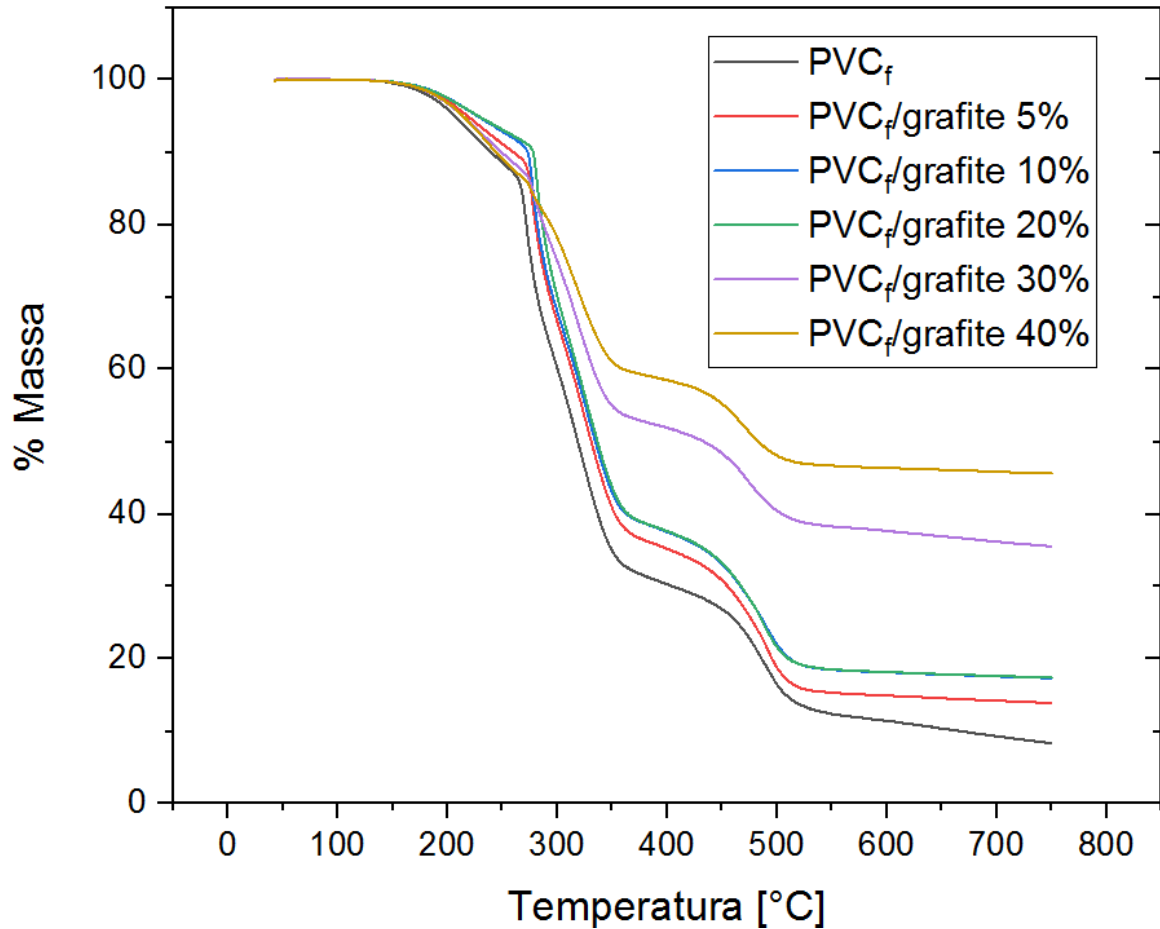
**Figura 5.2** Análise termogravimétrica do PVC<sub>f</sub> e PVC<sub>f</sub> processado



As curvas de TG e DTG da Figura 5.2 foram analisadas e comparadas com a literatura [28; 79; 88; 90; 93-98]. Alguns autores ao analisar o PVC puro identificam 2 ou 3 estágios de decomposição [96 e 97]. Para compostos de PVC flexível alguns autores classificam 2 estágios de decomposição [79; 88 e 94] outros identificam 3 [78 e 90]. Na Figura 5.2 é possível observar 3 estágios principais de degradação. Um primeiro ocorrendo entre 448 e 528 K (175 e 255 °C) correspondendo a um decaimento em massa de aproximadamente 16%, relacionado à remoção de algum excesso de solvente ainda presente na matriz do polímero como identificado por Banegas [90] e também à degradação de átomos de cloro lábeis que ocorre na faixa de 413 a 493 K (140 a 220 °C) [98]. Um segundo estágio, em sequência entre 488 e 633 K (275 e 360 °C) responsável pela maior perda de massa de aproximadamente 54%, com dois picos observados na DTG. O primeiro pico em 553 K (280 °C) com uma faixa de temperatura entre 548 e 579 K (275 e 306 °C) semelhante ao encontrado por diversos autores [94-96] os quais identificam esse ponto como a de hidrocloração do PVC, essa eliminação de HCl ocasionam a formação de insaturações C=C na molécula do polímero [90]. O segundo pico observado nesse segundo estágio ocupa uma faixa de temperatura de 579 a 633 K (306 a 360°C) com pico em aproximadamente 320°C, sendo comparável ao estágio de degradação do plastificante DOP identificado por Banegas [90]. Realizando uma aproximação através das faixas de temperaturas identificadas pela DTG a de hidrocloração é responsável pela maior perda de massa de aproximadamente 28%, sendo difícil precisar essa quantidade, uma vez que o pico se sobrepõe ao da degradação do plastificante, este por sua vez aponta uma perda de massa de aproximadamente 26%, sendo assim possível realizar uma primeira estimativa da concentração de plastificante em 26%. E o último estágio de degradação ocorre entre 673 e 803 K (400 e 530 °C) com pico em aproximadamente 753 K (480 °C) responsável por uma redução de 21 % de massa, análogo ao pico de 476 °C identificado pela degradação das insaturações C=C [90].

A técnica termogravimétrica também foi realizada para os compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite e pode ser observada na Figura 5.3. É possível constatar que as curvas apresentam perfil semelhante e conforme ocorre um aumento na concentração de grafite verifica-se um deslocamento vertical das curvas, ou seja, um aumento na carga de grafite gera uma maior massa residual, retardando o processo de degradação, pois o grafite permanece estável até 1023 K (750 °C) [99] e conforme informado pelo fabricante o material sofre fusão somente em 3925 K (3652 °C).

**Figura 5.3** – Curvas termogravimétricas do PVC<sub>f</sub> e dos compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite



Também é possível observar na Figura 5.3 que existe uma massa residual de aproximadamente 8,3% na curva termogravimétrica para o PVC<sub>f</sub>. Essa massa residual pode ser referente a um resíduo sólido da queima do PVC<sub>f</sub> ou de resíduos contaminantes que não se degradam até a temperatura de 1023 K (750 °C), uma vez que o PVC<sub>f</sub> utilizado trata-se de um material reciclado. Considerando que essa massa residual seja homogênea em todas as concentrações de grafite e igual a 8,3% é possível estimar a concentração real de grafite nos compósitos, pois acima de 1023 K (750 °C) espera-se que o material existente seja apenas o grafite e os contaminantes, metodologia adaptada a empregada por Liu e seus colaboradores na verificação da quantidade de carga utilizada [28]. Assim os valores da concentração de grafite calculados foram demonstrados na Tabela 5.1.

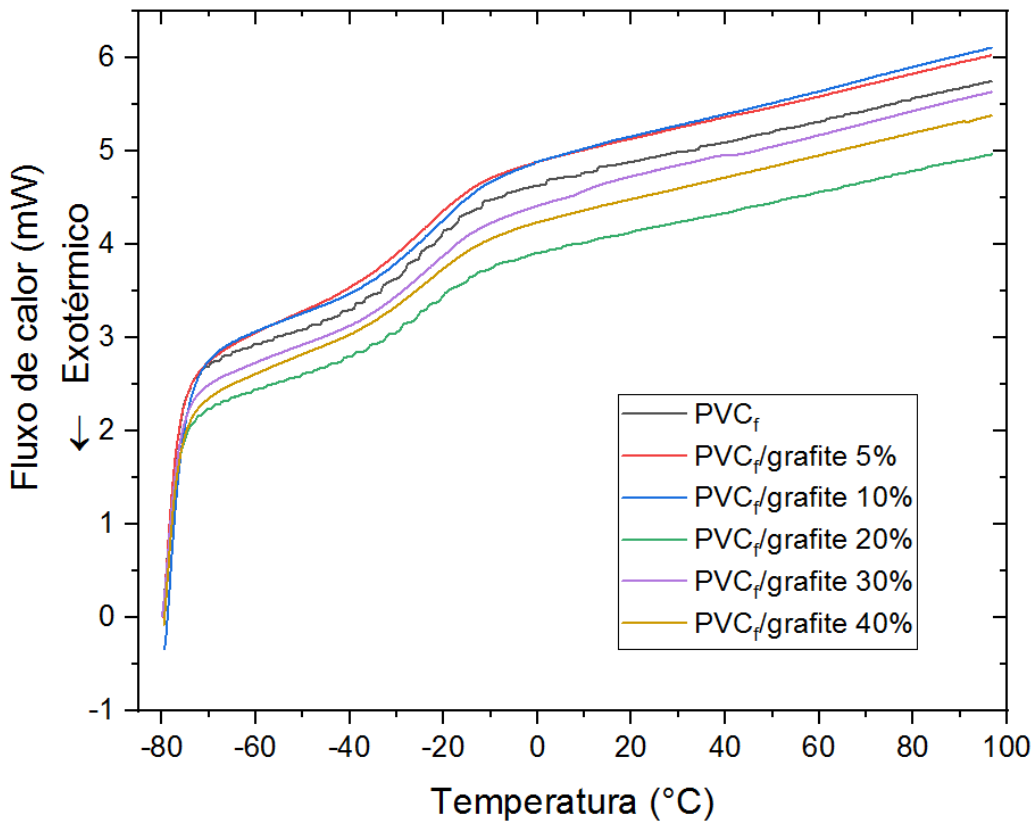
**Tabela 5.1** – Concentração de grafite calculada a partir da massa residual da termogravimetria

Concentração teórica de grafite (%)	5	10	20	30	40
Concentração calculada de grafite (%)	5,6	9,0	9,1	27,3	37,3

A partir da tabela 5.1 é possível observar que a concentração de 20% ficou abaixo do estabelecido, isso pode ser gerado por algum erro durante o processamento do material ou durante a realização da técnica de caracterização.

### 5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

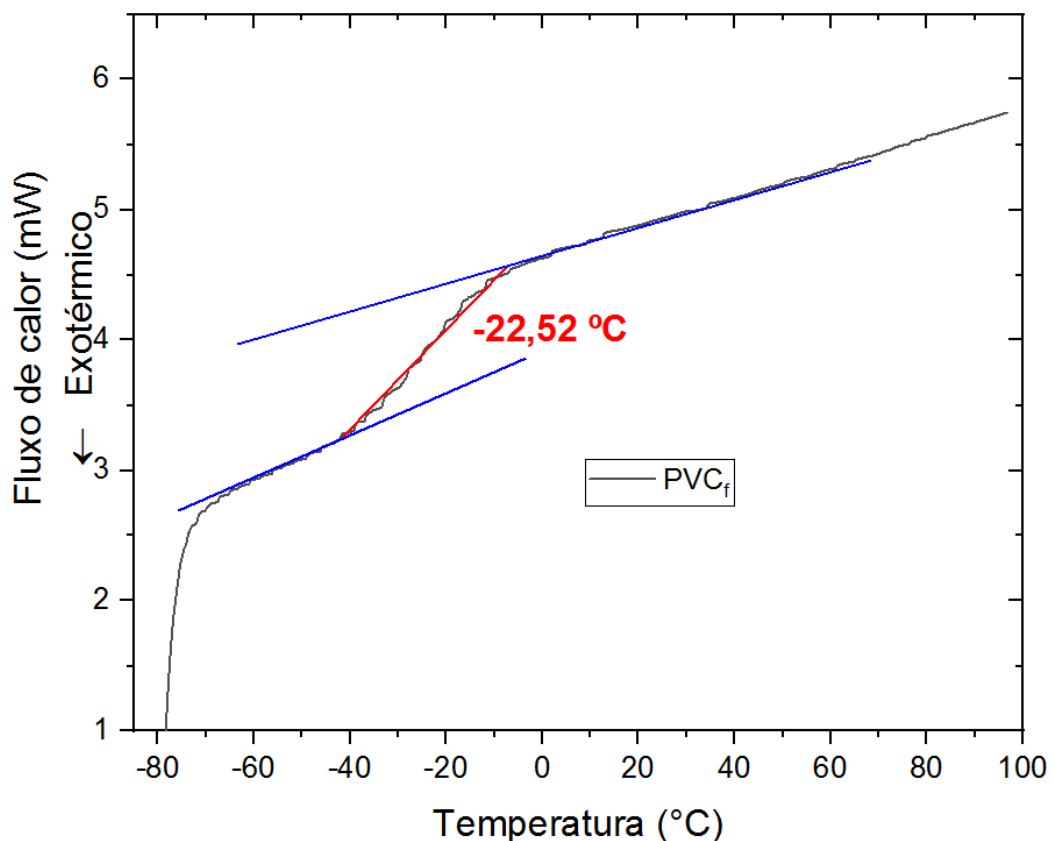
Outra técnica de caracterização empregada foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentada na Figura 5.4 para todos os materiais.

**Figura 5.4** – DSC do PVC<sub>f</sub> e dos compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite

Através da análise detalhada do DSC determinou-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material que para o polímero PVC<sub>f</sub> pode ser observada na Figura 5.5, determinada em

aproximadamente  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $250\text{ K}$ ) a partir da projeção da reta tangente à curva. Esse valor está próximo ao esperado, pois Bernard e seus colaboradores [94] identificaram para o PVC com 40% de DOP uma  $T_g$  em  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $241\text{ K}$ ) e Biernes [100] em uma avaliação mais descritiva observou que o PVC com 20%, 30%, 40% e 45% desse plastificante apresentam respectivamente a  $T_g$  em 7,  $-13$ ,  $-21$  e  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $280$ ,  $260$ ,  $252$  e  $237\text{ K}$ ). Dessa forma, é possível realizar uma aproximação da concentração de plastificante entre 40 e 45%, corroborando com a análise da DTG em que o valor da concentração de 26% é subestimado. É importante destacar que a  $T_g$  do PVC rígido é encontrada na literatura com valores na faixa  $80$  a  $87\text{ }^{\circ}\text{C}$  [24, 31, 78 e 79] e a adição de plastificantes gera uma redução nesse valor de temperatura pois o plastificante enfraquece as interações dipolo-dipolo da cadeia do polímero [24 e 88]. Além disso, é possível notar na Figura 5.5 que a zona do pico de  $T_g$  apresenta uma ampla variação de temperatura, conforme relatado por outros autores [99-101]. Observando a Figura 5.4 é possível notar que a adição de grafite não gera uma variação na  $T_g$  dos compósitos, pois o mesmo pico alargado com tangencia próxima à  $-22,52\text{ }^{\circ}\text{C}$  está presente em todos os materiais.

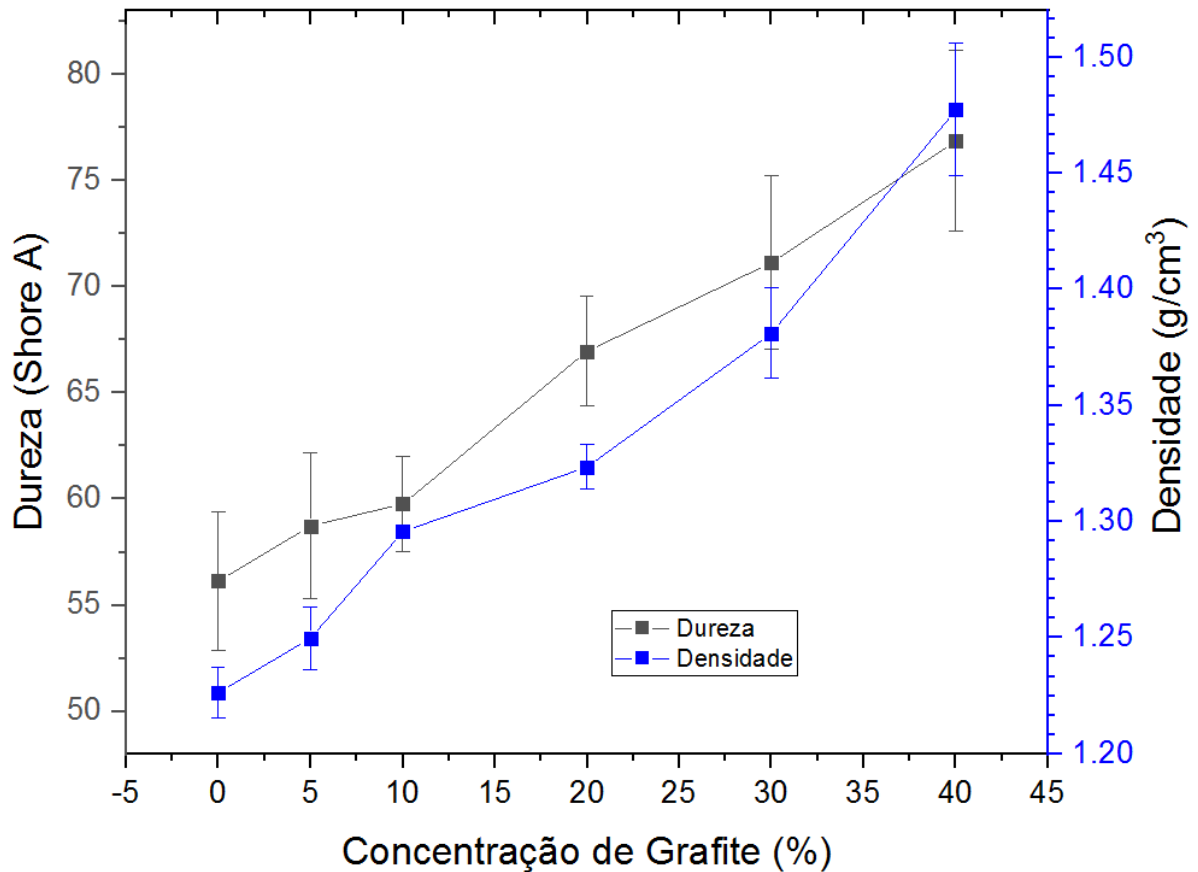
**Figura 5.5** – Cálculo da  $T_g$  do  $\text{PVC}_f$



#### 5.4 Densidade e Dureza

O valor médio da densidade e da média da dureza em escala Shore A foram plotados na Figura 5.6 em função da concentração de grafite.

**Figura 5.6** – Dureza Shore A e densidade em função da concentração da carga de grafite



A densidade teórica do grafite em flocos é de  $2,26 \text{ g/cm}^3$  [80], por mais variável que a densidade do PVC flexível possa ser em função da quantidade de plastificante na matriz, um valor máximo teórico para o PVC puro esperado é de aproximadamente  $1,45 \text{ g/cm}^3$  [102], e para o plastificante DOP de  $0,98 \text{ g/cm}^3$  [93]. A média da densidade para o PVC<sub>f</sub> foi calculada a partir das triplicatas de 5 medições distintas de altura e massa dos corpos de prova com geometria de disco, assim o valor de  $1,226 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$  foi encontrado, como demonstrado na Figura 5.6, estando entre o valor teórico da densidade do plastificante e o valor do PVC puro conforme esperado. Também é possível notar o aumento da densidade dos compósitos com o incremento de grafite, uma vez que esse é mais denso que o polímero, porém esse aumento não ocorre de forma linear conforme observado pela variação na inclinação de uma concentração a

outra de grafite. Essa variação pode ser justificada principalmente pela diferença no tamanho das partículas de grafite, em que 75% é maior que  $149\ \mu\text{m}$  não existindo um limite superior, essa variabilidade pode gerar partículas de densidade distintas em razão do seu formato em flocos, bem como uma diferente interação com a matriz já que a área da superfície de contato também pode variar.

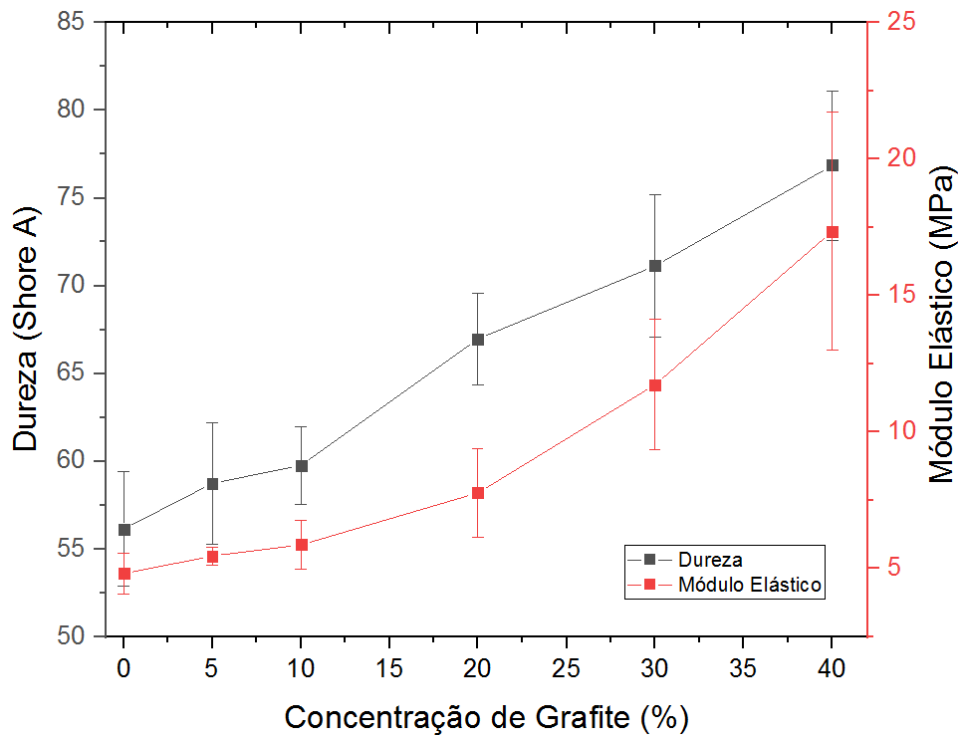
A dureza foi investigada em ambas as faces dos corpos e realizada em triplicata para cada concentração, observando o desvio padrão entre as medidas notou-se que as durezas das duas faces são iguais, demonstrando que não houve uma deposição de carga de grafite no fundo da matriz durante o processo de embutimento. O tempo maior de indentação gerou uma redução na dureza medida, dessa forma adotando uma percepção mais conservadora plotou-se a média das 5 aferições das 2 superfícies planas em  $t_i = 3\ \text{s}$  para cada uma das concentrações dos compósitos (Figura 5.6). Conforme esperado ocorre um aumento da dureza em função da maior concentração de carga de grafite, como já verificado por Barak e seus colaboradores [103] em filmes de PVC e em blendas elastoméricas de PVC com NBR por Manohar e seus colaboradores [104].

A dureza média encontrada para o  $\text{PVC}_f$  é de  $56 \pm 3$  Shore A. É válido notar que em estudos prévios [105], cujo a dureza em compostos de PVC foi avaliada em função da adição de plastificantes, valores de dureza Shore A de 59 a 53 correspondiam a compostos com aproximadamente 43 a 47% de plastificante, estando alinhado ao valor encontrado através da  $T_g$  do material.

## 5.5 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dos materiais e suas durezas em função da concentração de grafite foram ilustrados na Figura 5.7. O valor do módulo elástico teve um comportamento similar ao observado da dureza Shore A, corroborando que os compósitos se tornaram mais rígidos com aumento de carga de grafite. Isso é explicado pela presença do próprio grafite que são imperfeições na matriz polimérica, que aumentam a rigidez do polímero.

**Figura 5.7** – Dureza Shore A e Módulo elástico em função da concentração de grafite nos compósitos de PVC<sub>f</sub>/grafite



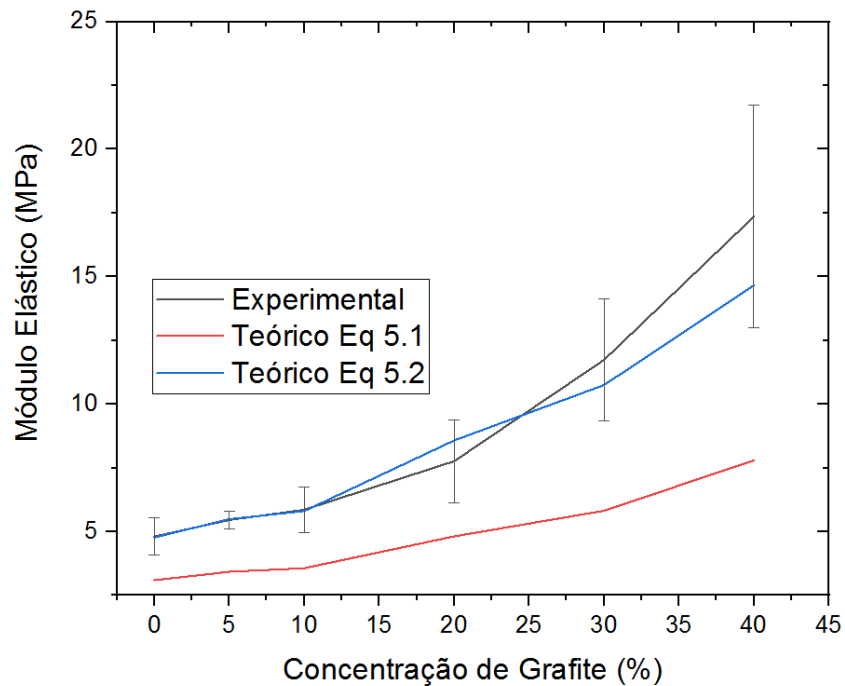
Na literatura existem algumas relações entre a dureza expressa em Shore A com o módulo de elasticidade, definidas a partir da Equações 5.1 e 5.2 [104].

$$E \text{ (MPa)} = \frac{5,4936 + 0,747852 S_a}{34,92627 - 0,349263 S_a} \quad (5.1)$$

$$\log_{10} E = 0,0235 S_a - 0,6403 \quad (5.2)$$

Comparando os valores teóricos calculados através das Equações 5.1 e 5.2 com o valor experimental, pode-se observar na Figura 5.8 que há uma melhor correlação com a Equação 5.2. O modelo da Equação 5.2 é não linear definido a partir de simulação utilizando o método de elementos finitos estabelecido principalmente para borrachas mais macias que geram uma maior indentação explicando também a defasagem que ocorre com o aumento da concentração de grafite, já que o compósito se torna mais rígido e portanto gerando uma menor indentação. Conforme relatado por Mahonar e colaboradores [104] o primeiro modelo apresentou variações para materiais com uma maior flexibilidade, como é o caso dos materiais estudados, explicando assim a diferença entre os valores teóricos da Equação 5.1 para o experimental.

**Figura 5.8** - Comparação cálculo teórico vs experimental da conversão de dureza Shore A para módulo de elasticidade para o PVC<sub>f</sub> e os compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite



O teste do módulo elástico foi realizado 5 vezes em cada corpo de prova e percebe-se que os valores mensurados diminuem em razão as repetições realizadas na mesma amostra de acordo ao demonstrado na Tabela 5.2. Para o PVC<sub>f</sub> é possível observar que o desvio entre as medidas apresenta menor intensidade que os polímeros com maior concentração de carga. Isso pode ser explicado pela difusão intersticial das impurezas presentes nos compósitos, que ocorre devido à compressão do material, alterando a estrutura da matriz, podendo haver tanto um encruamento, quanto um alívio das tensões residuais, e, assim, por consequência altera-se a propriedade de elasticidade do material. [106].

**Tabela 5.2** - Medidas do módulo elástico do PVC<sub>f</sub> e dos compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite

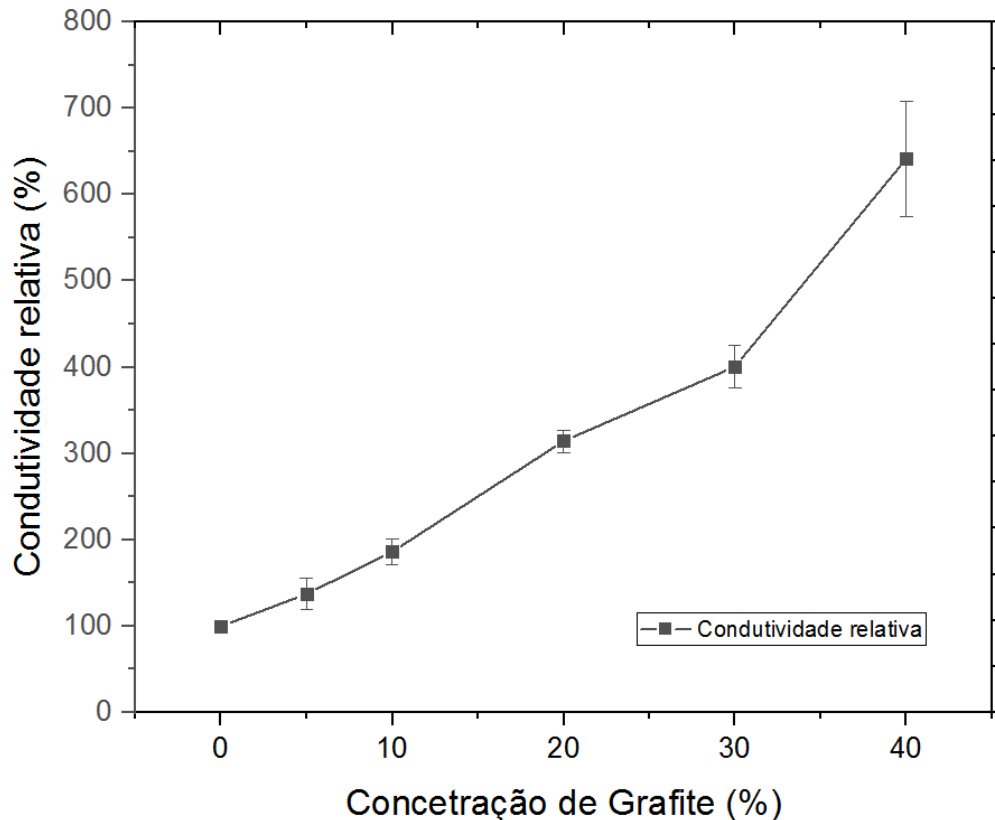
Concentração	Medidas do Módulo Elástico (MPa)				
	1ª medida	2ª medida	3ª medida	4ª medida	5ª medida
PVC <sub>f</sub>	4,95	4,87	4,77	4,74	4,72
	6,11	6,02	5,99	5,94	5,78
	4,07	4,41	4,30	4,35	4,35
MÉDIA:	5,04	5,10	5,02	5,01	4,95
DESV. PADRÃO	1,02	0,83	0,87	0,83	0,74
PVC <sub>f</sub> /grafite 5%	6,17	5,40	5,31	5,24	5,18
	5,71	6,00	5,86	5,86	5,82
	6,28	5,90	5,69	5,55	5,49
MÉDIA:	6,05	5,76	5,62	5,55	5,50
DESV. PADRÃO	0,30	0,32	0,28	0,31	0,32
PVC <sub>f</sub> /grafite 10%	6,96	5,75	5,65	5,52	5,42
	8,08	7,82	7,39	7,13	7,00
	8,12	7,17	6,77	6,69	6,65
MÉDIA:	7,72	6,92	6,61	6,45	6,36
DESV. PADRÃO	0,66	1,06	0,88	0,83	0,83
PVC <sub>f</sub> /grafite 20%	10,75	7,61	7,08	6,75	6,65
	11,24	8,48	7,91	7,64	7,34
	11,63	8,30	7,93	7,39	7,11
MÉDIA:	11,21	8,13	7,64	7,26	7,03
DESV. PADRÃO	0,44	0,46	0,49	0,46	0,35
PVC <sub>f</sub> /grafite 30%	16,95	11,51	10,36	10,03	9,83
	15,35	11,32	10,11	9,63	9,27
	13,76	10,52	9,59	9,31	8,98
MÉDIA:	15,36	11,11	10,02	9,66	9,36
DESV. PADRÃO	1,59	0,53	0,39	0,37	0,43
PVC <sub>f</sub> /grafite 40%	24,10	17,06	15,69	15,16	14,76
	28,84	20,58	18,44	17,25	16,39
	28,01	20,63	19,15	18,21	17,45
MÉDIA:	26,98	19,42	17,76	16,87	16,20
DESV. PADRÃO	2,53	2,05	1,83	1,56	1,35

## 5.6 Condutividade Térmica

Realizou-se uma análise comparativa de uma condutividade relativa à encontrada para o PVC<sub>f</sub> em função da carga de grafite aplicada. Esse gráfico foi plotado na Figura 5.9, onde é possível observar que a adição de carga gera um aprimoramento da condutividade, chegando a um valor de 641% para o PVC<sub>f</sub>/grafite 40% em relação ao PVC<sub>f</sub>, o aumento não ocorre na mesma proporção que o aumento de concentração, isso se deve a rede condutiva que se forma em maiores concentrações de grafite principalmente com partículas de grafite de maiores

tamanhos, conforme já observado por Liu e seus colaboradores [28]. É importante observar um maior desvio padrão para valores com concentrações mais altas evidenciando a variabilidade de tamanho de partículas também constatado na determinação da densidade do material.

**Figura 5.9** – Condutividade dos compósitos PVC<sub>f</sub>/grafite relativa ao PVC<sub>f</sub>

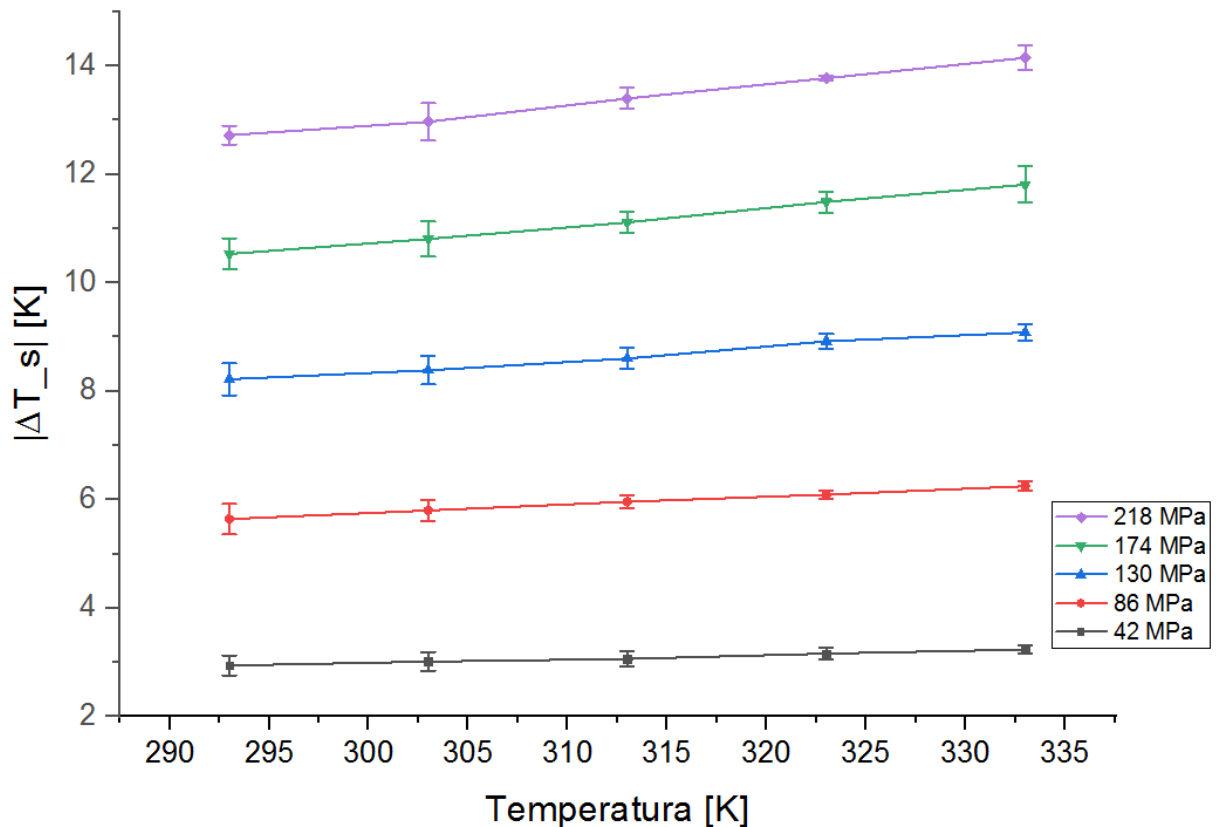


### 5.7 Efeito barocalórico (EBC)

A medição direta do  $\Delta T_s$  do PVC<sub>f</sub> foi plotada na Figura 5.10 demonstrando o EBC do material em diferentes temperaturas e diferentes variações de pressão. Com o aumento da pressão é possível observar que o  $\Delta T_s$  foi se tornando cada vez maior, com um valor máximo de aproximadamente 14,15 K à variação de pressão de 218 MPa. É possível notar que o aumento do  $\Delta T_s$  não acontece de forma linear em relação ao aumento da temperatura ambiente, principalmente em maiores pressões. Isso pode ser relacionado à  $T_g$  do material, apesar de todas as faixas de temperatura de ensaio estarem acima de 251 K (-22 °C), é esperado que essa transição ocorra em temperaturas mais elevadas a medida que se aumenta a pressão, conforme já reportado por outros autores [18 e 20]. Nessa faixa de temperatura a mobilidade das cadeias

do polímero sofre variações e à medida que as temperaturas de ensaio ficam acima ou próximas desse valor mais o material apresenta comportamento de elastômero, chegando até um certo limite do efeito, observado por uma tendência de constância no material a partir de determinadas temperaturas.

**Figura 5.10** –  $|\Delta T_s|$  durante compressão do PVC<sub>f</sub> em diferentes temperaturas e variação de pressão



Comparando com a literatura os valores do EBC de outros polímeros com  $|\Delta T_s|$  mensurados de forma direta, conforme Tabela 5.3, o PVC<sub>f</sub> tem potencial como um refrigerante sólido, pois os valores normalizados de  $\left|\frac{\Delta T_s}{\Delta p}\right|$  são próximos aos valores encontrados na borracha natural e PDMS, podendo então, também ser classificado como um material com um EBC gigante ficando muito abaixo apenas do Silicone acético que apresenta o EBC supergigante ocasionado por uma combinação de dois fatores, transição de estrutura amorfo-cristalina e rearranjo de cadeias [21]. Mas, o PVC<sub>f</sub> apresenta ainda a vantagem em relação aos demais polímeros por se tratar de um termoplástico o qual pode ser reciclado e facilmente processado. A indústria já possui um amplo domínio sob o processamento do PVC<sub>f</sub>, tanto por extrusão ou

injeção, isso pode gerar vantagens quanto a facilidade e versatilidade de geometrias que um equipamento de refrigeração baseado no EBC possa exigir. Além disso, o PVC<sub>f</sub> estudado trata-se de um material reciclado, retornando a cadeia produtiva com uma nova aplicação que pode possibilitar a geração de um sistema de refrigeração mais eficiente que os de compressão de fluido.

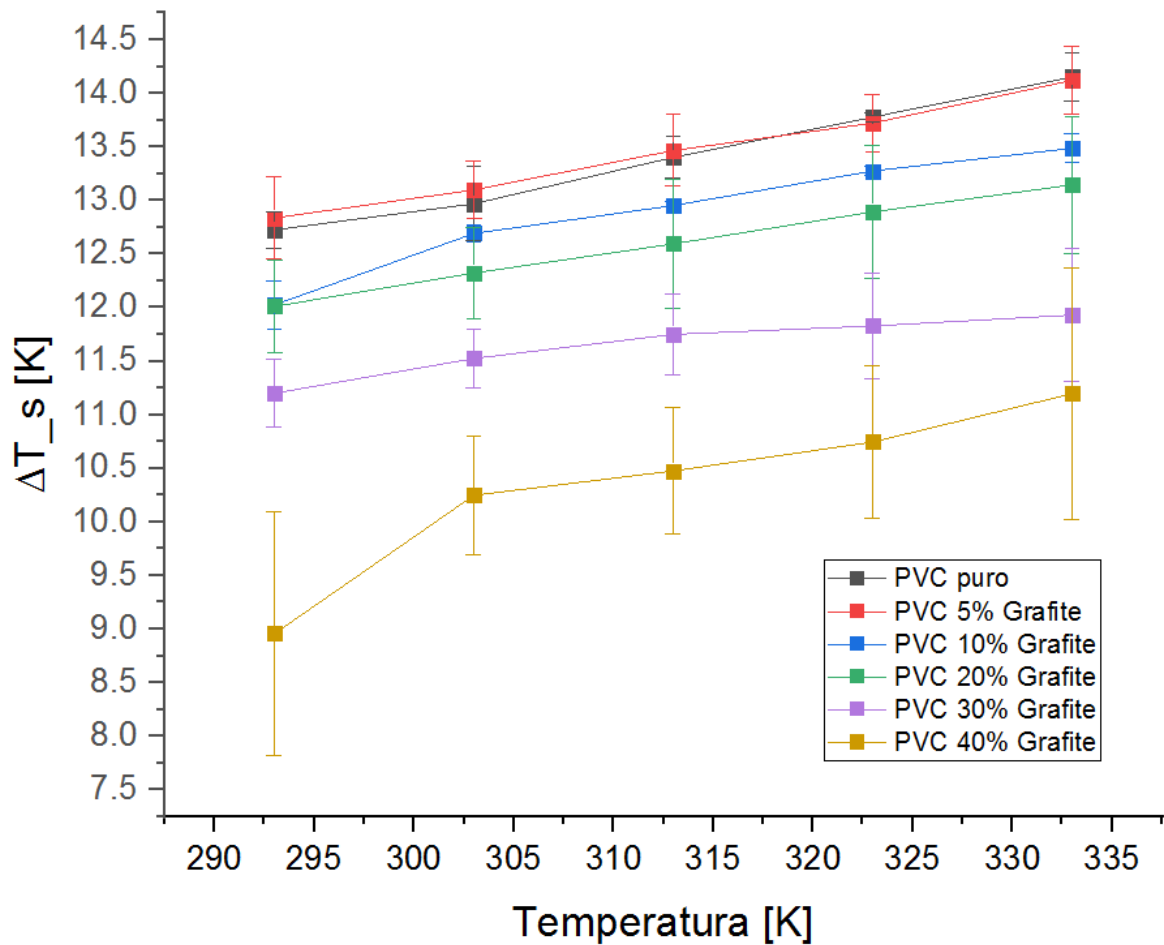
**Tabela 5.3** – Comparação EBC do PVC<sub>f</sub> com outros polímeros

Materiais	$T_{amb}$ (K)	$ \Delta P $ (GPa)	$ \Delta T_s $ (K)	$ \Delta T_s/\Delta \sigma_b $ $\left(\frac{K}{GPa}\right)$	REF.
Polidimetilsiloxano (PDMS)	283	0,390	28,5	73,07	[17]
Borracha Nitrílica (NBR)	323	0,390	16,4	42,05	[18]
Borracha Natural	314	0,390	25	64,1	[16]
Silicone acético	298	0,390	41,1	105,38	[19]
PVC <sub>f</sub>	293	0,218± 0,003*	12,72±0,17	58,34	
PVC <sub>f</sub>	303	0,218± 0,003*	12,96±0,34	59,44	
PVC <sub>f</sub>	313	0,218± 0,003*	13,4±0,19	61,46	
PVC <sub>f</sub>	323	0,218± 0,003*	13,78±0,04	63,21	
PVC <sub>f</sub>	333	0,218± 0,003*	14,15±0,22	64,91	

\*Valores referentes a compressão.

Os compósitos de PVC<sub>f</sub>/grafite também foram analisados quanto ao EBC, por meio da medição direta de  $\Delta T_s$  com variações de temperatura ambiente e pressão. A Figura 5.11 ilustra a variação  $\Delta T_s$  para as diferentes concentrações de grafite na maior pressão de ensaio de 218 MPa. É esperado que o  $\Delta T_s$  seja inversamente proporcional ao aumento de concentração de grafite, considerando que ao aumentar a concentração de grafite as amostras se tornam mais rígidas. Esse comportamento pode ser parcialmente observado na Figura 5.11, com exceção a concentração de 5% que apresentou um valor médio de  $\Delta T_s$  nas 3 primeiras temperaturas, superior ao material sem grafite. Ao observar o desvio padrão desses valores conforme apresentados na Tabela 5.4 pode-se observar que essas variações são estatisticamente iguais.

**Figura 5.11** - Efeito barocalórico  $PVC_f$  e compósitos de  $PVC_f$ /grafite em 218 MPa em compressão

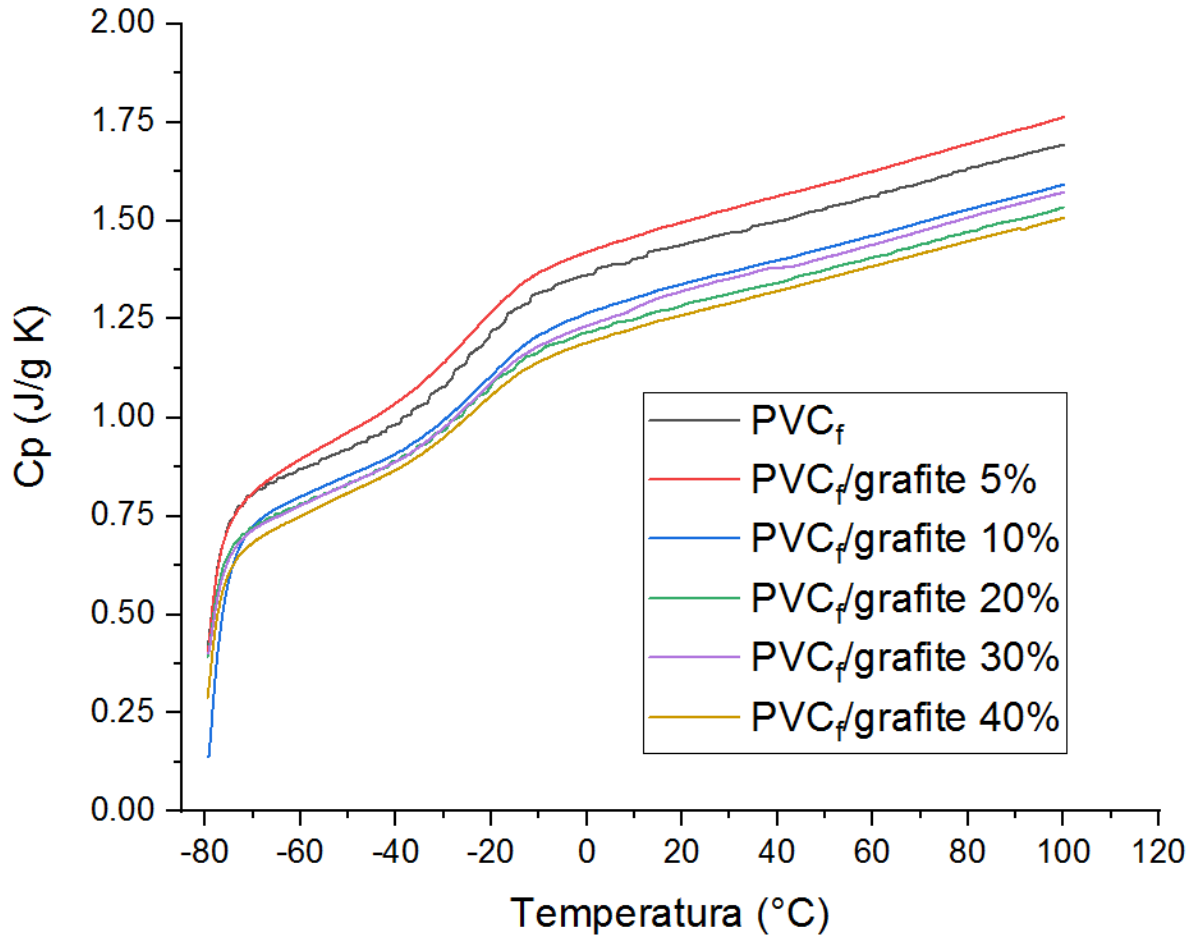


**Tabela 5.4** – Comparação  $\Delta T_s$  em 218 Mpa em compressão para o  $PVC_f$  e o  $PVC_f$  5% grafite

Materiais	$ \Delta T_s $	$ \Delta T_s $	$ \Delta T_s $	$ \Delta T_s $	$ \Delta T_s $
	[293K](K)	[303K](K)	[313K](K)	[323K](K)	[333K](K)
$PVC_f$	$12,72 \pm 0,17$	$12,97 \pm 0,34$	$13,40 \pm 0,19$	$13,78 \pm 0,04$	$14,15 \pm 0,22$
$PVC_f$ 5% grafite	$12,83 \pm 0,38$	$13,10 \pm 0,27$	$13,47 \pm 0,33$	$13,72 \pm 0,26$	$14,12 \pm 0,31$

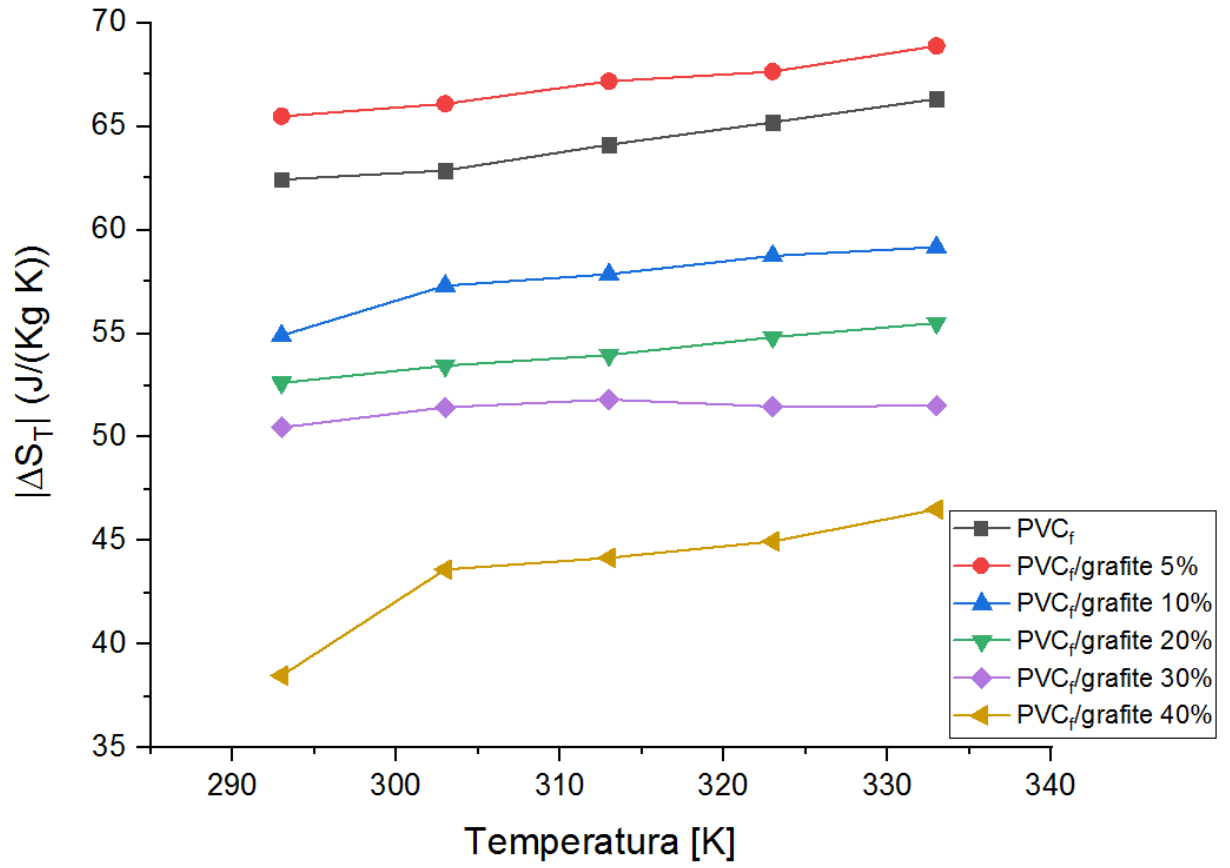
Uma propriedade importante investigada é o calor específico a pressão constante ( $c_p$ ). O valor para cada um dos materiais em função da temperatura encontra-se na Figura 5.12. Para o  $PVC_f$  é possível notar que o valor se encontra dentro da faixa reportada na literatura de 1,0 a 2,0 J/g K [102].

**Figura 5.12** Calor específico ( $c_p$ ) dos materiais em função da temperatura



A partir dos valores encontrados para o  $c_p$  foi possível determinar o EBC em termos do  $\Delta S_T$  calculado por meio da Equação 3.35 e apresentado para maior pressão de 218 MPa na Figura 5.13. É possível notar que em 303 K o PVC<sub>f</sub> apresenta um  $\Delta S_T = 62,8 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$  que em valores normalizados  $\left| \frac{\Delta S_T}{\Delta p} \right|$  equivale a  $0,28 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K GPa}}$  se encaixando entre os polímeros que apresentam o EBC gigante, estando acima do NBR  $0,15 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K GPa}}$  [20], abaixo do PDMS  $0,53 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K GPa}}$  [19] e da borracha natural  $0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K GPa}}$  [18].

**Figura 5.13** -  $\Delta S_T$  para  $PVC_f$  e os compósitos  $PVC_f$ /grafite em 218 MPa em compressão



## CONCLUSÃO

O composto de PVC flexível, resíduo de um processo industrial, foi avaliado quanto ao seu EBC. Para aprimorar a aplicação desse PVC como uma alternativa para sistemas de refrigeração de estado sólido e melhor aplicação do efeito, cargas de grafite foram inseridas em diferentes concentrações com intuito de desenvolver um material com maior condutividade térmica. Ensaio realizados identificam o polímero e seus compósitos com excelente potencial barocalórico, uma vez que os valores encontrados são comparáveis ao de outros elastômeros na literatura, se encaixando entre os polímeros com potencial gigante. A concentração de carga mais efetiva encontrada foi de aproximadamente 30% de grafite, a qual gera uma melhora de mais de 3 vezes na condutividade, em relação ao polímero puro, em custo de uma redução de apenas 11,02 % no EBC, determinado por medições diretas do  $\Delta T_s$ . O material estudado apresenta a vantagem de ser um resíduo reciclado, ou seja, um descarte que foi reaproveitado e reinsertado na cadeia produtiva além de possibilitar a refrigeração de forma mais eficiente e ecológica do que os meios convencionais. Além disso, o PVC é um termoplástico amplamente empregado da indústria e a experiência nos processos de moldagem e fabricação do PVC podem facilitar no desenvolvimento de geometrias que um sistema de refrigeração barocalórico possa exigir.

## REFERÊNCIAS

- [1] DUPONT, J-L.; DOMANSKI, P.; LEBRUN, P.; ZIEGLER, F. The importance of refrigeration. **38<sup>th</sup> Informatory note on refrigeration technologies: The role of refrigeration in the global economy**, 2019.
- [2] COULOMB, D.; DUPONT, J-L.; MORLET, V.; et al. The impact of the refrigeration sector on climate change flammable refrigerants. **35<sup>th</sup> Informatory note on refrigeration technologies**, 2017.
- [3] SHE, X.; CONG, L.; NIE, B.; et al. Energy-efficient and -economic technologies for air conditioning with vapor compression refrigeration: A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 232, n. April, p. 157–186, 2018.
- [4] IMAMURA, W.; PAIXÃO, L. S.; USUDA, É. O.; et al. I-Caloric Effects: A proposal for normalization. *Refrigeration Science and Technology*. **Anais...** . v. 2018–Janua, p.179–184, 2018. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1806.07959>>.
- [5] GOUGH, J. Description of a property of Caoutchouc or Indian Rubber; with some reflections on the cause of the elasticity of this substance. **Memoirs of the Literary and Philosophical society of Manchester**. V. 1, 288-295, 1805.
- [6] FARADAY, M. Experimental researches in electricity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A** (Londres), v. 122, p. 125-162, 1832.
- [7] JOULE, J. P. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat. **Philosophical Magazine**, 3a sér., t. XXIII, p. 263-276, 1843.
- [8] THOMSON, W. On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter. **The Quarterly Journal of pure and applied Mathematics**, v. 1, p. 57-77, 1857.
- [9] JOULE, J. P. V. On some thermo-dynamic properties of solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 91-131, 1859.
- [10] THERMO-MAGNETISM. In: NICHOL, J. P. **Cyclopædia of the Physical Sciences**. 2a ed., Richard Green and Company, London and Glasgow, p. 838-838, 1860
- [11] THOMSON, W. II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 5, n. 28, p. 4-27, 1878.
- [12] PECHARSKY V. K.; GSCHNEIDNER K. A. Jr. Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . **Physical Review Letters**. v. 78, p. 4494 – 4497, 1997.
- [13] KITANOVSKI, A.; TUŠEK, J.; TOMC, U.; et al. **Magnetocaloric energy conversion - From theory to applications**. 2015.

- [14] IMAMURA, W. **Processamento e caracterização de um compósito magnetocalórico com polímero condutor: PANi-CSA/Gd<sub>5,09</sub>Ge<sub>2,03</sub>Si<sub>1,88</sub>**. 2016. 213 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- [15] VALANT, M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 6, p. 980-1009, 2012.
- [16] MOYA, X.; KAR-NARAYAN, S.; MATHUR, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. **Nature Materials**, v. 13, n. 5, p. 439–450, 2014.
- [17] CROSSLEY, S.; MATHUR, N. D.; MOYA, X. New developments in caloric materials for cooling applications. **AIP Advances**, v. 5, n. 6, 2015.
- [18] 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.
- [19] 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, n. October 2017, p. 212–221, 2018.
- [20] 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.
- [21] IMAMURA, W.; USUDA, É. O.; PAIXÃO, L. S.; et al. Supergiant Barocaloric Effects in Acetoxy Silicone Rubber over a Wide Temperature Range: Great Potential for Solid-state Cooling. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 38, n. 9, p. 999–1005, 2020.
- [22] MAÑOSA, L.; PLANES, A. Solid-state cooling by stress: A perspective. **Applied Physics Letters**, v. 116, n. 5, p. 050501, 2020.
- [23] PlasticsEurope. **Plastics-the facts. An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2020.
- [24] SUMMERS, J. W. **A Review of Vinyl Technology**. Journal of Vinyl & Additive Technology, v. 3 n. 2, p. 130-139, 1997.
- [25] IMAMURA, W. **Efeito Barocalórico em Compósitos de Polidimetilsiloxano com Grafite Natural**. 2020. 93 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.
- [26] KOVÁČIK, J.; EMMER, Š.; BIELEK, J. Thermal conductivity of Cu-graphite composites. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 90, p. 298-302, 2015.
- [27] LIU, H.; GU, S.; CAO, H.; LI, X.; LI, Y. A dense packing structure constructed by flake and spherical graphite: Simultaneously enhanced in-plane and through-plane thermal

conductivity of polypropylene/graphite composites. **Composites Communications**, v. 19, n. January, p. 25–29, 2020.

[28] LIU, Z.; TU, R.; LIAO, Q.; et al. High Thermal Conductivity of Flake Graphite Reinforced Polyethylene Composites Fabricated by the Powder Mixing Method and the Melt-Extruding Process. **Polymers**, v. 10, n. 7, p. 693, 2018.

[29] GANGULI, S.; ROY, A. K.; ANDERSON, D. P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. **Carbon**, v. 46, n. 5, p. 806–817, 2008.

[30] ZHOU, S.; LUO, W.; ZOU, H.; LIANG, M.; LI, S. Enhanced thermal conductivity of polyamide 6/polypropylene (PA6/PP) immiscible blends with high loadings of graphite. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 3, p. 327–337, 2016.

[31] LI, Q.; SHEN, F.; JI, J.; et al. Fabrication of graphite/MgO-reinforced poly(vinyl chloride) composites by mechanical activation with enhanced thermal properties. **RSC Advances**, v. 9, n. 4, p. 2116–2124, 2019.

[32] BRILEY, G. C. A history of refrigeration. **ASHRAE JOURNAL**, v. 46, p. S31-S34, 2004.

[33] MCNARY, B.; BERRY, C. How Americans are using energy in homes today. **ACEEE Summer Study 2012**, p. 12-17, 2012.

[34] SHAH, N.; PARK, W.Y.; BOJDA, N.; MCNEIL, M. A. Superefficient refrigerators: opportunities and challenges for efficiency improvement globally. 2014.

[35] MCLINDEN, M. O.; HUBER, M. L. (R) Evolution of refrigerants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 65, n. 9, p. 4176-4193, 2020.

[36] 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.

[37] MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. **Nature**, v. 249, n. 5460, p. 810-812, 1974.

[38] WU, Y.; POLVANI, L. M.; SEAGER, R. The Importance of the Montreal Protocol in Protecting Earth's Hydroclimate. **Journal of Climate**, v. 26, n. 12, p. 4049–4068, 2013.

[39] NASA. **The Antarctic Ozone Hole Will Recover**. Disponível em: <<https://svs.gsfc.nasa.gov/30602>>. Acesso em: 21 nov. 2020.

[40] HEREDIA-ARICAPA, Y.; BELMAN-FLORES, J. M.; MOTA-BABILONI, A.; SERRANO-ARELLANO, J.; GARCÍA-PABÓN, J. J. Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A. **International Journal of Refrigeration**, v. 111, p. 113-123, 2020.

- [41] WRIGHT, L. A.; KEMP, S.; WILLIAMS, I. ‘Carbon footprinting’: towards a universally accepted definition. **Carbon Management**, v. 2, n. 1, p. 61–72, 2011.
- [42] TAKEUCHI, I.; SANDEMAN, K. Solid-state cooling with caloric materials. **Physics today**, v. 68, n. 12, p. 48, 2015.
- [43] GOETZLER, W., ZOGG, R., YOUNG, J., JOHNSON, C. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies. **USA: US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Building Technologies Office**, 2014.
- [44] SMITH, A.; BAHL, C. R. H.; BJORK, R.; et al. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 11, p. 1288–1318, 2012.
- [45] WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnétocalorique. **Journal de Physique Théorique et Appliquée**, v. 7, n. 1, p. 103–109, 1917. jpa-00241982ff
- [46] BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, 1976.
- [47] STEYERT, W. A. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 3, p. 1216–1226, 1978.
- [48] BARCLAY, J. A.; STEYERT, W. A. Active magnetic regenerator. **US Patent No. 4332135**. n. 75, p. 11, 1982.
- [49] CHEN, F. C.; MURPHY, R. W.; MEI, V. C.; CHEN, G. L. Thermodynamic analysis of four magnetic heat-pump cycles. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 114, n. 4, p. 715–720, 1992.
- [50] LU, B.; LIU, J. Mechanocaloric materials for solid-state cooling. **Science Bulletin**, v. 60, n. 19, p. 1638–1643, 2015.
- [51] 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.
- [52] MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ-ALONSO, D.; PLANES, A.; et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. **Nature Materials**, v. 9, n. 6, p. 478–481, 2010.
- [53] MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N., BOETTNER, D. D. BAILEY, M. B. Fundamentals of engineering thermodynamics. 9. ed. **NJ: John Wiley & Sons**, 2018. 880 p. ISBN-13: 978-1-119-39138-8.

- [54] CARARO, J. E. **Análise de regeneradores magnético-ativos do tipo multicamadas**. 2016. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- [55] TREVIZOLI, P. V. **Estudo Teórico-Experimental de Sistemas de Refrigeração Barocalórico**. 2018. 40 p. Proposta de projeto edital MCTIC/CNPq No. 28/2018. Não publicado.
- [56] KITANOVSKI, A.; PLAZNIK, U.; TOMC, U.; POREDOS, A. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. **International Journal of Refrigeration**, v. 57, p. 288-298, 2015.
- [57] TREVIZOLI, P. V. **Desenvolvimento de regeneradores térmicos para aplicações em sistemas de refrigeração magnética**. 2015. 380 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- [58] BRUM, J. A. **Introdução à Física Estatística**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Disponível em: < [https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F604\\_JAB\\_1s2011\\_4\\_RevTermo.pdf](https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F604_JAB_1s2011_4_RevTermo.pdf) > acesso em: 20/08/2021.
- [59] MAÑOSA, L.; GONZÁLEZ-ALONSO, D.; PLANES, A.; et al. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, p. 1–5, 2011.
- [60] YUCE, S.; BARRIO, M.; EMRE, B.; et al. Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 7, 2012.
- [61] STERN-TAULATS, E.; GRÀCIA-CONDAL, A.; PLANES, A.; et al. Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 15, 2015.
- [62] WU, R. R.; BAO, L. F.; HU, F. X.; et al. Giant barocaloric effect in hexagonal Ni<sub>2</sub>In-type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature. **Scientific Reports**, v. 5, n. December, p. 1–11, 2015.
- [63] MATSUNAMI, D.; FUJITA, A.; TAKENAKA, K.; KANO, M. Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn<sub>3</sub>GaN. **Nature Materials**, v. 14, n. 1, p. 73–78, 2015.
- [64] SAMANTA, T.; LLOVERAS, P.; SALEHEEN, A. U.; et al. Barocaloric and magnetocaloric effects in (MnNiSi)<sub>1-x</sub>(FeCoGe)<sub>x</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 112, n. 2, p. 021907, 2018.
- [65] FLEROV, I. N.; KARTASHEV, A. V.; GOREV, M. V.; et al. Thermal , structural , optical , dielectric and barocaloric properties at ferroelastic phase transition in trigonal (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>6</sub> : A new look at the old compound. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 183, p. 1–9, 2016.

- [66] FLEROV, I. N.; GOREV, M. V.; TRESSAUD, A. et al. Perovskite-like fluorides and oxyfluorides: Phase transitions and caloric effects. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 9-17, 2011.
- [67] LLOVERAS, P.; BARRIO, M.; TAMARIT, J.; et al. Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulfate. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2015.
- [68] STERN-TAULATS, E.; LLOVERAS, P.; BARRIO, M.; et al. Inverse barocaloric effects in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **APL Materials**, v. 4, n. 9, 2016.
- [69] BERMÚDEZ-GARCÍA, J. M.; SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M.; CASTRO-GARCÍA, S.; et al. Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid [TPrA][Mn(dca)<sub>3</sub>] perovskite under easily accessible pressures. **Nature Communications**, v. 8, p. 15715, 2017.
- [70] LI, B.; KAWAKITA, Y.; OHIRA-KAWAMURA, S.; et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. **Nature**, v. 567, n. 7749, p. 506–510, 2019.
- [71] LLOVERAS, P.; AZNAR, A.; BARRIO, M.; et al. Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 2019.
- [72] DANIELS, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. **Journal of vinyl and additive technology**, v. 15, n. 4, p. 219-223, 2009.
- [73] PERFIL 2020. **A indústria de transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. Abiplast, 2021.
- [74] BRAUM, D. Recycling of PVC. **Program in Polymer Science**, v. 27, p. 2171–2195, 2002.
- [75] ZAIONCZ, S. **Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado**. 2004. 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [76] RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
- [77] RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R. ; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002. 2ª edição revista e ampliada. 448 p. 2006.
- [78] LIU, D.; SHEN, Y.; JIANG, P.; et al. An efficient cold-resistant strategy: Synthesis and application of green cold-resistant bio-based plasticizer for poly(vinyl chloride). **European Polymer Journal**, v. 142, n. November 2020, p. 110154, 2021.
- [79] DALAGNOL, R. D. **Avaliação de plastificante elastomérico em substituição ao dioctilftalato nas propriedades de poli(cloreto de vinila)**. 2019. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Ciencia e Tecnologia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- [80] 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.

- [81] ASTM E1269-11, 2018, "Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- [82] ASTM D2240-15e1, 2015, "Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness", **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2015.
- [83] ASTM D575-91, 2018, "Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression", **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2018.
- [84] BOCCA, J. R.; FAVARO, S. L.; ALVES, C. S.; et al. Giant barocaloric effect in commercial polyurethane. **Polymer Testing**, v. 100, n. Fev. 2021.
- [85] 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, n. 4, p. 1–4, 2017.
- [86] DE NEGRI, V. J.; KINCELER, R.; SILVEIRA, J. Automação e controle experimental em hidráulica e pneumática. **Apostila (POSMEC)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil**, 1998.
- [87] COLTRO, L.; PITTA, J. B.; MADALENO, E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 272-278, 2013.
- [88] ROSA, D. DOS S.; SILVEIRA, A. DE F.; MADALENO, E.; TAVARES, M. I. B. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 570–577, 2013.
- [89] GONZÁLEZ, N.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. Application of fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 3, p. 1731–1737, 2006.
- [90] BANEGAS, R. Souza et al. Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas. 2011.
- [91] TABB, D. L.; KOENIG, J. L. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v. 8, n. 6, p. 929–934, 1975.
- [92] MILIANTE, C. M.; CHRISTMANN, A. M.; USUDA, E. O.; *et al.* Unveiling the origin of the giant barocaloric effect in natural rubber. **Macromolecules**, v. 53, n. 7, p. 2606-2615, 2020.
- [93] SILVA, Rodrigo P. da et al. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 46-50, 2010.
- [94] BERNARD, C. A. et al. Multiscale description and prediction of the thermomechanical behavior of multilayered plasticized PVC under a wide range of strain rate. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 20, p. 14834-14849, 2018.
- [95] WANG, Han et al. Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene. **Composites Part B: Engineering**, v. 79, p. 444-450, 2015.

- [96] ARACIL, I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 215-223, 2005.
- [97] MIRANDA, R. et al. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. **Polymer degradation and stability**, v. 64, n. 1, p. 127-144, 1999.
- [98] RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.
- [99] Al-Hartomy, O. A., Al-Salamy, F., Al-Ghamdi, A. A., Abdel Fatah, M., Dishovsky, N., & El-Tantawy, F. Influence of graphite nanosheets on the structure and properties of PVC-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 6, p. 3628-3634, 2011.
- [100] BEIRNES, K. J.; BURNS, C. M. Thermal analysis of the glass transition of plasticized poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 8, p. 2561–2567, 1986.
- [101] Hitachi High-Tech Science Corporation. Thermal Analysis of Polyvinyl Chloride. **Application Brief TA N.65**, 1995.
- [102] BRASKEM. Propriedades de referência dos compostos de PVC. **Boletim técnico**. Nº 3 PVC. 2002.
- [103] BARAK, A.; GANGWAR, V. D.; SHUKLA, S. K. Development and characterization of polyvinyl chloride-graphite membrane. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 25, n. 2, p. 196–200, 2018.
- [104] MANOHAR, D. M.; CHAKRABORTY, B. C.; BEGUM, S. S. Hardness–Elastic Modulus Relationship for Nitrile Rubber and Nitrile Rubber–Polyvinyl Chloride Blends. In: **Advances in Design and Thermal Systems**. Springer, Singapore, 2021. p. 301-314.
- [105] BRASKEM. Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC. **Boletim técnico**. Nº 1 PVC. 2002.
- [106] CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.