



Universidade: presente!

UFRGS
PROPESQ



XXXI SIC

21. 25. OUTUBRO • CAMPUS DO VALE

Análise do Efeito Barocalórico em Borracha Natural através de Simulações de Dinâmica Molecular

Caio Miranda Miliante*, André Rodrigues Muniz

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

*Email: caio@miliante.com



Introdução

O efeito barocalórico ocorre a partir da aplicação de pressão sobre um material, levando a um significativo aquecimento do mesmo devido a deformação sofrida no processo. Este efeito foi observado em Borracha Natural com magnitude superior a materiais anteriormente reportados [1], levantando a possibilidade da utilização futura deste material e efeito em novos sistemas eficientes de aquecimento/refrigeração em estado sólido.

Objetivo

Estudar a ocorrência do efeito barocalórico em borracha natural usando simulações de dinâmica molecular, de modo a desenvolver uma melhor compreensão do fenômeno, ainda não completamente entendido.

Resultados

O modelo atomístico foi testado e validado ao se comparar algumas propriedades previstas para a Borracha Natural com dados experimentais. Os resultados apresentaram uma boa concordância, levando-se em conta algumas restrições inerentes de simulações de Dinâmica Molecular.

Ao comprimir a Borracha foi observado uma diminuição da sua energia potencial com amplitude maior do que a observada para outros materiais. A borracha também apresentou uma diminuição de seu volume muito maior que os outros materiais para uma mesma pressão aplicada. A soma destes efeitos contribuem para o efeito barocalórico significativo exibido pela borracha.

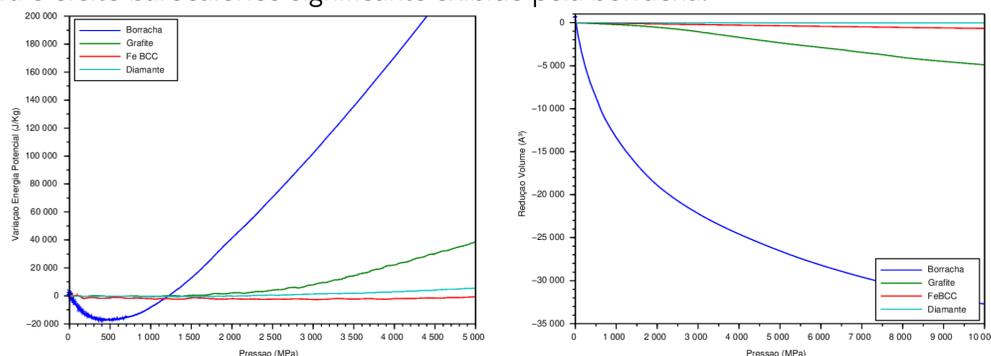


Figura 2: Resultados de simulações de compressão de diferentes materiais a 300K.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T - \frac{P}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

Aumento de temperatura em processo adiabático

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T + \frac{P}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

Calor liberado em processo isotérmico

Simulações de compressão da Borracha foram feitas para diferentes pressões aplicadas a partir de diferentes temperaturas iniciais, com isso foi avaliado a influencia desses parâmetros nos aumentos de temperatura apresentado pela Borracha. Ao se esquentar a Borracha para uma temperatura de 545K e comprimi-la se teve a concordância entre os resultados experimentais e simulados.

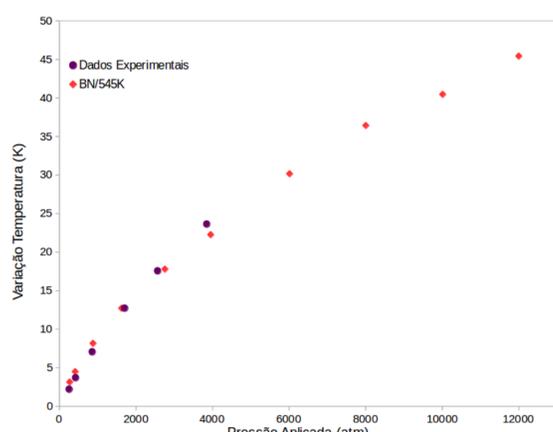


Figura 3: Comparação entre resultados experimentais e da simulação com temperatura inicial de 545K.

Método Computacional

Para a condução das simulações de dinâmica molecular foi utilizado o software LAMMPS [2]. As interações interatômicas foram calculadas com o potencial CHARMM [3]. Foram criadas 4 cadeias poliméricas (200 monômeros), submetidas a um procedimento de relaxação estrutural.



Figura 1: 4 Estrutura atômica das cadeias de poli(cis-isopreno) iniciais, e da estrutura final obtida (borracha natural).

A partir de análises de RDF foi observado o deslocamento da distribuição para distância menores devido a aplicação de maiores pressões, o que mostra a influência da magnitude da pressão aplicada com a aproximação das diferentes cadeias, diminuindo assim o volume livre presente no polímero, e reduzindo a parcela da energia interna associada às interações intermoleculares.

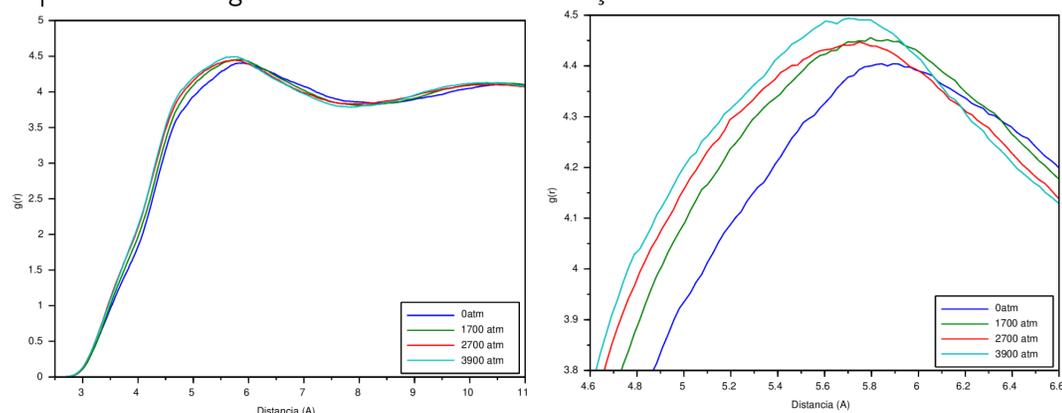


Figura 4: RDF completo e com foco no pico para simulações com temperatura inicial de 440K e diferentes pressões aplicadas.

Com base nos resultados de msd (mean-squared displacement) para cada uma das moléculas, pode-se observar que com a borracha comprimida (0-10⁶) as moléculas possuem uma liberdade de movimentação consideravelmente menor quando comparada com ela sem pressão aplicada (1,5x10⁶-2x10⁶).

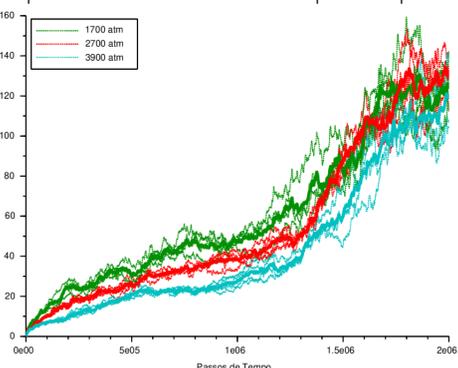


Figura 5: MSD calculado com ponto inicial a Borracha já comprimida para diferentes pressões com temperatura inicial 595K. Linhas grossas são a média da contribuição de cada molécula.

Conclusão

A partir de simulações de Dinâmica Molecular foi possível observar a ocorrência do efeito barocalórico para a borracha natural simulada e uma boa concordância com os resultados experimentais sob maiores temperaturas iniciais. A partir desse estudo conseguimos avaliar que a partir da compressão ocorre a diminuição do volume livre, gerando uma diminuição da energia potencial e, a fim de se manter a energia interna constante, ocorre o aumento da energia cinética.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Gauss/CESUP, ao Sdumont/LNCC e ao CNPq pela a ajuda no desenvolvimento dessa pesquisa.

[1] Bom, N. M. et al. Giant barocaloric effects in natural rubber: a relevant step toward solid-state cooling. ACS Macro Lett. 7, 31–36 (2018).

[2] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. J Comp Phys, 117, 1–19 (1995) <http://lammps.sandia.gov>.

[3] Brooks, B. R. et al. CHARMM: The Biomolecular simulation Program. J. Comp. Chem. 30, 1545–1615 (2009).