



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de um Sistema Magnetoacústico para o Estudo de Transição de Fase em Materiais Magnetocalóricos

Wesley Szpak

Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2009



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de um Sistema Magnetoacústico para o Estudo de Transição de Fase em Materiais Magnetocalóricos

Wesley Szpak

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Dissertação de Mestrado submetida a
Universidade Estadual de Maringá, Programa
de Pós-Graduação em Física, para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2009



“O que for que fizerdes, trabalhai nisso de toda a alma como para Jeová, e não como para homens, pois sabeis que é de Jeová que recebereis a devida recompensa da herança. Trabalhai como escravos para o Amo, Cristo. Certamente, quem estiver fazendo o errado receberá de volta o que fez de errado, e não há parcialidade.”

Colossenses 3:23-25



Agradecimentos

“Digno és, Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e a honra, e o poder, porque criaste todas as coisas e porque elas existiram e foram criadas por tua vontade.”

Revelação 4:11.

- Ao grandioso e soberano Deus Jeová, por ter criado todas as coisas e nos dado a oportunidade de viver;
 - Ao meu pai Nilo Szpak pela confiança, apoio, compreensão, amor e incentivo em todos os momentos de minha vida, e sobre tudo pelo excelente exemplo em todos os sentidos;
 - A minha querida namorada Larissa Santana Lopes, pelo carinho, compreensão, apoio e amor;
 - A toda a minha família, e a família da Larissa que me acompanharam nesta jornada;
 - Aos meus irmãos na fé, pela ajuda e apoio espiritual;
 - Aos meus amigos, pela compreensão da minha ausência e estresse;
 - Ao Professor Dr. Antonio Carlos Bento, pela orientação, confiança, incentivo, tempo dispensado e amizade;
 - Aos Professores Dr. César C. Colucci e Dr. Cleber Santiago Alves, pelo fornecimento das amostras tão essenciais a este trabalho;
 - Ao Professor Dr. Antonio Medina Neto, pelas importantes discussões e opiniões;
 - Ao Doutor Élder Nogueira da Silva *in memorium*, pela grande contribuição a minha formação;
 - Ao Doutor André Oliveira Guimarães, pelas valiosas discussões, bem como, pelas sugestões que nos encaminharam a célula magnetoacústica final;
 - Aos meus colegas de classe e de laboratório, pelo valioso intercâmbio cultural e compreensão de meus questionamentos;
 - Aos funcionários do departamento, em especial ao Márcio e o Jurandir da Mecânica, ao Serginho da Eletrônica, e a Akiko da Secretaria;
 - As agências de fomento CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro;
 - E a você que está lendo este trabalho, os meus sinceros agradecimentos, **MUITO OBRIGADO!**
-



Sumário

Resumo	1
ABSTRACT	2
Apresentação	3
Capítulo 1. Efeito Magnetocalórico	6
1.1. Histórico	6
1.2. Considerações Teóricas	16
1.2.1. Eficiência de Resfriamento Magnético	22
1.3. Métodos de Medida do Efeito Magnetocalórico	24
1.3.1. Medidas Diretas	25
1.3.2. Medidas Indiretas através da Magnetização	26
1.3.3. Medidas Indiretas através da Capacidade Térmica	27
1.3.4. Medidas Indiretas através da Resistividade Elétrica	27
1.4. Materiais Magnetocalóricos	28
1.4.1 Critério de seleção para refrigerantes magnéticos	30
1.4.2 Comparação entre os diferentes materiais magnetocalóricos	32
1.5. Ciclos Termomagnéticos	36
1.5.1. Ciclo de Brayton	38
1.5.2. Ciclo de Ericsson	41
1.6. Referências Bibliográficas	45
Capítulo 2. Efeito Fotoacústico	47
2.1. Histórico	47
2.2. O Efeito Fotoacústico	49
2.3. Absorção Óptica e Difusão Térmica	51
2.4. As Técnicas Fototérmicas e suas Aplicações	52
2.5. Modelo RG para a Difusão Térmica	54
2.6. Perfil de Profundidade	58
2.7. Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	59
2.8. Montagem Experimental	61
2.9. Referências Bibliográficas	64



Capítulo 3. Detecção acústica do Efeito Magnetocalórico	66
3.1. Nova Técnica de Detecção Acústica para o EMC	66
3.1.1. Metodologia experimental	66
3.1.2. Resultados experimentais	69
3.2. Método Termoacústico para Medida do EMC sem contato	73
3.2.1. Cálculo de ΔT Total	74
3.2.2. Configuração Experimental	75
3.2.3. Prova do princípio	77
3.2.4. Calibração do Sistema e Resultados Obtidos	79
3.3. Referências Bibliográficas	82
Capítulo 4. Montagem do experimento	83
4.1. Considerações Preliminares do Ducto Sonoro	83
4.2. Sistema de Variação de Temperatura	85
4.3. Sistemas de Variação de Campo Magnético	87
4.4. Primeiros Protótipos	96
4.5. Célula Magnetoacústica Final	101
4.6. OPC com Variação de Temperatura	109
4.7. Software de Aquisição de Dados	115
4.8. Referências Bibliográficas	116
Capítulo 5. Resultados e Discussão	117
5.1. Efeito Magnetocalórico em Gadolínio	117
5.1.1. Resultados Magnetoacústicos em Gd	119
5.1.2. Monitoramento da Temperatura de Curie do Gd via Fotoacústica	123
5.2. Efeito Magnetocalórico da liga $Gd_5Si_2Ge_2$	133
5.2.1. Resultados Magnetoacústicos na liga $Gd_5Si_2Ge_2$	134
5.3. Efeito Magnetocalórico da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$	137
5.3.1. Resultados Magnetoacústicos no composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$	138
5.3. Referências Bibliográficas	140
Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas	141
Apêndice A. Projeto da Célula Magnetoacústica	143
Apêndice B. Projeto da OPC com Variação de Temperatura	147



Resumo

Nesta dissertação de mestrado são apresentadas todas as etapas pertinentes a construção de um aparato experimental capaz de detectar por via acústica, o efeito magnetocalórico (EMC) de amostras tanto em volume quanto em pó. Tal experimento fundamenta-se em princípios envolvidos na técnica fotoacústica e consiste em alocar uma amostra magnetocalórica em uma câmara (célula) acústica fechada contendo um gás. A aplicação de um campo magnético modulado sobre a amostra, provoca, através do EMC, um aumento periódico em sua temperatura. Trata-se de uma técnica de medida direta que não necessita de um sensor de temperatura em contato com a amostra e que permite o estudo de materiais magnetocalóricos a baixos campos magnéticos. O experimento magnetoacústico, como o denominamos, mostrou eficiência ao ser posto sob teste em uma amostra de gadolínio (Gd) em volume, revelando precisamente o valor da temperatura de transição magnética. Ainda, foram testadas com medidas magnetoacústicas amostras em pó dos compostos da família Gd-Si-Ge, a saber, $Gd_5Si_2Ge_2$ tratada termicamente a 1300 °C por 1 hora e $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundida. Os resultados mostram que o sistema desenvolvido capta precisamente temperaturas de transição magnética, indicando, por meio da presença de histerese, a ordem da transição. Além disso, a célula magnetoacústica proporcionou uma excelente sensibilidade com relação a identificação de fases minoritárias. Paralelamente a construção do aparato experimental magnetoacústico, apresentamos o desenvolvimento de uma célula fotoacústica aberta (OPC) que permite a variação de temperatura do corpo de prova entre -30 (243K) e 100 °C (373K). Por meio desta OPC e iluminação com diodo-laser estudamos a influência da espessura da amostra e da frequência de modulação do laser na determinação da temperatura de Curie do Gd. Este estudo revelou que, no que se refere à identificação da temperatura de transição, há uma transferência de sensibilidade do sinal para a fase quando tendemos ao regime termicamente grosso, seja aumentando a espessura ou na variação de frequência de modulação. A temperatura de Curie de 292 K foi obtida tanto da fase quanto do sinal fotoacústico, estando em pleno acordo com o valor obtido no método magnetoacústico, bem como os registrados na literatura.



ABSTRACT

This master thesis presents the stages of the development of a setup for detecting the magnetocaloric effect (MCE) by acoustic way. Such experiment considers the photoacoustic effect and consists in locating the sample (either powder or solid) inside a tightly closed cell. When the magnetic field is modulated onto sample, the MCE effect comes out producing a periodic signal due to temperature variation in the gas chamber. This is a straightway measurement technique without the need of temperature sensor in contact with sample, allowing studies under low magnetic fields. This Magnetoacoustic experiment was tested using a Gd foil and it reveals itself very accurate in detecting the temperature of a magnetic transition. Besides, were tested powder of compounds of the Gs-Si-Ge family, such as $Gd_5Si_2Ge_2$ annealed at 1300 °C for 1 hour and $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ as prepared by melting. Tests showed the capability of the system in detecting accurately the magnetic transition as well as the verification of its transition order analyzing its hysteresis. Furthermore, the magnetocoustic cell presented a very high sensibility when minor phases are present. Aside the magnetoacoustic experiment, it was also performed experiments using a modified Open Photoacoustic Cell (OPC) with capability for measurements in function of temperature in the range 243K to 373K, by means of Peltier elements and using a diodo laser as light source for heat generation. In these experiments, the magnetoacoustic effect of the Gd was studied as a function of modulation frequency and sample thickness. It was evaluated the capability of the system for detecting accurate Curie temperature as well as the sensibility of the photoacoustic signal versus photoacoustic phase. Results showed that in the thermally thin range signal is more sensitive to Curie temperature whilst in the thermally thick regime the phases are more accurate. In all cases, the temperature detected for magnetic transition were in accordance with those found in the literature for the materials discussed in this dissertation. Both phase and amplitude of the photoacoustic signal allowed the Curie temperature about 292 K.



Apresentação

Em anos recentes tem havido uma crescente onda mundial de preocupação com o meio ambiente. Devido a poluição ambiental, as perspectivas do amanhã são sombrias para as gerações futuras, sendo que as conseqüências de décadas de poluição irresponsável do homem já são sentidas em nossos dias. Previsões catastróficas para o futuro têm levado a comunidade científica mundial a buscar alternativas aos principais processos empregados pela sociedade moderna que se constituem fontes de degradação ambiental. Um desses processos é o moderno método de refrigeração.

Nos modernos refrigeradores comerciais são geralmente empregados os freons, nome dado a gases compostos de cloro, flúor e carbono (os CFCs), ou hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). No entanto, em 1995 o americano Sherwood Rowland e o mexicano Mario Molina foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química justamente por terem descoberto, em 1974, que tais gases destroem a camada de ozônio existente na atmosfera, a qual protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta provinda do Sol. Desta forma, os freons constituem-se poluentes altamente nocivos ao meio ambiente e, por conseqüência, ao ser humano.

Em 1987, diversos países já haviam se comprometido, assinado o Protocolo de Montreal, em diminuir a poluição ambiental, posteriormente em 1998, a assinatura do Protocolo de Kyoto levou esses países a se comprometerem a reduzir a emissão de gases nocivos a atmosfera, incluindo os freons. Nesta conjuntura, a crescente conscientização da sociedade em relação ao risco ambiental do uso dos freons tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração.

É neste contexto que a refrigeração magnética tem surgido como a alternativa mais promissora, pois além de não utilizar substâncias nocivas também deverá ser mais econômica. Este tipo de refrigeração fundamenta-se no chamado efeito magnetocalórico (EMC). Trata-se da correspondente variação de temperatura sofrida por um material magnético ao ser submetido a uma variação de campo magnético sob condições adiabáticas. Esse fenômeno foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg (1846-1931), quando observou que uma amostra de ferro pode se aquecer ao ser aproximada de um forte ímã.



Somente cinco décadas após a descoberta de Warburg é que a história das aplicações do EMC começou a se desenrolar. Em 1933, o físico William Giauque (1895-1982) conseguiu atingir temperaturas extremamente baixas através do EMC. O método proposto por Giauque se tornou um sucesso, sendo utilizado nos anos posteriores nas pesquisas com criogenia por diversos laboratórios do mundo. Em 1976, Brown detectou uma variação de dezenas de kelvin em uma amostra de Gd sob um ciclo termomagnético com base no EMC. A partir daí, surgiu um crescente interesse, que perdura até agora, na exploração comercial de materiais e métodos visando a refrigeração magnética em temperaturas em torno da ambiente. Hoje, os dois maiores obstáculos para a comercialização de refrigeradores magnéticos reside na busca por materiais que apresentem um EMC tão grande quanto possível e que tenham baixo custo, juntamente com os aspectos relacionados a fabricação dos componentes magnéticos destes refrigeradores.

Tendo em vista este crescente interesse em pesquisas relacionadas ao estudo de amostras magnetocalóricas, o objetivo principal desta dissertação de mestrado é a construção de um aparato experimental capaz de detectar o EMC e possibilitar o estudo de materiais, tanto em pó como em volume, que apresentem transição de fase magnética em torno da temperatura ambiente. O sistema desenvolvido capta via acústica a variação de temperatura sofrida pela amostra ao ser submetida a um campo magnético modulado, trata-se de um método de medida direta sem sensor em contato com a amostra, técnica esta fundamentada na fotoacústica.

No capítulo 1 desta dissertação nos concentramos em realizar uma revisão bibliográfica dos principais aspectos envolvidos no efeito magnetocalórico (EMC), incluindo a história dos primórdios do uso deste efeito para processos criogênicos, as considerações teóricas envolvida para se explicar o EMC, os atuais métodos empregados no estudo de amostras que apresentam este efeito, bem como, uma visão geral dos materiais magnéticos pesquisados atualmente. Como último tópico deste capítulo, apresentamos uma breve discussão do promissor emprego do EMC em processos de refrigeração a temperatura ambiente, dando enfoque aos ciclos termomagnéticos e discorrendo sobre alguns protótipos já construídos.

Conforme já citado, o sistema que nos propomos em desenvolver baseia-se na fotoacústica, por isso, no segundo capítulo desta dissertação realizamos uma curta revisão dos aspectos históricos, teóricos e experimentais do efeito fotoacústico. Em



seguida, no capítulo 3, discorremos a respeito dos esforços já apresentados na literatura em unir a detecção do EMC com as técnicas fotoacústicas, através da proposta da detecção acústica do EMC.

Como o objetivo deste trabalho é a construção de um aparato experimental capaz de captar o EMC através de ondas acústicas, no capítulo 4 nos concentramos em descrever as várias etapas envolvidas no projeto e construção da célula magnetoacústica final. As etapas mencionadas incluem os primeiros protótipos da célula, e a caracterização do eletroímã, que fornece o campo magnético constante, bem como da bobina de Helmholtz, que é responsável pelo campo magnético alternado, o campo de prova. Paralelamente a construção do experimento magnetoacústico, é também apresentado neste capítulo o projeto de uma célula fotoacústica aberta (OPC) que permite a variação de temperatura da amostra, sendo possível, assim, estudar propriedades térmicas dos materiais magnetocalóricos (sólidos) em função da temperatura via fotoacústica. O projeto completo e detalhado (desenho mecânico) tanto da célula magnetoacústica final quanto da OPC com variação de temperatura são apresentados nos apêndices A e B, respectivamente.

No capítulo 5 são analisadas medidas magnetoacústicas de uma amostra sólida de Gd e de amostras em pó dos compostos da família Gd-Si-Ge, a saber, $Gd_5Si_2Ge_2$ tratada termicamente a 1300 °C por 1 hora e $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundida. Aqui também mostramos os resultados provenientes do uso da OPC com variação de temperatura, identificando a transição de fase do Gd através da interação luz-matéria.

Por fim, no capítulo 6 é apresentada a conclusão geral atingida através da análise dos dados coletados, bem como as perspectivas de estudos futuros a serem realizados como continuação deste trabalho.



Capítulo 1

Efeito Magnetocalórico

Neste capítulo nos concentramos em realizar uma revisão bibliográfica dos principais aspectos envolvidos no efeito magnetocalórico (EMC), incluindo a história dos primórdios do uso deste efeito para processos criogênicos, as considerações teóricas envolvida para se explicar o EMC, os atuais métodos empregados no estudo de amostras que apresentam este efeito, bem como, uma visão geral dos materiais magnéticos pesquisados atualmente. Como último tópico deste capítulo, apresentamos uma breve discussão do promissor emprego do EMC em processos de refrigeração a temperatura ambiente, dando enfoque aos ciclos termomagnéticos e discorrendo sobre alguns protótipos já construídos.

1.1. Histórico

Segundo as leis da física o zero absoluto de temperatura nunca pode ser alcançado, mas, em princípio, podemos nos aproximar dele arbitrariamente. Neste contexto, a liquefação do oxigênio por Louis Cailletet em 1877 iniciou uma busca de temperaturas cada vez mais baixa em laboratórios de todo o mundo ^[1]. Nas figuras 1.1 e 1.2 podem ser visualizadas ilustrações do aparato experimental de Cailletet.

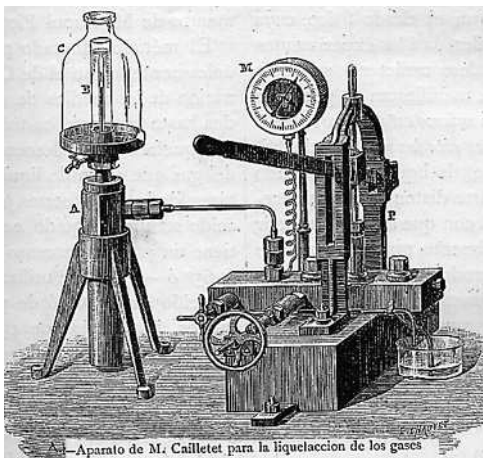


Figura 1.1. Aparato experimental de Cailletet para liquefazer os gases.



Figura 1.2. Detalhe do liquefator ^[2].



Depois do êxito da liquefação do hélio em 1908, Kamerlingh-Onnes (figuras 1.3 e 1.4) voltou a tentar alcançar temperaturas mais baixas. O método empregado foi sempre o mesmo, a saber, redução da pressão de vapor do hélio líquido empregando bombas mais eficientes. Em cada tentativa se aproximava mais do limite que se pode alcançar com este método. Como o hélio é a substância que tem a temperatura de liquefação mais baixa, a liquefação dos gases havia terminado. Quando Kamerlingh-Onnes morreu, em 1926, deixou a impressão de se ter dado o último passo possível para o zero absoluto.

Dois meses depois, em 9 de abril, surgiu na American Chemical Society ^[3] um informe em que se descrevia um método de resfriamento totalmente novo. Seu autor era um jovem rapaz chamado William Francis Giauque (figura 1.5). Ele propunha alcançar temperaturas inferiores a do hélio líquido mediante um método magnético chamado desmagnetização adiabática. Porém, Peter Debye (figura 1.6), independentemente, havia enviado uma semana antes a mesma proposição ao *Annalen der Physik* ^[4].



Figura 1.3. Kamerlingh-Onnes ^[5].



Figura 1.4. Ilustração de Kamerlingh-Onnes trabalhando em seu laboratório ^[6].

Para entender o mecanismo que torna possível tal façanha, primeiramente se faz necessário descrever alguns efeitos magnéticos e algo sobre a estrutura da matéria. É preciso ter em mente que os spins eletrônicos são de interesse particular para o estudo de fenômenos a baixas temperaturas.



Quando uma substância é submetida a um campo magnético, em uma temperatura cujos spins eletrônicos estão desordenados, os spins tendem a se alinhar com o campo. O grau que a substância se magnetiza, sob influência de um determinado campo, é denominada susceptibilidade magnética. O alinhamento dos spins devido ao campo compete com um desordenamento devido à agitação térmica dos átomos, portanto, é mais fácil alinhar os spins quando estas agitações térmicas são muito pequenas, ou seja, a baixas temperaturas. Isto foi descoberto por Pierre Curie, o qual observou que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura absoluta. A esta dependência dá-se o nome de Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad 1.1.1$$

em que T é a temperatura em Kelvin e C é uma constante conhecida como constante de Curie. No entanto, nem todas as substâncias se comportam desta forma.

Existem alguns cristais, em particular os sais das terras-raras e os metais do grupo do ferro, que têm uma estrutura cujos spins individuais estão muito isolados (pouco interagentes) e, portanto, obedecem a lei de Curie. Um destes materiais é o sulfato de gadolínio ($Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$), que foi investigado por Kamerlingh-Onnes e Woltjer em 1924. O objetivo principal do estudo realizado era descobrir se era possível conseguir o alinhamento completo dos spins em uma temperatura tão baixa quanto 1K empregando um campo magnético muito forte. Escolheram o sulfato de gadolínio porque já se sabia que este obedecia a lei de Curie inclusive em 1K. Não souberam apreciar o significado completo dos resultados, os quais constituíram o ponto de partida das considerações de Giauque e de Debye.

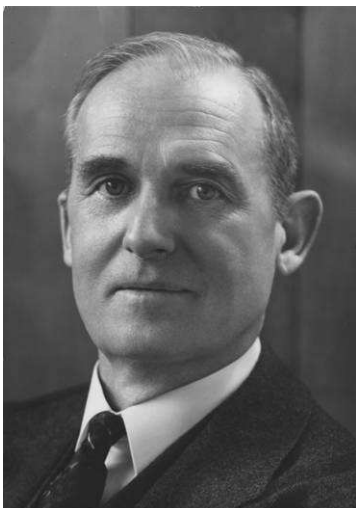


Figura 1.5. William Francis Giauque ^[7].



Figura 1.6. Peter Debye ^[7].



Se uma substância obedece a lei de Curie, os spins devem estar em um estado de desordem, apontando ao acaso em todas as direções, o que significa que sua entropia ainda é alta. A 1K as vibrações térmicas dos átomos na rede cristalina do sulfato de gadolínio praticamente cessaram e a entropia devida a elas é desprezivelmente pequena. No entanto, o sistema de spins do sal está desordenado e não pode passar a um estado de baixa entropia até que se alcance uma temperatura muito mais baixa. Por outro lado, pode se forçar um estado de ordem a 1K no sistema de spins do sal submetendo-o a um campo magnético elevado. A diminuição de entropia conseguida desse modo foi o que Giauque e Debye propunham utilizar.

O princípio do resfriamento magnético seguiu os mesmos passos que da liquefação do oxigênio por Cailletet, primeiro comprimindo o gás e logo deixando expandir-se. A única diferença é que em lugar de um gás se emprega um sal paramagnético sob um campo magnético em vez da pressão. O melhor modo de se explicar o método magnético é através de um gráfico que representa a entropia do sal versus sua temperatura absoluta (figura 1.7).

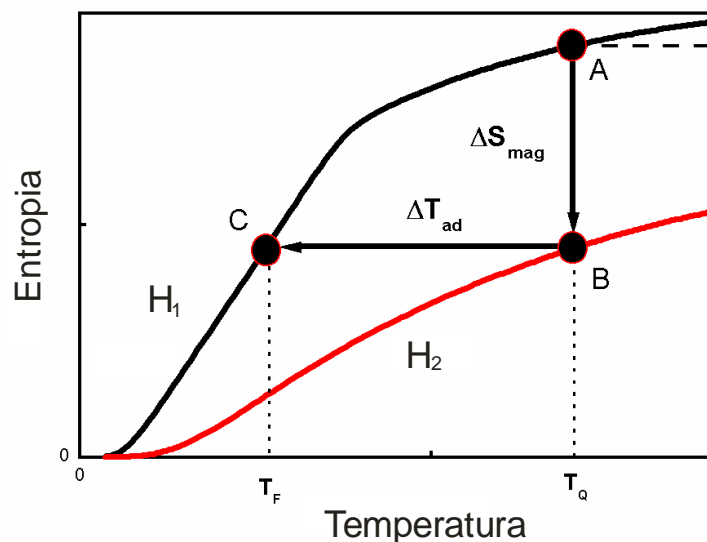


Figura 1.7. Aumento da entropia com a elevação da temperatura, sem a aplicação de campo magnético (em preto) e com o campo (vermelha). O processo A-B é isotérmico enquanto B-C é adiabático ^[8].

As curvas desse gráfico deixam claro que o aumento da temperatura provoca crescimento da entropia e que, ao contrário, a aplicação do campo ordena os íons magnéticos, diminuindo a entropia.



O processo de resfriamento magnético começa no estado A, quando o sal é colocado a certa temperatura (T_Q), por exemplo, 1 K, o que pode ser feito através do contato térmico com hélio líquido. Em seguida é aplicado um campo magnético para diminuir a entropia do material, que evolui para o estado B. Isso é realizado mantendo a temperatura do sal constante (processo isotérmico), no exemplo ($T_Q = 1$ K) o material deve permanecer em contato com o hélio líquido. Sem esse contato, a temperatura do material aumentaria como acontece quando o gás é comprimido, em refrigeradores convencionais. A redução de entropia reportada é devido a diminuição da entropia magnética, pois a entropia relacionada com a temperatura do material permanece inalterada no processo A-B. Até aqui o calor removido do sistema em um processo reversível é

$$\Delta Q = T_Q(S_B - S_A) = T_Q \Delta S . \quad 1.2.1$$

Atingido o estado B, isola-se termicamente o sal (eliminando-se o contato) e retira-se o campo magnético de forma adiabática, provocando uma redução na temperatura do material. Sem qualquer variação na entropia, o sistema passa do estado B para o estado C e atinge uma temperatura final (T_F) menor do que a inicial (T_Q). O processo B-C é chamado de desmagnetização adiabática e a variação de temperatura observada ($\Delta T_{ad} = T_F - T_Q$) é conhecida como efeito magnetocalórico (EMC).

O EMC foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg^[9] (1846-1931), quando percebeu que uma amostra de ferro pode se aquecer ao ser aproximada de um forte ímã.

A proposta de Giauque e Debye do resfriamento magnético venceu o ponto morto que havia impedido a aproximação ao zero absoluto durante cerca de vinte anos depois da liquefação do hélio. Em teoria, o caminho para uma nova zona de “temperaturas magnéticas” estava agora aberto, mas nada sabia se este caminho seria ou não praticável. Sem saber que estiveram perto da solução do problema, Kamerlingh-Onnes e Woltjer haviam preparado o material de trabalho mediante suas investigações com o sulfato de gadolínio. Necessitava-se agora de quatro coisas que teriam que funcionar bem ao mesmo tempo: uma temperatura inicial baixa; um ímã potente; um interruptor térmico; e sobre tudo, um isolamento térmico muito superior a dos empregados até então.

Kamerlingh-Onnes havia demonstrado que era factível manter uma temperatura de 1K, ou ligeiramente inferior, durante muitas horas. O que realizou extraindo o vapor de



cima do hélio líquido em um vaso de Dewar pequeno. Este vaso estava rodeado por outros que continham por sua vez hélio líquido em seu ponto de ebulição, hidrogênio líquido e ar líquido. Para obter um campo magnético elevado teve de colocar o mais perto possível dos pólos de um eletroímã potente. Por questões financeiras o eletroímã foi substituído por um solenóide alimentado com uma corrente muito alta, que é uma bobina isenta de núcleo, e eliminaram o calor produzido pela corrente elétrica (efeito Joule) através de um fluxo de água.

O interruptor térmico é necessário para dissipar o calor de magnetização do sal contido em hélio líquido a 1 K e logo após, isola-lo ao retirar do campo magnético. A solução mais comumente empregada é a proposta por Dewar em sua demonstração do vaso de vácuo. Dewar mostrou ao seu auditório seu vaso de duplas paredes, no qual o ar líquido estava fervendo repousadamente porque se havia feito vácuo no espaço compreendido entre as paredes. Utilizando um vaso de vácuo empregou-se uma chave através da qual se pode deixar entrar uma quantidade pequena de gás (hélio), e pela qual se pode também efetuar vácuo, estabelecendo de novo o isolamento térmico. Finalmente, é imperativo um bom isolamento térmico mediante um vácuo muito alto e a adequada construção do criostato, em que se deve excluir toda radiação de calor no espaço experimental por meio de superfícies refletoras.

Quando Giauque e Debye publicaram em 1926 seus primeiros informes sobre a possibilidade de resfriamento magnético, Leiden havia deixado de ser o único laboratório no mundo onde se dispunha de hélio líquido. Novos laboratórios de baixas temperaturas começaram a estabelecer-se em vários países em todo mundo. Havia começado a corrida em busca de temperaturas inferiores a 1K. Transcorreram outros sete anos até que se realizou com êxito o primeiro resfriamento magnético.

Giauque ganhou a corrida, e Debye, que era teórico, estava de todo modo à margem nisto. Em 12 de abril de 1933, Giauque, em colaboração com MacDougall ^[10], informou sobre sua primeira série de três experimentos realizados na Universidade da Califórnia. Havia empregado 61 g de sulfato de gadolínio ($Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$) e desmagnetizando sua amostra a uma temperatura inicial de 3,4 K, alcançando 0,53 K em 19 de março. Animado pelo êxito inicial, melhorou o sistema de bombeamento de hélio líquido do criostato e em 8 de abril desmagnetizou sua amostra desde 2 K e conseguiu chegar a 0,34 K. No dia seguinte realizou um ensaio ainda melhor, partindo de 1,5 K, que conduziu a uma temperatura final de 0,25 K, utilizando para isso uma



variação de campo magnético de 8000 G. As temperaturas foram determinadas experimentalmente através da medida da susceptibilidade magnética da amostra e da extrapolação da lei de Curie.

O resfriamento magnético havia se tornado uma realidade e nestes primeiros experimentos a temperatura mais baixa obtida com hélio líquido havia se reduzido a outra três vezes menor.

Somente um mês mais tarde o laboratório de Leiden, chamado agora Laboratório Kamerlingh-Onnes em homenagem ao seu fundador, informou sobre o primeiro resfriamento, em que se alcançou uma temperatura de 0,27 K. O experimento de Leiden havia sido realizado com fluoreto de cério (CeF_3), outro sal muito caro. Um ano depois, o laboratório de baixas temperaturas estabelecido em Oxford começou seus trabalhos sobre o resfriamento magnético, foi escolhido o alume de ferro e amônio como substância refrigerante. Outra característica deste experimento era que pela primeira vez iria esfriar uma segunda substância. Alguns anos depois começaram em Cambridge os experimentos de desmagnetização, e depois da segunda guerra mundial um grande número de laboratórios de todo mundo também inicializaram seus trabalhos neste campo. No principio se concedeu a máxima importância à investigação dos sais empregados neste processo, gradualmente aumentaram o número de substâncias que haviam atingido temperaturas “magnéticas”. Nos anos 50 o resfriamento magnético havia se convertido em uma técnica corrente que não apresentava grandes dificuldades, abrindo uma zona de temperaturas de milésimos de graus acima do zero absoluto.

O tempo durante o qual seriam possíveis observações depende do acesso de calor ao sal. Nos primeiros experimentos (1933), Giauque já havia sido capaz de manter temperaturas muito baixas durante várias horas. A importância deste acontecimento foi manifesto quando no primeiro experimento realizado em Leiden, um mês mais tarde, não foi possível manter a baixa temperatura mais que alguns minutos. Nos anos seguintes se trabalhou muito nos vários laboratórios para aperfeiçoar o isolamento térmico do sal, e foi possível reduzir o acesso de calor a 10^{-8} watts.

Pequenas quantidades de calor, de grande importância nestes experimentos, proporcionavam uma estranha perturbação que preocupou durante muito tempo os primeiros experimentadores. Frequentemente parecia que o calor penetrava na amostra de sal através de alguma fonte desconhecida. O aquecimento era suficientemente grande para impedir a exatidão dos resultados, portanto era necessário localizá-lo. O que era



desconcertante nesta perturbação é que se produzia espontaneamente e que em geral parecia ser mais intensa durante o dia do que a noite. A pista final foi proporcionada pelo fato de que o aquecimento parecia mais prejudicial quando estavam funcionando na proximidade das bombas mecânicas do criostato. Esta pista foi seguida até os finos fios de náilon, que sustentavam o sal suspenso para reduzir a condução de calor. Os choques mecânicos e a maquinaria em movimento, que se produzia com mais frequência durante o dia, faziam vibrar os fios, e o calor produzido pelos fios ao vibrar era suficiente para fraudar o experimento. A perturbação desapareceu quando se empregaram suportes rígidos.

O limite final do resfriamento que se pode obter mediante a desmagnetização de um sal paramagnético depende não somente da temperatura inicial e do campo magnético empregando, mas sobre tudo das propriedades magnéticas do refrigerante. Este limite está estabelecido pela brusca queda na curva da entropia em campo zero. Esta queda se deve ao efeito mútuo dos spins a uma temperatura tão baixa que as vibrações térmicas são demasiadamente débeis para impedir que os spins formem um modelo ordenado. O problema é de novo muito similar ao do resfriamento de um gás em uma máquina de expansão. Ali também, conforme se reduz a temperatura, as interações das forças de coesão se tornam predominantes e o gás começa a liquefazer. Isto significa necessariamente que se faz impossível conseguir um resfriamento maior mediante a expansão de um gás.

A analogia entre o resfriamento por expansão e o magnético é ainda maior. Uma máquina de expansão que empregue hidrogênio permitirá resfriar a temperaturas inferiores a uma que utilize ar, porque o ponto de ebulição do hidrogênio é inferior ao do ar. Podem-se obter temperaturas mais baixas ainda mediante uma máquina de hélio. Com os sais paramagnéticos acontece o mesmo, a interação entre os spins acontece em temperaturas diferentes para substâncias distintas. Por exemplo, a queda rápida de entropia no sulfato de gadolínio acontece aproximadamente a 0,2 K, já no alume de ferro e amônio é a aproximadamente 0,05 K, e para o nitrato de magnésio e cério é de aproximadamente 0,003 K. Este último valor pode ser tomado como o limite inferior do resfriamento paramagnético.

A maioria das investigações de uma segunda substância, resfriada abaixo de 1 K mediante a desmagnetização de um sal, foram efetuadas como continuação das observações realizadas acima de 1 K. Como exemplo a forte anomalia apresentada pelo



hidrogênio sólido em seu calor específico. O resfriamento magnético proporcionou uma possibilidade de seguir estudando este fenômeno a temperaturas muito mais baixas. De forma análoga foi revelada uma supercondutividade em muitos outros metais, assim como novas características do estranho comportamento do hélio líquido.

Em certo aspecto o resfriamento magnético conduziu a um fenômeno totalmente novo: a orientação dos núcleos atômicos. O mesmo que acontece com os elétrons acontecem com as partículas nucleares, os prótons e nêutrons também apresentam spins que conferem um momento angular intrínseco aos núcleos atômicos. Era de se esperar de outras observações e de considerações teóricas, que a radiação emitida por um núcleo radioativo possa ser produzida em direções definidas com respeito a seu eixo de rotação. Em condições normais os eixos dos spins dos núcleos isolados apontam randomicamente em todas as direções, e não se observa nenhum efeito direcional na radiação. Se, por outra parte, todos os eixos dos núcleos apontarem para a mesma direção, então a radiação também será emitida em direções bem definidas. Este alinhamento dos núcleos pode obter-se fazendo uso do efeito magnético do spin: seu momento magnético. Devido ao tamanho das partículas nucleares seu momento magnético é aproximadamente mil vezes menor que dos elétrons, e este fato acarreta que seja muito mais difícil alinha-los, inclusive nas temperaturas mais baixas obtidas.

Apesar das grandes dificuldades experimentais inerentes a este método, ele tem sido aplicado com algum êxito. A existência do paramagnetismo devido aos spins nucleares foi descoberta em 1936 pelos físicos rusos, Shubnikov e Lazarev, que trabalhavam em Kharkov. É evidente que com o êxito do resfriamento magnético por meio dos spins dos elétrons seria possível um maior resfriamento mediante a desmagnetização dos spins nucleares. Na verdade, a possibilidade do resfriamento nuclear foi discutida pela primeira vez em meados dos anos trinta por Gorter (1934) em Leiden e por Kurti e Simon (1935) em Oxford. Em princípio o método é muito simples, não sendo mais que uma repetição do que já se havia realizado com os spins dos elétrons nos sais paramagnéticos, no entanto, a temperaturas mais baixas. Porém, sua aplicação prática acarreta enormes dificuldades devido à baixa intensidade dos spins nucleares. Além de resfriar a substância nuclear empregada até aproximadamente 0,01 K, por meio de um sal paramagnético desmagnetizado, também é preciso isolá-la termicamente deste sal e desmagnetizar esta substância nuclear em um campo magnético muito intenso.



Com os limitados meios disponíveis para a investigação ao final dos anos trinta havia pouca esperança de se realizar um projeto tão ambicioso, mas ao final dos anos quarenta as coisas começaram a apresentar um cenário mais esperançoso. Sir Francis Simon realizou em Oxford grandes esforços para reunir o equipamento necessário e, em união com Kurti e seus colaboradores, dedicou-se a árdua tarefa de preparar o experimento. Posteriormente, em 1956, pouco antes de sua morte, Simon teve a satisfação de ver o êxito de seu experimento. A temperatura registrada foi inferior a $0,000016$ K.

Esta temperatura incrivelmente baixa só pode ser obtida durante um instante, aproximadamente um minuto depois o refrigerante nuclear se havia aquecido de novo até a temperatura que se havia iniciado a desmagnetização. Isto ocorreu devido à estranha situação que a amostra tenha simultaneamente duas temperaturas distintas: $0,000016$ K para os spins nucleares e $0,02$ K para os elétrons e a rede. Logo, o intercâmbio gradual de energia entre os spins e o resto da substância aquece de novo os spins até a temperatura inicial. Pouco a pouco se havia esclarecido que, além das grandes dificuldades previstas, no caminho do resfriamento nuclear ainda existiam inumeráveis obstáculos.

Posteriormente ao trabalho de N. Kurti em 1956, o grupo de Lounasmaa, Helsinki, desenvolveu um trabalho notável neste domínio, tendo aberto um novo campo de investigação na área do magnetismo nuclear. Com as técnicas já desenvolvidas consegue-se reduzir a temperatura dos spins nucleares (não dos átomos) a valores da ordem de picoKelvins, tendo-se descoberto, por exemplo, que o cobre se torna antiferromagnético ao nível dos momentos nucleares para $T < T_N = 75$ nK (1983), e do mesmo modo para a prata, com $T \cong 560$ pK (1991). Até 2004, a temperatura mais baixa obtida para um condensado de Bose-Einstein era de 450 pK. Esta façanha foi realizada por Wolfgang Ketterle e colegas do MIT (A Leanhardt et al. 2003 Science 301 1513). A mais baixa temperatura já obtida foi de 250 pK, durante uma experiência de ordenamento magnético nuclear no Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade de Tecnologia de Helsinki.

Paralelamente ao desenvolvimento das técnicas criogênicas, a história dos refrigeradores domésticos também se desenrolava ^[11]. As técnicas de resfriamento evoluíram bastante até o século XIX, quando as primeiras máquinas térmicas foram construídas. Em 1805, o inventor americano Oliver Evans (1755-1819) projetou a



primeira máquina por evaporação de éter, processo em que essa substância absorve calor do material a ser resfriado e o dissipa no ambiente. A última grande inovação, porém, veio em 1834, quando o americano Jacob Perkins (1766-1849) criou a máquina a compressão de vapor, utilizando éter sulfúrico, técnica utilizada até hoje.

Os atuais refrigeradores comerciais funcionam com base na compressão e descompressão de um gás. O gás usado geralmente é o freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono (os chamados CFCs) ou hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). No entanto, tais gases são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio, além de contribuir para o efeito estufa.

A crescente conscientização da sociedade em relação ao risco ambiental do uso dos freons tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração, e uma das abordagens promissoras é a que se baseia no EMC. Além de dispensar o uso de gases poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia, atingindo uma eficiência de 50 % a 60 %, enquanto os refrigeradores comerciais não ultrapassam 40 %.

Em 1976, G. V. Brown idealizou um refrigerador magnético usando como refrigerante o gadolínio, capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores comerciais. Com esse equipamento, a temperatura poderia ser reduzida de 319 K para 272 K. O trabalho de Brown deu o primeiro passo para a exploração comercial dessa técnica.

1.2. Considerações Teóricas

Quando um material magnético é sujeito a uma mudança de campo magnético $\Delta H = H_F - H_I$ (os subscritos F e I indicam as intensidades do campo magnético Final e Inicial) permanecendo a pressão constante, dois processos diferentes podem ocorrer no material magnético.

O primeiro é um processo isotérmico que ocorre quando impomos um campo magnético a um material magnético que permanece em contato com o ambiente (reservatório de calor) e, portanto, permanece a temperatura constante. A entropia deste sólido magnético é então mudada por

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left(S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I} \right)_T \quad 1.2.1$$

e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ é convencionalmente chamado de variação de entropia magnética.



O segundo é um processo adiabático que ocorre quando o campo magnético é modificado, mas o material está isolado do ambiente e, portanto, a entropia total do sólido deve permanecer constante. A temperatura de um material magnético varia por

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left(T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I} \right)_S \quad 1.2.2$$

e $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ é convencionalmente chamado de variação de temperatura adiabática.

Neste processo de submeter um material magnético a uma mudança de campo magnético externo, a entropia associada com os graus de liberdade magnéticos, chamada entropia magnética S_M , sofre mudanças. Sob uma condição adiabática, ou seja, a entropia total do sistema permanece constante, ΔS_M deve ser compensada por uma variação de mesma intensidade, mas oposta. Esta variação de entropia surge no grau de agitação das moléculas do material, acarretando uma mudança em sua temperatura. Tal mudança de temperatura, ΔT_{ad} , é frequentemente chamada de efeito magnetocalórico. Na figura 1.8 é apresentada uma ilustração didática do EMC.

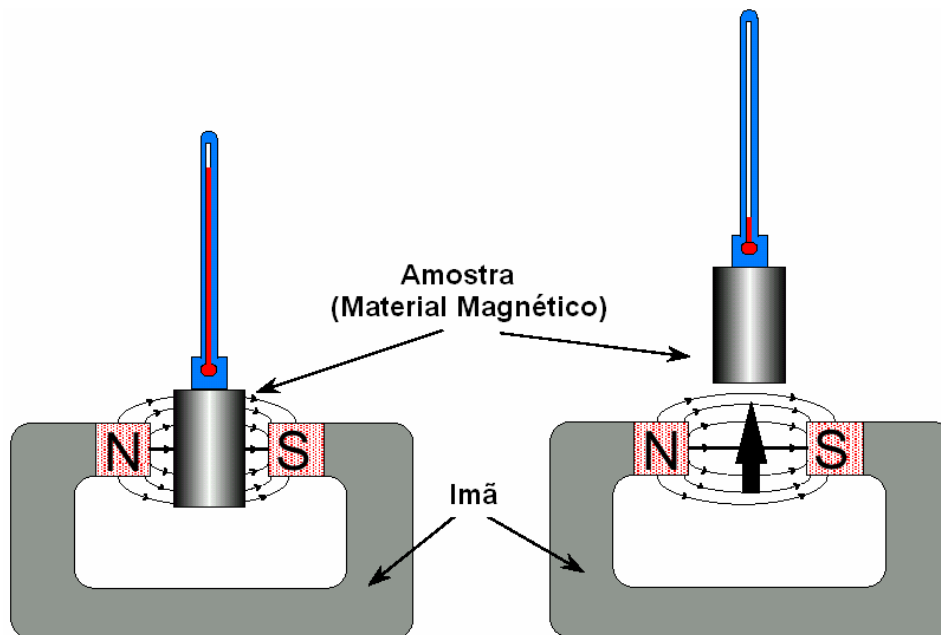


Figura 1.8. Ilustração do EMC: um material magnético em contato com um termômetro que indica um aumento na temperatura da amostra quando influenciada por um campo magnético.

Para descrevermos estes dois processos matematicamente utilizamos a primeira lei da termodinâmica para mudanças reversíveis em sistemas magnéticos:

$$dU = dQ - MdH = TdS - MdH, \quad 1.2.3$$



onde foi desprezado qualquer trabalho mecânico, sendo U a energia interna do sistema magnético, T a temperatura, S a entropia, M a magnetização e H o campo magnético.

A relação de Maxwell obtida diretamente da energia interna representada na equação 1.2.3 é:

$$\left(\frac{\partial T(S, H)}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M(S, H)}{\partial S}\right)_H. \quad 1.2.4$$

Introduzindo o calor específico a campo constante $C(T, H) = T(\partial S/\partial T)_H$ podemos reescrever esta última como segue:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H / T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -\frac{T}{C(T, H)}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad 1.2.5$$

Por fim, a variação de temperatura em um processo isobárico e *adiabático* devido à mudança do campo magnético pode ser integrada numericamente usando valores experimentais ou previsões teóricas da magnetização e do calor específico, e assim chegamos a equação que descreve a variação de temperatura adiabática em termos de parâmetros mensuráveis:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = -\int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad 1.2.6$$

Se a magnetização e a entropia são ambas funções contínuas da temperatura e do campo magnético, então a mudança infinitesimal de entropia magnética em um processo isobárico e *isotérmico* pode ser relacionada com a magnetização (M), a intensidade do campo magnético (H), e a temperatura absoluta (T). Efetuando uma transformação de Legendre definimos a energia livre através de $F = U - TS$. Diferenciando esta última e usando a equação 1.2.3, obtemos a diferencial total:

$$dF = -SdT - MdH. \quad 1.2.7$$

De 1.2.7 segue a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H. \quad 1.2.8$$

Integrando a equação 1.2.8 obtemos:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad 1.2.9$$

Ambas as equações 1.2.6 e 1.2.9, para $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ respectivamente, são dependentes da temperatura absoluta e da variação de campo magnético, como conseqüência são usualmente estudadas e reportadas como função da temperatura em



um dado ΔH , ou como funções de ΔH para uma dada temperatura. O comportamento de ambos os processos característicos do efeito magneto calórico são dependentes do material, não podendo ser preditos facilmente de primeiros princípios e, portanto, devem ser medidos experimentalmente.

É de suma importância esclarecer que ambas as equações 1.2.6 e 1.2.9 descrevem e caracterizam o efeito magnetocalórico em termos de parâmetros mensuráveis em laboratório, a saber, magnetização e o calor específico como funções da temperatura e do campo magnético.

Para medidas experimentais da magnetização realizadas em intervalos discretos de campo magnético e de temperatura, $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ pode ser calculado aproximadamente pela seguinte expressão ^[12, 13]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad 1.2.10$$

em que $M_{i+1}(T_{i+1}, H)$ e $M_i(T_i, H)$ representam os valores da magnetização no campo H e nas temperaturas T_{i+1} e T_i , respectivamente.

Por outro lado, a variação de entropia magnética pode ser obtida mais diretamente através de medidas calorimétricas da dependência do calor específico com o campo magnético como segue:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \frac{C(T', H_2) - C(T', H_1)}{T'} dT' \quad 1.2.11$$

onde $C(T', H_2)$ e $C(T', H_1)$ são os valores do calor específico medidos sob os campos H_2 e H_1 , respectivamente ^[12, 13].

Tendo em vista os dois processos que descrevem o efeito magnetocalórico, surge a questão: *em termos de aplicações tecnológicas, qual das duas descrições, $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ ou $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, é mais conveniente para a caracterização de determinada amostra?* A resposta se encontra em um coeficiente chamado de capacidade de refrigeração que está intimamente ligado com a eficiência de uma máquina térmica construída com esta amostra. A capacidade de refrigeração (q) é uma característica intrínseca da substância que pode ser usada como refrigerante em um refrigerador, e é caracterizada **diretamente** pela mudança de entropia magnética do sólido como segue



$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT, \quad 1.2.12$$

a qual indica quanto calor pode ser transferido de uma fonte fria (T_1) para a fonte quente (T_2) do refrigerador em um ciclo termodinâmico ideal. Logo, a capacidade de refrigeração de determinado material nada mais é que a área debaixo da curva da variação de entropia magnética em função da temperatura.

Portanto, $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, é frequentemente mais usada para caracterizar o efeito magnetocalórico de determinada amostra, pois pode ser aplicado diretamente na equação 1.2.12 e daí ser conhecido o poder de refrigeração do material.

Por sua vez, a variação de temperatura adiabática caracteriza **indiretamente** tanto a capacidade de refrigeração quanto a diferença de temperatura da fonte fria e quente do refrigerador (geralmente um amplo $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ corresponde a uma alta capacidade de refrigeração do material e uma larga faixa de temperatura para o refrigerador). Esta caracterização indireta é devida ao fato de que uma mudança na curva de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ acarreta em uma correspondente mudança na curva de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, e vice versa, assim, é possível comparar a capacidade de refrigeração de materiais diferentes também através da curva de variação adiabática de temperatura, conforme indicado da figura 1.9.

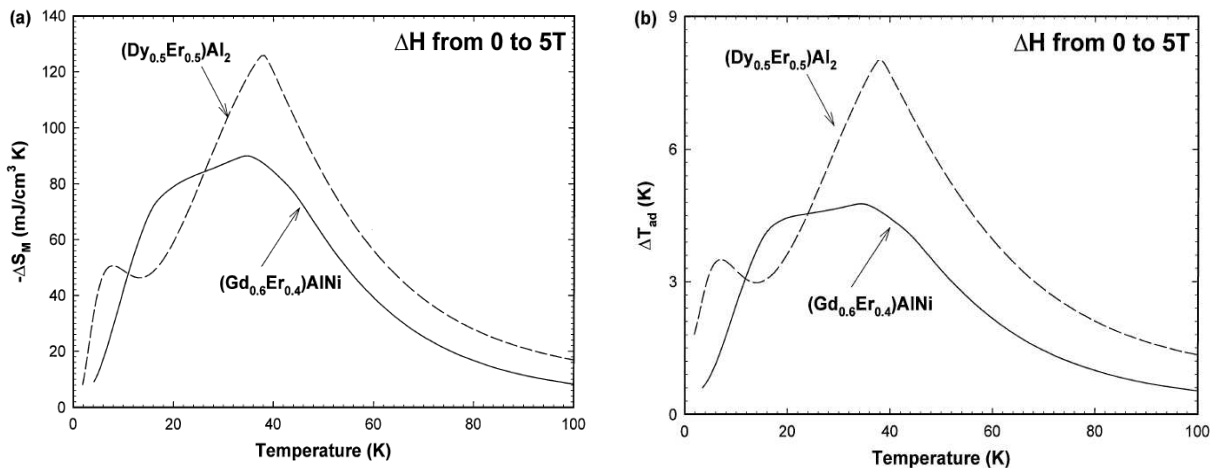


Figura 1.9. Forma das curvas de (a) $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e (b) $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, para duas amostras diferentes, mostrando a estreita relação entre estas duas representações do EMC. Se a área abaixo da curva de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ aumenta então há um correspondente aumento na área de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, consecutivamente sabemos qualitativamente que a capacidade de refrigeração aumenta, por esse motivo se diz que o gráfico de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ caracteriza q indiretamente ^[14].



O comportamento do EMC convencional também pode ser caracterizado pelos valores de $\Delta T_{ad}(\Delta H)_T$ e/ou $\Delta S_M(\Delta H)_T$ como função de ΔH para uma dada temperatura, a qual é usualmente tomada no máximo EMC. Através do comportamento destas funções notamos claramente que o EMC continua a aumentar com o respectivo aumento de ΔH , mas a razão com que varia é decrescente, isto é, o EMC específico $(d\Delta T_{ad}(\Delta H)_T/d\Delta H)$ decresce. O comportamento universal observado em todos os materiais ferromagnéticos magnetocalóricos é que o EMC específico $(d\Delta T_{ad}(\Delta H)_T/d\Delta H)$ tem a maior intensidade para o mais baixo ΔH , gradualmente decrescendo com o aumento de ΔH , isto indica que o EMC tem uma tendência de saturar em campos magnéticos suficientemente elevados.

Ambas as equações que regem o EMC, $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, são proporcionais a derivada da magnetização com respeito à temperatura, mantendo o campo magnético constante (equações 1.2.6 e 1.2.9). Obviamente, o EMC é maior quando $(\partial M/\partial T)_H$ é grande, e $C(T, H)$ é pequeno na mesma temperatura. Esta condição é verdadeira para materiais paramagnéticos próximos a temperatura de zero Kelvin, uma vez que a susceptibilidade magnética diverge e o calor específico tende a zero. Esta é a razão porque a primeira realização da refrigeração magnética, por Giauque, foi a baixas temperaturas. Porém, em altas temperaturas, como a ambiente, o calor específico é geralmente elevado. Assim, nestas temperaturas devemos nos concentrar em encontrar uma grande mudança na magnetização, para que o EMC seja relevante.

Portanto, é de se esperar que qualquer material possa ter a maior variação tanto de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ quanto $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ quando sua magnetização muda rapidamente com a temperatura, isto é, nas vizinhanças da temperatura de uma transição de fase magnética ordem-desordem. O EMC decresce gradualmente tanto abaixo quanto acima da temperatura de transição. Assim, um intenso EMC é esperado na região de uma transição de fase magnética, e o efeito pode ser maximizado quando o parâmetro de ordem da transição magnética muda intensamente dentro de um estreito intervalo de temperatura. O que é verdade para transições de fase de primeira ordem.

A maioria das transições de fase magnética são de segunda ordem, por outro lado, em uma visão aplicada o interesse em transições de primeira ordem está diretamente relacionado com o fato de que aplicando um campo magnético relativamente pequeno



podemos induzir uma intensa mudança na entropia, devido ao fato de possuir uma certa quantia de calor latente. No entanto, em qualquer transição de primeira ordem também ocorre histerese (térmica ou magnética), a qual deveria ser suficientemente pequena para aplicações.

É digno de nota que, embora a avaliação de $\Delta S_M(\Delta H)_T$ através de medidas da magnetização usando a equação 1.2.10 tem sido usada como uma ferramenta para uma rápida avaliação do potencial magnetocalórico dos materiais, uma comparação precisa do EMC entre os materiais existentes pode ser realizada somente pela avaliação de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ ao invés de $\Delta S_M(\Delta H)_T$. Isto ocorre devido ao fato de a magnitude do calor específico poder ser muito diferente de uma família de materiais magnetocalóricos para outra, por exemplo, o calor específico das ligas baseadas em Gd é muito inferior ao dos materiais manganitas ^[12].

1.2.1. Eficiência de Resfriamento Magnético

No ano de 2000, Gschneider e Pecharsky ^[14] sugeriram um novo parâmetro para caracterização de propriedades magnetocalóricas e determinação de um material magnético adequado para trabalhar em um refrigerador magnético, o qual leva em conta não somente o valor máximo do EMC ($\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$), mas também a largura das curvas $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$.

Propuseram que, no caso de um comportamento convencional do EMC, em que há somente uma transição de fase de ordenamento magnético, a eficiência na refrigeração magnética de determinada amostra pode ser avaliada considerando a máxima magnitude de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ ou $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e sua largura a meia altura (δT_{FWHM} , do inglês, *full-width at half maximum*). Estabeleceram, portanto, o parâmetro que chamaram de potência de resfriamento relativa (*RCP*, do inglês, *relative cooling power*), que é expresso por:

$$RCP(S) = -\Delta S_M(T)_{\Delta H} \cdot \delta T_{FWHM}, \quad 1.2.13$$

este é o *RCP* baseado na variação de entropia magnética. Um exemplo é mostrado na figura 1.10.

Similarmente, o produto da máxima variação de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ e sua largura a meia altura δT_{FWHM} é expresso por:

$$RCP(T) = \Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \cdot \delta T_{FWHM} \quad 1.2.14$$



o qual é chamado de RCP baseado na variação de temperatura adiabática. A dimensão deste parâmetro é K^2 e não tem significado físico, mas pode ser útil em comparações numéricas de diferentes materiais magnetocalóricos, especialmente quando não se tem valores de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ disponíveis. Um grande valor de $RCP(T)$ para uma mesma variação de ΔH geralmente indica um material melhor. O aumento de ΔH frequentemente acarreta em um respectivo aumento dos máximos ($\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e/ou $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$) e de δT_{FWHM} .

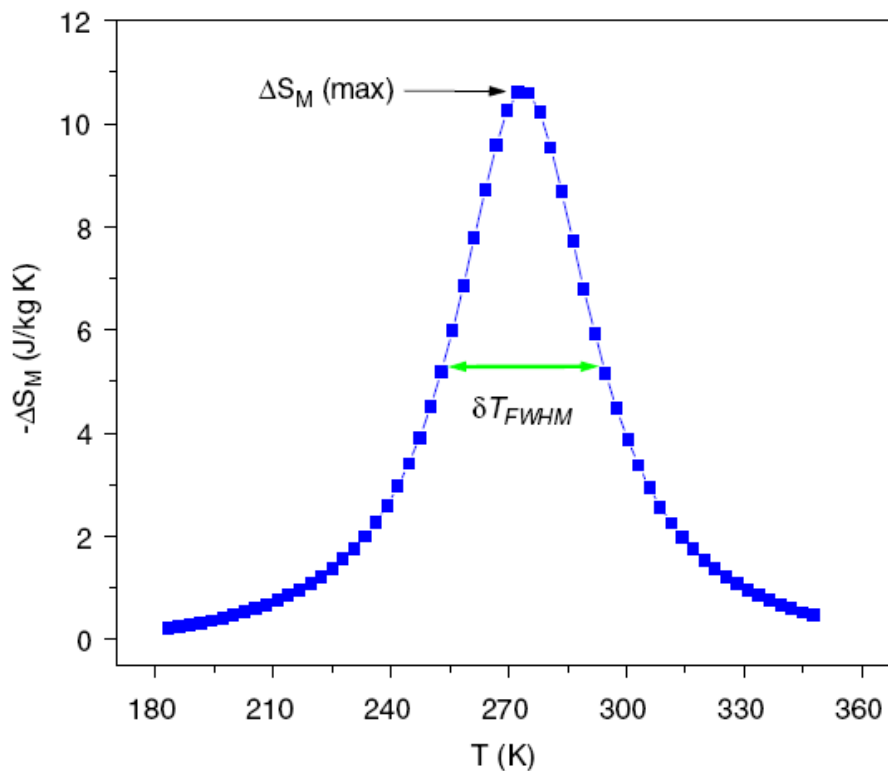
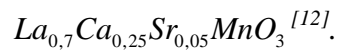


Figura 1.10. Um exemplo da avaliação do $RCP(S)$ baseado na dependência da variação de entropia magnética pela temperatura para uma amostra de



Em seu trabalho, Gschneider e Pecharsky^[14] discutem a validade deste parâmetro em comparação com a capacidade de refrigeração (q) para dados de uma amostra de gadolínio entre 276 e 315 K, sob uma variação de campo de 2 T (figura 1.11). O valor da capacidade de refrigeração obtido é aproximadamente o valor de $RCP(S)$ multiplicado por 3/4, com uma diferença de menos de 2%.

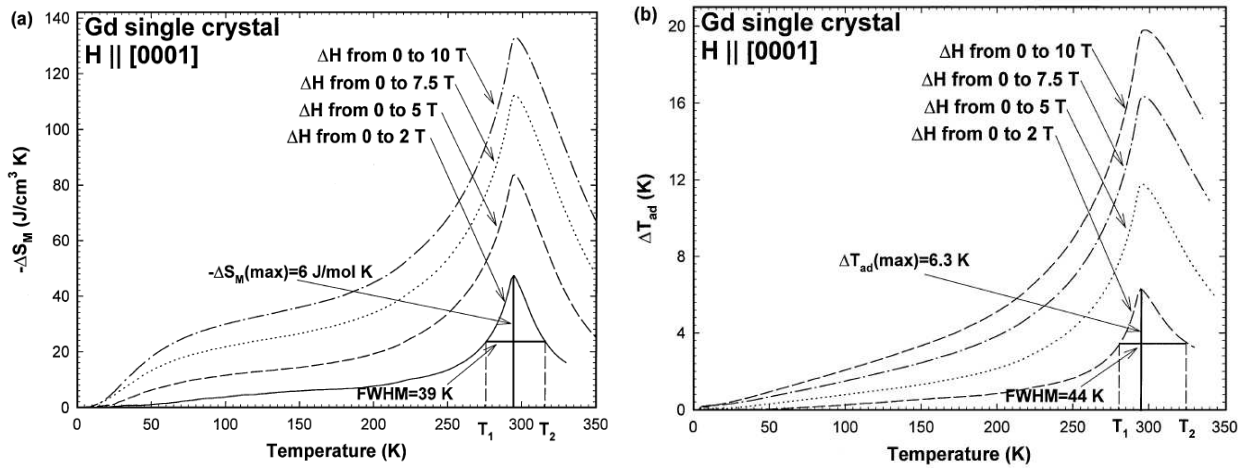


Figura 1.11. EMC no Gd. Em (a) temos o gráfico de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ no qual é indicado ΔS_M máxima e δT_{FWHM} para o cálculo de $RCP(S)$, já em (b) temos o gráfico de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ no qual é indicado ΔT_{ad} máxima e δT_{FWHM} para o cálculo de $RCP(T)$ ^[14].

1.3. Métodos de Medida do Efeito Magnetocalórico

O EMC pode ser medido por técnicas diretas ou calculado através da medida da magnetização ou calor específico como função da temperatura e do campo magnético, constituindo assim uma técnica indireta. As técnicas diretas e indiretas apresentam tanto vantagens como desvantagens ^[14, 15].

As técnicas diretas só fornecem uma medida do EMC sujeito ao processo de mudança adiabática de temperatura. Desde que a temperatura seja medida diretamente, não será necessário um processamento dos dados, estando envolvido apenas a subtração de dois números. No entanto, medidas diretas são frequentemente demoradas além de apresentarem dificuldades no tocante a resolução de pequenos passos de incremento do intervalo entre as temperaturas. A possibilidade de uma análise de erros é difícil, e o erro estimado é frequentemente baseado na comparação entre dados medidos usando algum material padrão. Se o aparato que realiza a medida direta não é calibrado corretamente, ou se o material não é isolado apropriadamente, erros experimentais consideráveis tornam-se inevitáveis, especialmente se o valor de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ é grande (>10 K). Além disso, o campo magnético por definição deve variar tão depressa quanto o possível e isso pode causar muitos problemas.

Ao contrário da medida direta do EMC, a qual fornece somente a mudança adiabática de temperatura, as técnicas indiretas permitem calcular tanto $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$



quanto $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ a partir dos dados experimentais do calor específico, ou somente $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ dos dados experimentais da magnetização. As técnicas indiretas fornecem resultados praticamente em qualquer intervalo de temperatura. Contudo, exige um considerável processamento dos dados experimentais antes do EMC ser calculado. Por outro lado, as técnicas indiretas permitem uma apurada análise dos erros contanto que a precisão dos dados experimentais (da capacidade calorífica ou da magnetização) seja conhecida.

1.3.1. Medidas Diretas

A técnica de medida direta do EMC sempre envolve a medida da temperatura da amostra (T_I e T_F) no campo magnético H_I e H_F (os subscritos I e F representam Inicial e Final). A variação adiabática de temperatura é determinada como a diferença

$$\Delta T_{ad}(T_I)_{\Delta H} = (T_F - T_I)_S \quad 1.3.1$$

para um dado T_I e ΔH . O EMC é usualmente medido enquanto se aplica o campo magnético e o resultado é reportado como função da temperatura inicial para um dado ΔH .

Medidas diretas do EMC podem ser realizadas usando contato (quando o sensor de temperatura está em contato térmico com a amostra) e não usando contato (quando a temperatura é medida sem o sensor estar em contato direto com a amostra). Durante a medida da técnica direta geralmente se requer uma rápida mudança do campo magnético, isto pode ser feito immobilizando a amostra enquanto o campo magnético varia, ou por mover a amostra dentro e fora de um volume de campo magnético uniforme. A precisão experimental das técnicas diretas depende dos erros na termometria, erros no processo de submeter à amostra ao campo, a qualidade do isolamento térmico da amostra (esta se torna uma fonte crítica de erros quando o EMC é elevado e rompe com a condição adiabática), e a qualidade do circuito que elimina o efeito da mudança do campo magnético no sensor de temperatura. Considerando todos estes efeitos a precisão pode estar comprometida entre uma faixa de 5 a 10% de erros [14, 15].

Um dos métodos de medida direta sem contato é o termoacústico, proposto primeiramente por Otowski *et al.* (1993) [16] e aprimorada posteriormente por Gopal *et al.* em 1995 [17]. Baseia-se na técnica fotoacústica e consiste em colocar a amostra que



apresente o EMC em uma câmara (célula) acústica fechada contendo um gás. Ao aplicarmos um campo magnético sobre a amostra, através dos mecanismos já citados, provocamos um aumento na sua temperatura (figura 1.12).

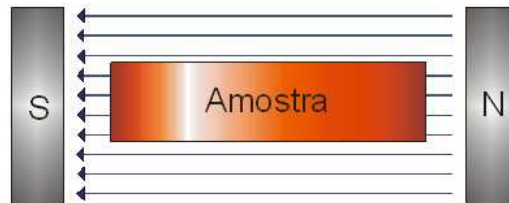


Figura 1.12. Sob influência de um campo magnético a amostra se aquece.

O calor liberado neste processo se difunde da amostra para o gás contido em suas imediações, provocando uma pequena variação na temperatura deste gás e uma conseqüente onda de pressão se forma. Retirando o campo magnético, a amostra esfria, e repetindo este procedimento outra onda acústica se formará, se este processo é efetuado rapidamente, podemos considerar que o ciclo é aproximadamente adiabático (figura 1.13). Assim, utilizando um campo magnético alternado, produzimos ondas acústicas que podem ser detectadas por um microfone de alta sensibilidade, e amplificadas em um amplificador síncrono lock-in, o qual apresenta uma alta relação sinal/ruído.

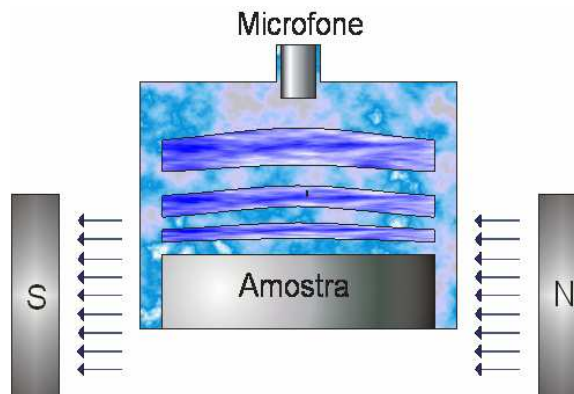


Figura 1.13. Utilizando um campo magnético alternado, produzimos ondas acústicas que podem ser detectadas por um microfone de alta sensibilidade.

1.3.2. Medidas Indiretas através da Magnetização

Medidas experimentais da magnetização como função da temperatura e do campo magnético, depois de uma integração numérica direta da equação 1.2.9, provê $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ (equação 1.2.10) e seu erro experimental depende dos erros na temperatura,



no momento magnético, e no campo magnético. Os erros acumulados em $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ calculados dos dados da magnetização podem estar na faixa de 20 a 30% [14, 15].

1.3.3. Medidas Indiretas através da Capacidade Térmica

A medida da capacidade térmica a pressão constante como função da temperatura em um campo magnético constante, $C(T, H)$ provê a mais completa caracterização de um material magnético sólido com respeito a seu efeito magnetocalórico, desde que a entropia total de um sólido magnético possa ser calculada da capacidade calorífica como

$$S(T)_H = \int_0^T \left(\frac{C(T, H)}{T} \right) dT + S_{0,H} \quad 1.3.2$$

em que H é constante podendo ser H_I ou H_F , $S_{0,H}$ é a entropia na temperatura zero. Em um sólido, $S_{0,H}$ é a mesma independente do campo magnético aplicado e, portanto, pode ser desprezada.

Uma vez tendo estabelecido as funções da entropia total, $S(T)_{H_I}$ e $S(T)_{H_F}$, o cálculo tanto de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ quanto de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ torna-se direto:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left(S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I} \right)_T; \quad 1.3.3$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \cong \left(T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I} \right)_S. \quad 1.3.4$$

Geralmente, a precisão do EMC calculado da capacidade calorífica é muito melhor do que das outras técnicas (direta ou indireta por magnetização) a baixas temperaturas. Porém, próximo a temperatura ambiente, devido a acumulação de erros experimentais nas funções de entropia total, os erros no EMC se tornam os mesmos das medidas indiretas através da magnetização, ou seja, 20 a 30 % [14, 15].

1.3.4. Medidas Indiretas através da Resistividade Elétrica

Em manganitas o EMC e o efeito magnetoresistivo colossal (CMR) são observados na temperatura característica de uma transição de fase de ordenamento magnético, isto é, a na temperatura de Curie, e este fato, evidentemente, sugere que existe uma relação definida entre entropia magnética e resistividade [12]. Neste caso,



Xiong e co-autores ^[18] propuseram um novo método que permite avaliar a relação entre a entropia magnética e a resistividade (ρ) de materiais manganitas através de:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad 1.3.5$$

com $\alpha = 21,72 \text{ emu} / \text{g}$.

É claro da equação 1.3.5 que um grande valor de α acarreta numa maior sensibilidade para a dependência de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ por ρ . Esta relação é válida somente em um estreito intervalo de temperatura, onde a transição de fase magnética de ordenamento ocorre. De forma geral, a equação 1.3.5 fornece um método alternativo para a determinação da variação de entropia magnética em materiais manganitas através da resistividade.

1.4. Materiais Magnetocalóricos

A refrigeração magnética foi empregada com grande sucesso em resfriamento abaixo de 1 K usando sais paramagnéticos ($Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$), como visto anteriormente na recapitulação histórica do EMC, mas sua aplicação em temperaturas em torno da ambiente ainda não estão comercialmente disponíveis. As limitações tecnológicas para termos um refrigerador magnético em nossas casas não são mais um problema de engenharia de refrigeração, mas sim de ciência dos materiais. Ainda não se conhece um composto magnético barato e bom condutor térmico que seja eficiente em uma grande faixa de temperatura ambiente (entre -20 °C e 40 °C).

O metal gadolínio (elemento lantanídeo), por exemplo, tem EMC máximo em torno de 21 °C, e já foi usado em alguns protótipos de refrigerador. Ao se aplicar 2 tesla de campo magnético a 1 kg de Gd consegue-se uma alteração de temperatura de 5,6 °C, em um processo adiabático. Em um processo isotérmico, pode-se fazer com que ele troque com o reservatório térmico cerca de 360 calorias. O gadolínio e suas ligas com outros metais seriam um excelente material para refrigeradores domésticos se não fossem tão caros: um quilo do metal 99,9 % puro pode custar US\$ 6.500 ^[11]. O preço, porém, não é o único obstáculo. Metais lantanídeos oxidam com facilidade, alterando seu potencial magnetocalórico.

Tendo em vista as dificuldades envolvidas no uso do Gd, as pesquisas no campo de resfriamento magnético estão focadas na descoberta de novos materiais que sejam



baratos e que apresentem um grande EMC. Nessa busca, um acontecimento notável ocorreu em 1997, quando Gschneider e Pecharsky descobriram um efeito magnetocalórico gigante (EMCG) na liga $Gd_5Si_2Ge_2$, sendo duas vezes maior do que no Gd. Esta liga permite não somente uma melhora na eficiência em refrigeradores magnéticos em larga escala, mas também abre as portas para pequenas aplicações, tais como ar condicionado de casas e carros ^[12]. No entanto, a temperatura de Curie desta liga é aproximadamente 276 K, a qual é bem inferior a do Gd (294 K), tornando difícil a utilização desta liga em refrigeradores magnéticos a temperatura ambiente. Neste contexto, muito esforço tem sido dispensado na busca de outros materiais que apresentem EMCG, especialmente materiais sem a presença de elementos terras-raras.

Estão sendo estudados também compostos de lantanídeos, diferentes dos baseados em gadolínio-silício-germânio, com semimetais ou metais de transição, como lantânio-ferro-cobalto-silício e lantânio-ferro-silício-hidrogênio, entre outros. Todas essas combinações apresentam, em certo grau, os problemas mencionados acima, porém, são um pouco mais baratas. Um quilo desses compostos custa em média US\$ 1.300, com exceção do Gd-Si-Ge, que se aproxima do preço do Gd puro (os valores podem cair nas compras em grande escala, mas a proporção entre os preços pouco mudaria) ^[11].

Outra classe de compostos em estudo é a dos semimetais e metais de transição sem lantanídeos, como níquel-manganês-gálio, também com preço médio de US\$ 1.300/kg. Em torno de 27 °C, temperatura com máximo EMC para estes compostos, 1 kg de Ni-Mn-Ga é capaz de retirar até 452 calorias de um reservatório térmico. Em contrapartida, essa excelente eficiência é limitada a apenas 2 °C em torno da temperatura de máximo EMC, reduzindo drasticamente o poder de resfriamento relativo (RCP). Alguns compostos, como o manganês-arsênio-antimônio (cerca de US\$ 2.600/kg), são tóxicos demais para uso doméstico.

Um material que atrai a atenção de pesquisadores são as manganitas, ou óxidos de manganês. Essas substâncias têm interessantes propriedades, como a capacidade de se tornarem condutoras ou isolantes dependendo de estarem ou não sob ação de um campo magnético. Sua principal vantagem é o baixo custo (cerca de US\$ 130/kg), além de pouco reagir com o oxigênio do ambiente, pois já são óxidos. Seu poder de resfriamento, contudo, é cerca de metade do obtido para Gd puro, além de possuírem baixa condutividade térmica ^[11, 12].



No tocante a eficiência, temperatura de Curie do material e seu custo, Mário Reis (2005) ^[11] apresentou um gráfico qualitativo que resume as características de alguns materiais que têm sido estudados recentemente (figura 1.14). Porém, Reis não informou a estequiometria das amostras, muito menos indicou a variação de campo magnético aplicado nas amostras, tratando-se, portanto, apenas um gráfico ilustrativo, não sendo possível uma real comparação entre os materiais.

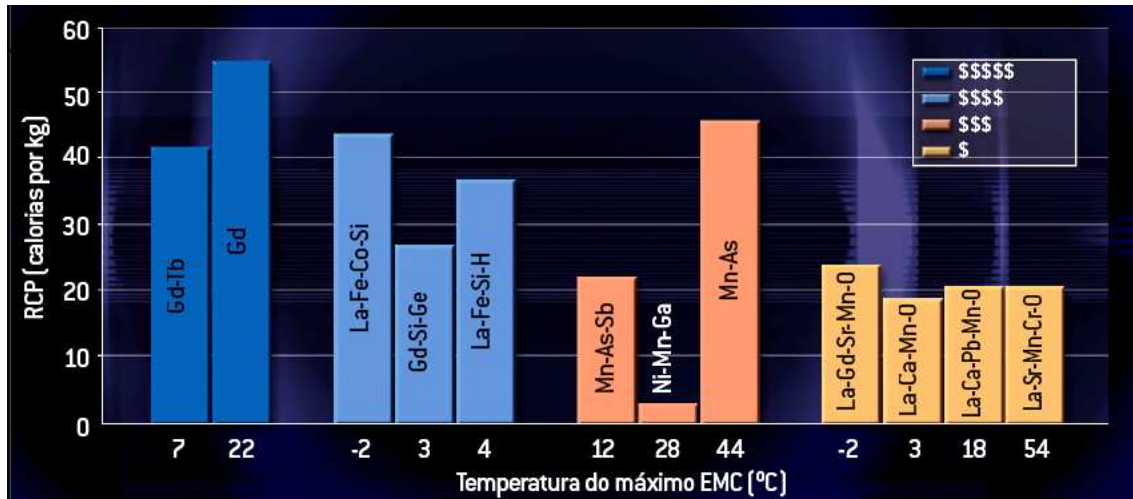


Figura 1.14. Gráfico que resume as características de alguns materiais que têm sido estudados recentemente. O RCP versus temperatura de Curie é apresentado em classes de materiais diferentes, agrupados por uma escala qualitativa comparativa de custo ^[11].

1.4.1 Critério de seleção para refrigerantes magnéticos

Conforme o exposto acima, já se descobriram muitos materiais magnéticos que apresentam um EMC consideravelmente alto e num amplo intervalo de temperaturas. No entanto, em termos de aplicações em refrigeradores, o material não basta apenas apresentar uma alta variação de entropia magnética, ou um alto RCP. Existem outros requisitos que fazem de um material magnético um bom candidato a ser utilizado como substância refrigerante.

Em termos de análises teóricas e da natureza magnetocalórica dos materiais já existentes, o critério para seleção de um refrigerante magnético é dado pelas seguintes características ^[12, 14]:



- Possuir um EMC tão grande quanto possível, sobre uma ampla faixa de temperatura permitindo altos valores de capacidade refrigerativa e amplos intervalos de temperatura de trabalho;
- Apresentar uma pequena entropia de rede, isto é, uma alta temperatura de Debye;
- Mínima histerese térmica (isto está relacionado com a reversibilidade do EMC de um refrigerante magnético) e mínima histerese magnética (o que está relacionado a eficiência de um refrigerante magnético), permitindo assim, uma alta frequência de operação e, consecutivamente, grande capacidade refrigerativa;
- Ter baixo calor específico e alta condutividade térmica, assegurando uma grande variação de temperatura e uma rápida transferência de calor, efetivando as trocas térmicas;
- Alta resistividade elétrica minimizando as perdas por correntes de Foucault;
- Alta estabilidade química e um processo simples de síntese da amostra;
- Boas propriedades mecânicas que facilitem o processo de manufatura;
- Baixo custo do material e da fabricação, viabilizando a produção comercial;
- Não ser tóxico para uso doméstico, caso contrário deixaria de ser uma tecnologia limpa e amigável ao ambiente e, portanto, deixaria de ser uma opção aos atuais refrigeradores comerciais a base de compressão e descompressão de um gás.

Além dessas características, o material magnético a ser utilizado comercialmente deverá ter as seguintes propriedades em adição as anteriores ^[19]:

- Possuir transição estrutural de primeira ordem;
- Conter um dos elementos da série dos lantanídeos, provavelmente o Gd, e ter 50% ou mais de átomos magnéticos, diminuindo a massa de inatividade térmica do sólido;
- Seja ferromagnético para minimizar perdas de entropia interna no realinhamento dos spins em ferrimagnéticos, anti-ferromagnéticos, spin glasses, etc;
- Ter alta densidade gravimétrica, sendo capaz de obter o máximo efeito num pequeno volume;
- Provavelmente será um material cristalino, não nanoestrutural ou amorfo.



1.4.2 Comparação entre os diferentes materiais magnetocalóricos

Dentre os vários materiais magnéticos pesquisados atualmente em busca do material ideal, os mais promissores são constantemente estudados em todo o mundo. Neste contexto, Ekkes Brück ^[13] publicou em 2005 um artigo de revisão onde resumiu algumas das ligas mais relevantes, incluindo os compostos baseados em $Gd_5(Si,Ge)_4$, $La(Fe,Si)_{13}$, $MnAs$, $Ni-Mn-Ga$, Fe_2P , mantendo sempre a comparação com o Gd. Alguns dos resultados são apresentados nas figuras 1.15 e 1.16.

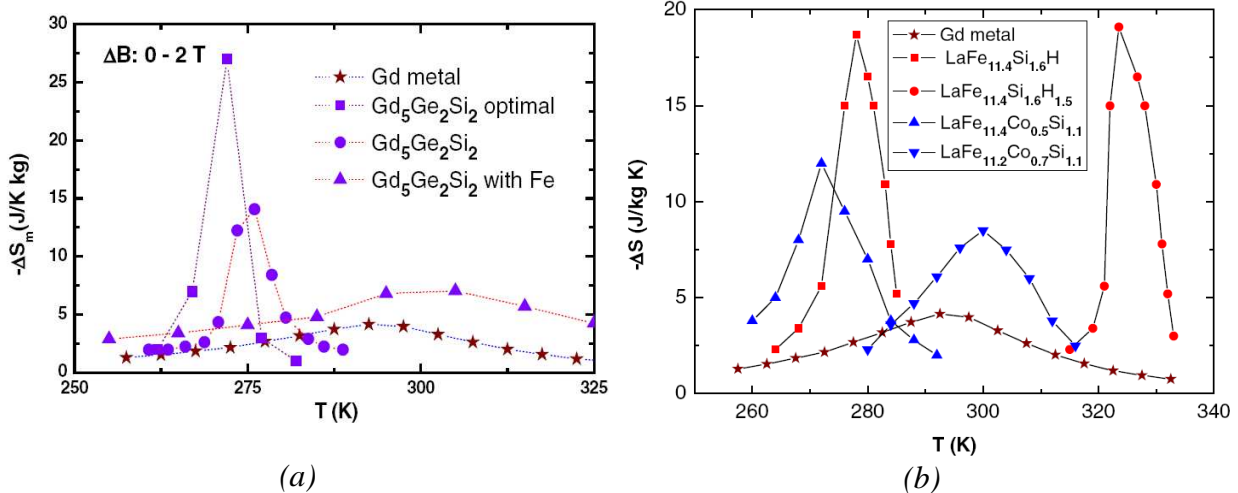


Figura 1.15. Variação de entropia magnética para (a) diferentes amostras de $Gd_5Si_2Ge_2$ e de $Gd_5Si_2Ge_{1,9}Fe_{0,1}$ e (b) para diferentes amostras baseadas em $LaFe_{13}$. Em ambos os gráficos a amostra foi submetida uma variação de campo magnético de $2 T$ ^[13].

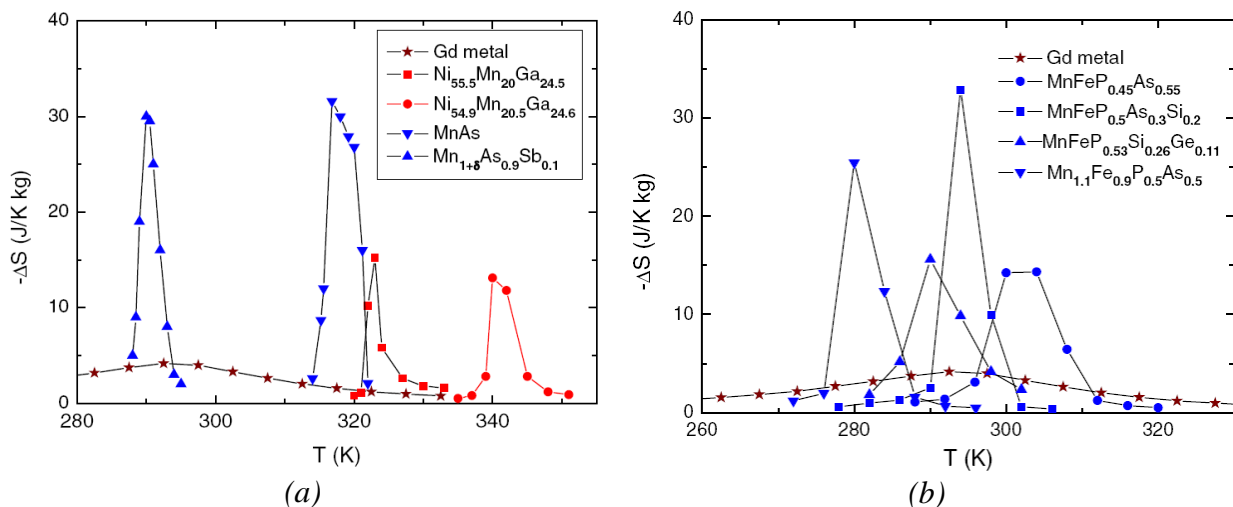


Figura 1.16. Variação de entropia magnética para (a) amostras de $MnAs$, $MnAsSb$ e duas ligas de $NiMnGa$ e (b) para diferentes compostos do tipo Fe_2P . Em ambos os gráficos a variação de campo magnético é de $2 T$ ^[13].



Um resumo do EMC das diversas amostras é apresentado na figura 1.17. Embora, esses materiais apresentem boas características, ainda não está claro qual material será empregado comercialmente em refrigeradores.

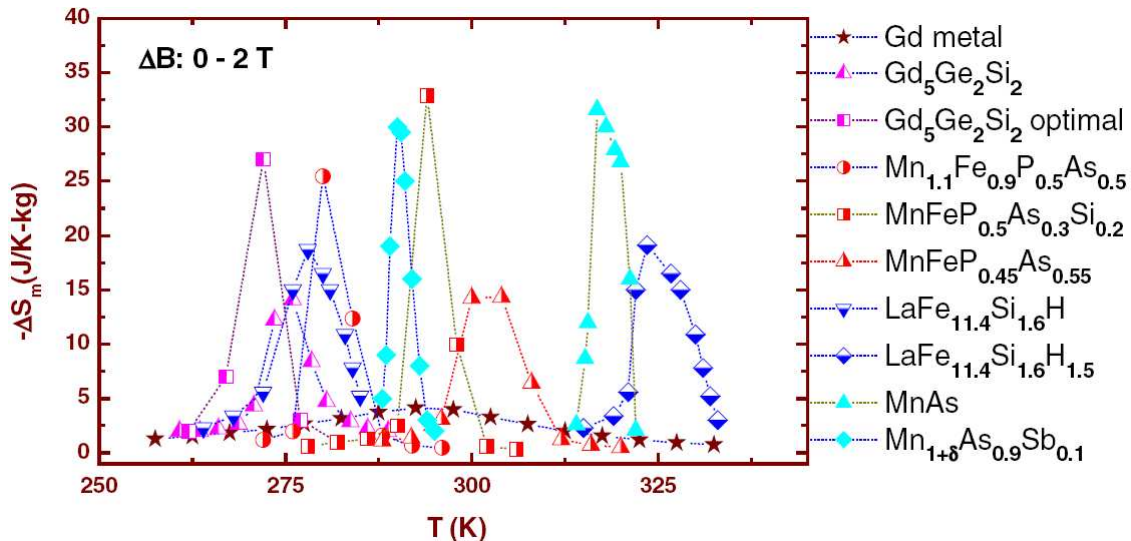


Figura 1.17. Gráfico que resume a variação de entropia magnética para diversos materiais sob variação de campo magnético é de $2 T$ ^[13].

Outro artigo de revisão é o de Manh-Huong Phan e Seong-Cho Yu (2007)^[12] que compara vários materiais destacando sempre as manganitas. Para esta comparação entre materiais magnetocalóricos, os autores apresentam nas figuras 1.18 e 1.19 a dependência da variação de entropia magnética e a potência de resfriamento relativa $RCP(S)$ na temperatura de Curie. Através das figuras 1.18 e 1.19 nota-se que as ligas $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) são as mais promissoras para refrigeração magnética ativa (RMA) em temperaturas abaixo da ambiente, pois o maior EMC é alcançado no intervalo de temperatura de 250-290 K. Embora a variação da relação de Si/Ge permita a variação da localização do pico do EMC em um largo intervalo de temperatura de 20–330 K, a intensidade do EMC diminui fortemente no intervalo de temperatura ambiente (figura 1.18).

No intervalo de temperatura de 290-320 K, que é aplicável para RMA ambiente, os materiais $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) mostram o maior valor do EMC, mas possui um $RCP(S)$ relativamente pequeno (veja Figura 1.19). Além disso, estes materiais possuem sérios problemas de histerese térmica e magnética, os quais são prejudiciais na RMA. Este último aspecto é um desafio adicional para refrigerantes magnéticos que mostram



efeitos magnetocalórico gigante, devido à transição estrutural/magnética de primeira ordem.

Das figuras 1.18 e 1.19 vê-se que os materiais $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($0,25 \leq x \leq 0,65$) são os candidatos mais promissores para aplicações a temperatura ambiente da RMA, apresentando um intenso e reversível EMC em temperaturas de ordenamento magnética relativamente altas. Variando a relação de P/As entre 3/2 e 1/2 é possível mudar a temperatura de Curie deste material num intervalo de 200 a 350 K, sem perda de EMC gigante. Os problemas decorrentes de histerese térmica e magnética são menos preocupantes nas ligas $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ do que em $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ e $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, no entanto, o descarte de As e/ou P no meio-ambiente é de séria preocupação nos materiais $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, e isto pode conduzir a custos extra no processo de manufatura.

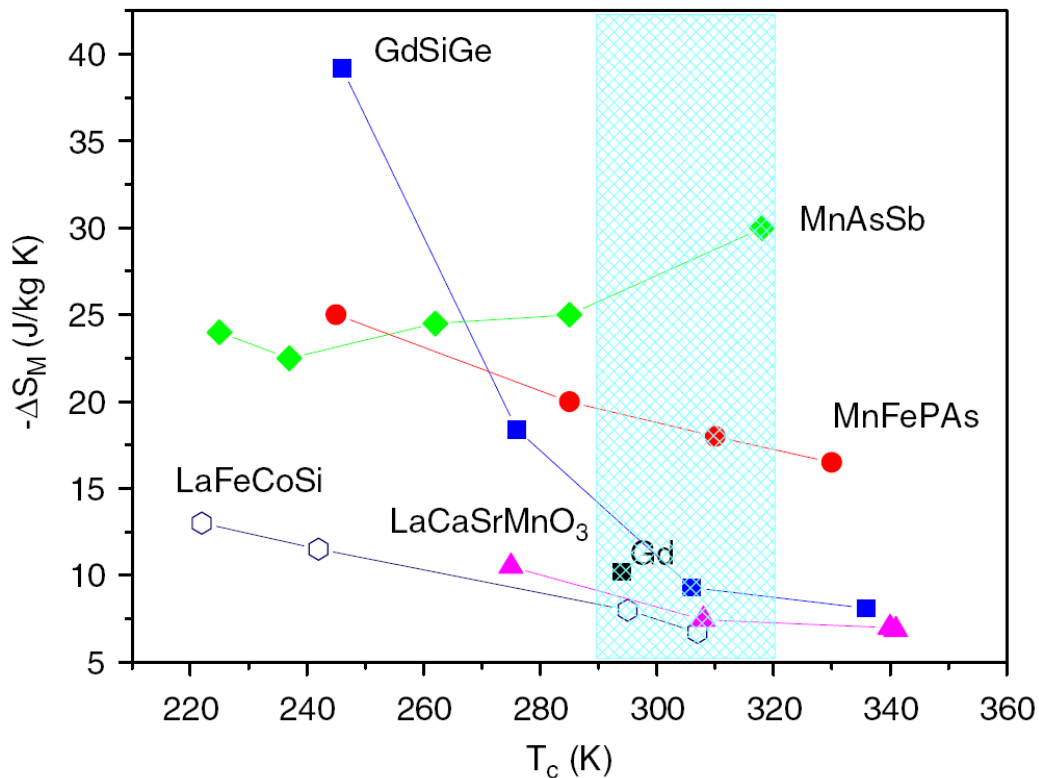


Figura 1.18. Variação de entropia magnética, $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$, em função da temperatura de Curie para uma variação de campo magnético de 5 T em materiais magnetocalóricos candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na própria temperatura ambiente. A composição dos materiais são $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$), $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ ($x=0; 0,02; 0,07; 0,08$), $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$), $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ($x = 0,43; 0,50; 0,515; 1$) e $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0,45; 0,50; 0,55; 0,65$) [12].



Do ponto de vista comercial, acredita-se que os materiais magnéticos compostos de metais de transição (3d) são mais adequados que as terras-raras. Vários materiais magnetocalóricos que apresentam grandes EMC e $RCP(S)$ já foram descobertos, mas levando em conta todas as exigências (seção 1.4.1) para um material magnetocalórico, o Gd ainda é o melhor refrigerante magnético para RMA a temperatura ambiente. Essa é a razão de o Gd ser o principal material usado atualmente em protótipos de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente, embora seu custo seja muito alto.

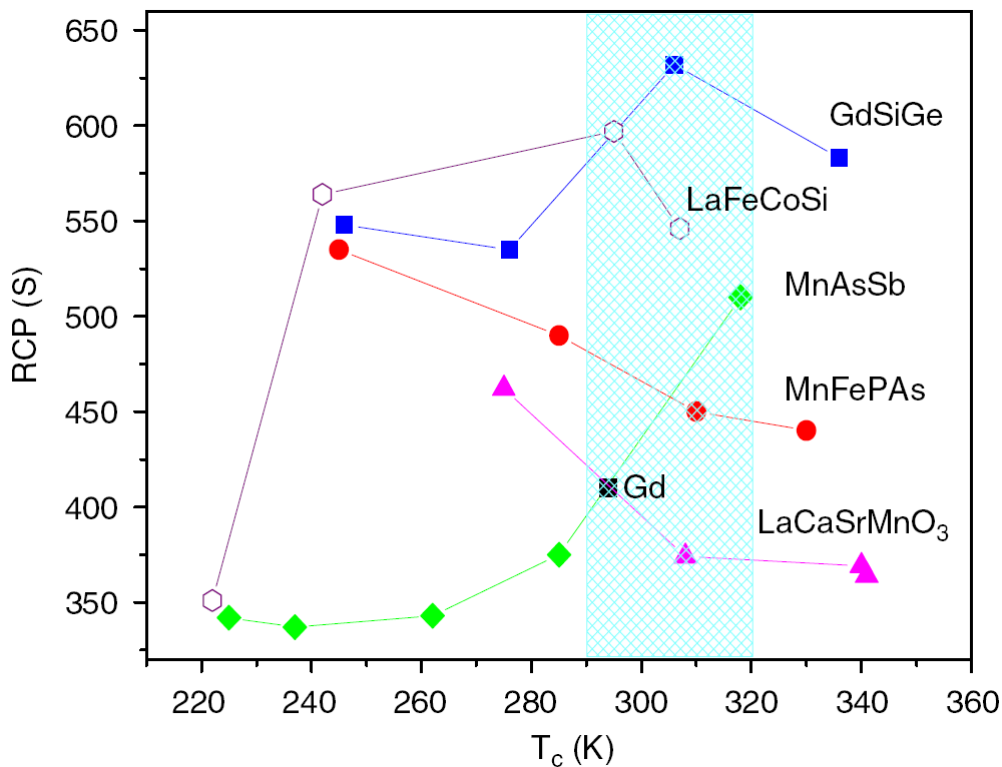


Figura 1.19. Potência de resfriamento relativa, $RCP(S)$, em função da temperatura de Curie para uma variação de campo magnético de 5 T em materiais magnetocalóricos candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na própria temperatura ambiente. A composição dos materiais são $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$), $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$ ($x=0; 0,02; 0,07; 0,08$), $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$), $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ($x = 0,43; 0,50; 0,515; 1$) e $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x = 0,45; 0,50; 0,55; 0,65$)^[12].

Os materiais magnetocalóricos baseados em óxidos de manganês podem ser promissores candidatos para RMA, porque eles apresentam um EMC com intensidade comparável ao do Gd e de outros materiais candidatos a refrigerante magnéticos. Uma desvantagem deste tipo de material é o fato de apresentar uma pequena variação de



temperatura de adiabática, $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, devido ao calor específico relativamente alto. Isto pode limitar o uso das manganitas na RMA. Porém, acredita-se que esta dificuldade será superada pelo rápido desenvolvimento da tecnologia de resfriamento magnético que se tem hoje. É interessante notar que, quando comparada com Gd e outros materiais candidatos, as manganitas são mais fáceis de preparar e exibem uma maior estabilidade química, bem como uma maior resistividade. Além disso, as manganitas possuem histerese térmica e magnética muito inferior a qualquer outra liga baseada nas terras-raras e nos metais de transição (3d). A temperatura do EMC máximo pode ser modificada facilmente num grande intervalo de temperatura de 100-375 K, o que é benéfico para RMA em várias temperaturas. Além disso, os materiais manganitas são os mais baratos entre os refrigerantes magnéticos existentes ^[13]. Segundo Manh-Huong Phan e Seong-Cho Yu, estas características superiores fazem das manganitas o tipo de material mais promissor para o futuro da refrigeração magnética.

1.5. Ciclos Termomagnéticos

Tendo em vista o exposto nas seções precedentes, se faz necessário uma breve discussão de como podemos empregar os materiais magnéticos no processo de refrigeração em si, o qual recebe o nome de refrigeração magnética.

O aquecimento e resfriamento de um material magnético em resposta a um campo magnético são similares ao aquecimento e resfriamento de gases sujeitos a compressão adiabática e expansão. Desde modo, a refrigeração magnética opera pela magnetização/desmagnetização de um material magnético. Desde que o refrigerante seja um sólido (como em formas de esferas ou placas finas), a transferência de calor é realizada por meio de um fluido (condutor e não poluente) como água, água com anticongelante, ou dependendo da temperatura de operação, por intermédio de gases inertes ^[14].

Podemos entender mais facilmente o ciclo magnético de refrigeração observando a ilustração esquemática da figura 1.20. As cores verde e amarelo representam o material magnético magnetizado e desmagnetizado, respectivamente. Inicialmente, os spins, representados por flechas, estão desalinhados. Com a aplicação do campo magnético, os spins são alinhados na direção do campo e ocorre o aquecimento do material magnético (EMC). O calor gerado no material é então transferido para o ambiente até que o



material atingia a temperatura inicial. Em seguida, o campo magnético é retirado, os spins desalinham-se e há um resfriamento do material magnético abaixo da temperatura de partida do ciclo. O sistema a ser refrigerado fornece calor ao material até que este restabeleça novamente a temperatura inicial e então se reinicia o ciclo.

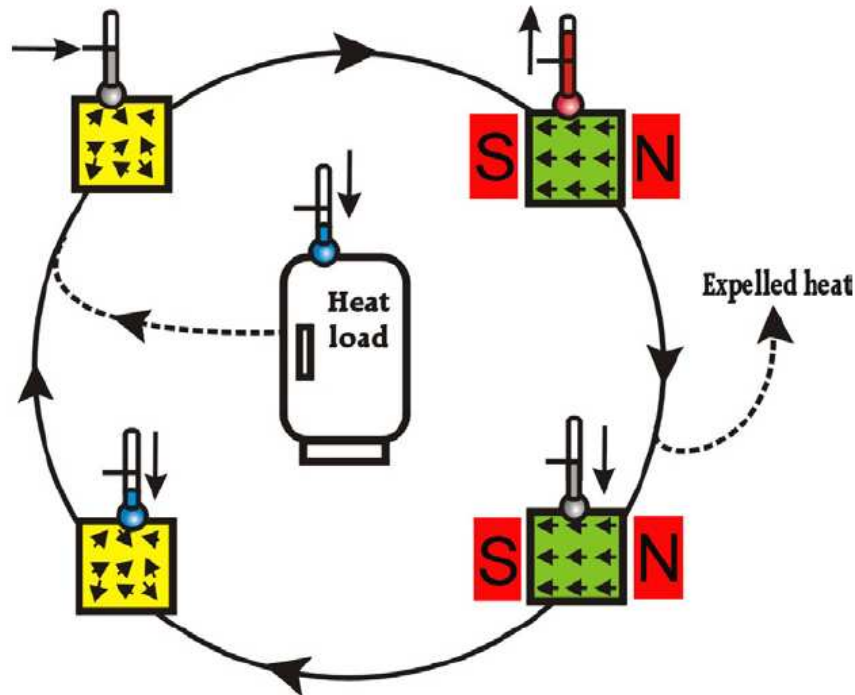


Figura 1.20. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnético, no qual ocorre o transporte de calor do sistema para o ambiente. O lado esquerdo descreve o material em baixo campo magnético e o lado direito a alto campo ^[13].

A idéia de ciclo termomagnético é de suma importância quando se deseja atingir maiores variações de temperaturas durante o resfriamento. O Gd, por exemplo, consegue uma variação de temperatura de no máximo 5 °C, sob 2 T de campo magnético, sendo essa faixa de temperatura insuficiente para aplicações comerciais ou domiciliares. Por esse motivo, tornam-se necessários os ciclos térmicos onde se faz necessário a utilização de regeneradores. O regenerador é um dispositivo térmico que serve para receber e fornecer calor de uma matriz (material magnético) durante o processo, aumentando o desempenho térmico e viabilizando o ciclo.

Similarmente a refrigeração convencional, o ciclo de refrigeração magnético é apresentado por meio de ciclos termodinâmicos. Os ciclos termodinâmicos comumente utilizados na refrigeração magnética são: ciclo magnético de Stirling; ciclo magnético de Ericsson; ciclo magnético de Brayton ^[20]. Destes, os ciclos de Ericsson e de Brayton



são os melhores aplicáveis na refrigeração magnética na faixa de temperatura ambiente, e por isso, daremos ênfase a esses dois ciclos.

1.5.1. Ciclo de Brayton

O Ciclo de Brayton, proposto por George Brayton (1830-1892), consiste em dois processos a campo magnético constante (isocampo), com o material magnético funcionando como regenerador e sendo também a substância refrigerante. Este é o princípio dos regeneradores magnéticos ativos (AMR, do inglês, *Active Regenerator Magnetic*). A figura 1.21 ilustra o ciclo termodinâmico de Brayton, onde o ciclo é fechado em duas curvas de entropia magnética pela temperatura, sendo uma a campo H_0 (essencialmente nulo) e a outra a um campo H_1 não nulo, com a temperatura da fonte quente representada por T_H e da fonte fria por T_C .

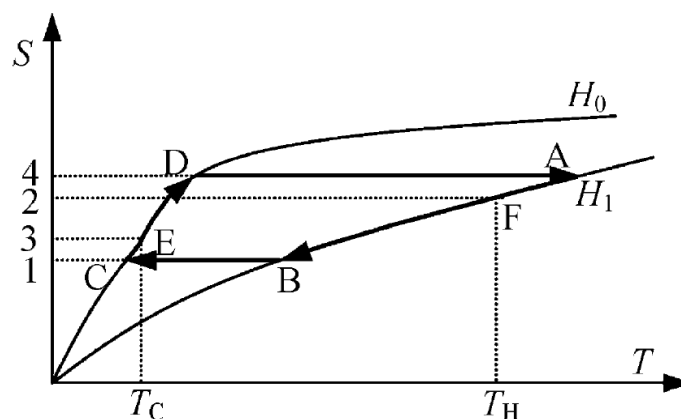


Figura 1.21. Ciclo magnético de Brayton ^[20].

Durante o processo de resfriamento isocampo $A \rightarrow B$ o refrigerante magnético cede calor na quantia referente a área compreendida entre A-B-1-4 na figura 1.21. Durante o outro processo isocampo $C \rightarrow D$ o refrigerante magnético absorve calor na proporção da área D-C-1-4. Por outro lado, não existe fluxo de calor com o ambiente durante os processos de magnetização adiabática $D \rightarrow A$ e na desmagnetização adiabática $B \rightarrow C$ ^[20].

Mario Reis apresentou uma ilustração esquemática de fácil entendimento para o ciclo de Brayton ^[11], a qual é mostrada na figura 1.22. Nessa figura estão esquematizadas as quatro etapas básicas de funcionamento do AMR num processo



reciprocativo. Nesse esquema há uma câmara porosa entre dois radiadores, onde se alocam pedaços de material magnético que servirão como refrigerante e regenerador.

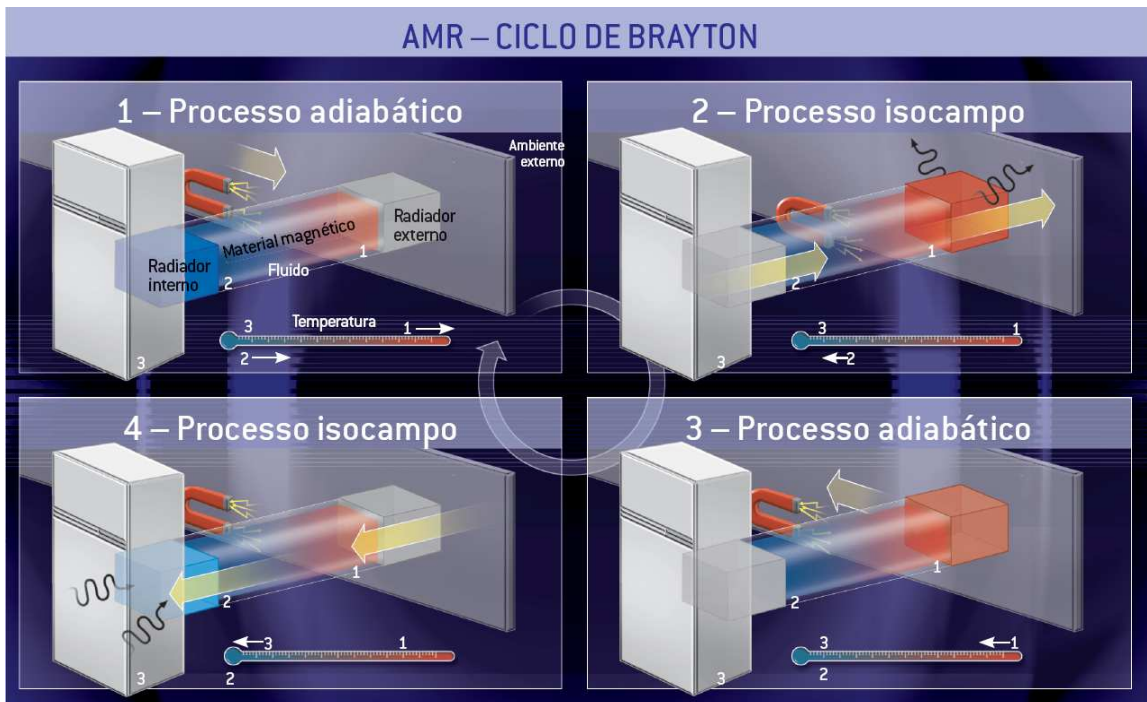


Figura 1.22. Os quatro processos do AMR, baseado no ciclo de Brayton. Esse método usa dois processos isocampo e dois adiabáticos, em que o material magnético funciona como regenerador, além de ser também a substância refrigerante. Entre os dois radiadores (interno e externo), existe uma câmara com pedaços de material magnético, em uma de cujas extremidades está a temperatura baixa, aproximadamente igual à do volume que se quer resfriar, e outra à temperatura ambiente ^[11].

O primeiro estágio é um processo adiabático, onde o material é submetido a um campo magnético externo, que aumenta sua temperatura em quantidade proporcional a seu efeito magnetocalórico. A extremidade mais quente, próxima ao radiador externo, ficará com temperatura superior à ambiente.

A segunda etapa consiste em passar um fluido, que estava no radiador interno, através do material magnético. O fluido troca calor com o material magnético e entra no radiador externo com temperatura superior à ambiente, enquanto o material magnético se resfria.

Na terceira fase, acontece novamente um processo adiabático, no qual o campo magnético, até então sempre presente sobre o material magnético, é removido, baixando-lhe ainda mais a temperatura em quantidade proporcional ao seu efeito



magnetocalórico. A esta altura, a extremidade à esquerda do material magnético estará a temperatura inferior à do volume a ser resfriado.

No quarto e último estágio deste ciclo, o fluido sairá do radiador externo, à temperatura ambiente, e fluirá através do material magnético, cedendo-lhe calor e alcançando o radiador interno a temperatura mais baixa do que a do volume a ser resfriado. Agora, este fluido recebe calor do volume já frio, reduzindo ainda mais a temperatura e fechando o ciclo termomagnético.

Recentemente, em 1998, Carl Zimm e colegas, da Astronautics Corporation of America e do Laboratório Ames, EUA, projetaram uma máquina AMR utilizando bobinas supercondutoras de NbTi e 3 kg de esferas de Gd, com diâmetro entre 0,15-0,30 mm, que são depositadas em dois compartimentos. Água com anticongelante é usado como fluido de transferência de calor. Com 5 tesla de campo magnético, esse protótipo conseguiu reduzir em 11 °C a temperatura do sistema, podendo gerar até 600 W de potência de resfriamento com eficiência de aproximadamente 60 % do ciclo de Carnot. Este refrigerador pode ainda gerar 200 W de potência de resfriamento sob um campo magnético de 1,5 T. Com ciclos termomagnéticos durando 6 segundos, o qual é composto por 1 s em cada processo de magnetização/desmagnetização e um tempo de fluxo de calor de 2 s em cada direção, esse AMR pode funcionar durante 18 meses, sem necessidade de muitos reparos ^[11, 15, 20].

Posteriormente, em setembro de 2001, os mesmos pesquisadores construíram um protótipo bastante similar, um pouco menor que o primeiro, mas usando ímãs permanentes de Nd-Fe-B. Trata-se de um dispositivo rotatório com um ímã permanente em formato de “C” (figura 1.23). Esse dispositivo, cujo refrigerante era composto de partículas esféricas de Gd, conseguiu reduzir a temperatura de 25 °C para 5 °C, obtendo uma potência de resfriamento de 95 W, funcionando numa frequência de 4 Hz, e foi patentado em 2003 ^[11, 15, 20].

O desenvolvimento desses protótipos vai além das fronteiras norte-americanas. A Toshiba, em 2000, desenvolveu um refrigerador magnético utilizando 2 kg de Gd, 1 tesla de campo magnético, fornecido por ímãs permanentes de Nd-Fe-B, e água com um determinado anticongelante, conseguindo reduzir a temperatura de 28 °C para -1 °C.

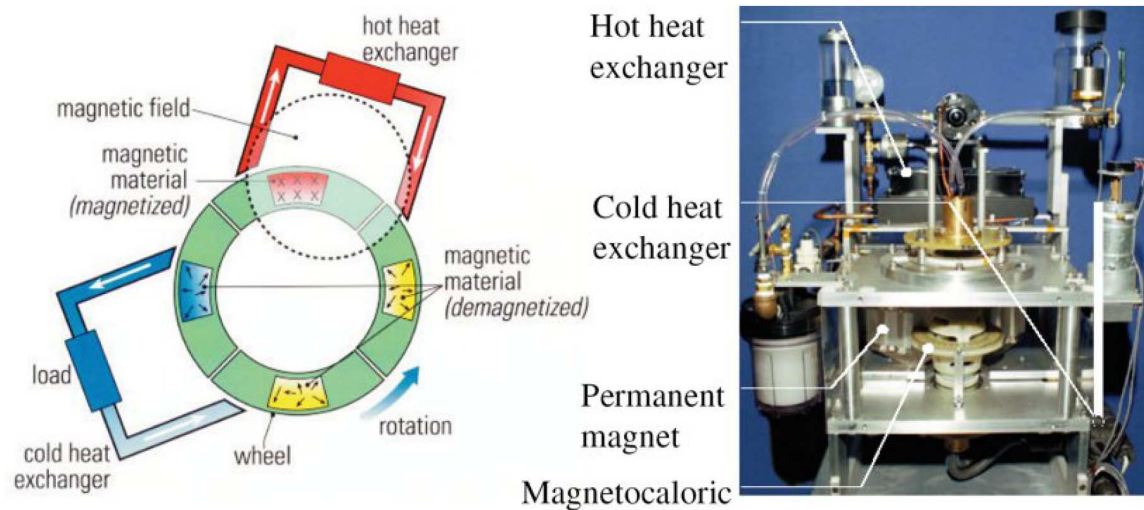


Figura 1.23. Refrigerador magnético rotatório da Astronautics Corporation of América (direita) e um esquema representando o mecanismo (esquerda) ^[20].

1.5.2. Ciclo de Ericsson

O ciclo de Ericsson, proposto pelo engenheiro sueco John Ericsson (1803- 1889), consiste em duas etapas isotérmicas e duas isocampo, utilizando, por exemplo, um fluido a base de sal paramagnético como regenerador. Este é o princípio dos regeneradores magnéticos passivos (PMR, do inglês *Passive Magnetic Regenerator*). As figuras 1.24 e 1.25 ilustram o ciclo termodinâmico de Ericsson, onde o ciclo é fechado em duas curvas de entropia magnética pela temperatura, sendo uma a campo magnético nulo H_0 e a outra a um campo H_1 maior que zero.

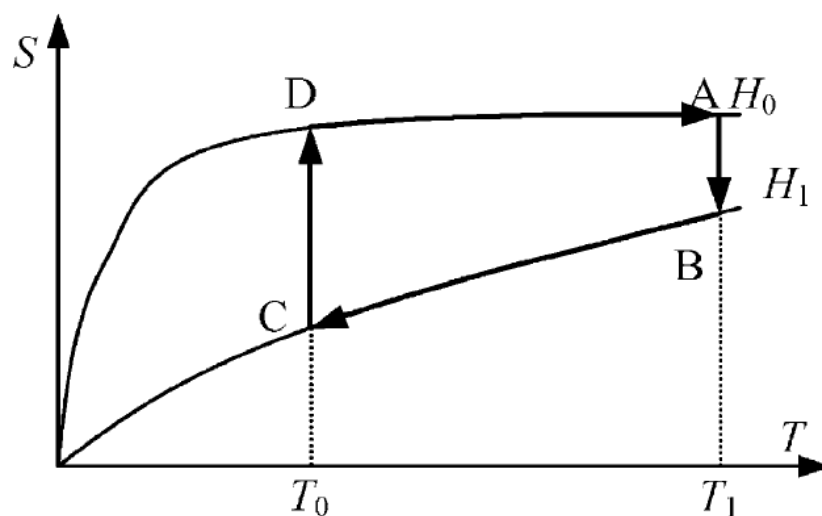


Figura 1.24. Ciclo magnético Ericsson ^[20].

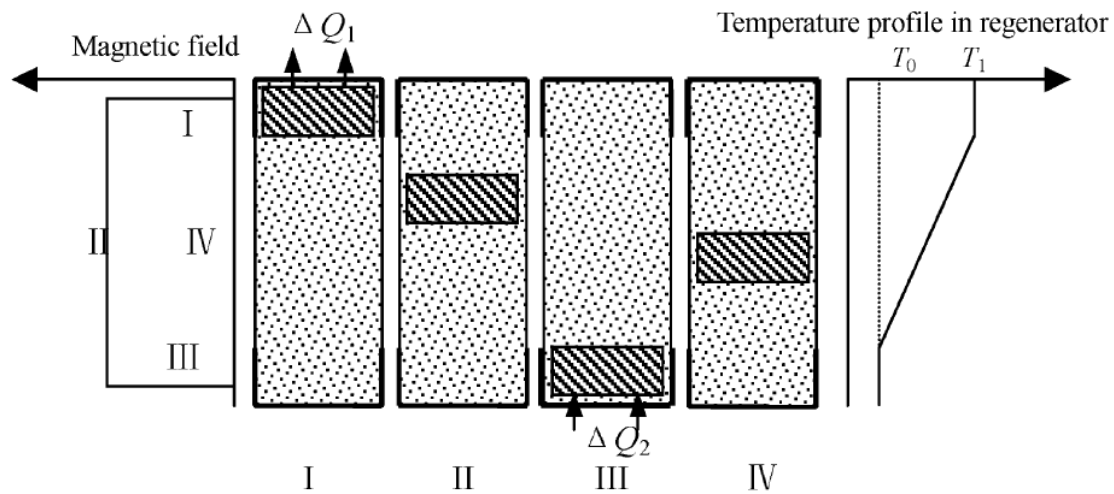


Figura 1.25. Princípio de funcionamento do ciclo magnético Ericsson ^[20].

Na figura 1.25 são esquematizadas as etapas do funcionamento do PMR. O fluido que funciona como regenerador fica contido numa coluna que o material magnético percorre durante todo o ciclo. O fluido regenerativo cede calor ao meio externo nas extremidades da coluna. A extremidade superior é a região quente, onde há transferência de calor ao meio externo, e a inferior a região fria, que resfria o meio externo. Segundo essa ilustração, temos ^[11, 20]:

- Processo I – Magnetização isotérmica ($A \rightarrow B$ no ciclo). Inicialmente o material magnético, imerso no fluido, está no topo da coluna e, conseqüentemente, em equilíbrio térmico com o ambiente. O primeiro estágio desse ciclo é um processo isotérmico, onde o campo magnético aumenta de H_0 para H_1 . Nesse processo ocorre uma transferência de calor, dada por $Q_{AB} = T_1(S_A - S_B)$, do refrigerante magnético para o fluido regenerador, ocasionando num aumento de temperatura no fluido contido na região superior da coluna. O fluido regenerador, por sua vez, cederá este calor ao ambiente externo;
- Processo II – Resfriamento isocampo ($B \rightarrow C$ no ciclo). Sob o campo magnético constante H_1 , o material magnético juntamente com a fonte de campo magnético se movem para extremidade inferior da coluna e, consecutivamente, ao longo do percurso ocorre uma transferência de calor de $Q_{BC} = \int_{S_C}^{S_B} TdS$ do refrigerante para o fluido regenerador. Ao atingir a parte inferior da coluna, o fluido estará em equilíbrio térmico com o volume a ser refrigerado;



- Processo III – Desmagnetização isotérmica ($C \rightarrow D$ no ciclo). Neste momento o campo magnético H_1 é removido, retornando para H_0 . Assim, o refrigerante magnético absorve o calor $Q_{CD} = T_0(S_D - S_C)$ do fluido regenerador contido na parte inferior da coluna, dessa forma, a temperatura do fluido diminui. O fluido regenerador, por sua vez, receberá calor do volume a ser resfriado, baixando-lhe a temperatura. A quantidade de calor removida neste estágio é proporcional ao efeito magnetocalórico do material utilizado;
- Processo IV – Aquecimento isocampo ($D \rightarrow A$ no ciclo). Sob o campo constante H_0 , o refrigerante magnético e a fonte de campo magnético se movem de volta ao topo da coluna. Durante este percurso, o refrigerante absorve o calor $Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} TdS$ do fluido regenerador e, ao chegar ao topo da coluna, que esta em equilíbrio térmico com o ambiente, o ciclo se fecha.

Sucessivos ciclos, como o descrito acima, podem reduzir a temperatura de um determinado volume até o valor desejado. A figura 1.26 nos mostra em detalhes os quatro processos do regenerador magnético passivo ^[11].

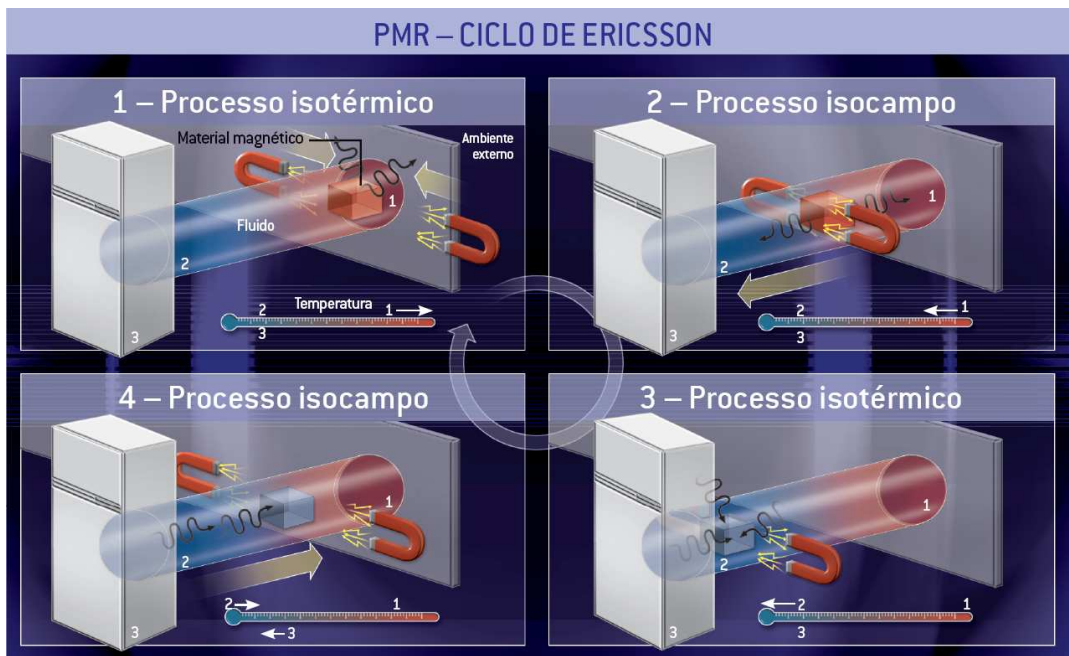


Figura 1.26. Os quatro processos do PMR que usa, em cada ciclo, dois processos isotérmicos e dois isocampos. Baseado no ciclo de Ericsson, esse método usa um fluido contido em uma coluna que atua como regenerador. Nesta ilustração, a parte direita do fluido está em contato térmico com o ambiente, enquanto a parte esquerda está em contato térmico com o volume que se deseja resfriar ^[11].



O primeiro protótipo de refrigerador magnético para funcionar à temperatura ambiente foi desenvolvido em 1976 por Gerald Brown, da Nasa (figura 1.27). Sua máquina funcionou baseada no ciclo PMR, onde, no estágio isotérmico, 7 tesla de campo magnético foram aplicados sobre 160 gramas de Gd em forma de placas de 1mm de espessura, imersos em uma coluna vertical contendo 400 ml de fluido (80% água e 20% álcool). Após 50 ciclos, a temperatura no topo da coluna chegou a 46 °C, enquanto a temperatura na base da coluna atingiu -1 °C. Estava provado que se pode ter um refrigerador magnético à temperatura ambiente. O protótipo, porém, ainda era inviável para uso doméstico, porque usava um eletroímã caro e difícil de transportar.

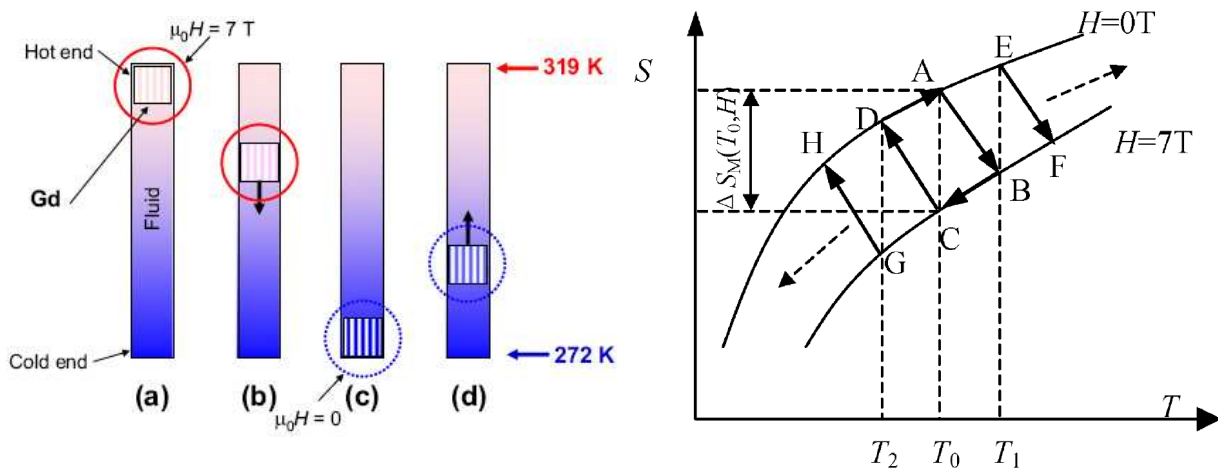


Figura 1.27. A esquerda temos um diagrama esquemático do ciclo regenerativo de Brown, no qual uma coleção de placas paralelas de Gd é magnetizado sob uma coluna preenchida de fluido (a) e então se move, juntamente com o campo, para o fundo da coluna (b) em seguida anula-se o campo magnético (c), por fim, o material volta novamente ao topo sem o campo magnético aplicado (d) fechando o ciclo. A direita temos a representação do ciclo do refrigerador de Brown, o qual diverge do processo isotérmico ideal do ciclo magnético de Ericsson ^[20].

Em 1987, Lance Kirol, no Laboratório Nacional de Engenharia de Idaho, EUA, desenvolveu outro protótipo de refrigerador magnético. Sua máquina do tipo PMR contava com 270 gramas de Gd, submetidos a 1 tesla fornecido por ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro. Após quatro ciclos, esse protótipo estabeleceu 11 °C de diferença de temperatura entre os extremos do fluido regenerador.



1.6. Referências Bibliográficas

1. K. Mendelssohn; "The quest for absolut zero (the meaning of low temperature physics)". McGraw-Hill, Nova York (1966).
2. MMT SUPERFICIE PVT, Area de Máquinas y Motores Térmicos (Universidad de Burgos). <http://www2.ubu.es/ingelec/maqmot/PvtWeb/inicial.htm> (Acessado em 01/02/2009).
3. W. F. Giauque; J. Am. Chem. Soc. , 49: 1864-70 (1927).
4. P. Debye; Ann. Phys. , 81: 1154-60 (1926).
5. Wikipedia, the free encyclopedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Heike_Kamerlingh_Onnes (Acessado em 01/02/2009).
6. American Institute of Physics, AIP History Newsletter.
<http://www.aip.org/history/newsletter/spring2004/pic-hk.htm> (Acessado em 01/02/2009).
7. The Nobel Prize. <http://nobelprize.org> (Acessado em 01/02/2009).
8. P. J. von Ranke; "Desmagnetização Adiabática". Ciência Hoje, 26(155): 34-40 (1999).
9. E. Warburg; Ann. Phys., 13: 141-64 (1881).
10. W. F. Giauque and D. P. MacDougall; Phys. Rev. , 43: 768 (1933).
11. Mario Reis; "A reinvenção da geladeira". Scientific American Brasil, Março: 44-49 (2005).
12. Manh-Huong Phan and Seong-Cho Yu; "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308: 325-340 (2007).
13. E. Brück; "Developments in magnetocaloric refrigeration". J. Phys. D: Appl. Phys., 38: R381-R391 (2005).
14. K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky; "Magnetocaloric Materials". Annu. Rev. Mater. Sci., 30: 387-429 (2000).
15. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin; "The Magnetocaloric Effect and its Applications". Series in Condensed Matter Physics. IOP Publishing Ltd, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (2003).
16. W. Otowski, C. Gloreux, R. Hofman, and J. Thoen; "New acoustic detection technique for a magnetocaloric effect". Thermochemica Acta, 218: 123-133 (1993).



17. B. R. Gopal, R. Chahine, M. Folddeaki, and T. K. Bose; "Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect". *Review of Scientific Instruments*, 66(1): 232-238 (1995).
 18. C.M. Xiong, J.R. Sun, Y.F. Chen, B.G. Shen, J. Du, and Y.X. Li; *IEEE Trans. Magn.*, 41: 122 (2005).
 19. K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol; "Recent developments in magnetocaloric materials". *Rep. Prog. Phys.*, 68: 1479-1539 (2005).
 20. B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen; "Review on research of room temperature magnetic refrigeration". *International Journal of Refrigeration*, 26: 622-636 (2003).
-



Capítulo 2

Efeito Fotoacústico

2.1. Histórico

Alexander Graham Bell nasceu na Escócia em 1847. O pai de Alexander era um acadêmico de Edimburgo, cidade onde estudou, assim como em Londres. Seu pai inventou um método para as pessoas surdas se comunicarem (Linguagem visual) e ensinava-o em Edimburgo. O filho aprendeu esse método e também o ministrou na mesma cidade. Mais tarde, após ter emigrado para os Estados Unidos da América, em Boston, Alexander fundou uma escola e nela lecionava fisiologia vocal. Decorria o ano de 1865 quando lhe surgiu a idéia da transmissão da voz por ondas elétricas, mas apenas registrou a patente do telefone em 1876. No ano seguinte formou a empresa "Bell Telephone Company". As suas invenções são de grande importância e vieram contribuir para um rápido desenvolvimento de muitas ansiedades da humanidade.

Chegava a passar noites em claro, imerso nas delicadas investigações, quer na eletricidade, quer no campo da navegação aérea. Na verdade, para trabalhar à sua vontade, só a partir da meia-noite, altura em que a mente atingia a máxima lucidez. Liberto de interrupções, ele podia entregar-se de alma e coração às experiências científicas e às invenções, que constituíam a paixão da sua vida. Nunca se deitava antes das quatro da madrugada, dedicando a tarde aos compromissos sociais e negócios, e aproveitava a noite para a leitura e trabalho.

Em 1880, Alexander Graham Bell ^[1] descobriu que selênio e outros sólidos, colados na forma de um diafragma na extremidade de um tubo, produziam um som audível quando iluminado pela luz do sol modulada. Graham Bell atribuiu corretamente tal fenômeno ao processo de absorção de luz, que aquecia o material e provocava sua dilatação térmica. Sucessivas dilatações produziam vibrações no ar dentro do tubo, gerando som. Com este experimento, além de mostrar ser possível “ouvir” a luz do sol usando o seu “fotofone” (figura 2.1), Graham Bell forneceu a base para a atual espectroscopia fotoacústica. As limitações práticas da época fizeram com que o efeito fosse considerado como sendo apenas uma curiosidade científica, somente redescoberta cerca de 100 anos mais tarde. Os trabalhos iniciais sobre este efeito em sólidos,



publicados nos anos 70, foram a base teórica que deu início ao rápido desenvolvimento e aplicação da espectroscopia fotoacústica.

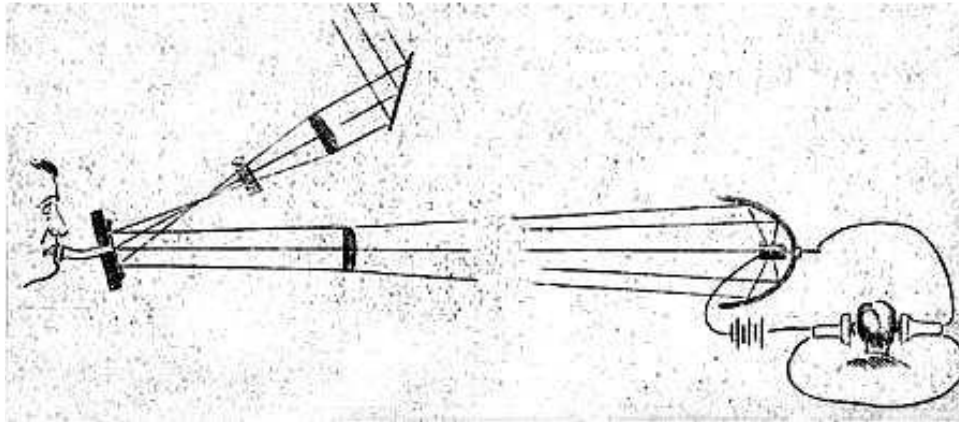


Figura 2.1. Fotofone inventado por Graham Bell.

Este notável pesquisador dedicou a sua vida à ciência, sendo reconhecido pelas principais sociedades científicas da Europa. Inventar exige imaginação e Graham Bell era dotado dessa faculdade num grau mais que notável. Com sua perspectiva, apoiada pelos enormes conhecimentos científicos, e sua mente criativa, Bell estava sempre mergulhado em profundas análises, perspectivando coisas novas. Viajava muito por todo o mundo, proferindo conferências sobre o telefone, o gramofone, a eletricidade, o hélio, o rádio e a navegação aérea. Morreu no Canadá em 1922.

A partir de 1938, com o uso de microfones, o efeito foi utilizado para o estudo de gases na região do infravermelho ^[2]. O interesse principal era detectar traços de poluentes em gases, mas também se utilizava a medida da fase do sinal fotoacústico para se obter informações sobre a taxa de transferência de energia entre os modos vibracionais e translacionais das moléculas gasosas. Nesta época conseguia-se detectar CO_2 em N_2 abaixo de ppm (partes por milhão). A partir de 1950, os aparelhos comerciais fotoacústicos cederam lugar aos de cromatografia gasosa e ao espectrômetro infravermelho, sendo utilizado apenas nas medidas de processos de relaxação. Na década de 70, com o uso de lasers, a espectroscopia fotoacústica em gases ganhou um novo impulso, possibilitando a detecção de traços de poluentes até 0,1 ppb (parte por bilhão).

Apesar da utilização do efeito fotoacústico em gases ter sido realizada desde a década de 40, sua aplicação em sólidos só ocorreu a partir de 1973. Deste ano em diante houve um grande desenvolvimento experimental e teórico, ampliando seu campo de



aplicação e diversificando as técnicas de medidas. É neste contexto que surgiram os diversos outros esquemas de detecção do efeito, os quais hoje constituem parte da ciência fototérmica, que é a nomenclatura moderna para esses efeitos.

Parker ^[3], Rosencwaig e Gersho ^[4, 5] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas, desenvolveram a teoria que descreve o fenômeno fotoacústico e através dos experimentos demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do efeito fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica. Hoje em dia a análise Fototérmica é composta por um extenso conjunto de técnicas, que consistem na detecção do calor gerado a partir da conversão de energia luminosa em calor. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, obtendo-se assim uma técnica mais adequada pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se deseja obter.

No Brasil, o efeito fotoacústico foi introduzido em 1977, no instituto de Física da UNICAMP, onde esta técnica ainda é muito usada na pesquisa fundamental e aplicada.

2.2. O Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico é obtido em uma célula que é constituída por um recipiente fechado, preenchido por um gás (em geral o ar), no qual existe uma janela de vidro que permite a entrada de luz. Um feixe de luz modulada atravessa a janela, atinge a amostra e por ela é absorvida. O efeito fotoacústico ocorre sempre que a luz aquece um material de forma periódica: a cada pulso de luz surge um pequeno aquecimento, ou seja, por um processo de decaimento não radiativo, a radiação absorvida é transformada em energia térmica. A mudança de temperatura da amostra ocasiona, por sua vez, uma variação de pressão na câmara acústica. No entanto, somente uma pequena camada de gás responde termicamente às variações de temperatura na superfície do material (figura 2.2).

Uma expansão ou contração do gás gera uma variação de pressão na célula fotoacústica que pode ser captada mediante o uso de um microfone de alta sensibilidade. Esta variação de pressão na célula é proporcional a quantidade de calor depositada no material. Isto implica em dizer que a intensidade do sinal acústico é consequência dessa alteração de pressão, e está diretamente relacionada com a quantidade de luz absorvida pela amostra.

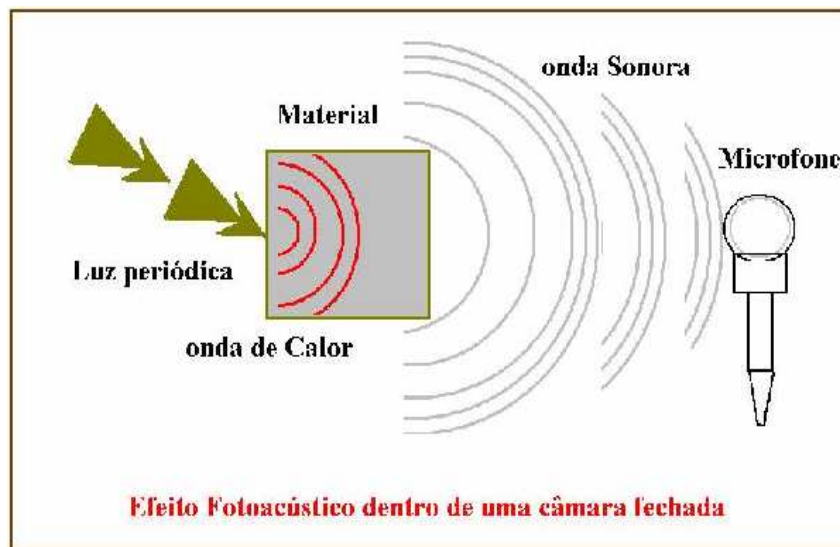


Figura 2.2. Processo de produção do efeito fotoacústico.

Para a produção do sinal fotoacústico, em uma amostra sólida, coexistem alguns mecanismos básicos ^[6, 7] (figura 2.3): o da difusão térmica; o da expansão térmica; e o da expansão termoelástica.

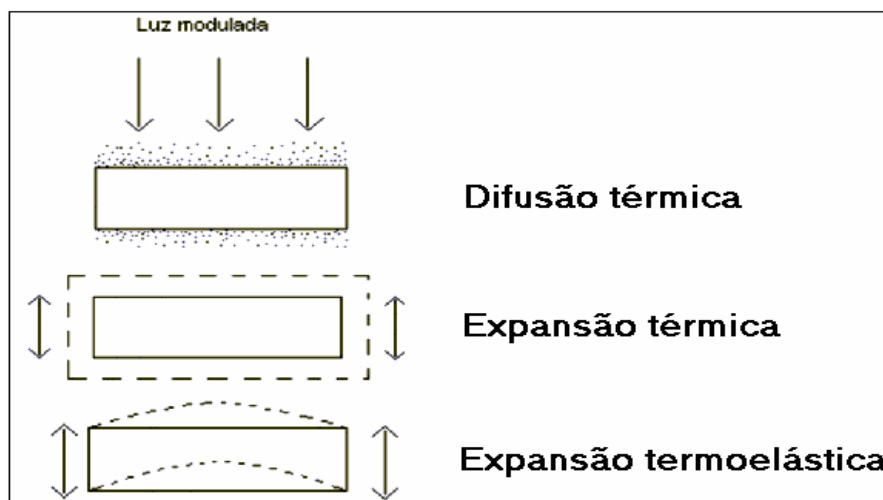


Figura 2.3. Mecanismos para a produção do efeito fotoacústico.

No primeiro processo, o da difusão térmica, existe um fluxo de calor desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Esta camada irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre o resto da coluna de gás, gerando assim o sinal fotoacústico. Este sinal é detectado por um microfone alojado



em uma câmara conectada à célula fotoacústica. Esta explanação teórica para o fenômeno é devida a Rosencwaig e Gersho, e é referida como *modelo do pistão térmico*.

No segundo processo, o da expansão térmica, a vibração mecânica, devida a expansão e contração da própria amostra, se somam à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este modelo, proposto por McDonald e Wetsel^[8] é também conhecido como *modelo do pistão composto*.

O terceiro mecanismo de geração do sinal é o da *flexão termoelástica*. Este fenômeno surge quando temos uma amostra presa em suas extremidades. A luz incidente é focalizada e gera um gradiente de temperatura perpendicular à sua face de maior dimensão. Devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade e coordenada radial, flexionando a amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza um segundo sinal puramente acústico. Este mecanismo foi proposto originalmente por Rousset, Lepoutre e Bertrand^[9].

2.3. Absorção Óptica e Difusão Térmica

Quando um feixe de luz incide em um material nem sempre é totalmente absorvido em sua superfície. A luz incidente penetra no material e gradativamente é absorvida pelas moléculas, o que provoca um decréscimo na intensidade do feixe, o qual irá diminuir exponencialmente. A distância da penetração do feixe de luz no material, até onde sua intensidade reduz-se à $(1/e)$, caracteriza a absorção óptica. O parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção óptica l_B e especifica o caráter óptico do material.

Após a absorção, ocorrem processos de transferência da energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a luz penetrou. A transmissão da energia térmica para o resto da amostra, através da condução, caracteriza a difusão térmica.

A difusão térmica num dado material é monitorada, mediante a medida da velocidade com que o calor se propaga neste meio. A propriedade térmica medida é a difusividade térmica (α), que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Um outro parâmetro relacionado com a transferência de energia térmica é a condutividade térmica, que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material.



Quando o calor é gerado em um dado ponto da amostra, ele se propaga para outros pontos, que sofrem uma elevação e subsequente queda na temperatura. De acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega/2\pi$, a difusão do calor para um ponto da amostra, será na forma de ciclos. A amplitude dos ciclos da oscilação térmica, sentida em um ponto adjacente ao ponto de geração de calor, está vinculada com a distância entre esses pontos (características da amostra), e com a frequência de modulação.

De modo semelhante ao comprimento de absorção óptica l_β , define-se o comprimento de difusão térmica μ , como sendo a profundidade da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $(1/e)$. Esse comprimento de difusão térmica é o parâmetro utilizado na análise da transmissão periódica de calor. É expresso por $\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$ e indica o ponto de atenuação da oscilação térmica.

2.4. As Técnicas Fototérmicas e suas Aplicações

A espectroscopia fototérmica constitui uma classe de técnicas espectroscópicas de alta sensibilidade utilizadas para a medida da absorbância e das propriedades termo-ópticas de uma amostra [6, 7, 10, 11]. Tais técnicas têm como base o aumento da temperatura da amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida por um meio, não perdida por emissões subsequentes, resulta na geração do calor. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, sendo as diversas técnicas fototérmicas classificadas em função da propriedade medida. Desta forma, como ocorre um aumento na temperatura, é possível medir simplesmente sua variação de temperatura, como em calorimetria (por contato), ou a emissão no infravermelho, como em radiometria fototérmica (remota). O aquecimento local pode gerar também uma variação na pressão, base da espectroscopia fotoacústica, onde é medida uma onda acústica. A densidade do meio também sofre alteração em função do aumento na temperatura, as quais podem ser detectadas por variações no índice de refração. Este é o caso mais geral em fototermia, e constitui a base de técnicas como Lente Térmica e Deflexão Fototérmica.

As técnicas fototérmicas são consideradas metodologias ultra-sensíveis, ideais para a determinação de traços e medidas de absorbâncias muito baixas. Em fototermia, a absorbância de uma amostra é medida indiretamente, o que confere aos métodos



fototérmicos maior sensibilidade do que aqueles tradicionais por transmitância. A principal razão para isso está no fato de um efeito fototérmico amplificar o sinal óptico medido. Assim, a absorvância de uma amostra pode não ser detectável por transmitância (ou sua detecção se tornar inviável pelo ruído), enquanto que o efeito do calor gerado no meio é facilmente observado por alterações nas propriedades termo-ópticas da amostra.

Uma vez que a quantidade de calor depende da luz absorvida, a medida dos efeitos produzidos no meio depende da absorvância e de outras propriedades do meio, como por exemplo, a difusividade térmica. Outra vantagem reside na dependência do sinal fototérmico com a potência da fonte de excitação, o que não ocorre em transmitância. Por esta razão, os lasers são as fontes de luz normalmente utilizadas, especialmente os que apresentam um perfil Gaussiano de intensidades.

A sensibilidade, e principalmente a possibilidade de diversos arranjos experimentais, fazem das técnicas fototérmicas uma excelente alternativa para o estudo de propriedades da matéria. Algumas das propriedades físicas de uma amostra que podem ser medidas com as técnicas fototérmicas são:

- Absorção óptica (β dado em cm^{-1});
- Eficiência de emissão de luz (em %);
- Difusividade térmica (α em cm^2/s);
- Condutividade térmica (k em W/cmK);
- Calor específico (c_p em J/gK);

A Espectroscopia Fotoacústica (PAS) tem sido amplamente utilizada não só na Física, como também na Química, Biologia, Medicina e Engenharia. Isto porque esta técnica possui algumas vantagens, sobre a espectroscopia convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento). Uma destas diferenças (ou vantagens), é que a espectroscopia fotoacústica é uma medida direta da absorção (mede apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor), de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada não interfere nas medidas. Assim, a técnica fotoacústica pode ser aplicada no estudo de materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos, que são materiais em que a espectroscopia óptica convencional não é adequada. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc.



Entre outras aplicações, as técnicas fotoacústicas são empregadas na caracterização das propriedades térmicas da matéria, particularmente o da medida de difusividade térmica, efusividade térmica e do tempo de relaxação não radiativo. A difusividade (bem como a efusividade) térmica é um parâmetro que dá uma medida de como o calor se propaga na amostra e tem um valor único para cada material, daí sua importância. Ela também tem a capacidade única de permitir a análise do perfil de profundidade dos componentes absorvedores da amostra. Isto porque o comprimento de difusão térmica depende da difusividade da amostra e da frequência de modulação da luz empregada na geração do sinal fotoacústico.

Os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas. Ademais, pode oferecer algumas informações acerca do estado de coordenação de um dado íon alojado em uma matriz bem como de seu estado de oxidação. Empregando o *método da separação do espectro na fase do sinal fotoacústico*, podemos caracterizar e distinguir dois (ou mais) centros absorvedores presentes em uma mesma matriz.

Outra importante vantagem da espectroscopia fotoacústica consiste no fato de que esta é uma técnica não destrutiva e que, sobretudo, permite a realização de estudos em sistemas biológicos “*in vivo*” de forma não invasiva ^[11], como por exemplo, estudos da propagação de substâncias através da pele humana.

2.5. Modelo RG para a Difusão Térmica

O modelo padrão que descreve quantitativamente a técnica fotoacústica (Sinal Fotoacústico - PA), em amostras sólidas, foi proposto por Rosencwaig e Gersho (RG) ^[4], ^[5]. A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na figura 2.4. A luz modulada proveniente de uma fonte passa pela janela e pela câmara de gás e é absorvida pela amostra. Isto provoca uma variação periódica na temperatura da amostra, na mesma frequência da modulação da luz incidente. Como já citado, somente uma fina camada de gás próxima à superfície da amostra responde termicamente às flutuações de temperatura na amostra, a qual sofre um processo cíclico de expansão e contração funcionando como um pistão vibratório (modelo do pistão térmico ^[5]). Este efeito se propaga sobre o resto da coluna de gás e um microfone capacitivo capta as



conseqüentes flutuações de pressão, transformando essas variações em um sinal denominado de sinal fotoacústico.

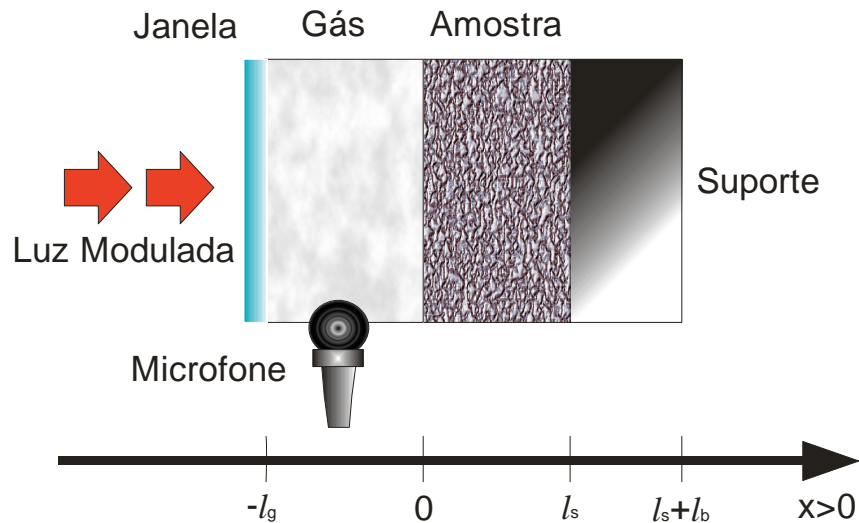


Figura 2.4. Geometria da célula fotoacústica convencional.

É costume em teses e dissertações referentes à fotoacústica definir uma tabela contendo alguns parâmetros comumente utilizados para facilitar o entendimento das equações existentes, portanto manteremos este padrão apresentando estes parâmetros na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito “i” designa o meio considerado: a amostra (s); o suporte (b) e o gás (g).

Parâmetros	Denominação	Unidade
l_i	Espessura do meio	cm
k_i	Condutividade térmica	W/cm K
ρ_i	Massa específica	g / cm ³
c_i	Calor específico	J/g K
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica	cm ² / s
$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	cm ⁻¹
β_i	Coefficiente de absorção óptico	cm ⁻¹
$e_i = \sqrt{k_i \rho_i C_i}$	Efusividade	Ws ^{1/2} / cm ² K
l_β	Comprimento de absorção óptica da amostra	cm
η	Eficiência de conversão luz-calor	-



De acordo com o modelo RG, a flutuação de pressão dentro da câmara é determinada pela distribuição de temperatura no sistema gás-amostra-suporte. Assumindo uma radiação modulada senoidalmente com a frequência angular $\omega = 2\pi f$, e com intensidade incidente na amostra dada por:

$$I(t) = I_0(1 + \cos \omega t). \quad 2.5.1$$

A amostra absorve a luz incidente segundo a lei de Beer:

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x}. \quad 2.5.2$$

Sendo “ β ” o coeficiente de absorção óptica da amostra para um determinado comprimento de onda da radiação incidente e “ I_0 ” o fluxo de luz monocromática incidente, Rosencwaig e Gersho^[5] resolveram a equação de difusão térmica para os três meios da figura 2.4.

A equação que descreve a difusão térmica, para o caso unidimensional é da forma:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + F(x, t) = 0. \quad 2.5.3$$

Sendo que $F(x, t) = \frac{1}{k} \frac{\partial I(x, t)}{\partial x}$, representa o termo de fonte de calor.

Neste modelo, o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito como segue.

Gás, $-l_g \leq x \leq 0$:

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0. \quad 2.5.4$$

Amostra, $0 \leq x \leq l_s$:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} - \frac{\beta I_0}{2k_s} \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0. \quad 2.5.5$$

Suporte, $l_s \leq x \leq l_s + l_b$:

$$\frac{\partial^2 T_b(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x, t)}{\partial t} = 0. \quad 2.5.6$$

Conforme observado nas equações 2.4 e 2.6, para o gás e o suporte, não temos o termo $F(x, t)$, porque o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte.

As condições de contorno de Rosencwaig – Gersho, para a continuidade do fluxo de calor e temperatura na interface são:



$$\begin{aligned} T_m &= T_n \\ k_m \frac{dT_m}{dx} &= k_n \frac{dT_n}{dx} \end{aligned} \quad 2.5.7$$

Sendo que m e n são meios adjacentes.

Aplicando as condições de contorno dadas, a solução estacionária na forma completa para a temperatura na superfície da amostra é dada por:

$$\theta(0) = \frac{\beta_s I_0}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta_s l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right]. \quad 2.5.8$$

Com os parâmetros de acoplamento $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ e $r = (1-j) \frac{\beta_s}{2a_s}$.

Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás (em $x=0$), a temperatura no gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás, este processo periódico de difusão produz uma variação periódica da temperatura dada pela solução para $T_g(x,t)$ é

$$T_g(x,t) = \theta(0) e^{\sigma_s x} e^{j\omega t}. \quad 2.5.9$$

Temos que a temperatura no gás atenua-se rapidamente para zero conforme se aumenta a distância da superfície do sólido. Essa oscilação térmica sentida em uma camada de gás de espessura $x = -2\pi\mu_g$, fora da qual nenhum efeito ocorre sobre o gás.

Assumimos que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula, devido ao movimento periódico do pistão, pode ser calculada a partir da lei do gás adiabático. O resultado é dado por:

$$\delta p = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} e^{j\omega t}. \quad 2.5.10$$

Tendo como sinal PA a parte não temporal de δp , com P_0 e T_0 sendo respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente, o parâmetro $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes e $\theta(0)$ dado pela equação 2.5.8.

Rosencwaig – Gersho obtiveram a expressão para as flutuações de temperatura na amostra, a qual é muito complicada para o tratamento de um caso geral. Tendo-se em vista tais dificuldades, fez-se necessário especificar algumas condições especiais, para um tratamento físico mais compreensivo. Uma vez que as magnitudes dos parâmetros



μ_s , l_β e l_s , estejam delimitadas, as expressões dadas são simplificadas consideravelmente. Portanto, os casos limites que comumente são analisados na fotoacústica são agrupados de acordo com a opacidade térmica e óptica da amostra [5].

Especificando o mecanismo de geração do sinal, é possível ajustar parâmetros em função da amplitude do sinal ou fase do sinal e obter parâmetros físicos do material como difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação, etc.

2.6. Perfil de Profundidade

Conforme já mencionado anteriormente, de modo semelhante ao comprimento de absorção óptica, define-se o comprimento de difusão térmica μ_s . Sendo l_s a espessura da amostra, o parâmetro térmico μ_s classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica.

$\mu_s \ll l_s$	Amostra termicamente grossa
$\mu_s \gg l_s$	Amostra termicamente fina

Uma amostra se diz termicamente grossa quando sua espessura l_s é maior do que $2\pi\mu_s$, de maneira que as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. E é termicamente fina quando $\mu_s \gg l_s$, a ponto da atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significativamente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Uma consequência importante disso é que mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_\beta$. Caso contrário à amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal. Para se contornar a saturação, pode-se diminuir a dimensão (l) da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca), ou aumentar a frequência de modulação (para reduzir μ_s).

Devido à dependência do comprimento de difusão com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais com o aumento de ω .



A oscilação térmica em um ponto do material só é percebida em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}. \quad 2.6.1$$

Em baixas frequências μ_s é maior, e conforme a amostra pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material (figura 2.5). Aumentando a frequência, μ_s diminui, assim, permitindo selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a frequência de modulação ω . Se a amostra tiver duas camadas com espectro distintos, é possível variando ω , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior, no entanto o espectro isolado da camada inferior não é possível ^[12].

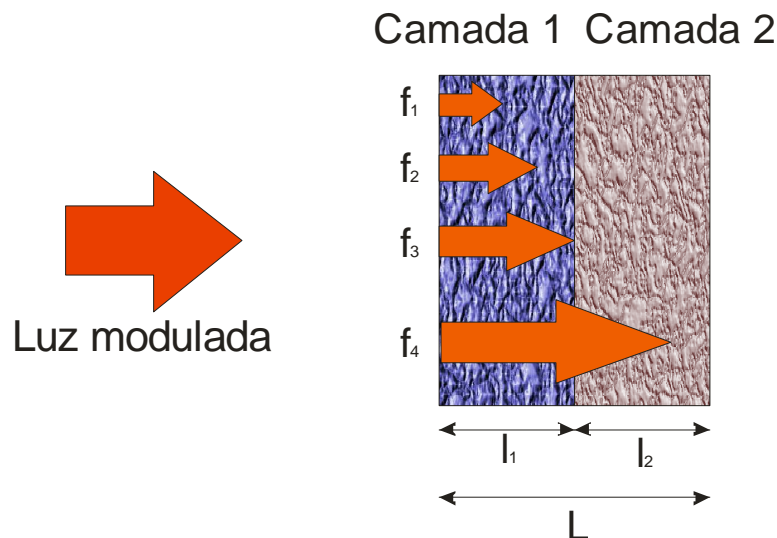


Figura 2.5. Perfil de profundidade por variação de frequência, com $f_1 > f_2 > f_3 > f_4$.

Temos que μ_s é a espessura a partir do ponto de incidência da radiação na amostra, o qual gera sinal. Para encontrar a espessura da camada 2, basta calcular $l_2 = L - \mu_s$, definindo L a espessura total da amostra conforme figura 2.5, sendo que μ_s deve ser avaliado para a frequência na qual há uma “transição” do sinal fotoacústico.

2.7. Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

Nessa técnica, proposta por Perondi e Miranda ^[13], o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto de volume mínimo ^[14], sendo um sistema de detecção barato e compacto. A amostra a ser analisada (material absorvedor sólido) é fixada



diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a amostra em conjunto com o microfone forme a célula fotoacústica ^[13] conforme figura 2.6.

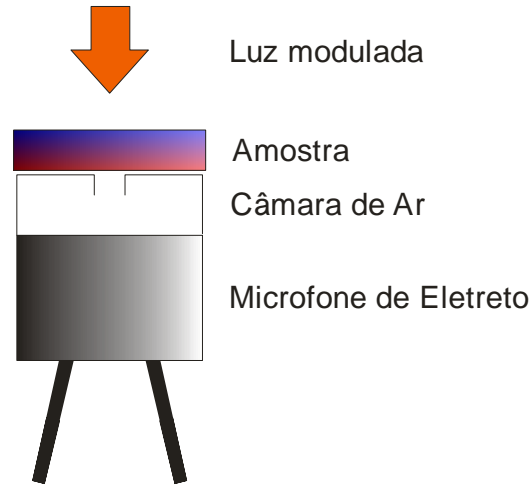


Figura 2.6. Representação esquemática de uma célula fotoacústica aberta (OPC).

O modelo teórico para se determinar às flutuações periódicas de pressão nesta célula aberta segue o mesmo modelo descrito por Rosencwaig – Gersho. Neste caso, resolvem-se as equações de difusão térmica acopladas. A expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG na configuração de iluminação traseira, em que a absorção ocorre na superfície da amostra, resultam em:

$$\delta p = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad 2.7.1$$

Para uma amostra termicamente fina (TF), $\mu_s \gg l_s$, a equação se reduz a:

$$\delta p \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g T_0 l_s k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad 2.7.2$$

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando se aumenta a frequência de modulação.

Para o caso termicamente grosso (TG), $\mu_s \ll l_s$, a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\delta p \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s f} \exp\left[-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)} \quad 2.7.3$$

Isto mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico (S) decresce exponencialmente com $f^{1/2}$, ou seja,



$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad 2.7.4$$

em que

$$b = \sqrt{\frac{\pi d_s^2}{\alpha_s}}. \quad 2.7.5$$

Neste caso, a difusividade térmica α_s pode ser obtida do ajuste do coeficiente b na expressão do sinal fotoacústico (equação 2.7.4).

2.8. Métodos Experimentais

Após a exposição de algumas considerações teóricas sobre o efeito fotoacústico, passamos a discutir o arranjo experimental das principais técnicas fotoacústicas. Na figura 2.7 temos uma representação esquemática do experimento de espectroscopia fotoacústica.

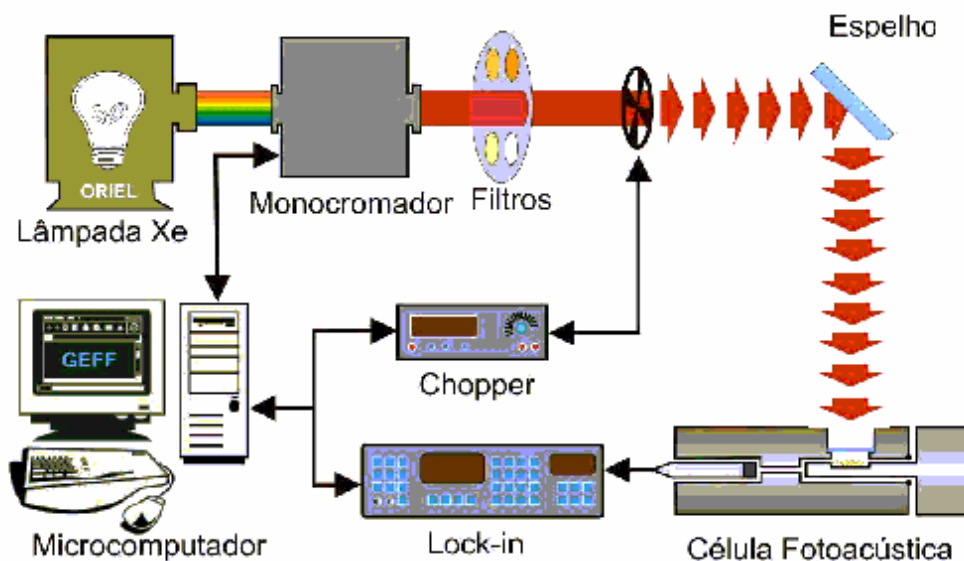


Figura 2.7. Representação esquemática da espectroscopia fotoacústica (PAS) ^[11].

Para realizar o experimento de espectroscopia fotoacústica necessitamos de uma fonte de radiação que emita radiação em várias frequências, desde ultravioleta até infravermelho, como por exemplo, uma lâmpada de Xenônio. Esta radiação é separada e selecionada por um monocromador através de uma grade de difração. Para maior seletividade do comprimento de onda desejado, a radiação que emana do monocromador é incidida sobre filtros ópticos, que elimina ordens superiores da difração proveniente da grade de difração.



Após este processo a radiação está selecionada somente em um comprimento de onda “puro” e pronta para ser modulada. O modulador mecânico chopper se encarrega de modular, em pulsos de frequência fixa, esta radiação. A frequência fixa de modulação permanece a mesma para todos os comprimentos de onda. Quando necessário, direcionamos, através de espelhos, os pulsos de radiação monocromática até a amostra que deverá estar posicionada sobre a célula fotoacústica.

Os pulsos periódicos de luz, quando incididos sobre a amostra, geram um pequeno aquecimento na mesma, estas ondas de calor se propagam através dela até o gás contido na célula fotoacústica, surge pequenas ondas de pressão neste gás, estas ondas sonoras estão confinadas na célula e são captadas pelo microfone que por sua vez gera o sinal fotoacústico o enviando para um amplificador síncrono lock-in. O lock-in está conectado ao chopper através de seu canal de referência externa, portanto o chopper lhe informa a frequência de modulação dos pulsos, e com esta informação o lock-in fornece a fase entre os pulsos de luz e do sinal gerado pelo microfone. O computador, através do software, é responsável por gerenciar todo o processo, arquivar o sinal, a fase e o comprimento de onda correspondente, além de informar ao usuário os atuais dados, e dar-lhe total controle sobre o experimento.

A principal propriedade da amostra medida por este experimento é a absorção óptica (dado em cm^{-1}).

Outro experimento realizado amiúde dentro das técnicas fotoacústicas é a varredura de frequência. A representação esquemática do experimento de varredura de frequência é mostrada na figura 2.8.

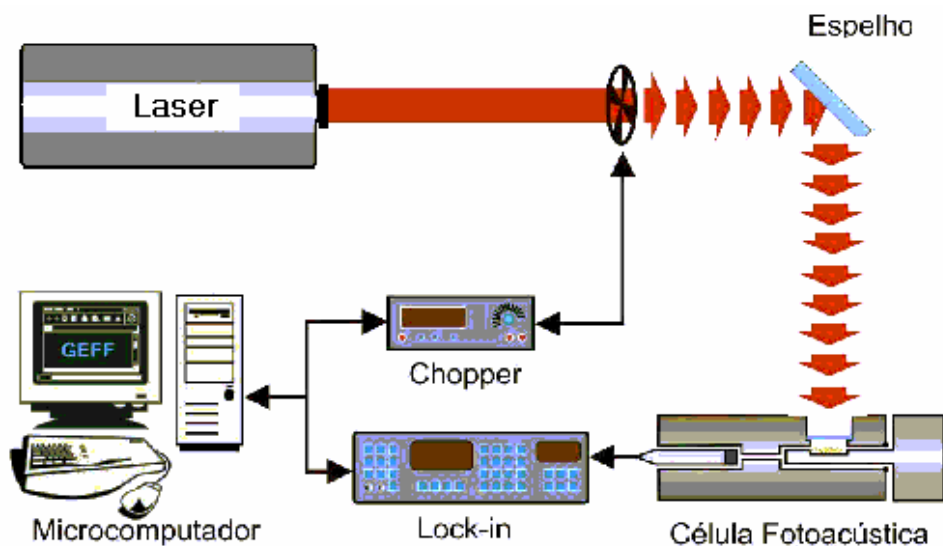


Figura 2.8. Representação esquemática do experimento de varredura de frequência.



A estrutura deste experimento é praticamente a mesma do anterior, mudando apenas o sistema fornecedor da radiação que será modulada em pulsos que não são mais fixos em uma frequência, agora a luz é fornecida por um laser cuja radiação é altamente monocromática e coerente, ou através de uma lâmpada que fornece luz policromática. Porém se faz necessário ressaltar que a diferença entre os experimentos é marcante. No primeiro o comprimento de onda é variável e a frequência de modulação é fixa, enquanto que neste último o comprimento de onda é fixo e a frequência de modulação é variável.

A principal propriedade da amostra medida por este experimento, quando se usa a célula aberta, é a difusividade térmica (dado em cm^2/s). Este arranjo experimental também é utilizado para determinar o perfil de profundidade.

Ainda há uma outra técnica, até então não mencionada, chamada técnica da diferença de fase dos dois feixes (figura 2.9). Trata-se de um método simples para medir a difusividade térmica de amostras muito absorvedoras, a partir da medida das fases dos sinais fotoacústicos devidos a dois feixes de luz modulada, com incidência em sentidos opostos, ou seja, sinal frontal e sinal traseiro.

Através da aplicação de absorvedores de superfície, como pintura metálica ou uso de folhas de alumínio extremamente finas, também se pode estudar amostras opticamente transparentes, tais como vidros e polímeros. O método dos dois feixes, para o cálculo de difusividade térmica pelo efeito fotoacústico, foi introduzido por Pessoa Jr. [15] e também é aplicável em amostras não necessariamente termicamente grossas.

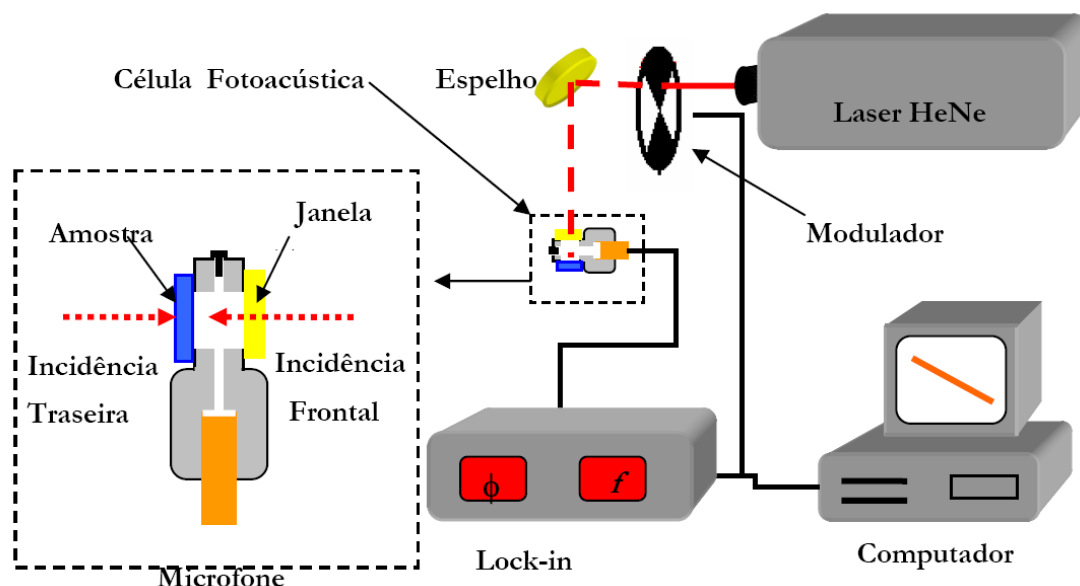


Figura 2.9. Representação esquemática para a técnica dos dois feixes [17].



2.9. Referências Bibliográficas

1. A. G. Bell; "Production of Sound by Light". *Am. J. Sci.*, 20: 305-324 (1880).
 2. M. L. Veingerov; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 19: 687 (1938).
 3. J. G. Parker; "Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique". *Appl. Opt.*, 12: 2974-2977 (1973).
 4. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment". *Science*, 190: 556-557 (1975).
 5. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Theory of the Photoacoustic Effect With Solids". *Journal of Applied Physics*, 47(1): 64 (1976).
 6. A. C. Bento; "Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica". Tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP (1990).
 7. E. Nogueira da Silva; "Aplicação de métodos fototérmicos para análise de propriedades ópticas e térmicas de polímeros impregnados, pastilhas metálicas e de revestimentos acrílicos". Tese de doutoramento apresentada à Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2005).
 8. F. A. McDonald and G. C. Jr. Wetsel; "Generalized Theory of the Photoacoustic Effect". *J. Appl. Phys.*, 49(4): 2313 (1978).
 9. G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand; "Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals". *J. Appl. Phys.*, 54(5): 2383-2391 (1983).
 10. M. E. S. Gugliotti; "Novas aplicações de técnicas fototérmicas para o estudo de interfaces". Tese de doutoramento. Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo (2001).
 11. F. Pedrochi; "Estudo de sistemas biológicos 'in vitro' e 'in vivo' utilizando a espectroscopia fotoacústica". Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2004).
 12. L. Olenka, A. N. Medina, M. L. Baesso, and A. C. Bento; "Monitoring the depth penetration of dyes in poly films using a two-layer based photoacoustic model". *Brazilian Journal of Physics*, 32(2B): 516-522 (2002).
-



13. L. F. Perondi and L. C. M. Miranda; "Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending". *J. Appl. Phys.*, 62(7): 2955-2959 (1987).
 14. M. D. da Silva, I. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda; "Open-cell photoacoustic radiation detector". *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 20: 1476-1478 (1987).
 15. O. Pessoa Jr., C. L. César, N. A. Patel, and H. Vargas; "Two beam photoacoustic phase measurements of thermal diffusivity of solids". *J. Appl. Phys.*, 59(4): 1316-1318 (1986).
-



Capítulo 3

Detecção Acústica do Efeito Magnetocalórico

3.1. Nova Técnica de Detecção Acústica para o EMC

Em 1993, W. Otowski, C. Glorieux, R. Hofman e J. Thoen da Bélgica, propuseram, na revista *Thermochimica Acta*, uma nova técnica de detecção para o efeito magnetocalórico via acústica ^[1]. O novo método se baseia na técnica fotoacústica, e permitiu uma detecção rápida de pequenas variações periódicas de temperatura induzidas por uma pequena variação periódica e adiabática de campo magnético imposto a um material magnético.

Os autores passam a explicar:

“Técnicas de medida padrão para o efeito magnetocalórico usam um largo passo, isto é, uma grande variação de campo magnético, ou campos pulsados e a detecção da temperatura é realizada com um sensor (um termopar ou um termistor) em contato com a amostra. Na nova técnica de detecção semelhante à fotoacústica que desenvolvemos, não precisamos de um sensor em contato direto com a amostra. Nosso método permite uma rápida detecção de pequenas variações periódicas de temperatura induzidas por uma pequena variação periódica de campo magnético. O uso de uma variação periódica de campo oferece a vantagem de usar um amplificador síncrono Lock-in na detecção resultando em um substancial aumento na razão sinal-ruído. Também é possível medir o efeito em função do campo magnético por sobrepor ao campo modulado um campo externo estático. Além disso, nosso método pode ser usado para obter informações a respeito da equação de estado magnética.”

3.1.1. Metodologia experimental

Na configuração experimental (figuras 3.1 e 3.2) a amostra é posicionada em uma pequena célula gasosa, a qual é sujeita a um campo magnético periódico na forma:

$$B = B_0 + B_1 \exp[j\omega t], \quad 3.1.1$$

com B_0 sendo a intensidade do campo magnético estático e B_1 ($\ll B_0$) a amplitude da variação harmônica do campo magnético modulado. O campo modulado, paralelo a B_0 ,



é obtido com uma corrente alternada fluindo em uma bobina (não mostrada na figuras 3.1 e 3.2), cuja frequência usada foi da ordem de dezenas de Hertz. A amostra é colocada de forma que o contato térmico com as paredes do porta amostra seja muito fraco e a troca de calor ocorra principalmente com o gás (ar) que preenche a célula. A modulação harmônica do campo magnético dá origem a uma correspondente variação de temperatura da amostra, resultando em uma onda térmica decaindo exponencialmente no gás circundante a amostra. No entanto, pode ser verificado que a perda de calor da amostra para o gás é muito pequena no intervalo de tempo de um período da variação de campo, assim, podemos assumir que estamos lidando com uma situação aproximadamente adiabática. A onda térmica no gás causa uma mudança periódica de pressão na célula, a qual pode ser detectada com um microfone de alta sensibilidade conectado na parede do porta amostra.

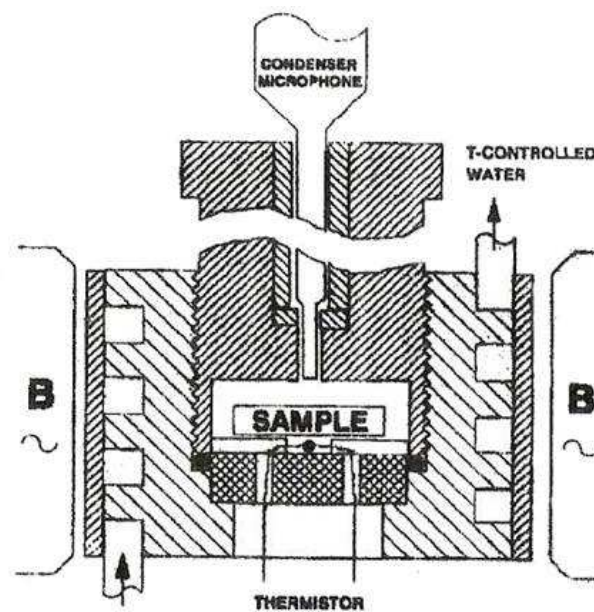


Figura 3.1. Diagrama esquemático do porta amostra e da amostra (SAMPLE) ^[1].

O controle de temperatura do sistema é provido por meio de um fluxo de água, com temperatura controlada, através de uma cavidade helicoidal na parede externa do porta amostra. A temperatura constante do sistema é medida por um sensor de temperatura em contato com a parede interna da célula.

Na figura 3.2 temos uma visão esquemática de todo o arranjo experimental. O sinal provindo do microfone é amplificado por um Lock-in conectado a um computador, o qual se encarrega de controlar os instrumentos e arquivar os resultados.



Para chegarmos a uma expressão para o sinal acústico gerado pelo campo magnético modulado dado na equação 3.1.1, podemos começar considerando o termo do trabalho magnético $dW = M(B_0)dB$. Obtemos então o seguinte resultado para a potência:

$$P(t) = dW/dt = M(B_0) \left(\frac{dB}{dt} \right) = i\omega B_1 M(B_0) \exp[j\omega t] = P_0 \exp[j\omega t]. \quad 3.1.2$$

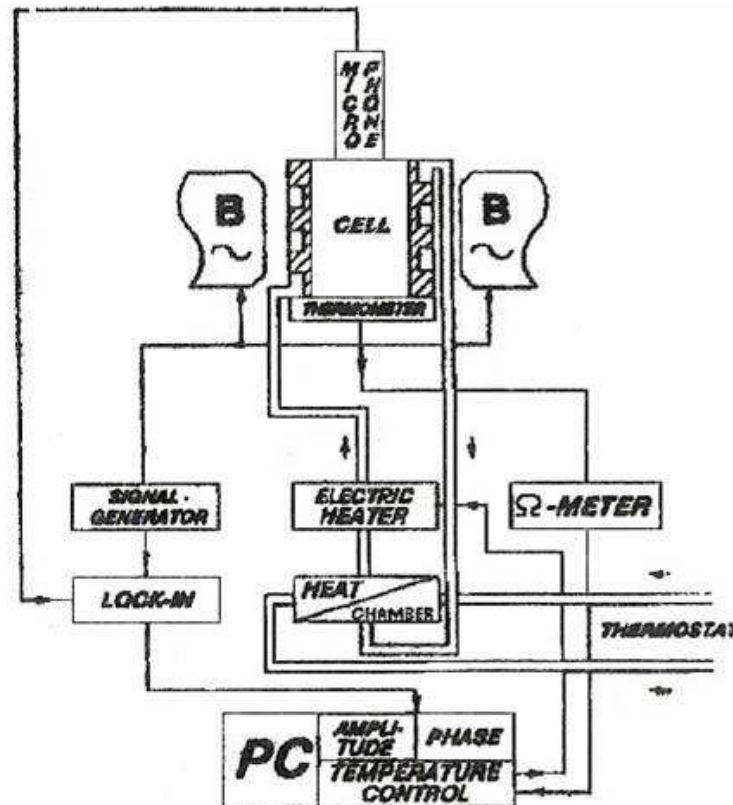


Figura 3.2. Visão esquemática do arranjo experimental completo ^[1].

Se usarmos agora a teoria de Rosencwaig – Gersho (1976) da fotoacústica para um aquecimento homogêneo da amostra obtemos:

$$\theta_0 = \frac{P_0}{i\omega\rho C_B} = \frac{B_1 M(B_0)}{\rho C_B}, \quad 3.1.3$$

para a amplitude da variação de temperatura na superfície da amostra (com densidade ρ e capacidade térmica C_B). A amplitude R do sinal acústico detectado pelo microfone é proporcional a θ_0 e é dado por:

$$R = \frac{\gamma \mu_g \theta_0 P_0}{\sqrt{2} l_g T_0} f_{cm} = f_{syst} \theta_0, \quad 3.1.4$$



em que f_{cm} depende das características do microfone e da célula que por sua vez depende de ω e T , p_0 e T_0 são respectivamente a pressão de equilíbrio e a temperatura do gás da célula, $\gamma = C_p / C_v$ é a razão entre a capacidade térmica a pressão e volume constantes do gás, μ_g é o comprimento de difusão térmica no gás e l_g a distância da superfície da amostra até a parede do porta amostra. Em princípio podemos calcular o fator de proporcionalidade f_{syst} , mas na prática é muito mais conveniente obtê-lo por meio de um procedimento de calibração.

3.1.2. Resultados experimentais

Foram realizadas uma série de medidas para uma amostra de gadolínio próximo a seu ponto de Curie ($T_c = 20,9^\circ C$). A amostra tem dimensões de 0,25 mm X 5 mm X 9 mm e um grau de pureza acima de 99,9%. Os dados obtidos da amplitude do sinal do microfone R em função da temperatura foram repetidos para uma série de valores do campo magnético estático B_0 . Foi escolhido, para a amplitude B_1 do campo magnético modulado, um valor de 1,1 mT. Este valor é aproximadamente sete vezes mais baixo do que o menor valor de B_0 (8 mT).

O valor de R foi convertido em θ_0 por meio de uma calibração que permite a determinação do fator f_{syst} na equação 3.1.4 como função da temperatura. Desde que a amostra seja um condutor, a potência de aquecimento resistivo pode ser obtida através da aplicação de uma corrente alternada na amostra. Para isto, quatro finos fios de cobre foram conectados nas bordas da amostra. Medindo a corrente e a voltagem na amostra juntamente com a correspondente amplitude R do sinal acústico é possível se determinar o fator f_{syst} .

Na figura 3.3 vemos o valor de θ_0 em função da temperatura para várias escolhas de B_0 . Conforme observado no gráfico, a técnica apresentada permite a detecção de baixíssimas variações de temperatura. A resolução de temperatura na configuração apresentada é da ordem de $5\mu K$, compatível com usualmente observado em fotoacústica ($\Delta T \approx 10^{-6} K$).

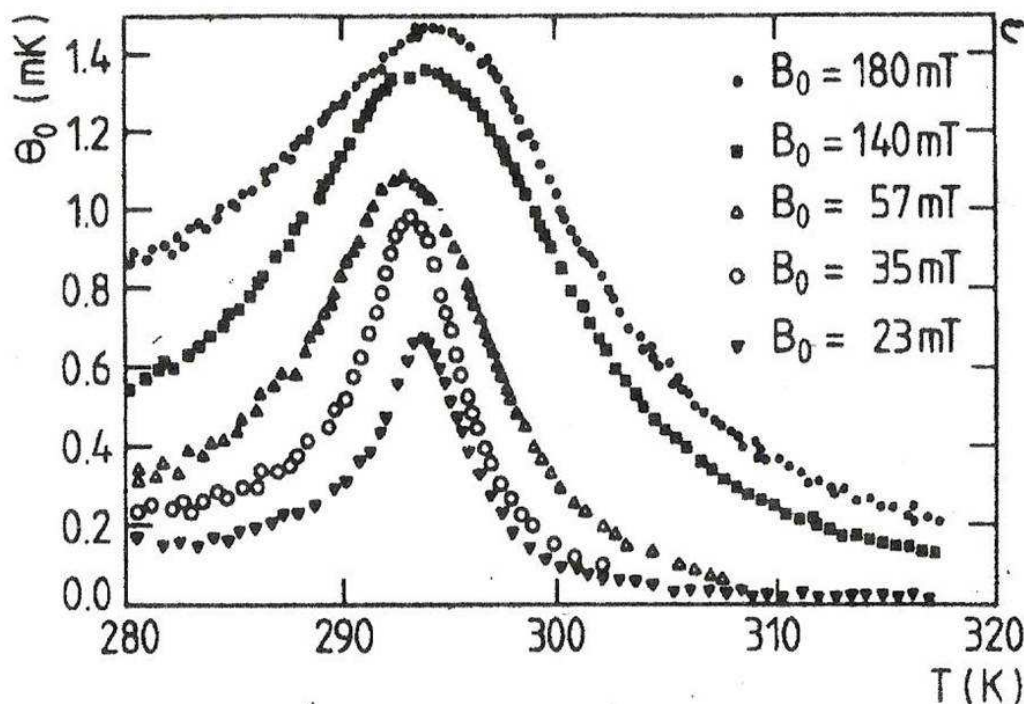


Figura 3.3. Amplitude da variação adiabática de temperatura θ_0 em função da temperatura induzida por uma modulação harmônica de campo com amplitude $B_1 = 1,1$ mT para uma amostra de gadolínio próximo ao ponto de Curie ($T_c \approx 294$ K) em diferentes valores de campo magnético estático B_0 (23 mT a 180 mT)^[1].

Na figura 3.4 temos os dados de θ_0 para várias isotermas tanto acima como abaixo de T_c em função do campo magnético estático B_0 .

Para uma dada escolha de B_1 ($\ll B_0$) segue-se da equação 3.1.3 que θ_0 é proporcional a magnetização M (induzida pelo campo estático B_0), e inversamente proporcional ao produto da capacidade térmica C_B e a densidade ρ , a qual podemos assumir ser independente do campo e da temperatura, para pequenas variações de temperatura. No entanto, a magnetização e a capacidade térmica são ambas funções de T e B_0 . Os dados tanto acima como abaixo de T_c estão qualitativamente de acordo com a equação 3.1.3, uma vez que as isotermas $\theta_0(B_0)$ também começam do zero e não de um valor correspondente com a magnetização espontânea $M_s(T)$. Os autores acreditam que isto é consequência da natureza policristalina da amostra utilizada, resultando numa magnetização espontânea média nula.

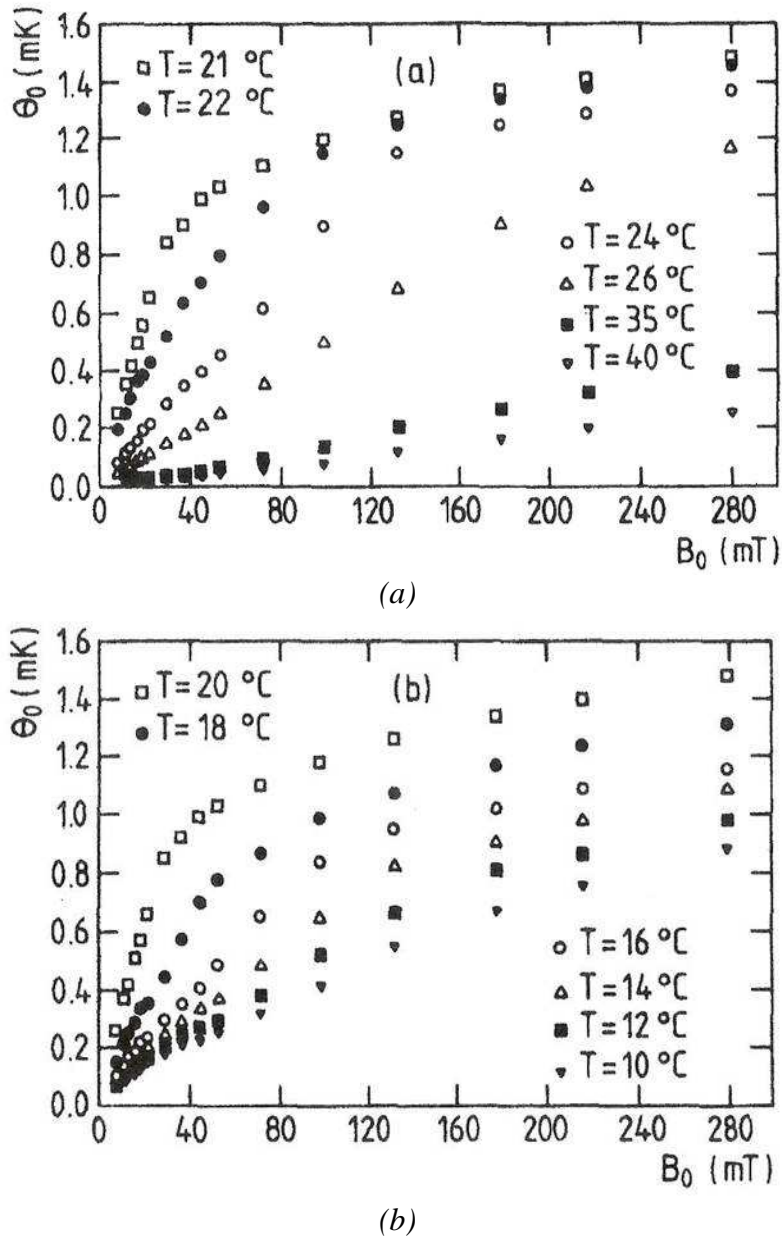


Figura 3.4. Gráfico da variação de temperatura θ_0 em função do campo magnético estático B_0 (0 a 280 mT) para várias isothermas acima (a) e abaixo (b) da temperatura de Curie ($T_c \cong 20,9^\circ\text{C}$) para o gadolínio^[1].

As dependências de M e C_B em termos da temperatura e do campo magnético podem ser expressas em termos de leis de potências relacionadas com determinados expoentes críticos. Para a dependência do campo magnético ao longo de uma isoterma crítica, temos:

$$M(T_c, B) = mB^{1/\delta}; \quad 3.1.5$$



$$C_B(T_c, B) = aB^{-\alpha/\beta\delta} + C_0, \quad 3.1.6$$

em que C_0 é a capacidade térmica não-magnética de fundo, a e m são amplitudes críticas, δ é o expoente crítico descrevendo a forma da isoterma crítica de $M(B)$, β é o expoente crítico que descreve a forma da curva de magnetização espontânea ($B=0$) abaixo do ponto de Curie, α é o expoente característico para a capacidade térmica anômala. A dependência com a temperatura da capacidade térmica a campo zero é dada por:

$$C_B(T) = A_{\pm} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} + C_0, \quad 3.1.7$$

em que os sinais + e - indicam respectivamente acima e abaixo da temperatura crítica. Uma outra quantidade relevante aqui é a susceptibilidade isotérmica a campo zero que tem a seguinte expressão para a lei de potência:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \Gamma_{\pm} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma}. \quad 3.1.8$$

Valores exatos de diferentes expoentes críticos dependem das classes universais do ponto crítico investigado. De uma revisão dos valores experimentais feitos por Chowdhury (1986) ^[2] segue que para o gadolínio alguns valores, para os expoentes críticos, concordam com resultados teóricos da classe universal de Ising, enquanto outros valores concordam com os resultados teóricos da classe universal de Heisenberg. Valores teóricos para alguns expoentes críticos são apresentados na tabela 3.1 para estas duas classes universais.

Tabela 3.1 Valores teóricos para alguns expoentes críticos^[1].

Expoente	Modelo de Ising	Modelo de Heisenberg
α	+0,110 ± 0,002	-0,116 ± 0,002
β	+0,325 ± 0,002	+0,365 ± 0,002
γ	+1,241 ± 0,002	+1,387 ± 0,004
δ	+4,816 ± 0,003	+4,797 ± 0,003

Com base nos resultados experimentais de $(T_C - T)/T_C > 10^{-3}$, Chowdhury et al. ^[2] encontraram valores de α e β concordando com o modelo de Heisenberg. No entanto, não excluíram a possibilidade de uma mudança para outra classe universal para temperaturas mais reduzidas.

Trabalhando com as equações 3.1.3, 3.1.5, 3.1.6, 3.1.7 e 3.1.8, os autores ^[1] tentaram, através de uma série de aproximações, obter esses expoentes críticos com base nos dados obtidos pela nova técnica proposta. Porém, devido as sucessivas



aproximações realizadas os valores dos expoentes críticos encontrados, num conveniente processo de ajuste dos gráficos das figuras 3.3 e 3.4, não foram conclusivos com respeito a classe universal (Ising ou Heisenberg) a qual pertence os respectivos expoentes do gadolínio. Ainda mais, em alguns casos os expoentes críticos obtidos não concordavam com a literatura existente, na qual o gadolínio já foi exaustivamente estudado. Portanto, os autores não souberam direcionar e interpretar corretamente os dados obtidos na nova técnica, tendo por mérito apenas a proposta da nova técnica de detecção acústica para o efeito magnetocalórico, deixando a correta interpretação para trabalhos posteriores.

3.2. Método Termoacústico para Medida do EMC sem contato

Após a proposta inovadora da técnica de detecção do efeito magnetocalórico (EMC) via acústica por Otowski e demais co-autores ^[1], em 1994 B. R. Gopal, R. Chahine, M. Földeàki, e T. K. Bose do Canadá, baseados nesta nova técnica, desenvolveram o método termoacústico para a *medida* do efeito com ausência de sensores em contato com a amostra ^[3]. Os autores explicam as diferenças:

“Métodos convencionais de medir (de forma direta) o valor da variação adiabática de temperatura usam intensos campos pulsados ou uma rampa de campo (com uma típica taxa de aumento de 1 T/s) e a medida da variação de temperatura é realizada mediante o uso de um termômetro em contato com a amostra. Outros métodos freqüentes evitam o problema do grande valor da indutância associada com altos campos eletromagnéticos (a qual impede que o aumento do campo ocorra rapidamente) e passam a transladar a amostra ao longo de um imã supercondutor que provê os altos campos magnéticos necessários. Para prover um aumento de campo aproximadamente adiabático, o mecanismo de transporte da amostra teria de ser extremamente rápido bem como complexo. Neste caso, novamente, a variação de temperatura é detectada com um sensor em contato com a amostra. Portanto, a dificuldade reside em manter uma situação adiabática aproximadamente ideal devido as restrições na razão de rampa do campo. Adicionalmente a isto, há problemas referentes a perda de calor devido ao contato do sensor. O método de detecção termoacústico, primeiramente proposto por Otowski e co-autores, evita grande parte destes problemas devido a sua natureza de detecção de variações de temperatura sem contato.”



O método usa um campo magnético alternado para medir a variação infinitesimal de temperatura (δT) induzida no material devido a um pequeno campo variando periodicamente (200 G neste caso), o qual será referido daqui em diante como campo modulado, superposto a um campo magnético estático de intensidade diferente. Esta configuração foi previamente adotada por Otowski e co-autores para obter os expoentes críticos do gadolínio. Seu trabalho não foi orientado para o cálculo do EMC (ΔT) a partir da variação periódica de temperatura (δT) devido ao campo modulado, então Gopal e co-autores desenvolveram a base teórica para o cálculo de ΔT . Decidiram calcular ΔT total, devido à variação de campo constate desde zero, através do sinal de resposta, o fator de calibração e os dados de magnetização da amostra. Enfatizamos novamente que δT significa a variação de temperatura produzida por um campo magnético da forma $H + \delta H \exp(j\omega t)$ e ΔT é a variação de temperatura associada com a variação do campo magnético estático de zero a H .

3.2.1. Cálculo de ΔT Total

Se δT é medido, e os dados de magnetização são conhecidos, bem como o calor específico em função do campo, então o EMC total pode ser calculado através de:

$$\Delta T = \int_0^H \delta T(H) = - \int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \delta H. \quad 3.2.1$$

Para materiais ferromagnéticos simples, a teoria de campo molecular oferece um caminho mais fácil para o cálculo. Para este propósito, a equação deve ser escrita assumindo magnetização constante ao invés do campo constante. Da expressão geral da energia,

$$dQ = dU - dW = (C_M dT - H_1 dM_{H,T}) - H dM_{H,T}. \quad 3.2.2$$

Aqui H é o campo aplicado e H_1 o interno, ou campo molecular. Na teoria de Weiss, $H_1 = \lambda M$, sendo λ o campo molecular constante e M a magnetização. Substituindo, obtemos

$$dQ = C_M dT - (H + \lambda M_{H,T}) dM_{H,T}. \quad 3.2.3$$

Para uma variação adiabática, $dQ = 0$, e

$$dT = \frac{H + \lambda M_{H,T}}{C_M} dM_{H,T}. \quad 3.2.4$$



Abaixo da temperatura de transição ferromagnética, $H \ll \lambda M$ e conseqüentemente H pode ser desprezado. Se assumimos que λ não depende do campo externo, e dentro da faixa do efeito magnetocalórico, sua dependência com a temperatura é desprezível, a equação pode ser integrada, dando

$$\Delta T = \frac{\lambda}{2C_M} (M_{H,T}^2 - M_{0,T}^2), \quad 3.2.5$$

em que $M_{H,T}$ é a magnetização medida e $M_{0,T}$ a magnetização espontânea na temperatura T . Como C_M depende somente de T e não de M , a integração fica justificada.

Na região paramagnética, $M_{H,T} = \chi H$, onde χ é a susceptibilidade paramagnética independente do campo e H o campo externo aplicado. Neste caso, como não existe magnetização espontânea,

$$\Delta T = \frac{1}{\chi} \frac{M_{H,T}^2}{2C_M}. \quad 3.2.6$$

As equações 3.2.5 e 3.2.6 mostram que, tanto para a região ferromagnética quanto para a paramagnética, o EMC total é uma função linear do quadrado da magnetização em uma dada temperatura. Conseqüentemente, $\delta T / \delta M^2$ não dependeria do valor da magnetização contanto que o modelo de Weiss seja válido ou então seja uma aproximação suficientemente boa. Se convertermos a medida de $\delta T / \delta H$ em $\delta T / \delta M^2$ para $M \geq M_S$, um valor constante seria obtido. Com base em medidas magnéticas independentes, e sabendo o valor M_S , esta transformação é de fácil execução. A constante obtida é a inclinação da reta ΔT versus M^2 . Agora, desenhamos uma reta com a inclinação calculada para o ponto $\Delta T(M_S^2) = 0$ e temos o valor de ΔT para qualquer valor de M^2 desejado. O valor obtido $\Delta T(M^2)$ pode então ser transformado em $\Delta T(H)$ usando a curva de magnetização.

3.2.2. Configuração Experimental

A figura 3.5 mostra o esquema do aparato experimental. A célula de medida com a amostra sob investigação é colocada entre as faces dos pólos de um eletroímã capaz de produzir campos magnéticos de até 4500 G. A bobina responsável pelo campo



magnético modulado de prova é inserida sobre o pólo do campo d.c., garantindo assim que os campos estejam em paralelo. As bobinas são alimentadas por uma corrente a.c. em forma de onda quadrada. O sinal para o campo modulado é recebido da saída de referência TTL do amplificador lock-in. Estas bobinas são capazes de produzir um campo modulado de aproximadamente 250 G com uma corrente de 1 A modulada na frequência de 4Hz. Foi preciso cuidado para manter a indutância das bobinas baixa o suficiente para que não houvesse distorção significativa da forma de onda quadrada. A célula está envolvida por uma capa com temperatura controlada por um fluido provendo uma estabilidade de $\pm 0,1$ K. A temperatura da célula foi medida por um termistor localizado em sua parede.

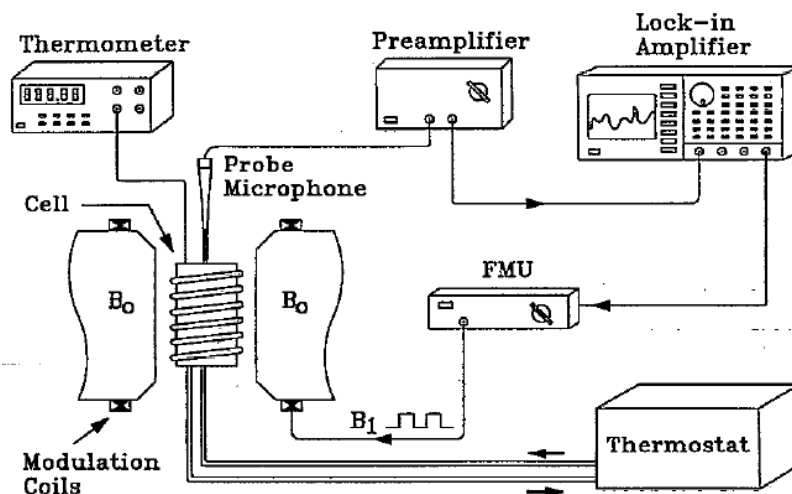


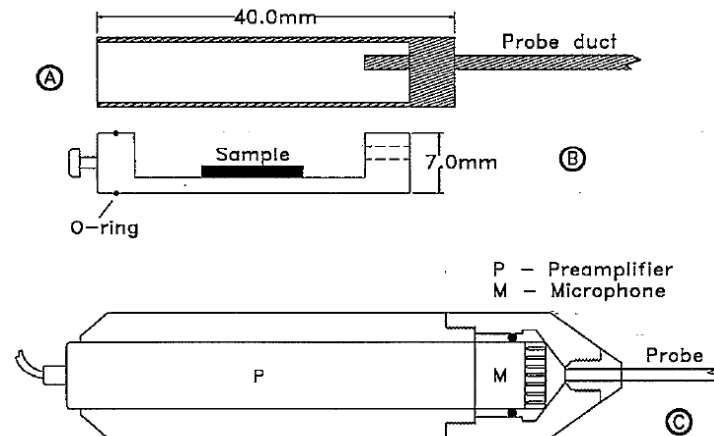
Figura 3.5. Representação esquemática da configuração experimental ^[3].

A amostra, com dimensões aproximadamente igual a 12 mm X 4 mm X 0,5 mm, localiza-se dentro da célula a qual é feita com uma tubulação metálica de paredes finas com 9 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento (figura 3.6). O porta amostra foi feito de Teflon[®] e colocado dentro da célula. A célula é fechada, mas tem um orifício de 1,5 mm de diâmetro para o ducto da sonda do microfone. A sonda do microfone consiste em um ducto e um microfone capacitivo, mantendo o microfone fora da influência do campo magnético modulado. O sistema “célula – sonda do microfone” está fechado e preenchido por um gás, neste caso o ar.

Um microfone capacitivo Hewlett-Packard (HP35222A) foi modificado para trabalhar como uma sonda incluindo o microfone completo juntamente com um pré-amplificador em um invólucro metálico. Um microfone do tipo capacitivo é menos influenciado por campos magnéticos do que o do tipo indutivo, por isso foi o escolhido.



O tubo da sonda é conectado ao microfone através de uma câmara de formato cônico localizada imediatamente a frente do diafragma, conforme apresentado na figura 3.6 C. Um amplificador lock-in modelo SR850 DSP da Stanford Research System foi usado na detecção do sinal.



3.2.3. Prova do princípio

Para se confiar nas medias de propriedades termo-magnéticas obtidas pelo método termoacústico, deve ser verificado que o sinal medido realmente é resultado do EMC e é uma função linear do calor gerado na amostra. Para conferir se a resposta da célula e da eletrônica associada é uma função linear, a amostra magnética foi substituída por um resistor de 10Ω colocado na câmara da célula. Foram feitas conexões elétricas pela base de Teflon[®]. Quando uma corrente alternada passa através do resistor o calor dissipado gera ondas térmicas dentro da célula. Se a quantidade de calor for pequena o suficiente, as ondas de pressão podem ser consideradas semelhantes às produzidas pelo EMC.

A figura 3.7 mostra a voltagem de resposta da saída do pré-amplificador para diferentes níveis de potência dissipada no resistor. O segundo harmônico apresentou magnitude uma ordem abaixo do fundamental. Sob as condições de teste, com a célula na temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, os gráficos da figura 3.7 mostram que o sistema é capaz de detectar níveis de potência tão baixo quanto $320\text{ }\mu\text{W}$. Portanto, a resposta do sistema é linear até 130 mW , que é um valor superestimado em relação a potência dissipada no EMC.



Em seguida, uma amostra de gadolínio foi colocada na célula e um campo alternado foi aplicado sobre ela. O amplificador lock-in detectou uma voltagem proporcional à variação de campo. Neste momento, é preciso verificar se a resposta realmente é devido ao EMC, pois o aquecimento devido a correntes de Foucault, perdas por histerese, ou vibrações magnetostrictivas também podem induzir mudanças de pressão dentro da célula.

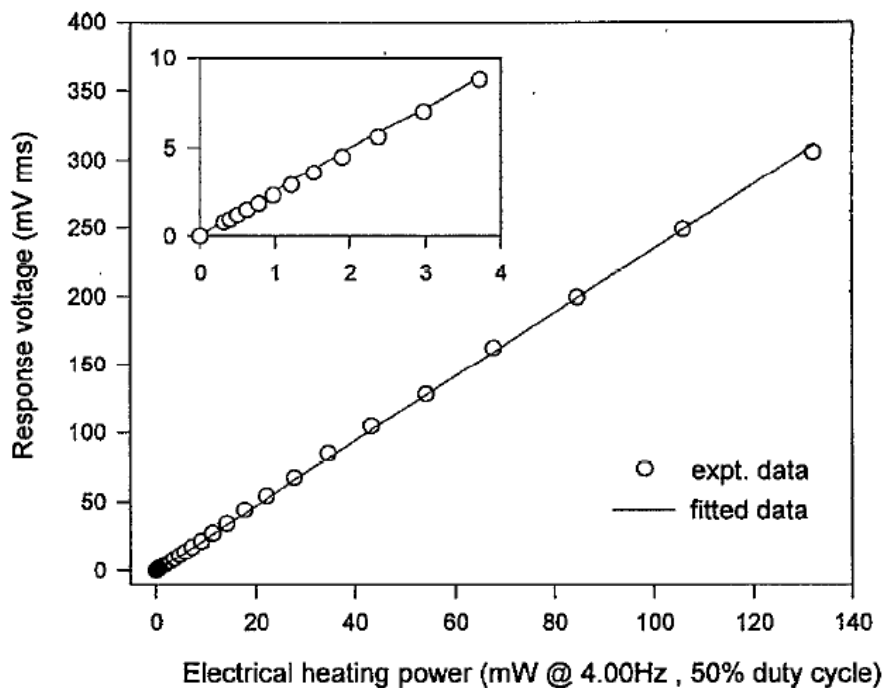


Figura 3.7. Voltagem de resposta detectada pelo amplificador lock-in em função da potência de aquecimento elétrico dissipada no resistor na frequência de 4.00 Hz e com a temperatura da célula mantida em 25 °C. O suplemento mostra a resposta até 4 mW em uma escala ampliada ^[3].

Para verificar se o aquecimento devido a correntes de Foucault tem influenciado o sinal medido, uma amostra de cobre foi usada em lugar de gadolínio sob o mesmo campo modulado de 200 G, e nenhum sinal foi detectado.

O ferro tem uma grande perda por histerese, mas não apresenta EMC a temperatura ambiente. Sob teste, uma amostra de ferro sujeita as mesmas condições que o gadolínio não produziu sinal, o que elimina a possibilidade de contribuições devido a efeitos de perda por histerese.

A magnetostricção de uma amostra acontece na mesma direção do campo. Como a amostra na célula é orientada apresentando a menor área superficial na direção do



campo, a mudança no volume de gás devido a qualquer vibração magnetostrictiva é desprezível. Além disso, a magnetostrictão desaparece no ponto de Curie. Se realmente houvesse contribuições significantes de efeitos magnetostrictivo para o sinal de resposta longe do ponto de Curie, não haveria nenhum cume agudamente definido no sinal de resposta do Gd, conforme foi observado. Estes testes confirmaram o fato que a resposta do Gd realmente é do EMC.

3.2.4. Calibração do Sistema e Resultados Obtidos

A fim de calibrar o sistema foi escolhida uma amostra de gadolínio comercial de 99,9% de pureza, pois seus dados termomagnéticos são bem documentados na literatura. A amostra usada, com dimensões de 12 mm X 4 mm X 0,5 mm, foi submetida a um campo de 200 G modulado a 4 Hz sobreposto ao campo estático, cujos valores aplicados foram de 2500, 3000, 3500, 4000 e 4500 G. A resposta em voltagem v foi registrada para estes cinco campos estáticos no intervalo de temperatura de 282-305 K.

A resposta da voltagem v detectada pelo amplificador lock-in está correlacionada com a magnitude de variação de temperatura δT na superfície da amostra na forma:

$$\delta T = F_{system} |v|, \quad 3.2.7$$

em que F_{system} é a constante de calibração.

Utilizando dados de magnetização, medidos em um magnetometro MPMS₂ SQUID, e dados presentes na literatura do calor específico a campo zero para uma amostra de gadolínio, a calibração foi realizada com base na equação

$$\delta T = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \delta H. \text{ O resultado obtido por este processo foi:}$$

$$F_{system} = \frac{5.079}{1 - 0.0051(T - 273.15)} mK / mV. \quad 3.2.8$$

Gopal et. al. mediram o EMC para o Gd (figura 3.8) e para as ligas $Gd_{91,8}Dy_{8,2}$ (figura 3.9) e $Gd_{89,9}Er_{10,1}$ (figura 3.10). Estas duas últimas foram preparadas com materiais comerciais de 99,9% de pureza em um forno a arco. Nas figuras 3.8(a), 3.9(a) e 3.10(a) temos a dependência experimental com temperatura da variação temperatura δT causada pelo campo magnético modulado de 200 G em um campo magnético



externo de 2500, 3000, 3500, 4000 e 4500 G , variação esta medida pelo método termoacústico na região da temperatura de Curie.

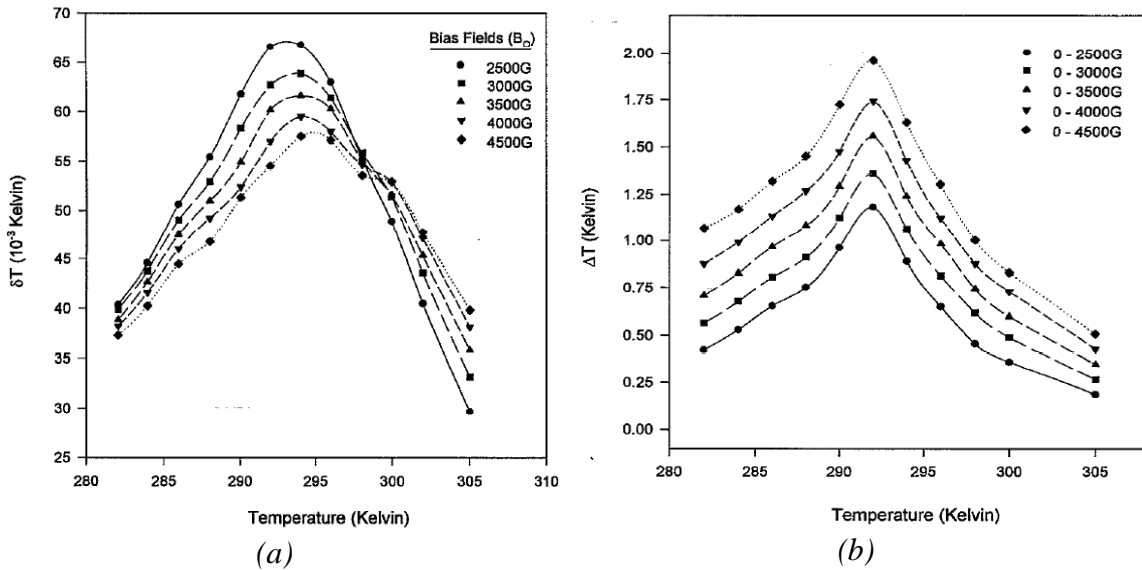


Figura 3.8. Resultados obtidos para uma amostra de Gd: (a) variação de temperatura devido ao campo modulado de 200 G para diferentes valores do campo estático; (b) EMC para cinco passos de campo estático começando do zero ^[3].

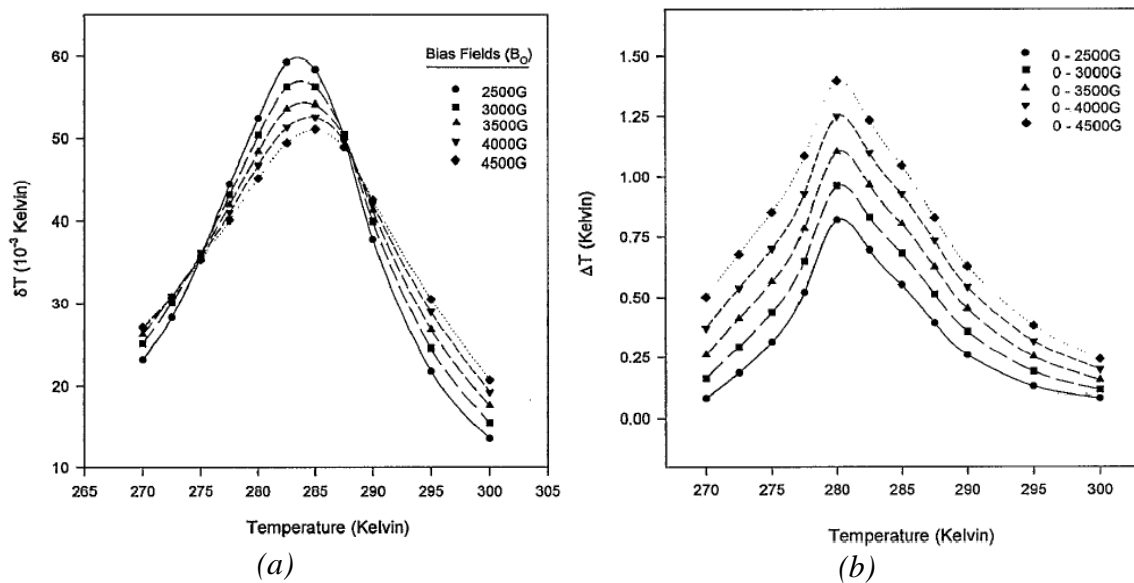


Figura 3.9. Resultados obtidos para a liga Gd-Dy: (a) variação de temperatura devido ao campo modulado de 200 G para diferentes valores do campo estático; (b) EMC para cinco passos de campo estático começando do zero ^[3].

Os baixos valores de δT para altos H estão relacionados com o decréscimo de $\partial M/\partial T$ com o aumento do campo magnético. As figuras 3.8(b), 3.9(b) e 3.10(b) representam o EMC total $\Delta T(T)$ em diferentes campos magnéticos que foram



determinados a partir dos dados da magnetização, do calor específico e dos dados de δT .

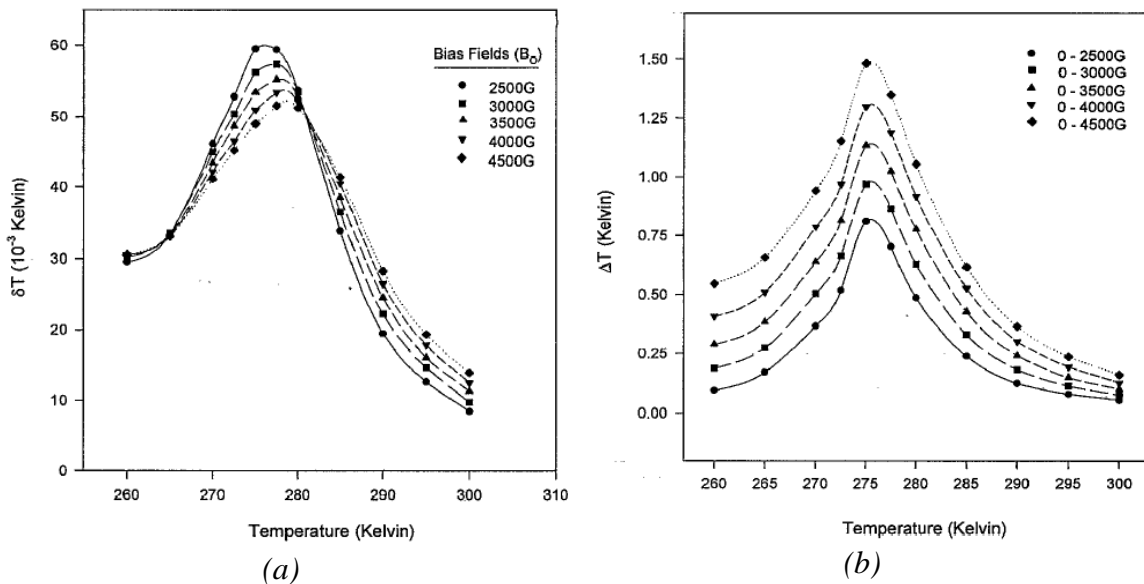


Figura 3.10. Resultados obtidos para a liga Gd-Er: (a) variação de temperatura devido ao campo modulado de 200 G para diferentes valores do campo estático; (b) EMC para cinco passos de campo estático começando do zero ^[3].

Infelizmente, não existem dados de ΔT a baixos campos na literatura. O menor valor reportado para o Gd até a publicação do trabalho de Gopal e co-autores era de 1 T ^[5]. No entanto, os resultados atingidos pelos autores concordam qualitativamente com os valores reportados. A temperatura de Curie obtida para a amostra de gadolínio foi de 292 K, a qual também concorda com o valor registrado na literatura. Para a amostra de $Gd_{91,8}Dy_{8,2}$ o valor da temperatura de Curie encontrada através dos dados de ΔT foi de 280 K, e para a $Gd_{89,9}Er_{10,1}$ de 275 K.

Conforme observado, no processo de calibração da célula, Otowski e co-autores, utilizaram uma amostra eletricamente aquecida e estimaram a variação de temperatura usando dados de capacidade térmica e densidade da amostra. Gopal e co-autores não seguiram este mesmo caminho, optando por outro procedimento para determinar o fator de calibração como uma função da temperatura da célula. Eles explicam:

“Primeiramente, desde que as amostras usadas no processo de calibração sejam razoavelmente boas condutoras elétricas, torna-se extremamente difícil fazer bons contatos elétricos reproduzíveis (mantendo a resistência da junção pelo menos uma ordem de grandeza abaixo do que a resistência da amostra) para prover uma potência



de aquecimento precisamente controlada. Segundo, sempre existe o problema da condução de calor nos fios conectados. Por estas razões, decidimos calibrar a célula usando os dados de capacidade térmica e $\partial M/\partial T$ da amostra.”

A técnica foi testada em regiões limitadas de temperatura (cerca de 260 a 305 K) e campos magnéticos (ditados pela limitação do equipamento usado), existindo uma clara possibilidade de sua adaptação para trabalhar em baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Em tal tentativa, ressalta os autores, deve-se considerar que o conjunto célula-sonda teria de ser preenchido com gás hélio, evitando assim, problemas referentes ao resfriamento do sistema. Outro ponto a ser considerado é que o microfone teria de ser colocado em uma temperatura constante independentemente da temperatura da célula. Neste caso, haveria indubitavelmente um grande gradiente de temperatura (consequentemente da densidade) no gás entre a célula e o microfone. Estes aspectos ainda estão atualmente debaixo de considerações e especulações.

3.3. Referências Bibliográficas

1. W. Otowski, C. Gloreux, R. Hofman, J. Thoen; “New acoustic detection technique for a magnetocaloric effect”. *Thermochimica Acta*, 218, 123-133 (1993).
2. A. R. Chowdhury, G. S. Collins, and C. Hohenemser; “Static universality class implied by the critical exponents of Gd”. *Phys. Rev. B*, 33: 6231-6234 (1986).
3. B. R. Gopal, R. Chahine, M. Folddeaki, T. K. Bose; “Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect”. *Review of Scientific Instruments*, 66(1), 232-238 (1995).
4. A. M. Tishin, Y. I. Spichkin; “The Magnetocaloric Effect and its Applications”, Series in Condensed Matter Physics, IOP Publishing Ltd, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (2003).
5. S. M. Benford and G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* 52, 2110 (1981).



Capítulo 4

Montagem do Experimento

Como o objetivo deste trabalho é a construção de um aparato experimental capaz de captar o EMC através de ondas acústicas, no presente capítulo nos concentramos em discutir sobre as várias etapas envolvidas no projeto e construção da célula magnetoacústica final. As etapas mencionadas incluem os primeiros protótipos da célula, e a caracterização do eletroímã, que fornece o campo magnético constante, bem como da bobina de Helmholtz, que é responsável pelo campo magnético alternado, o campo de prova.

Apresentamos também o projeto de uma célula fotoacústica aberta que permite a variação de temperatura da amostra, sendo possível assim, estudar propriedades térmicas dos materiais magnetocalóricos (sólidos) em função da temperatura.

4.1. Considerações Preliminares do Ducto Sonoro

O primeiro aspecto a ser pesquisado é o sistema de condução das ondas sonoras até o microfone. A célula magnetoacústica deve possuir um ducto longo o suficiente para que o microfone não seja influenciado pelos campos magnéticos ^[1,2]. Portanto, primeiramente nos concentramos em descobrir um ducto que além de longo não apresentasse características magnéticas.

Após análise de alguns possíveis ductos, optamos pelo capilar vítreo de um termômetro de mercúrio, este foi cortado e limpo. Porém, restavam dúvidas sobre a condução sonora dentro do capilar. Como poderíamos testar sua eficácia no que se refere a condução sonora? A fim de respondermos a esta pergunta projetamos e construímos um protótipo (figura 4.1), o qual consiste em quatro partes: o ducto de vidro; uma ponteira suporte onde a amostra é posicionada horizontalmente sobre um furo em forma de “L” que direciona a câmara acústica ao ducto; um suporte ao microfone que o direciona diretamente a outra extremidade do ducto; e o sistema de polarização do microfone juntamente com sua conexão ao amplificador síncrono.

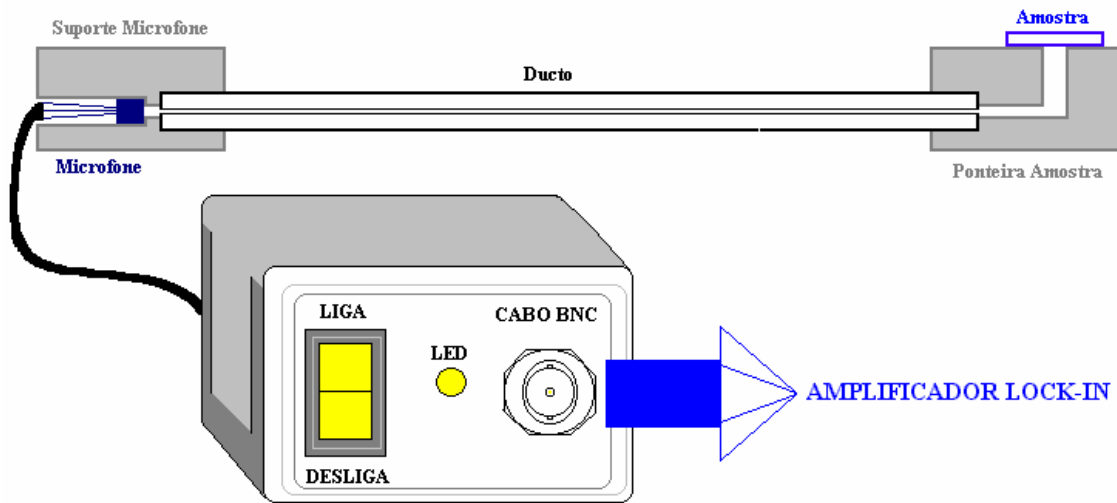


Figura 4.1. Ilustração esquemática do protótipo construído para testar a condução sonora do ducto capilar.

Usamos o protótipo (figura 4.2) em um experimento fotoacústico de varredura de frequência convencional, pois, conforme mencionado no capítulo 2, a ordem de magnitude da onda sonora produzida pelo efeito fotoacústico é a mesma do EMC ^[1,2]. Esse experimento geralmente permite a obtenção da difusividade térmica da amostra analisada ^[3-5], porém para tal objetivo é necessário calibrar a célula e obter a curva de resposta da mesma. Como este não é o projeto final, não tivemos a pretensão de trabalhar na curva de resposta da célula. Mas a intenção deste experimento foi descobrir se o ducto conduziria a onda sonora gerada pelo efeito fotoacústico e se a célula apresentava alguma frequência de ressonância de Helmholtz, constituindo-se assim uma análise qualitativa.

Usando uma amostra padrão de alumínio com espessura de 60 micrometros e um laser de estado sólido ($\lambda \cong 532nm$), realizamos uma varredura de frequência na faixa de 6 Hz até cerca de 400 Hz, faixa esta que é mais que suficiente para realizar o experimento magnetoacústico proposto, que abrangerá algumas dezenas de Hertz ^[1,2]. Realizado o experimento, notamos claramente a viabilidade do ducto, pois não apresentou nenhuma frequência de ressonância e um rendimento maior que o esperado para a condução sonora, fornecendo um sinal da ordem de miliVolts no amplificador lock-in.

Concluída essa etapa do plano de trabalho, demos atenção ao estudo do sistema de variação de temperatura do experimento.

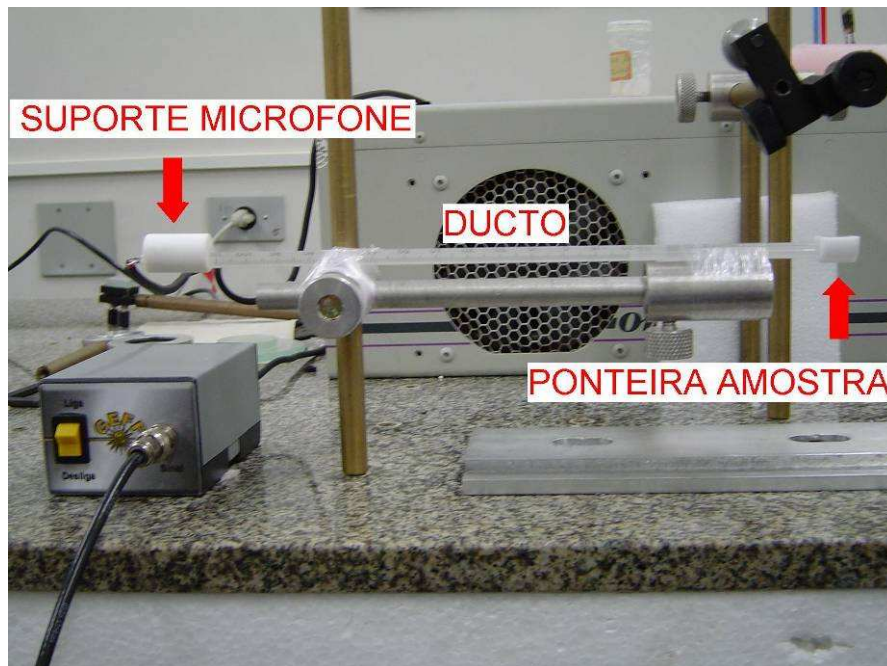


Figura 4.2. Foto da célula protótipo construída para testar a condução sonora em um ducto capilar vítreo de termômetro.

4.2. Sistema de Variação de Temperatura

Do capítulo 1, já sabemos que o EMC é dependente de duas variáveis: temperatura e campo magnético ^[6,7]. Na literatura corrente, em experimentos de detecção via acústica do EMC ^[1,2], o controle de temperatura é realizado por um processo de circulação de água. Todavia, este procedimento nos pareceu um tanto quanto inviável, devido aos fatos de a passagem de água provocar ruídos sonoros indesejáveis e instabilidade na temperatura da amostra, juntamente com outros inconvenientes de projeto da célula. Portanto, decidimos abandonar esse meio de variação de temperatura e o substituímos por um elemento Peltier.

As pastilhas termoelétricas operam utilizando o efeito Peltier, a teoria de que há um efeito aquecedor ou refrigerador quando uma corrente elétrica passa por dois condutores ^[8]. A voltagem aplicada aos pólos de dois materiais distintos cria uma diferença de temperatura. Graças a essa diferença, o resfriamento Peltier fará o calor mover de um lado ao outro. Uma típica pastilha de Peltier conterá uma série de elementos semicondutores do tipo-p e tipo-n, agrupados como pares (figura 4.3), que agirão como condutores dissimilares.

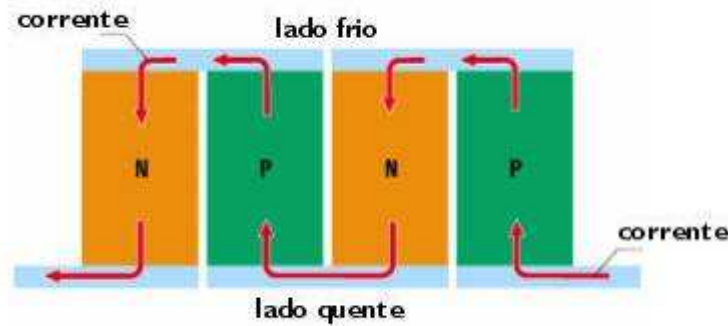


Figura 4.3. Uma típica pastilha Peltier contém uma série de elementos semicondutores do tipo-p e tipo-n^[8].

Essa série de elementos é soldada entre duas placas cerâmicas, eletricamente em série e termicamente em paralelo. Quando uma corrente contínua passa por um ou mais pares de elementos de tipo-n a tipo-p, há uma redução na temperatura da junta ("lado frio") resultando em uma absorção do calor do ambiente. Este calor é transferido pela pastilha por transporte de elétrons e emitido no outro lado ("quente") via elétrons que movem do alto para baixo (figura 4.4). A capacidade de bombeamento de calor é proporcional à corrente e o número de pares de elementos tipo-n e tipo-p. Ao invertermos a corrente, invertemos também o sentido de transferência de calor e é possível aquecer, ao invés de resfriar, a parte superior da pastilha.

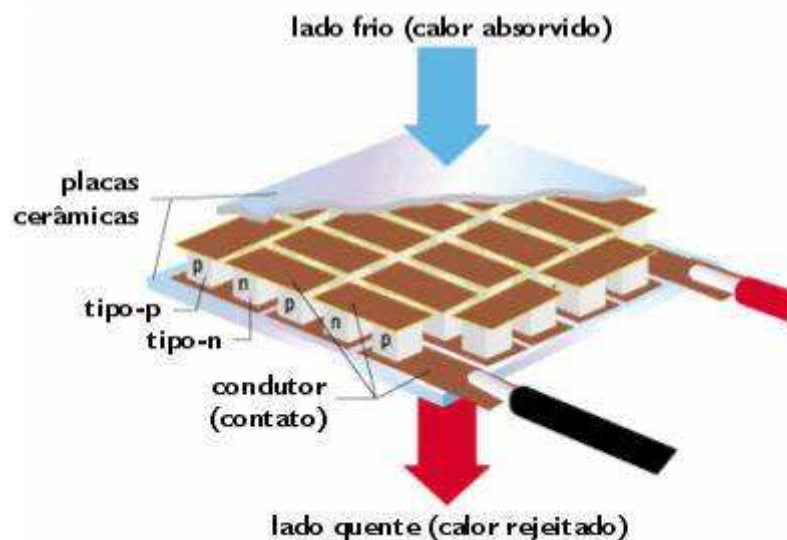


Figura 4.4. Quando uma corrente contínua passa por um ou mais pares de elementos de tipo-n a tipo-p, há uma redução na temperatura da junta ("lado frio"). Este calor é transferido pela pastilha por transporte de elétrons e emitido no outro lado ("quente")



O elemento Peltier apresenta inúmeras vantagens ao sistema que nos propomos a construir. Ele permite uma variação total de temperatura de aproximadamente 67 K, podendo tanto aumentar quanto diminuir a temperatura, tendo como referência a temperatura de sua base, além de apresentar alta resolução na temperatura e ser muito estável.

4.3. Sistemas de Variação de Campo Magnético

Sendo o campo magnético outra variável de relevância no EMC, necessitamos de um sistema capaz de fornecer tal campo. Segundo os recursos disponíveis, utilizamos um eletroímã de núcleo de ferro (figura 4.5) para gerar o campo magnético constante. Um aspecto de fundamental importância é a caracterização do campo fornecido por este eletroímã. A calibração foi realizada através de uma fonte de alta potência e um gaussímetro que mediu a intensidade do campo magnético gerado segundo a corrente fornecida pela fonte. Com a ponteira do gaussímetro localizada justamente a meia distância dos pólos do eletroímã, obtemos a curva de calibração do eletroímã, a qual não foi linear com a corrente, conforme vemos na figura 4.6. Nesta figura vemos em detalhe uma seta em azul, que indica a mudança de escala no gaussímetro, e uma seta vermelha, indicando um aquecimento no eletroímã.

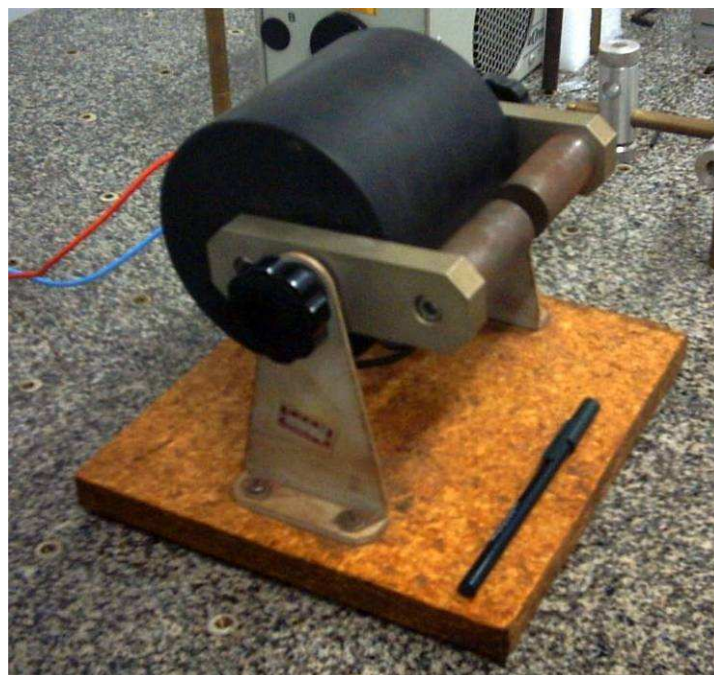


Figura 4.5. Eletroímã que será responsável pelo fornecimento do campo magnético constante no experimento magnetoacústico final.



Do gráfico da corrente pela voltagem (figura 4.7), notamos uma mudança no regime linear a partir de uma corrente de 6 A, indicando que a resistência nas bobinas aumentou devido ao aquecimento causado pela dissipação de energia através do efeito Joule. Este fato foi comprovado por um sensor de temperatura em contato com a carcaça do eletroímã que indicou um crescente aumento na temperatura a partir de 6 A. Portanto, o eletroímã é capaz de fornecer com segurança e por um tempo razoavelmente longo um campo magnético de aproximadamente 1800 G.

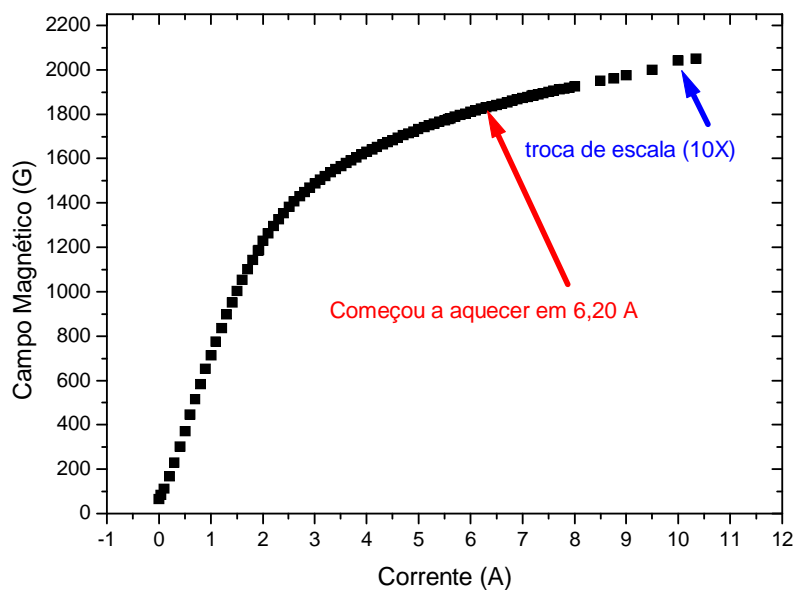


Figura 4.6. Curva de calibração do eletroímã.

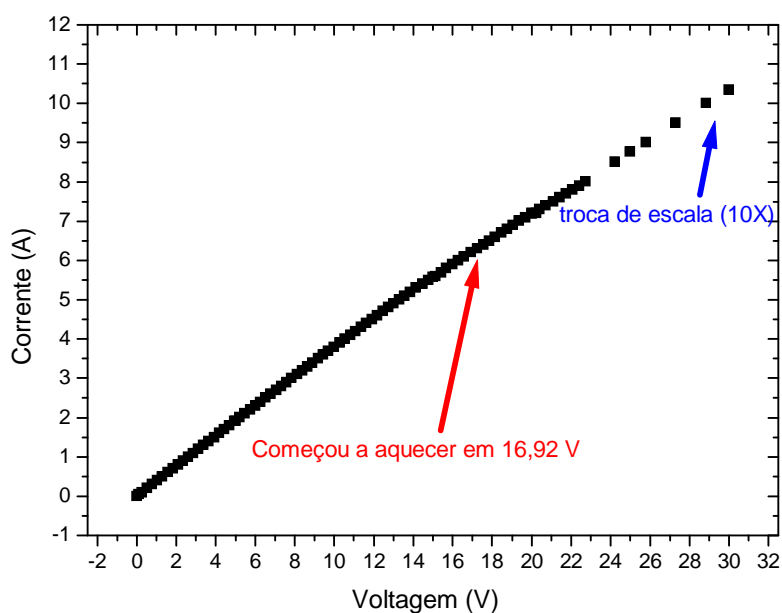


Figura 4.7. Corrente elétrica versus voltagem aplicada no eletroímã, indicando uma mudança de comportamento a partir de 16,92 V.



Tendo o comportamento do eletroímã em função da corrente elétrica, nos concentramos em estudar a uniformidade do campo magnético por este fornecido. Utilizando transladores, locomovemos o eletroímã deixando a ponteira do gaussímetro fixa, assim, colecionamos dados da intensidade do campo magnético em função da posição do gaussímetro em relação aos próprios pólos do eletroímã. Os resultados são mostrados nas figuras 4.8.

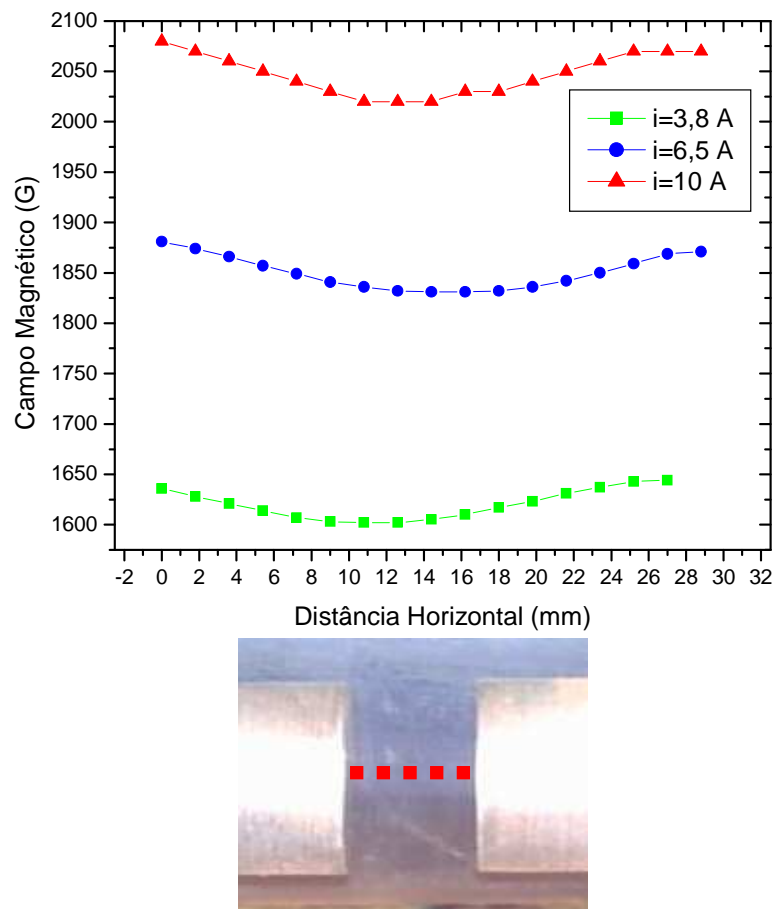


Figura 4.8. Uniformidade do campo magnético do eletroímã em função da distância horizontal entre os pólos.

Da figura 4.8 nota-se que nas proximidades da região central dos pólos, o campo magnético praticamente não varia em um intervalo de aproximadamente 8 mm, em baixa corrente, e 6 mm em alta corrente. Tendo em mente que é de suma importância que o campo magnético permaneça inalterado ao longo da amostra, estabelecemos a distância de 6 mm, em torno do centro dos pólos, como máxima variação de espaço sem que o campo magnético varie.



Na figura 4.9 vê-se que o campo magnético permanece inalterado na altura que compreende a região central dos pólos, cerca de 8 mm em torno do centro. Portanto, fica evidente que esse eletroímã é adequado para fornecer o campo magnético constante ao experimento proposto, pois seu campo varia muito pouco nas dimensões em que a amostra será posicionada, podendo assim ser desprezada esta variação.

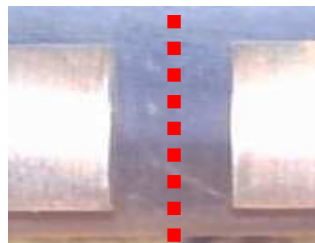
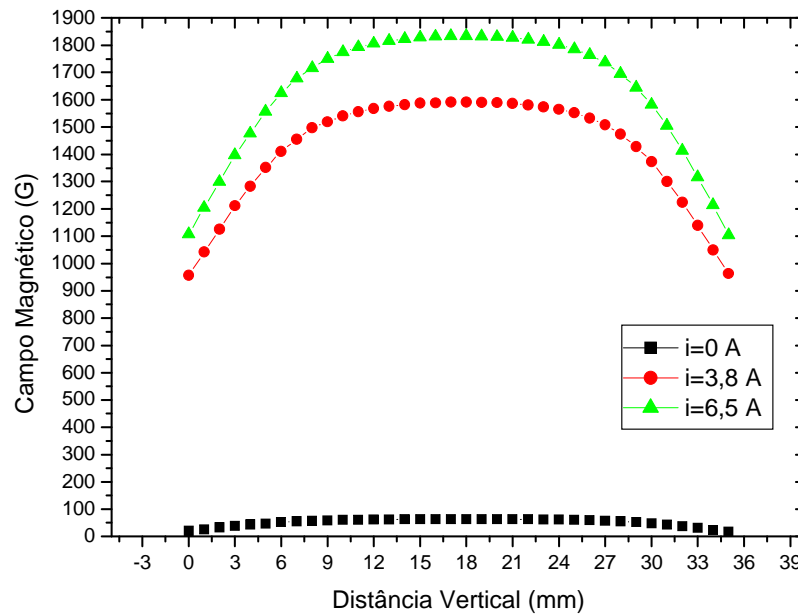


Figura 4.9. Uniformidade do campo magnético do eletroímã em função da altura entre os pólos, com a ponta do gaussímetro posicionado no meio dos pólos.

Em seguida, construímos uma bobina de Helmholtz enrolando 1650 voltas de fio em um carretel de material polimérico (aproveitamos um carretel vazio, que é utilizado para enrolar fios de estanho para soldagem). Para a realização do experimento é fundamental termos o campo estático e o de prova em paralelo sobre a amostra. Assim, é imperativo um ajuste nos pólos do eletroímã para que as bobinas sejam inseridas sobre eles.

Após a construção das bobinas, construímos novos pólos para o eletroímã que se ajustassem a sobreposição das bobinas (figura 4.10). Portanto, faz-se necessário analisarmos a influência desta mudança no campo magnético fornecido pelo eletroímã.



Comparando os dados obtidos antes e depois da inserção da bobina, com os novos pólos, construímos o gráfico da figura 4.11, onde vemos claramente que não houve discrepâncias entre os dados. Portanto, o campo magnético permaneceu inalterado frente os novos pólos. Extrapolamos esta afirmação a uniformidade do campo magnético entre os pólos do eletroímã.

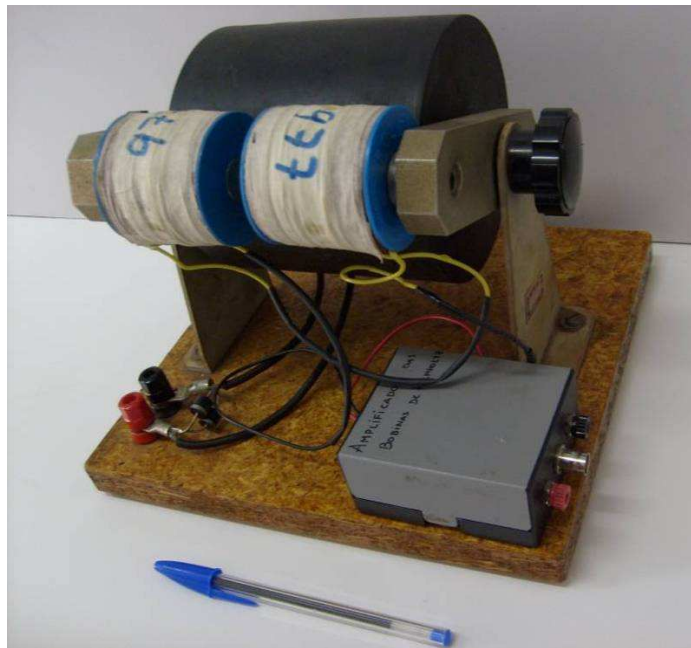


Figura 4.10. Foto do sistema de fornecimento de campo magnético estático/alternado, o qual consiste na bobina de helmholtz inserida nos pólos do eletroímã.

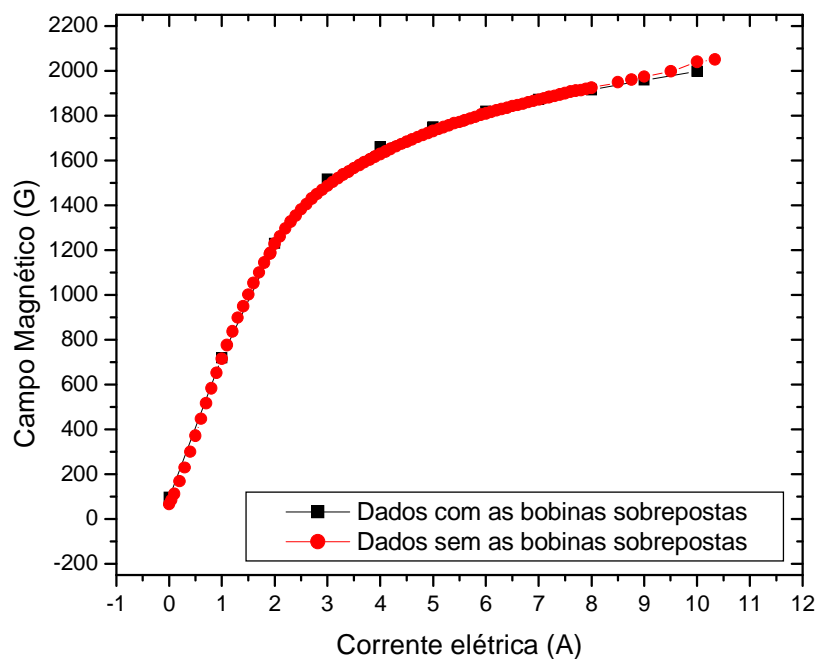


Figura 4.11. Comparação entre o campo magnético do eletroímã com os pólos originais e com os novos pólos, aos quais introduzimos a bobina de Helmholtz.



Em posse dos dados atuais, ajustamos a curva com um polinômio de grau quatro, e apresentamos o resultado na figura 4.12. O polinômio ajustado é dado por:

$$B(i) = 82,70210 + 812,77166 i - 148,17777 i^2 + 12,52741 i^3 - 0,39193 i^4 \quad 4.2.1$$

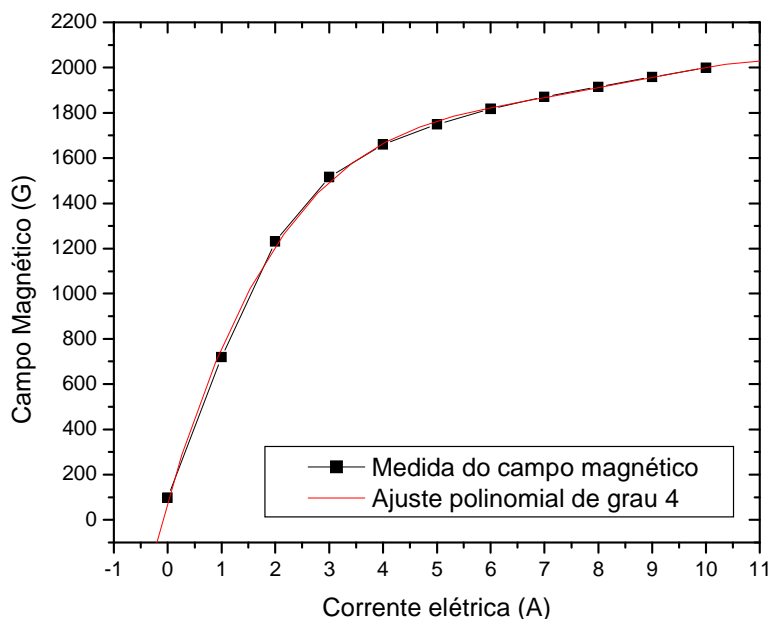


Figura 4.12. Ajuste da curva de calibração do eletroímã com um polinômio de grau quatro.

Após o término da caracterização do campo magnético constante, consideramos a caracterização do campo magnético modulado. Para que a bobina forneça um campo magnético modulado, com frequência controlada, foi necessário a construção de um dispositivo eletrônico que transformasse a corrente contínua, fornecida por uma fonte, em corrente alternada (caixa cinza na figura 4.10). A frequência de modulação é fornecida pela saída TTL do lock-in e conectada ao dispositivo através de um cabo BNC. Dessa forma é possível o controle da frequência da corrente que passa pela bobina através do controle da frequência da oscilação interna do lock-in.

Utilizando um gaussímetro comercial e um osciloscópio obtemos a forma de onda do campo, em Gauss, para 3 configurações, são elas:

1. Corrente no eletroímã 0 A e 9 V na fonte da bobina;
2. Corrente no eletroímã 0 A e 19 V na fonte da bobina;
3. Corrente no eletroímã 9 A e 19 V na fonte da bobina.



Realizamos o processo para as frequências 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz e 245 Hz. Os resultados são apresentados nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

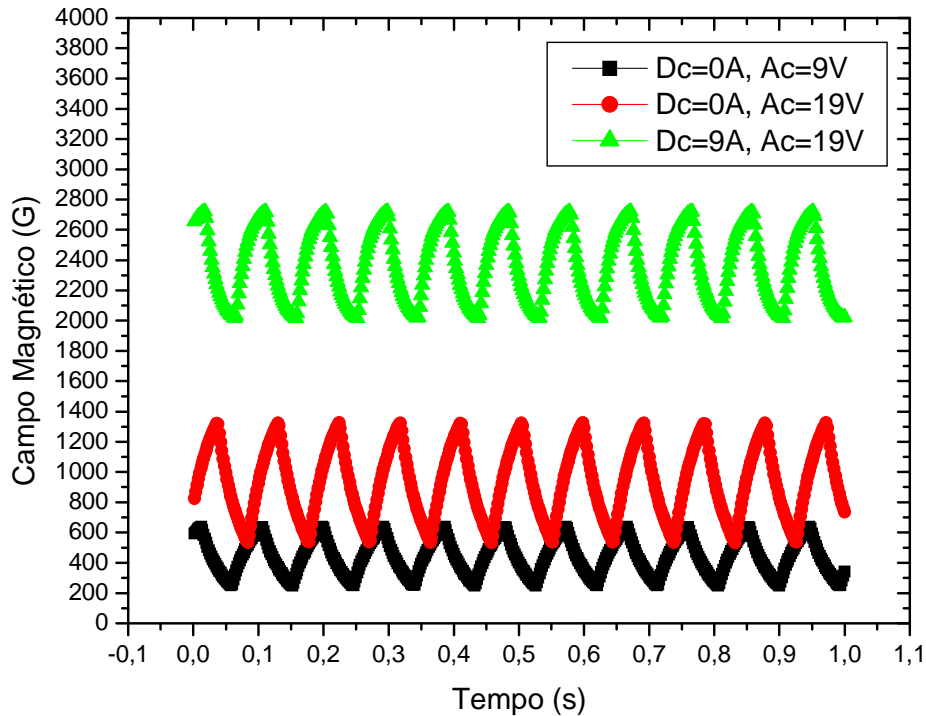


Figura 4.13. Forma de onda do campo magnético, em Gauss, modulado em 10 Hz.

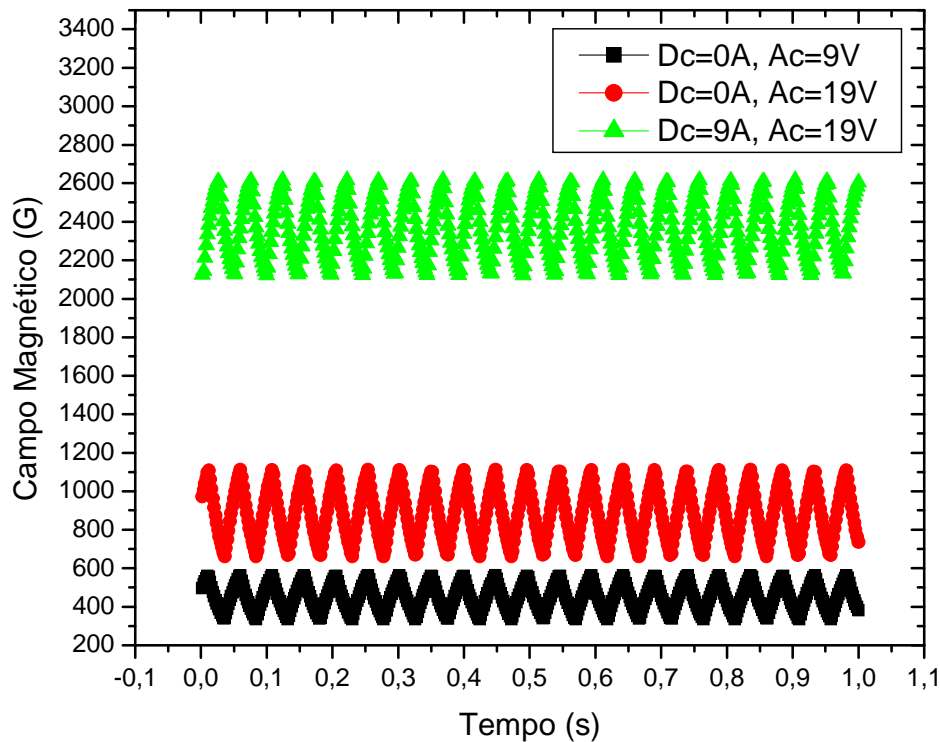


Figura 4.14. Forma de onda do campo magnético, em Gauss, modulado em 20 Hz.

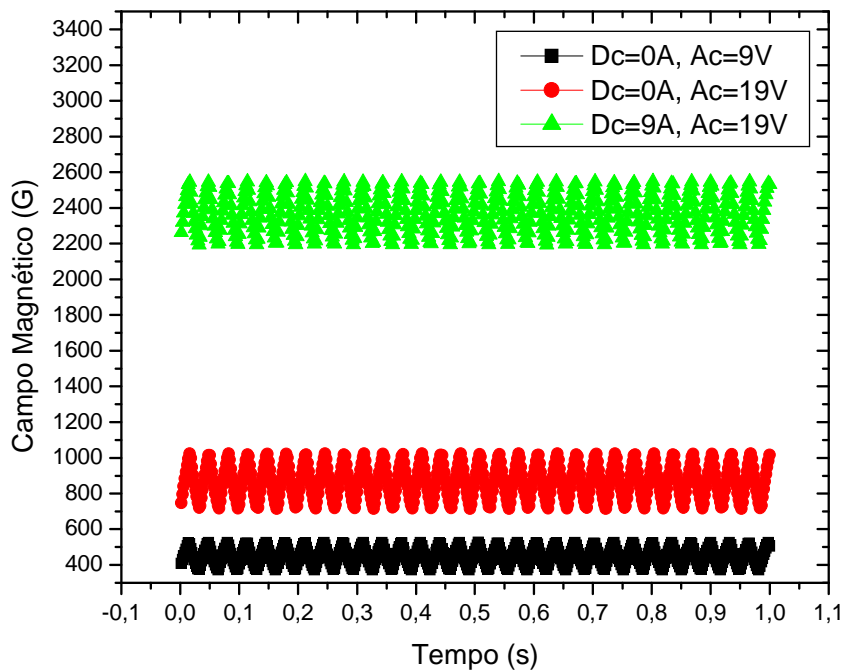


Figura 4.15. Forma de onda do campo magnético, em Gauss, modulado em 30 Hz.

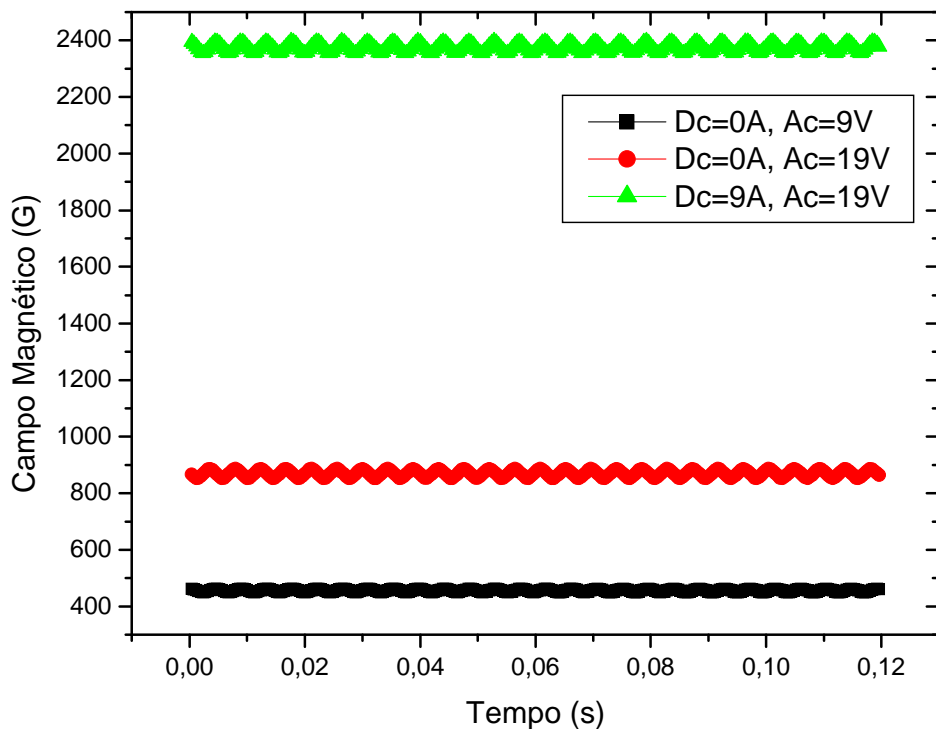


Figura 4.16. Forma de onda do campo magnético, em Gauss, modulado em 245 Hz.

Observamos, através da figura 4.16, que na frequência de 245 Hz o campo magnético pulsado teve uma amplitude de oscilação de aproximadamente 40 G.

Por fim, analisamos a influência da frequência na amplitude do campo magnético modulado. O resultado é apresentado na figura 4.17, onde apresentamos o gráfico, em



escala linear, da variação de campo pela frequência. Na figura 4.18, temos o mesmo resultado apresentado em escala logarítmica.

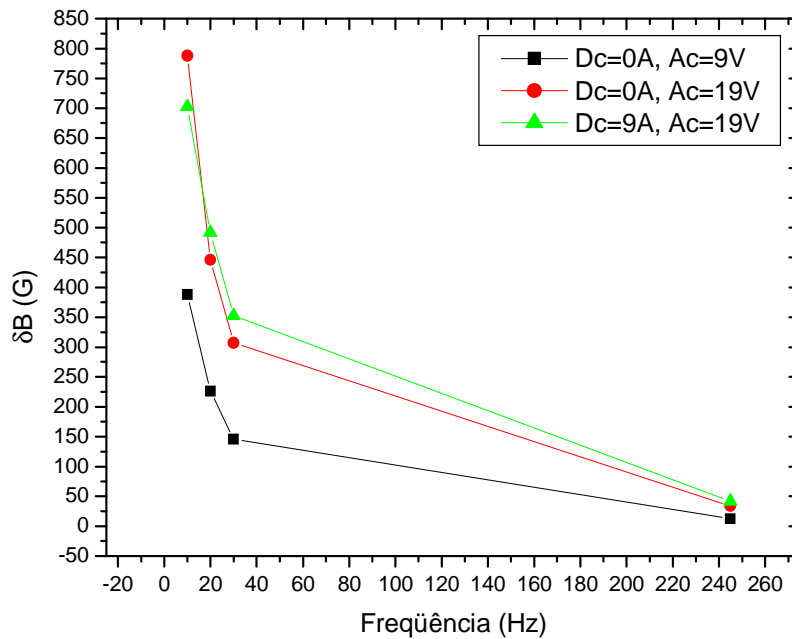


Figura 4.17. Gráfico, em escala linear, da amplitude do campo magnético modulado pela frequência de modulação.

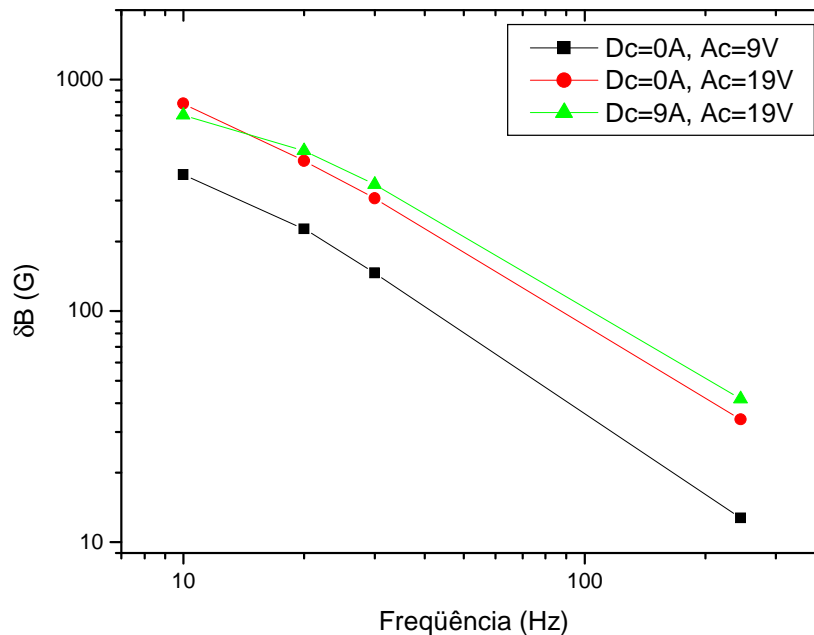


Figura 4.18. Gráfico, em escala logarítmica, da amplitude do campo magnético modulado pela frequência de modulação.

Da figura 4.18 vemos um decaimento linear da amplitude do campo magnético modulado pela frequência de modulação, quando exposto em escala logarítmica,



indicando assim, uma tendência de decaimento do tipo $A.f^{-B}$ (A e B são constante positivas) para a amplitude do campo modulado da figura 4.17.

4.4. Primeiros Protótipos

Tendo definido o sistema de variação de temperatura da amostra, o ducto sonoro, e o sistema de variação de campo magnético, projetamos os primeiros protótipos da célula magnetoacústica, na qual intencionamos captar o sinal traseiro da amostra em analogia com a célula fotoacústica aberta (OPC) [3-5]. A primeira tentativa está representada esquematicamente na figura 4.19.

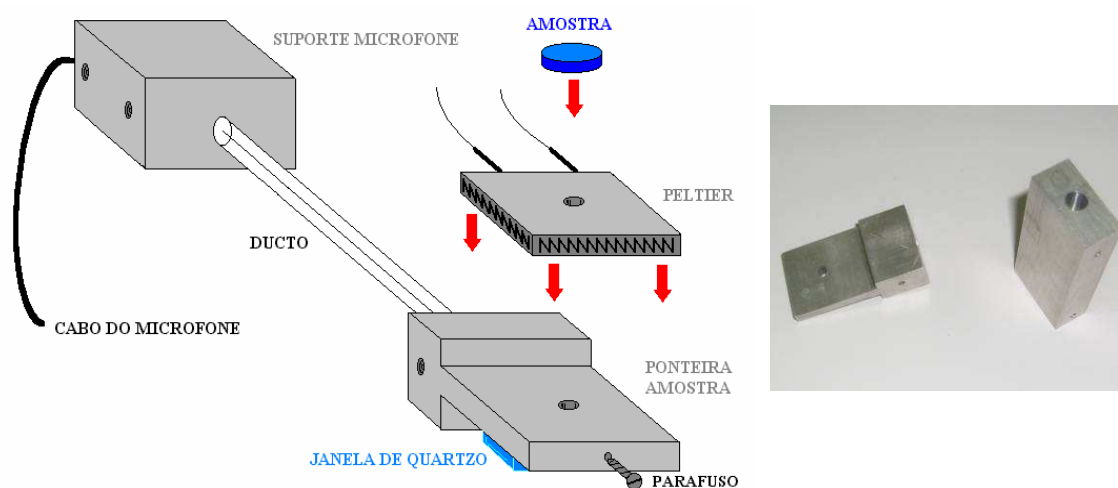


Figura 4.19. Representação esquemática do primeiro protótipo da célula magnetoacústica (a esquerda), juntamente com a foto das peças construídas (a direita).

O desenho, em escala 2:1, da ponteira suporte da amostra e do suporte do microfone, foram submetidos a construção na oficina mecânica do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá. No entanto, o calor dissipado pela ponteira suporte da amostra não foi suficiente para a estabilização da temperatura do elemento Peltier. Assim, abandonamos este primeiro protótipo sem nem terminarmos sua montagem.

Na tentativa seguinte, incluímos uma ponteira suporte da amostra que permitisse o escoamento do calor transferido pelo elemento Peltier, através de um dissipador de alumínio. A idéia permaneceu a mesma da representação contida na figura 4.19. A figura 4.20 mostra fotos deste protótipo já montado, na qual se destaca a posição do elemento Peltier, do dissipador de calor e do suporte do microfone. O suporte mecânico



da célula é fornecido por um cilindro vazado conectado ao ducto capilar. Na confecção desta célula, utilizamos uma pastilha termoelétrica modelo SH 1.4-15-10 da Melcor Thermal Solutions. O microfone empregado foi o Sennheiser KE 4-211-2.

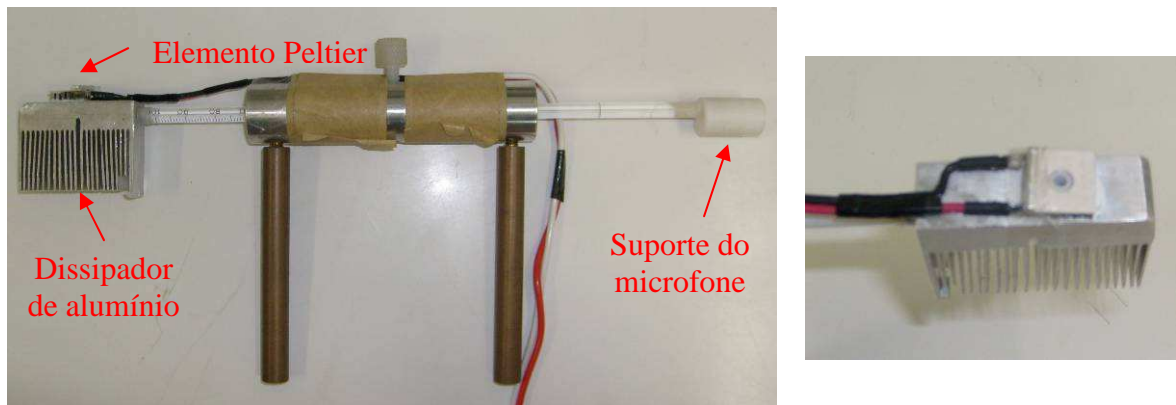


Figura 4.20. A esquerda temos a foto do segundo protótipo da célula magnetoacústica, na qual indicamos as principais partes, e a direita temos a foto da ponteira suporte da amostra.

A montagem experimental para os primeiros testes com o protótipo da célula apresentado acima, está esquematizado na figura 4.21. Os equipamentos utilizados nessa montagem incluem um amplificador Lock-in (modelo SR830 da STANDFORD RESEARCH SYSTEMS), duas fontes de corrente contínua, uma para o eletroímã (HP-IB DC Power Supplies, modelo 6653A) e outra destinada a bobina de Helmholtz (SORENSEN L Series Laboratory DC Power, modelo LM 18-10, não mostrada na figura 4.21). No tocante ao controle de temperatura do elemento Peltier, usamos um controlador de temperatura próprio para pastilhas termoelétricas (Melcor Thermal Solutions, modelo MTTC-1410).

Para realizarmos um primeiro teste, uma amostra de Gd com pureza de aproximadamente 99,9% foi preparada. Esta amostra foi cortada na forma de um retângulo de 10 X 12 mm com espessura de 0,728 mm e depois polida. Utilizando graxa de vácuo, vedamos a câmara acústica com a amostra posicionada sob o furo do elemento Peltier. No intuito de confirmarmos a vedação acústica da célula, incidimos um laser sobre a amostra, gerando assim o efeito fotoacústico, e por meio de um sinal estável no amplificador lock-in concluímos que não havia vazamento de pressão na célula. Em seguida, a ponteira suporte da amostra foi inserida entre os pólos do eletroímã. Devido ao caráter experimental de primeiras tentativas, a amostra de Gd foi



presa com fita adesiva, evitando assim o deslocamento da amostra quando submetida ao campo magnético.

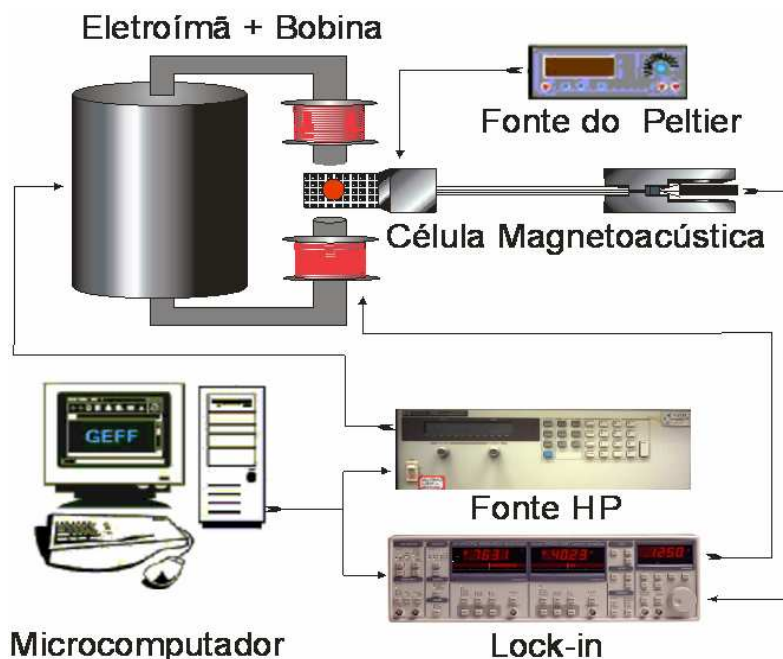


Figura 4.21. Representação esquemática do experimento magnetoacústico. Em detalhe a amostra (em vermelho) sobre o elemento Peltier do segundo protótipo da célula magnetoacústica.

Realizamos o experimento variando a temperatura num intervalo de 10 a 40 °C, pois sabemos que a temperatura de Curie do elemento lantanídeo Gd é em torno de 20 °C. Foram empregadas duas configurações de campo magnético constante, a saber, 530 G ($i=0A$ no eletroímã) e 2000 G ($i=9A$ no eletroímã), as mesmas anteriormente caracterizadas na seção precedente (curvas em vermelho e verde da figura 4.13). Na bobina de Helmholtz o campo foi modulado em 10 Hz, com uma variação de campo correspondendo a aproximadamente 750 G (19V).

Para confirmar a validade da medida do EMC, preparamos outras duas amostras, uma de cobre, cujo diâmetro é de 10 mm e espessura de 0,080 mm, e outra de grafite carbomec de 10 mm de diâmetro e 0,604 mm de espessura, as quais foram submetidas as mesmas condições descritas anteriormente.

Os resultados do sinal magnetoacústico, captado pelo amplificador lock-in, em função da temperatura da amostra, são vistos na figura 4.22. Vê-se claramente que o sinal gerado pelo EMC na amostra de Gd é máximo em torno de 19 °C, conforme o esperado. As amostras de cobre e grafite não geraram absolutamente nenhum sinal



quando submetidas aos campos magnéticos e a variação de temperatura, confirmando assim, que o sinal gerado na amostra de Gd não prove de vibrações da célula ou de qualquer outro fator do sistema, mas sim de efeitos relacionados com o próprio material magnético, possivelmente o EMC.

Conforme explanado no capítulo 1, o comportamento universal observado em todos os materiais ferromagnéticos magnetocalóricos é que o EMC específico ($d\Delta T_{ad}(\Delta H)_T/d\Delta H$) tem a maior intensidade para os mais baixos campos magnéticos, gradualmente decrescendo com o aumento da intensidade do campo [6,7]. Quando submetemos a amostra de Gd a um campo magnético constante de aproximadamente 4 vezes mais intenso, notamos que o sinal acústico captado no experimento na temperatura de Curie diminuiu consideravelmente (figura 4.22). Logo, concluímos que o sinal acústico gerado pela amostra é devido ao EMC, estando em conformidade com a teoria do efeito.

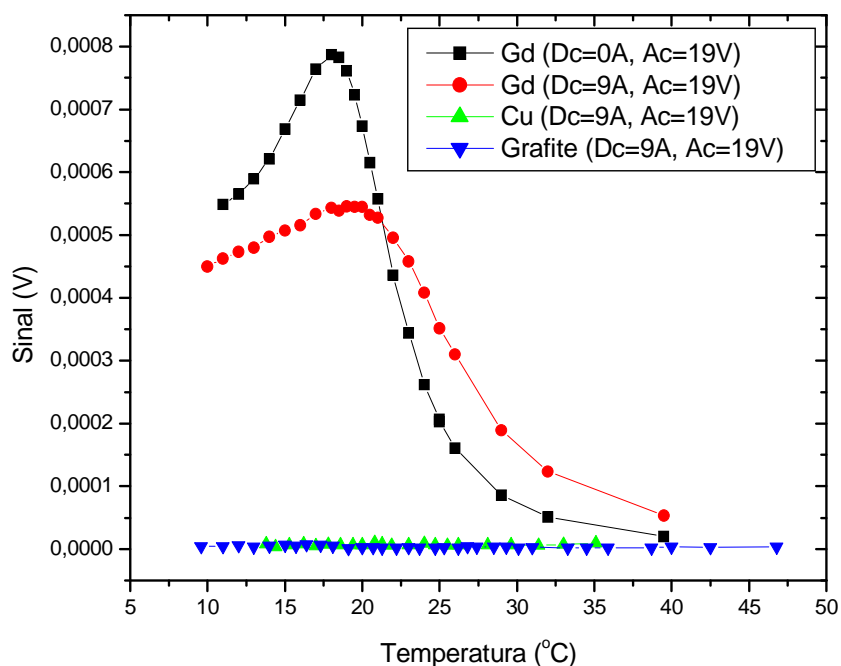


Figura 4.22. Gráfico do sinal gerado pelo EMC de uma amostra de Gd com espessura de 0,728 mm. Primeiro sinal magnetoacústico medido com o segundo protótipo, através de um campo magnético modulado em 10 Hz.

A figura 4.23 mostra a fase do sinal magnetoacústico em relação a temperatura. Neste gráfico confirmamos o fato de o sinal medido das amostras não magnéticas serem apenas mero ruído, pois a fase não apresentou padrão algum. Já não podemos afirmar o mesmo para amostra de Gd, pois a fase permaneceu constante nos dois campos



magnéticos empregados. Dessa forma, fica provado que é possível o estudo via acústica do EMC através do sistema experimental já descrito.

No entanto, a configuração do segundo protótipo apresenta algumas desvantagens que prejudicam a confiabilidade das medidas. A princípio, a temperatura de Curie da amostra de Gd não deveria variar por causa da aplicação do campo magnético mais elevado. O gráfico do sinal indica uma variação de aproximadamente 1 °C, dessa forma, concluímos que o sistema de variação de temperatura não apresentou estabilidade suficiente. Esta instabilidade provém do fato de a amostra estar em contato com o elemento Peltier em uma de suas faces, e na outra, em contato com o ambiente, levando a uma temperatura não homogênea na amostra, sujeita as variações de temperatura do ambiente.

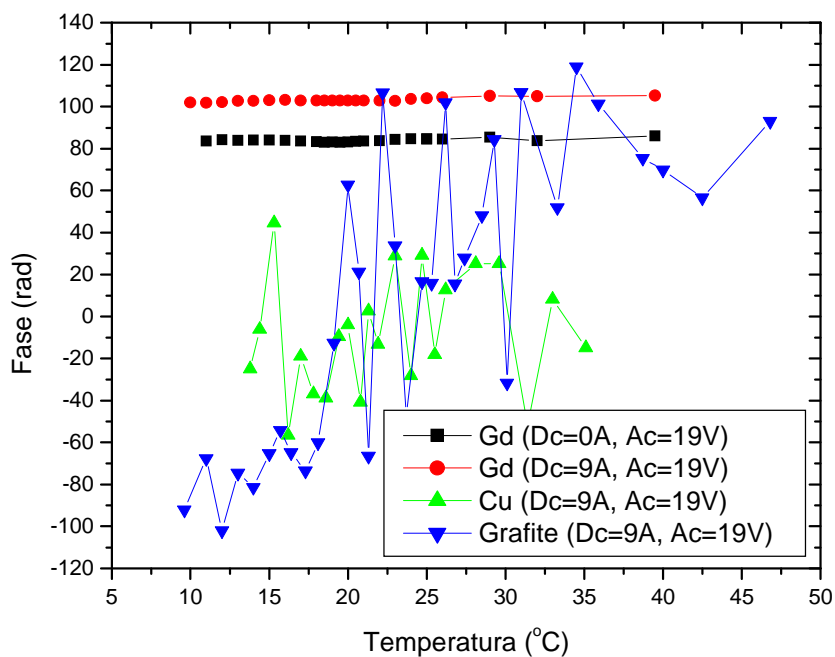


Figura 4.23. Gráfico da fase do EMC de uma amostra de Gd com espessura de 0,728 mm. Primeiro sinal magnetoacústico medido com o segundo protótipo, através de um campo magnético modulado em 10Hz.

Dos dados contidos na literatura sabe-se que a curva do EMC do Gd apresenta certa simetria em torno da temperatura de Curie ^[7], o que não é observado na figura 4.22. Ao realizarmos o experimento em temperaturas inferiores a 10 °C, notamos que o sinal acústico medido pelo lock-in, ao invés de se anular conforme era esperado, volta a aumentar. Isto ocorreu porque a amostra se torna ferromagnética em temperaturas inferiores a de Curie e, portanto, o campo magnético gera vibrações mecânicas na



própria amostra. As vibrações mecânicas periódicas, por sua vez, levam a uma variação periódica na pressão interna da célula, dessa forma, gerando um sinal acústico cada vez mais intenso conforme a amostra se torna mais ferromagnética. Este fato foi confirmado através da incidência rasante de um laser sobre a superfície da amostra, o feixe projetado em uma parede distante movia-se na frequência do campo magnético de prova, sendo que a fita adesiva não pôde impedir este movimento. Portanto, o EMC captado a baixo da temperatura de transição magnética foi camuflado pela vibração mecânica da amostra.

As dificuldades descritas acima, juntamente com o fato de que este segundo protótipo permite apenas a análise de amostras sólidas, nos fizeram abandonar o projeto de uma célula com configuração semelhante a OPC.

4.5. Célula Magnetoacústica Final

A metalurgia do pó, também chamada sinterização, é o ramo da indústria metalúrgica que se dedica a produção de peças a partir de pós metálicos e não metálicos. Sempre que houver necessidade de se produzir grandes quantidades de peças, de formas complexas, sempre haverá espaço para a metalurgia do pó. Este é o caso das futuras aplicações comerciais de amostras magnetocalóricas em refrigeradores magnéticos. A metalurgia do pó baseia-se na prensagem de pós em moldes metálicos e consolidação da peça por aquecimento controlado, resultando em um produto com a forma desejada, bom acabamento de superfície, composição química e propriedades mecânicas controladas ^[5].

Tendo em vista que as amostras magnetocalóricas atualmente pesquisadas precisarão da metalurgia do pó para se transformar em peças de um refrigerador, as amostras produzidas são geralmente moídas. Assim, projetamos uma nova célula acústica que seja capaz de medir o EMC também em materiais em pó. A ilustração contida na figura 4.24 contém as principais partes que compõem a célula final.

As quatro partes principais que compõem a câmara acústica são:

- SUPORTE DO MICROFONE – responsável por fixar o microfone e seu cabo de conexão, não permitindo vazamento de pressão. Esse componente também é responsável por fazer a conexão entre o ducto sonoro e o microfone, sem vazamentos;



- DUCTO SONORO – trata-se do meio pelo qual as ondas sonoras serão transmitidas da amostra até o microfone. O ducto desempenha um papel fundamental, manter o microfone longe o suficiente das linhas de campo magnético, uma vez que o microfone é influenciado por campo magnético;
- CONECTOR DOS TUBOS – peça que realiza a conexão entre o ducto sonoro e o porta-amostra não permitindo qualquer vazamento de pressão. No conector dos tubos existe um parafuso não magnético extravasador de pressão, através do qual é possível sempre garantir a mesma pressão inicial na câmara acústica e, ao mesmo tempo, permitindo a vedação quando apertado;
- PORTA-AMOSTRA – tubo cilíndrico de vidro com uma de suas extremidades fechada, onde se deposita a amostra em estudo.

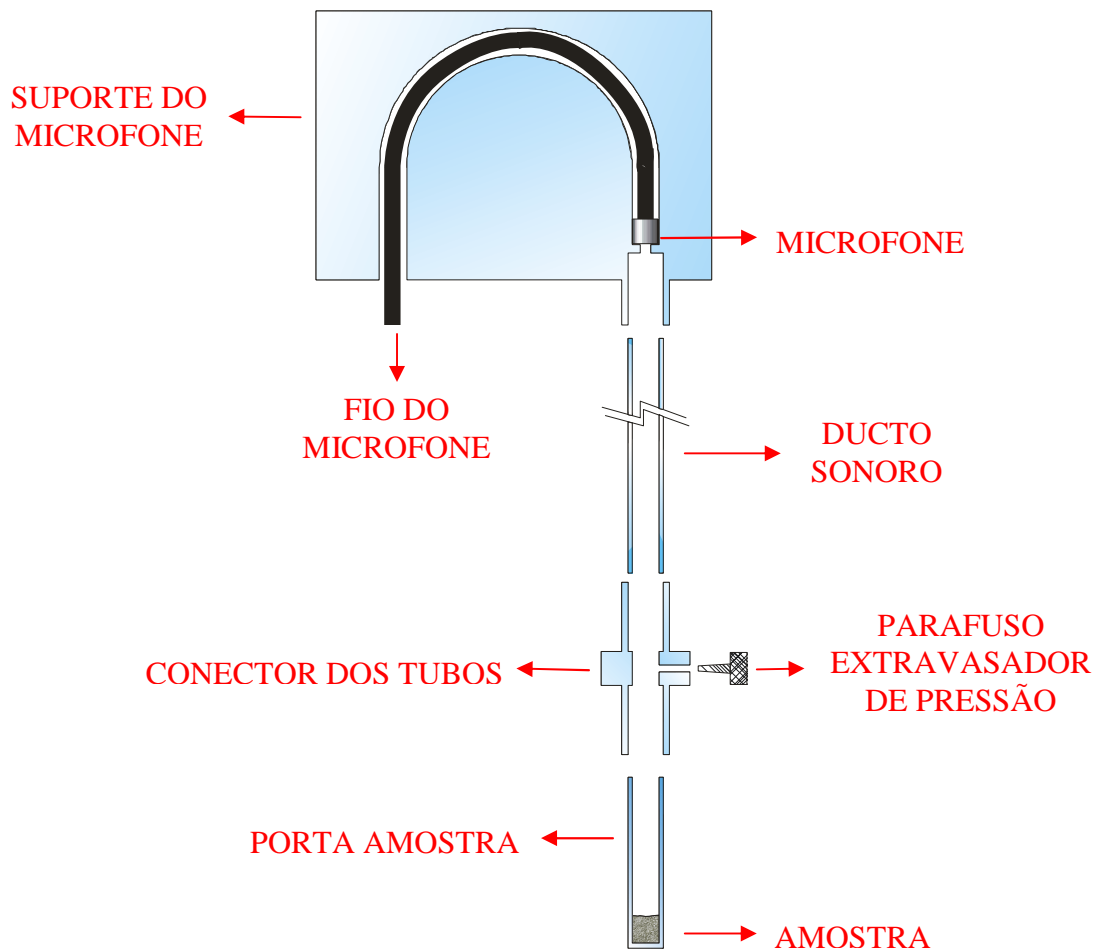


Figura 4.24. Ilustração da célula magnetoacústica final, apresentada em corte transversal.

O desenho mecânico do projeto final da célula magnetoacústica é apresentado no apêndice A. O suporte do microfone e o conector dos tubos foram confeccionados em



acrílico, o ducto e o porta-amostra são de vidro. O parafuso extravasador de pressão é de latão, assim como as porcas de vedação (não mostradas na figura 4.24) contidas em todas as conexões.

As figuras 4.25 e 4.26 mostram fotos do suporte do microfone e do conector dos tubos, onde se destaca o sistema de vedação através de o' rings. Este sistema é composto pelo o'ring, por uma arruela de pressão feita de Teflon e pela porca de vedação.

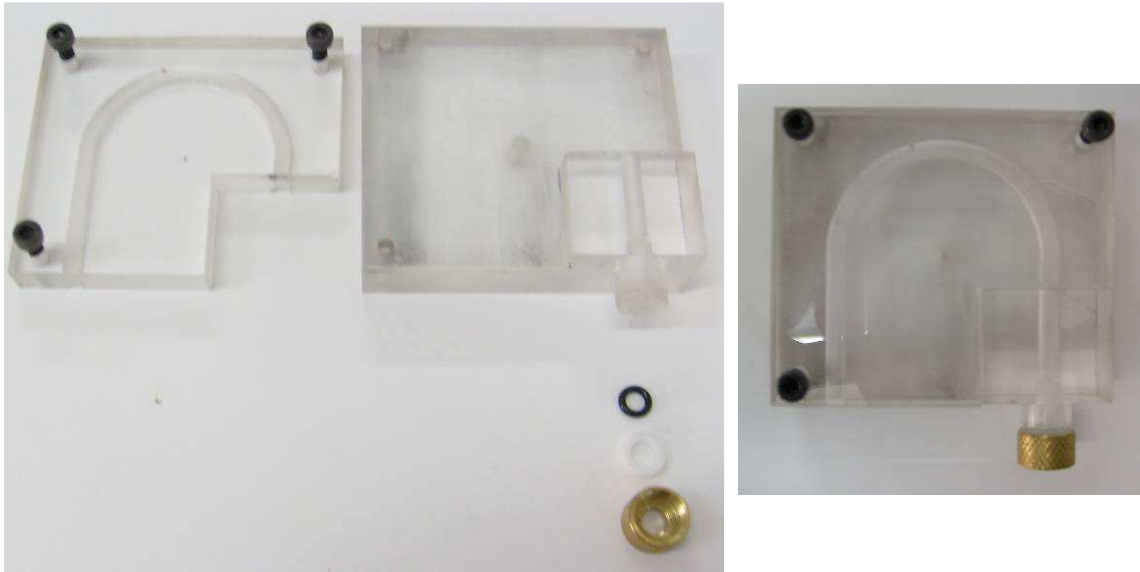


Figura 4.25. Foto dos componentes do suporte do microfone a esquerda, e a direita o suporte montado.



Figura 4.26. A esquerda temos a foto das partes que compõem o conector dos tubos, e a direita o conector montado.



No que se refere ao sistema de variação de temperatura da amostra, a pastilha termoelétrica se localiza sob o porta-amostra, em contato com seu fundo. O dissipador de calor para o elemento Peltier foi projetado de acordo com suas dimensões, de tal forma a permitir ser inserido entre os pólos do eletroímã. No dissipador também existe um simples sistema que prende os fios do elemento Peltier e do sensor de temperatura (PT-1000) do controlador (figura 4.27).

Para garantir que toda amostra possuirá uma só temperatura projetamos também uma pequena peça de alumínio que se localiza na parte superior do elemento Peltier. Dessa forma, o fundo do porta-amostra está em contato direto com o elemento Peltier e na região imediatamente acima, em que existe amostra, o contato térmico com o Peltier é realizado por esta peça de alumínio, evitando assim, um gradiente de temperatura na amostra. Esta peça também tem a função de fixar o sensor de temperatura diretamente sobre a pastilha termoelétrica, o que é realizado através de um franjo retangular na parte inferior (figura 4.27).

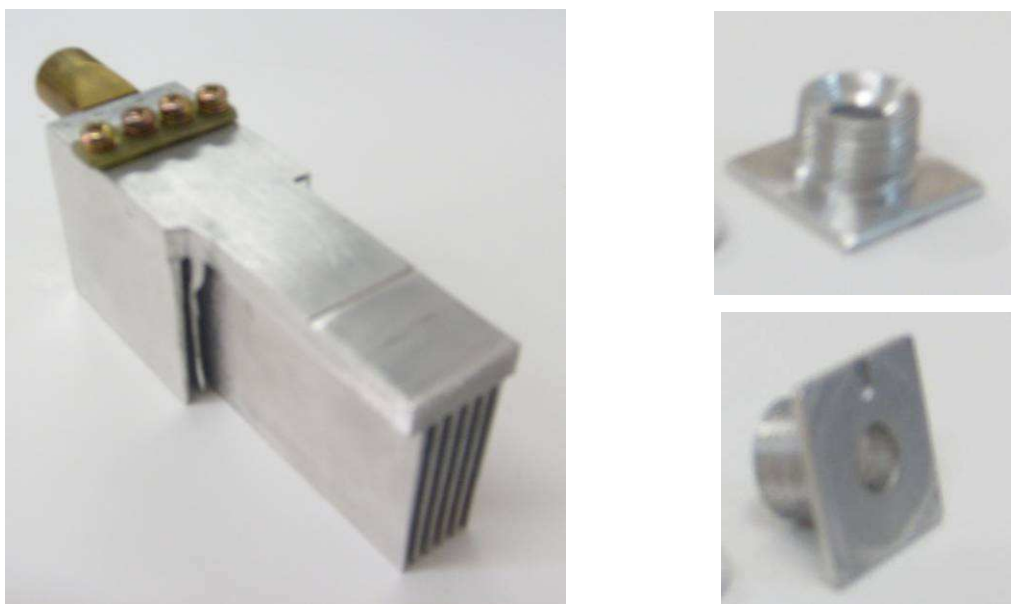


Figura 4.27. A esquerda temos a foto do dissipador de calor da pastilha termoelétrica, e a direita, fotos da peça responsável por homogeneizar a temperatura na amostra.

Na montagem da célula magnetoacústica empregamos uma pastilha termoelétrica modelo CP 0.8-71-06L da Melcor Thermal Solutions. O microfone empregado foi o Sennheiser KE 4-211-2. A figura 4.28 mostra uma foto do sistema completo desmontado, incluindo vários porta-amostras, um pequeno funil para transferência de



amostras em pó para o porta-amostra, dois ductos sonoros diferentes, e a direita o microfone juntamente com seu sistema de polarização (caixa cinza).

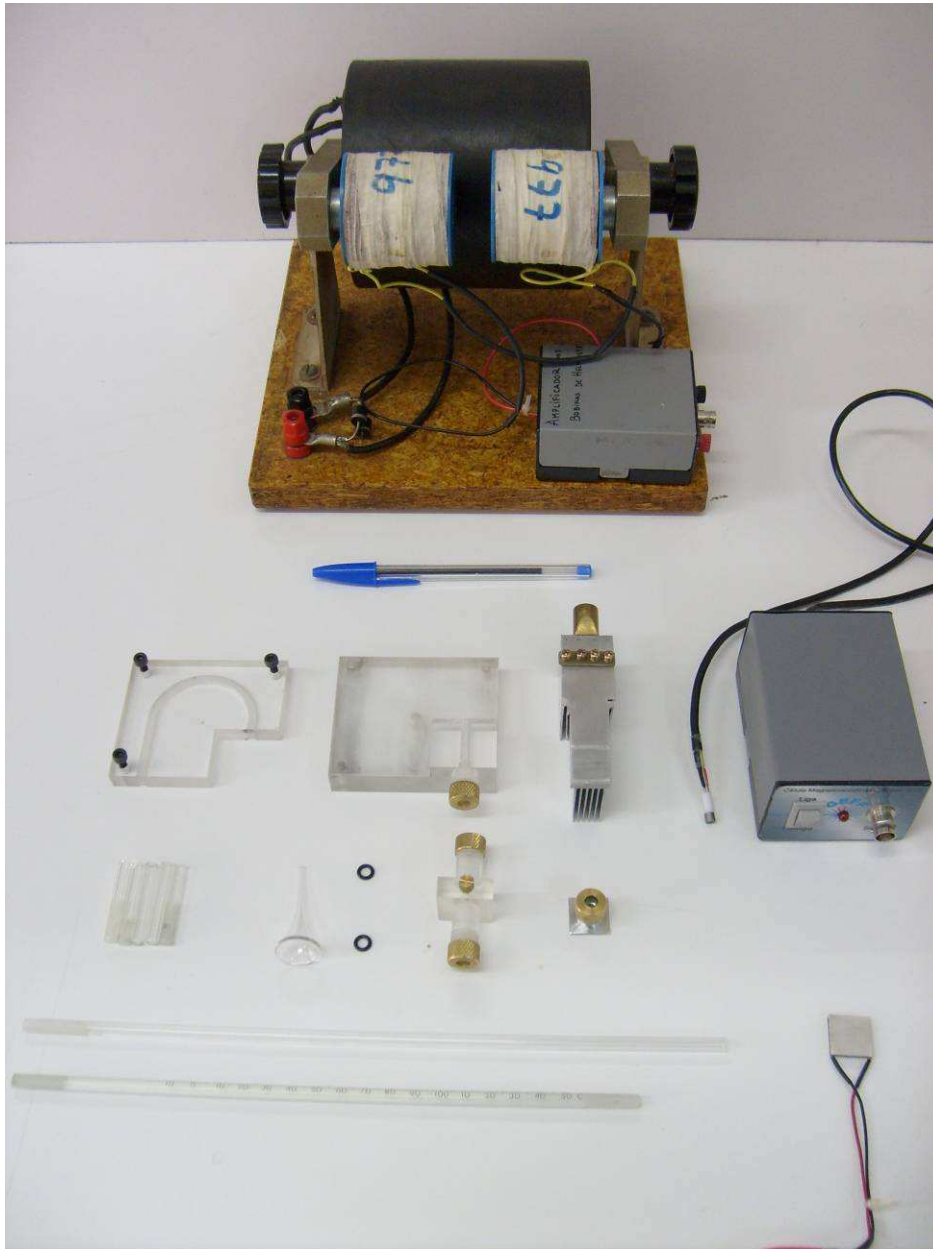


Figura 4.28. Foto das peças desmontadas do sistema que compõe a montagem magnetoacústica.

Na figura 4.29 apresentamos o conjunto montado, onde vemos não só a célula acústica completa, mas também como se realiza o encaixe do porta-amostra com o sistema de variação de temperatura da amostra. No intuito de melhorar o contato térmico passamos pasta térmica em ambas as faces da pastilha termoeletrica, bem como nas paredes internas da peça de alumínio responsável pela homogeneização da temperatura na amostra.



Figura 4.29. A esquerda temos a foto do conjunto montado, onde vemos a célula acústica completa. A direita vemos fotos de como se realiza o encaixe do porta-amostra com o sistema de variação de temperatura da amostra.

A fim de se caracterizar a célula acústica e analisar seu comportamento em função do comprimento de dois tipos de ductos, realizamos um experimento fotoacústico de varredura de frequência incidindo um laser semiconductor ($\lambda = 532 \text{ nm}$ da B&W TEK) no fundo do porta-amostra, o qual continha carvão em pó. O laser é modulado por um chopper modelo SR540, e o sinal foi analisado por um amplificador Lock-in modelo SR830, ambos da STANFORD RESEARCH SYSTEMS.

Sete ductos diferentes foram selecionados, sendo cinco deles tubos cilíndricos de vidro com 6 mm de diâmetro externo e 3 mm interno (mesmos diâmetros do porta-amostra), cujos comprimentos são de 10,7, 11,9, 18,8, 30,0 e 41,8 cm. Os outros dois



ductos são capilares vítreos de termômetros, conforme especificado no início deste capítulo, com comprimento de 18,7 e 26,2 cm.

Os resultados obtidos para os dois ductos capilares são apresentados na figura 4.30, onde vemos que a amplitude do sinal fotoacústico praticamente não variou com o comprimento do ducto. O sinal máximo foi detectado na frequência de 5 Hz para ambos, e como a potência do laser permaneceu constante em todas as frequências, concluímos que a melhor frequência para qualquer um dos ductos capilares é justamente em 5 Hz. Estes ductos não apresentaram nenhuma frequência de ressonância, o que é ideal no caso de realizarmos o experimento magnetoacústico com variação da frequência de modulação do campo magnético de prova.

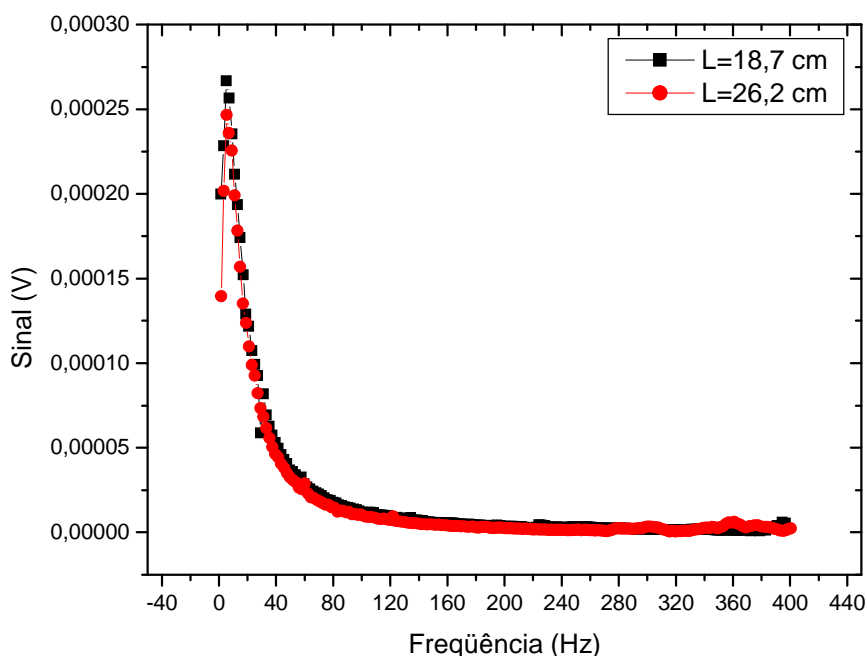


Figura 4.30. Sinal fotoacústico de uma amostra de carvão em pó em função da frequência de modulação do laser para os dois ductos capilares da célula magnetoacústica.

No caso dos outros cinco ductos, o gráfico do sinal fotoacústico pela frequência de modulação do laser revelou várias frequências de ressonância, conforme observado na figura 4.31. O sinal máximo a baixas frequências se deu aproximadamente em 10 Hz para todos os comprimentos, sendo que a magnitude do sinal cai consideravelmente com o aumento do comprimento do tubo. Assim, o melhor sinal a 10 Hz é o obtido com o tubo de 10,7 cm de comprimento.



Nas frequências de ressonância percebemos que ocorre um aumento de sinal que supera o sinal máximo a 10 Hz. No entanto, estas frequências são muito altas quando observadas pela óptica do campo magnético alternado produzido pelas bobinas de Helmholtz, pois a variação de campo magnético em tais frequências vai a zero devido a auto-indutância das bobinas.

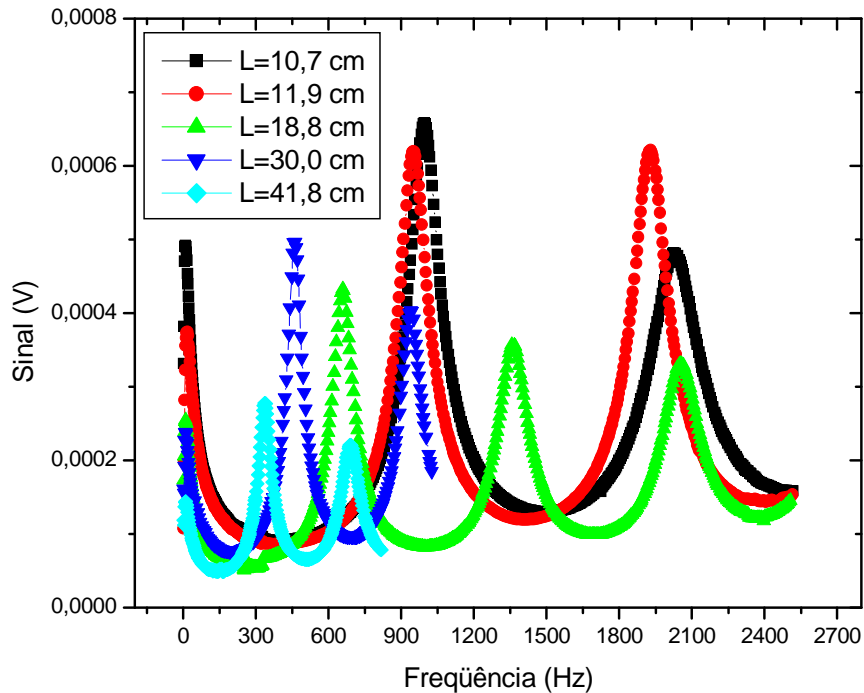


Figura 4.31. Sinal fotoacústico de uma amostra de carvão em pó em função da frequência de modulação do laser para os cinco ductos cilíndricos de vidro, os quais têm os mesmos diâmetros do porta-amostra da célula magnetoacústica.

Portanto, ao compararmos a intensidade do sinal fotoacústico em baixas frequências dos sete ductos, concluímos que o melhor ducto é o cilíndrico de vidro com comprimento de 10,7 cm, pois seu sinal em 10 Hz foi de aproximadamente duas vezes maior que o maior sinal em 5 Hz dos ductos capilares.

No entanto, para se usar este ducto é essencial saber se o campo magnético possui intensidade suficiente para influenciar o microfone a distância de 10,7 cm dos pólos do eletroímã. Através de um gaussímetro, medimos o campo magnético sentido nas proximidades dos pólos do eletroímã, sendo que tanto o eletroímã quanto a bobina foram submetidos as configurações de máximo campo. Neste procedimento, concluímos que acima de aproximadamente 10 cm de distância vertical dos pólos a influência dos campos magnéticos é desprezível, conforme pode ser observado na figura 4.32. Logo, o



ducto cilíndrico de vidro com comprimento de 10,7 cm pode ser empregado no experimento magnetoacústico, sem que o microfone sofra influência dos campos magnéticos que podemos gerar em nosso conjunto eletroímã/bobina.

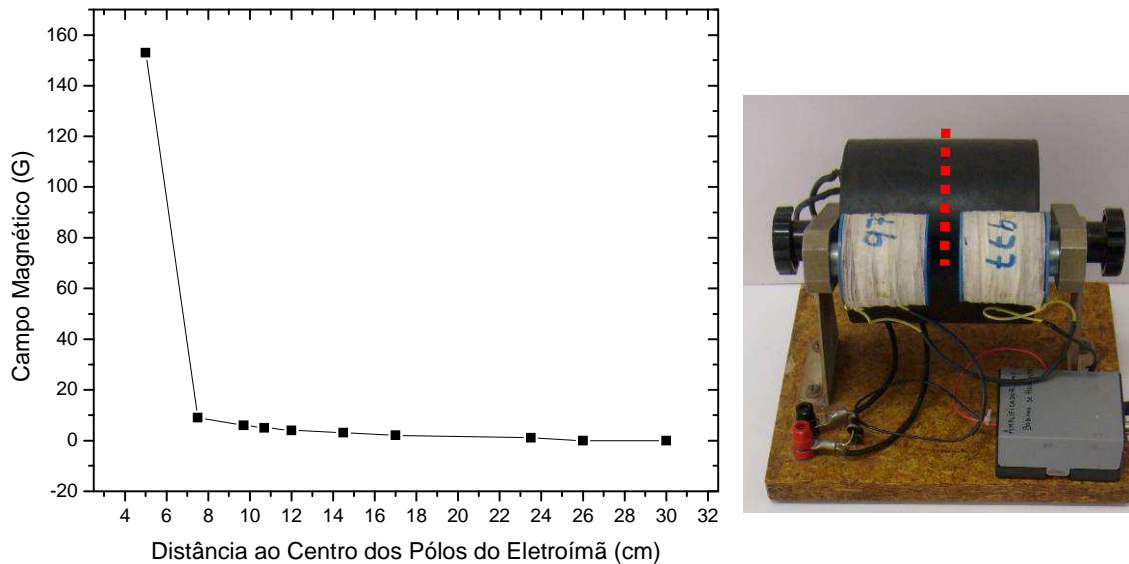


Figura 4.32. Influência do campo magnético sentido nas proximidades dos pólos do eletroímã na configuração de máximos campos.

Os resultados obtidos com o experimento magnetoacústico em várias amostras magnetocalóricas serão abordados no próximo capítulo.

4.6. OPC com Variação de Temperatura

Em uma transição de fase, os parâmetros térmicos de determinada substância sofrem alterações, e em uma transição de fase magnética não é diferente. Dessa forma, se monitorarmos alguma propriedade térmica de uma amostra que apresente uma transição de fase, em função de sua temperatura, é possível determinar a temperatura de transição de fase e estudar sua influência neste parâmetro. Este tipo de estudo é essencial em amostras magnetocalóricas, pois como visto na seção 2.4.1, em termos de aplicações em refrigeradores, um material ideal não basta apenas apresentar uma alta variação de entropia magnética, ou um alto RCP , mas também varias outras características incluindo boas propriedades térmicas, viabilizando as trocas térmicas nos regeneradores [9-11].



A técnica fotoacústica da célula aberta (OPC) permite a obtenção direta da difusividade térmica de um material sólido. Em posse do valor da difusividade podemos determinar a condutividade térmica indiretamente, através de dados do calor específico e da densidade do material ($k = \alpha.c.\rho$)^[3-5,11].

Neste contexto, projetamos uma célula fotoacústica aberta que permite a variação de temperatura da amostra, no intuito de captarmos a transição de fase magnética dos materiais magnetocalóricos através do monitoramento, via fotoacústica, da difusividade térmica. Na figura 4.33 ilustramos esquematicamente a célula, detalhando seus componentes. O projeto completo da célula é apresentado no apêndice B.

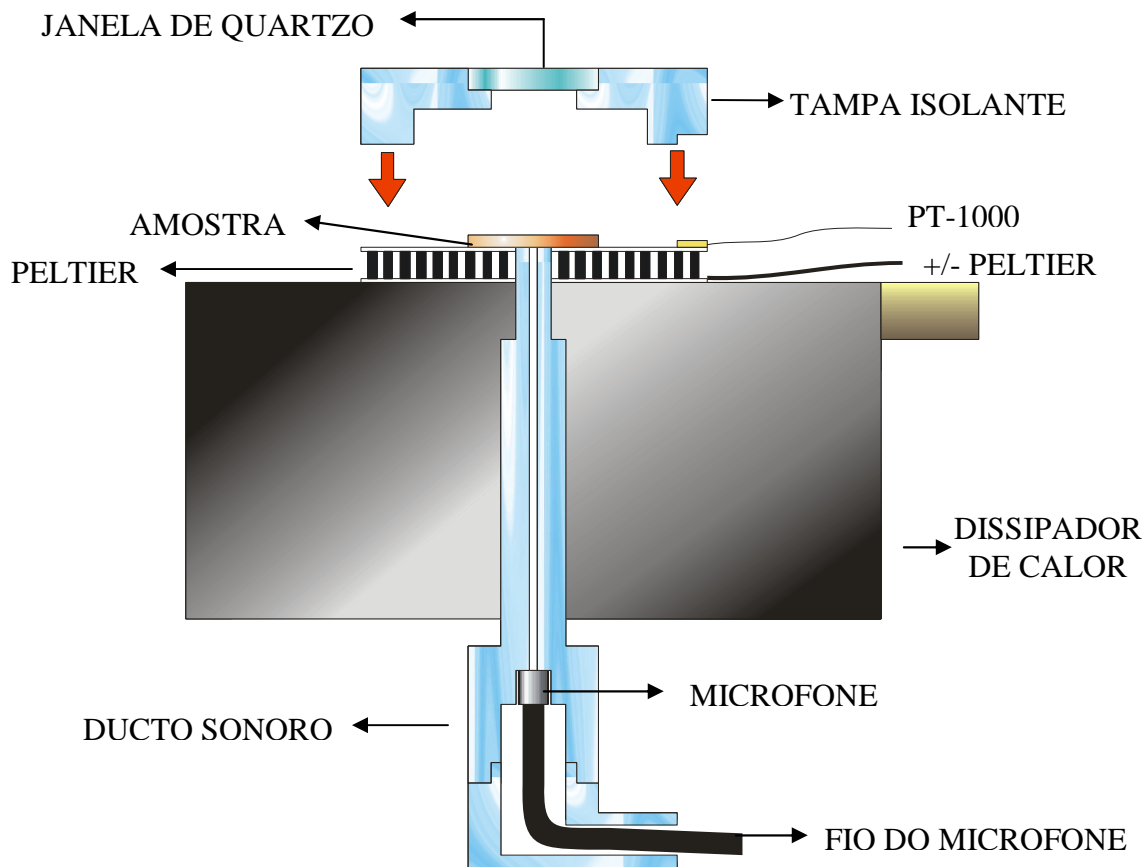


Figura 4.33. Ilustração esquemática da célula fotoacústica aberta que permite a variação de temperatura da amostra por meio de um elemento Peltier.

Nesta célula empregamos uma pastilha termoelétrica modelo SH 1.0-125-06 da Melcor Thermal Solutions, a qual possui um furo central com diâmetro de 3,6 mm. A pastilha termoelétrica foi fixada sobre um dissipador de calor de alumínio adaptado as necessidades da célula fotoacústica. Apesar de, neste caso, não desejarmos aplicar



campo magnético, o microfone deve localizar-se a certa distância da amostra devido a sua variação de temperatura. O microfone utilizado foi o Sennheiser KE 4-211-2, o qual possui uma membrana ultra-sensível não suportando grandes variações de temperatura, de tal forma que quanto mais afastado da amostra e do elemento Peltier mais confiável será seu desempenho. Assim, faz-se necessário o projeto de um ducto sonoro que foi construído em Teflon.

O elemento Peltier atinge grandes variações de temperatura, e ao atingirmos temperaturas abaixo da ambiente favorecemos a condensação de água sobre a amostra e no próprio Peltier. Tendo em vista que esta condensação de água é altamente indesejada em nosso sistema, projetamos uma tampa isolante térmica para evitar este problema. Através da tampa isolante também se elimina o gradiente de temperatura dentro da amostra, o qual surge devido ao fato de a amostra estar em contato com a pastilha termoelétrica em uma de suas faces e com o ambiente em outra.

A tampa isolante foi construída em Teflon e se encaixa no elemento Peltier exatamente sobre suas dimensões, sendo fixada através de dois parafusos de Teflon, não mostrados na figura 4.33, e com graxa de vácuo sobre suas bordas, evitando um fluxo de ar dentro da tampa. Justamente ao meio da tampa inserimos uma janela de quartzo, permitindo assim que a luz do laser atinja a amostra fixada no elemento Peltier. Por fim, a tampa isolante também desempenha o papel de fixar o sensor de temperatura (PT-1000) do controlador de temperatura.

Na figura 4.34 apresentamos fotos, em dois ângulos de vista diferentes, da OPC com variação de temperatura projetada, na qual é possível observar todas as partes descritas anteriormente.

Para avaliarmos o sistema de variação de temperatura realizamos uma série de testes que visavam monitorar as temperaturas do ambiente, do microfone e da pastilha termoelétrica em comparação com a temperatura desejada, a ajustada no controlador de temperatura. As temperaturas foram monitoradas em função do tempo para duas formas de refrigerar o dissipador de alumínio, a saber, com água e gelo ou com um cooler.

A temperatura ambiente foi medida através de um termômetro de mercúrio. Um pequeno orifício perto do microfone, na carcaça do ducto sonoro, permitiu a introdução de um sensor de temperatura de um multímetro modelo 72-7725 da TENMA, cuja temperatura medida é aproximadamente igual a do microfone. Para o controle da



temperatura da pastilha termoelétrica usamos um controlador modelo MTTC-1410 da Melcor Thermal Solutions que utiliza um sensor de temperatura do tipo PT-1000.

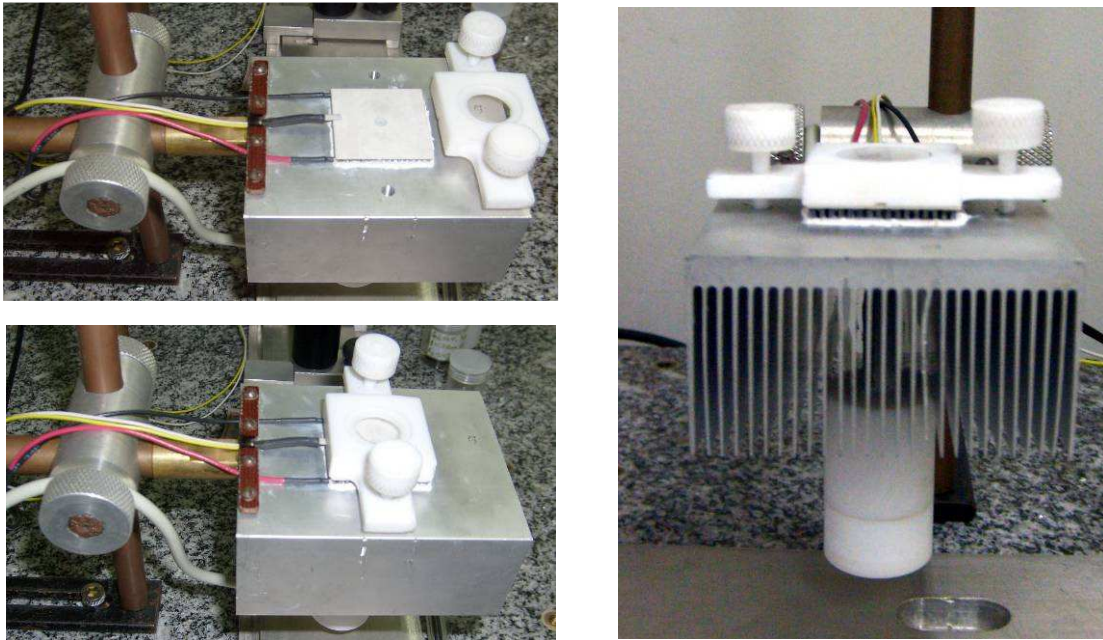


Figura 4.34. Fotos da OPC com variação de temperatura projetada.

As figuras 4.35, 4.36 mostram os resultados no caso da refrigeração do dissipador através de um cooler localizado logo a frente da célula, conforme indicado nas próprias figuras.

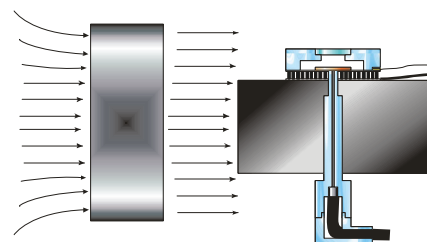
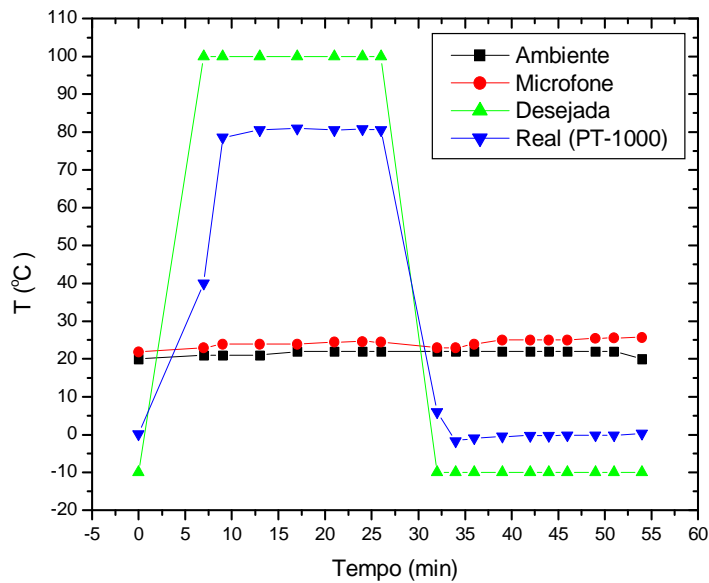


Figura 4.35. A esquerda temos o gráfico da temperatura em função do tempo para duas temperaturas desejadas superestimadas. A direita temos uma ilustração de como foi realizado os testes com o cooler.



No primeiro teste (figura 4.35) as temperaturas desejadas foram superestimadas, ou seja, o sistema de escoamento de calor não foi o suficiente para atingirmos as temperaturas ajustadas no controlador de temperatura. Primeiramente ajustamos a 100 °C, no entanto, atingimos apenas 80 °C com pouca estabilidade. Numa inversão brusca de temperatura ajustamos a -10 °C, e atingimos aproximadamente 0 °C, novamente com alta flutuação. Por outro lado, após cerca de uma hora a diferença entre a temperatura do microfone e a ambiente foi em torno de 5 °C.

Assim, realizamos um segundo teste, mas sob as mesmas condições iniciais, no qual as temperaturas ajustadas foram as máximas possíveis neste arranjo (0 °C e 80 °C). O experimento se estendeu por um período de 160 minutos, mais que o dobro do tempo do teste anterior (figura 4.36).

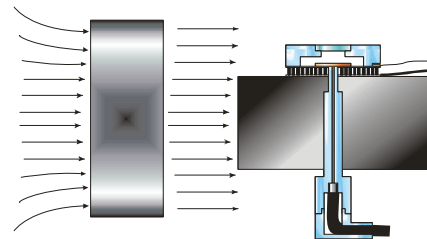
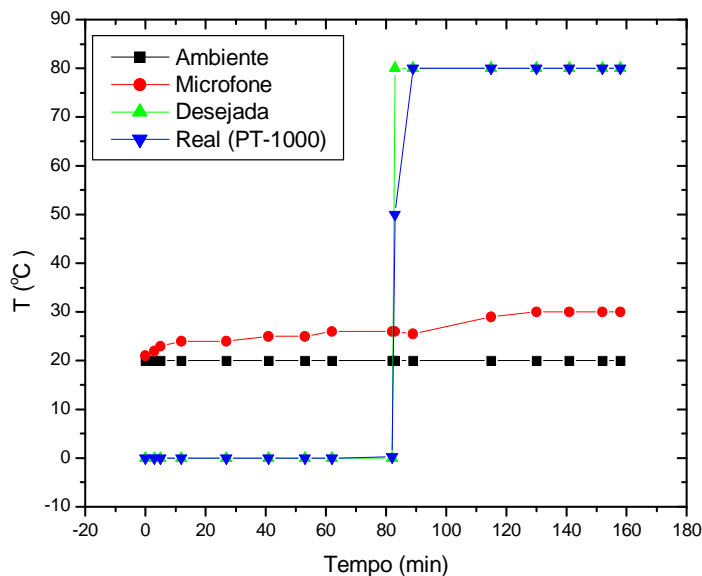


Figura 4.36. A esquerda temos o gráfico da temperatura em função do tempo para as duas temperaturas máximas atingíveis com o cooler. A direita esquematizamos como foi realizado os testes com o cooler.

Analisando o gráfico da figura 4.36 percebemos que a resposta do sistema no intervalo de temperatura de 0 a 80 °C é excelente, contudo, a temperatura no microfone variou aproximadamente 10 °C, fato este que prejudica a resposta da célula. Logo, realizamos testes similares substituindo o cooler, como sistema de refrigeração do dissipador de calor, por dois recipientes contendo água e gelo localizados entre as aletas do dissipador de alumínio. Os resultados são apresentados na figura 4.37.



No presente teste, foi possível atingir temperaturas inferiores a 0 °C com facilidade, mantendo a temperatura de -10 °C por 30 minutos, com precisão de aproximadamente 0,1 °C. Porém, ao variarmos rapidamente a temperatura desejada para 100 °C o sistema apresentou uma inércia térmica muito intensa, mesmo já tendo derretido o gelo existente nos recipientes. Esta inércia pode ser contornada por realizarmos rampas entre as temperaturas desejadas e, de fato, ao realizarmos o experimento com amostras magnetocalóricas as temperaturas administradas estarão compreendidas em intervalos inferiores a 5 °C.

Uma grande vantagem no arranjo da figura 4.37 é o fato da temperatura do microfone permanecer constante durante todo o teste, que durou aproximadamente 1 hora. Entretanto, a desvantagem é a formação de uma fina camada de gotículas de água condensadas sobre a janela de quartzo, impedindo assim, a luz laser de atingir a amostra. A presença de um pequeno cooler ventilando a parte superior da janela de quartzo é uma medida paliativa que pode ser empregada com sucesso.

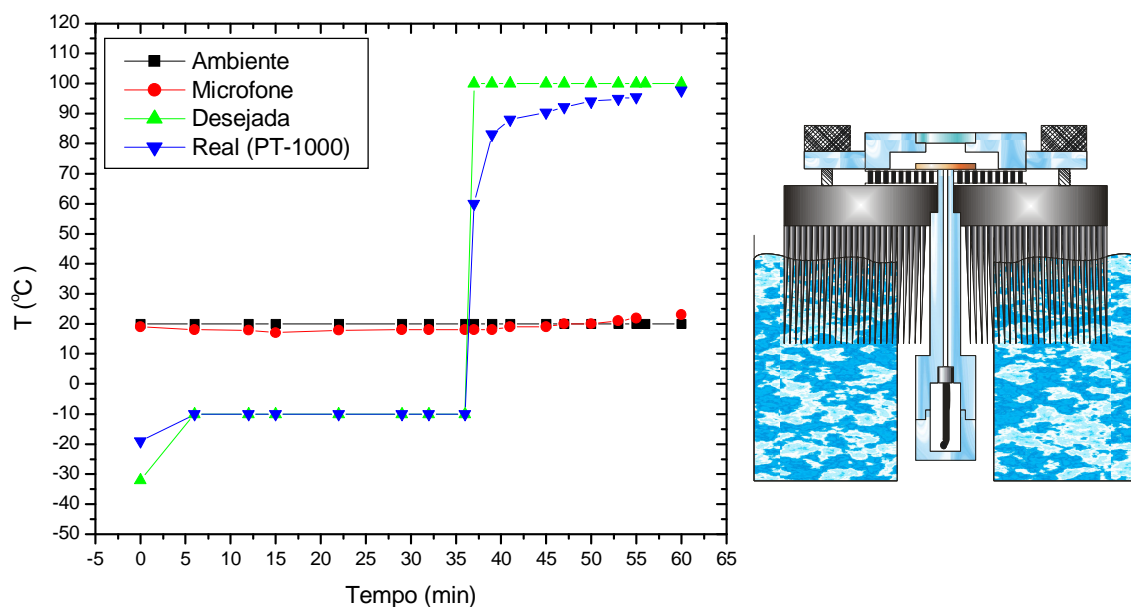


Figura 4.37. A esquerda temos o gráfico da temperatura em função do tempo para duas temperaturas desejadas. A direita esquematizamos como foi realizado os testes com dois recipientes contendo água e gelo.

Portanto, para a OPC com variação de temperatura, no tocante ao sistema de refrigeração da base do elemento Peltier, a melhor opção é uma combinação dos dois



arranjos estudados, contemplando um cooler para a tampa isolante juntamente com os recipientes contendo água e gelo nas aletas do dissipador de alumínio.

Os resultados para algumas amostras, analisadas por meio da OPC com variação de temperatura desenvolvida neste trabalho, serão parte do escopo do próximo capítulo.

4.7. Software de Aquisição de Dados

Por fim, construímos um software, em ambiente Windows, para a aquisição dos dados magnetoacústicos ou fotoacústicos com variação de temperatura, o qual realiza a comunicação de dados via interface GPIB (figura 4.38). O programa se encarrega de realizar a média aritmética dos dados lidos do amplificador lock-in, para isso, escolhe-se a quantidade de pontos para a média no campo apropriado na tela. Após a realização da média, o programa atualiza, em tempo real, os gráficos do sinal e da fase em função da temperatura da amostra. Outra tarefa pertinente ao programa é arquivar os dados no formato desejado, possibilitando assim que os dados sejam analisados em softwares apropriados para análise de dados.

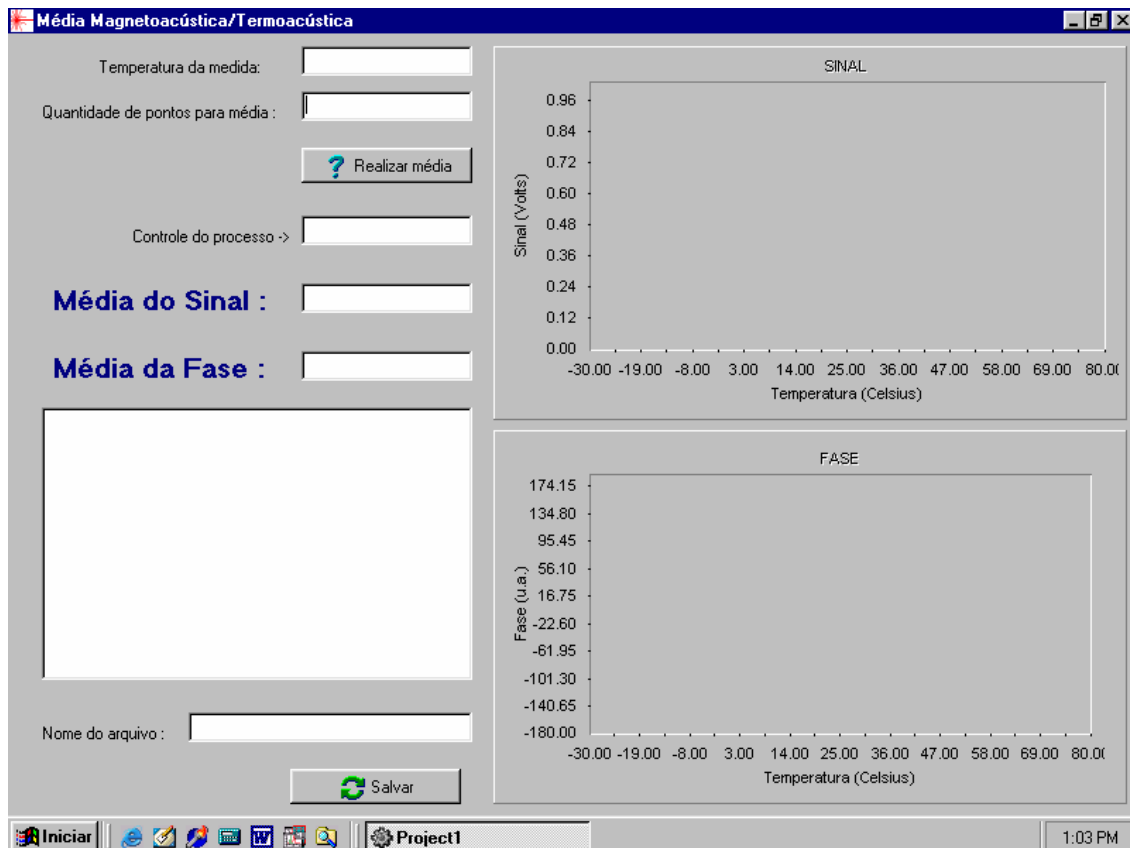


Figura 4.38. Software de aquisição de dados via interface GPIB.



4.8. Referências Bibliográficas

1. W. Otowski, C. Gloreux, R. Hofman, J. Thoen; “New acoustic detection technique for a magnetocaloric effect”. *Thermochimica Acta*, 218, 123-133 (1993).
2. B. R. Gopal, R. Chahine, M. Folddeaki, T. K. Bose; “Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect”. *Review of Scientific Instruments*, 66(1), 232-238 (1995).
3. L. F. Perondi, L. C. M. Miranda; “Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending”. *J. Appl. Phys.* 62 (7), 2955-2959 (1987).
4. M. D. da Silva, I. N. Bandeira, L. C. M. Miranda; “Open-cell photoacoustic radiation detector”. *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 20, 1476-1478 (1987).
5. E. Nogueira da Silva; “Aplicação de métodos fototérmicos para análise de propriedades ópticas e térmicas de polímeros impregnados, pastilhas metálicas e de revestimentos acrílicos”. Tese de doutoramento apresentada à Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2005).
6. K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky; “Magnetocaloric Materials”. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30;387-429 (2000).
7. A. M. Tishin, Y. I. Spichkin; “The Magnetocaloric Effect and its Applications”, Series in Condensed Matter Physics, IOP Publishing Ltd, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (2003).
8. <http://www.efitopeltier.com.br/faqs.asp>.
9. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu; “Review of the magnetocaloric effect in manganite materials”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 325-340 (2007).
10. K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, e A. O. Tsokol; “Recent developments in magnetocaloric materials”. *Rep. Prog. Phys.*, 68, 1479-1539 (2005).
11. C. Glorieux, J. Thoen, G. Bednarz, Mary Anne White, D. J. W. Geldart; “Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal conductivity near the Curie point of gadolinium”. *Physical Review B*, 52, 12770-12778 (1995).



Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1. Efeito Magnetocalórico em Gadolínio

Como primeira amostra a ser estudada no experimento magnetoacústico, escolhemos uma amostra sólida de Gadolínio, pois este material é considerado padrão quando se trata de EMC, sendo exaustivamente estudado na literatura. Conforme mostrado na seção 1.4.2, a comparação entre diversos materiais magnetocalóricos é sempre realizado com base no EMC do gadolínio ^[1-3]. Este material é campeão em outro aspecto, ainda hoje ele é o principal material usado em protótipos de refrigeradores magnéticos a temperatura ambiente, mesmo tendo um alto custo.

O gadolínio é a única terra-rara que se ordena magneticamente em temperatura ambiente e é considerado freqüentemente como um material ferromagnético da classe de Heisenberg. Sua transição de fase paramagnética-ferromagnética é uma transformação de fase de segunda ordem ^[4].

As propriedades magnéticas e térmicas do Gd continuam até hoje a chamar a atenção. Um das características mais importantes de uma transição de fase magnética é a obtenção exata da temperatura de ordenamento magnético. Porém, como Dan'kov et. al. ^[4] mostram através de dados publicados, a determinação da temperatura de Curie, em Gd aparenta ser sensivelmente dependente do método experimental, da história magnética e térmica da amostra, e de sua pureza. Os autores ^[4] ilustram este fato através de uma tabela (tabela 5.1) na qual são alistados valores da temperatura de Curie do Gd em seis grupos diferentes de acordo com as técnicas experimentais usadas nos vários estudos. A temperatura de Curie obtida em cada estudo varia de 289 a 295 K. Isto levou os autores a realizar um profundo estudo sobre a influência tanto das diferentes técnicas experimentais de obtenção da temperatura de Curie, como do grau de pureza da amostra de Gd.

Dan'kov et. al. estudaram quatro amostras de Gd com os seguintes graus de pureza: amostra 1 policristalina comercialmente preparada na Rússia, com 99,49 wt. %; amostra 2 policristalina de alta pureza preparada pelo MPC (Ames Laboratory), com 99,99 wt. %; amostra 3 monocristalina de alta pureza preparada pelo MPC (Ames



Laboratory), com 99,98 wt. %; e amostra 4 policristalina de pureza comercial padrão preparada por Peoples' Republic of China, com 99,68 wt. %.

Tabela 5.1. Efeito da técnica experimental e da pureza do material na temperatura de Curie do Gd^[4].

Técnica Experimental	T _C (K)	Pureza
Magnetização	292	Não Conhecida
	290±1	99,9 wt. %
	289±2	99,9 wt. %
Susceptibilidade Magnética	293±1	Não Conhecida
	290	99,9 wt. %
Espalhamento de Nêutrons	291	99,9 wt. %
Efeito Magnetocalórico	295	99,99 wt. %
	293	Não Conhecida
	292,25	99,99 wt. %
Fotoemissão	290	Não Conhecida
Capacidade Calorífica	293	99,4 wt. %
	293,5	Não Conhecida
	292,2	99,9 wt. %

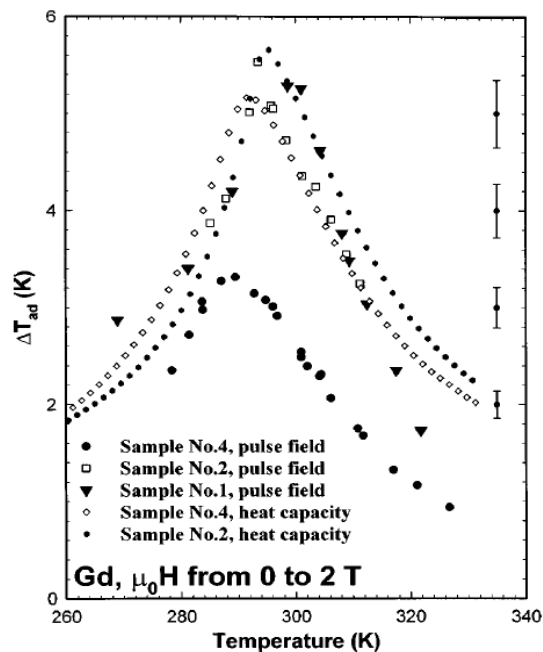


Figura 5.1. O EMC do Gd em função da temperatura medida em um campo magnético pulsado de 0 a 2 T para três amostras com graus de pureza diferentes^[4].

Na figura 5.1 Dan'kov et. al. reportaram a influência de impurezas no EMC do Gd. O EMC foi medido de duas formas distintas, a saber, medida direta da variação de temperatura adiabática, e calculada através de dados de calor específico, ambos sob uma



variação de campo magnético de 0-2 T. Nesta figura vemos claramente que o grau de pureza do Gd influencia diretamente em sua temperatura de Curie, assim como o método de medida, no entanto, esta temperatura esta sempre em torno de 293 K, sendo que os dados de amostras com maior grau de pureza indicam 294 K.

5.1.1. Resultados Magnetoacústicos em Gd

A amostra que disponibilizamos para realização do experimento magnetoacústico é um Gd com pureza comercial, cuja porcentagem exata de pureza não conhecemos. Esta amostra foi torneada na forma de um cilindro de 4 mm de altura e 2,9 mm de diâmetro.

Em seguida, a amostra foi inserida no porta amostra do aparato experimental estando inicialmente a temperatura ambiente. A figura 5.2 apresenta o sinal magnetoacústico para a amostra de Gd submetida a um campo magnético de prova de aproximadamente 1000 G modulado a 5 Hz para vários campos magnéticos constantes.

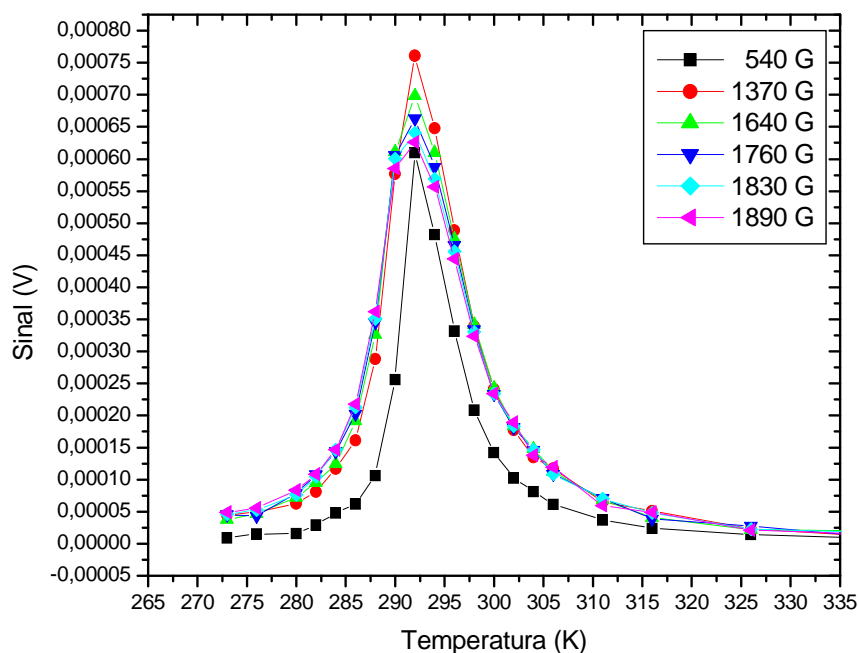


Figura 5.2. Sinal magnetoacústico do Gd com campo magnético modulado a 5 Hz (cerca de 1000 G), empregando na célula o ducto capilar vítreo de 18,7 cm.

Os dados foram obtidos com temperaturas crescentes e a cada temperatura colecionamos os sinais para os vários campos constante, sendo que o software desenvolvido para o experimento se encarregou de realizar uma média de 20 pontos em



cada medida. O tempo médio de estabilização de uma temperatura para outra foi de cerca de 1 minuto.

Consideramos a temperatura de Curie da amostra de Gd medida como sendo a do maior sinal, ou seja, a temperatura do pico da figura 5.2. Dessa forma, a temperatura de transição de fase de nossa amostra é de 292 K, estando em conformidade com a literatura. Esta temperatura indica que provavelmente a amostra apresenta uma pureza relativamente baixa.

Na figura 5.3 mostramos a fase do sinal magnetoacústico, na qual, durante a transição de fase, apresentou uma variação de aproximadamente 10 graus. Em ambas as figuras 5.2 e 5.3 o ducto sonoro utilizado na célula magnetoacústica foi o capilar vítreo com comprimento de 18,7 cm.

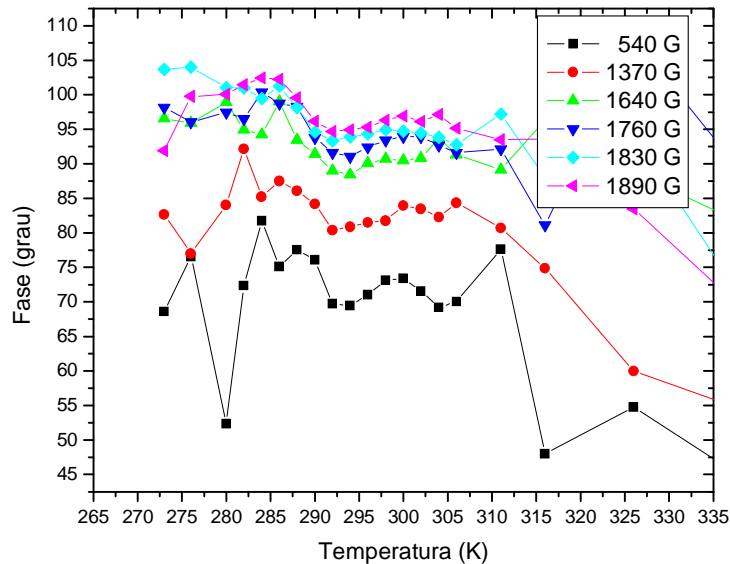


Figura 5.3. Fase do sinal magnetoacústico do Gd em relação ao campo magnético modulado em 5 Hz (cerca de 1000 G), empregando na célula o ducto capilar vítreo de 18,7 cm.

Em torno da região de transição de fase nota-se que primeiramente a magnitude do sinal magnetoacústico se eleva ao alterarmos o campo constante de 540 para 1370 G, em seguida gradativamente diminui com o aumento do campo magnético constante. O que indica que a curva de $\delta T \times H$ apresenta um máximo, sendo δT a variação de temperatura na amostra devido ao campo magnético de prova e H o campo magnético constante sobreposto, assim como é mostrado na curva do sinal (que é diretamente proporcional a δT) na figura 5.4. Nesta figura são apresentados seis pontos



experimentais tomados na temperatura de transição (292 K) e outros seis em 284 K, sobre os quais são desenhadas curvas hipotéticas representando possíveis ajustes.

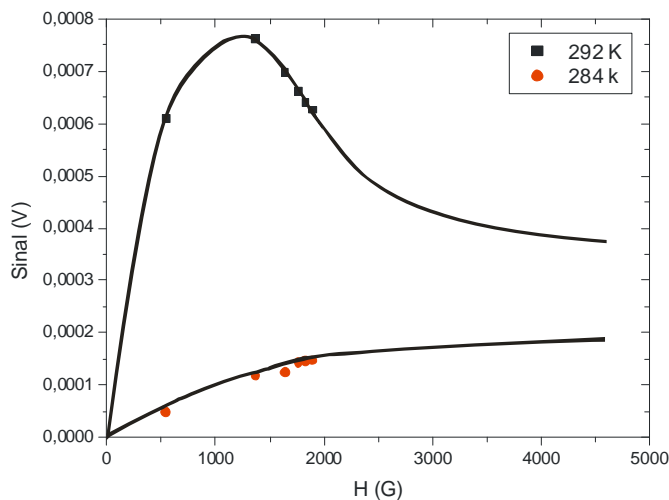


Figura 5.4. Gráfico do sinal magnetoacústico em função do campo magnético constante, em uma amostra de Gd. O ajuste foi desenhado a mão livre e apenas ilustra o comportamento esperado para estas curvas.

Em seguida, realizamos o experimento novamente, entretanto, trocamos o ducto sonoro capilar pelo tubo cilíndrico de vidro de 10,7 cm de comprimento. Os resultados foram exatamente os mesmos (figura 5.6), porém, obtemos um acréscimo na magnitude do sinal e maior estabilidade na fase, conforme era esperado da seção 4.5.

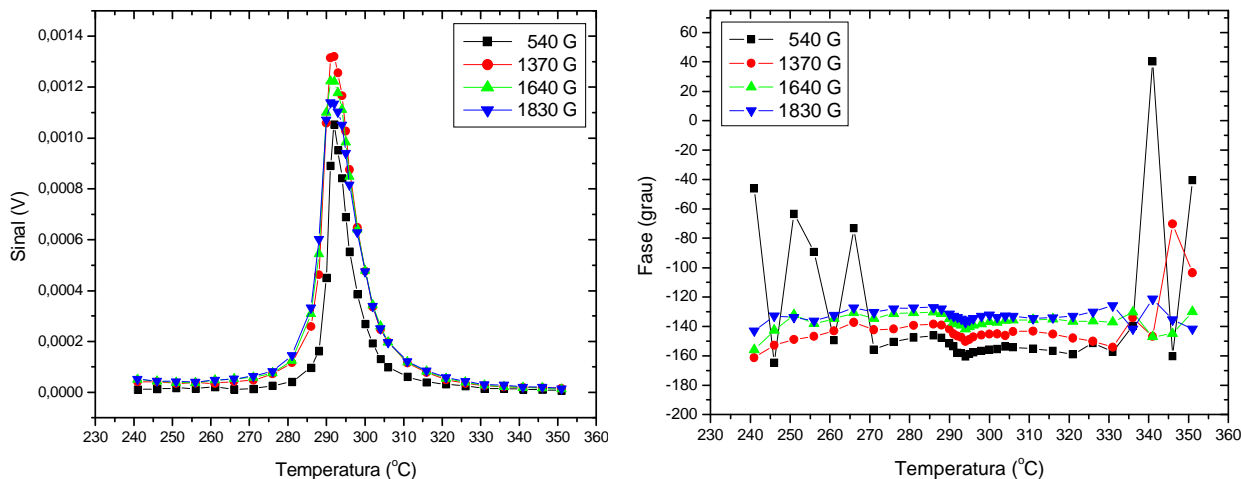


Figura 5.6. Gráfico da fase (a direita) e do sinal (a esquerda) magnetoacústico de uma amostra de Gd sob campo modulado de 5 Hz, para a célula com o tubo cilíndrico de vidro de 10,7 cm de comprimento como ducto sonoro.



Da teoria do efeito magnetocalórico, discutida no capítulo 1 desta dissertação, sabe-se que em uma transição de fase magnética de segunda ordem não há a histerese térmica. A fim de confirmarmos o fato de que a transição de fase do elemento terra-rara gadolínio é de segunda ordem, a amostra de Gd foi submetida novamente ao experimento magnetoacústico (com ducto sonoro capilar), sob as condições de campo magnético estático de 540 G e campo de prova modulado a 5 Hz (amplitude de oscilação aproximadamente igual a 1000 G). Agora, porém, com a temperatura variando nos dois sentidos, ou seja, aquecendo e resfriando a amostra. Os resultados são mostrados nas figuras 5.7 e 5.8, onde fica claro que a temperatura de transição de fase permaneceu a mesma, a saber, 292 K, em ambas os sentidos de variação de temperatura. Assim, novamente o experimento magnetoacústico mostra sua eficácia, estando em plena concordância com os resultados da literatura.

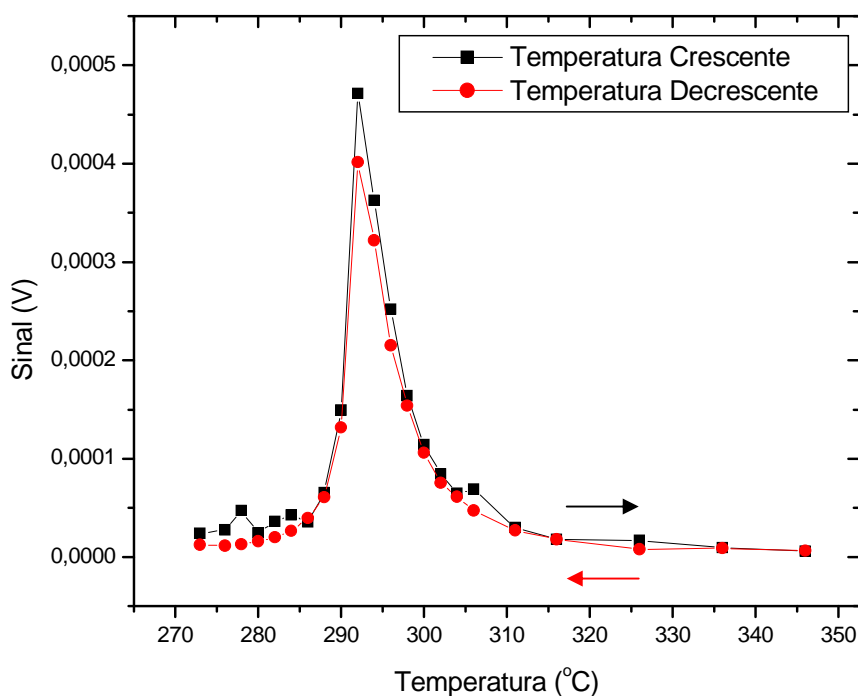


Figura 5.7. Sinal magnetoacústico do Gd com campo magnético modulado a 5 Hz submetido a um campo estático de 540 G, mostrando que tanto no aquecimento quanto no resfriamento da amostra sua temperatura de transição de fase permaneceu a mesma, não havendo histerese térmica, o que por sua vez caracteriza uma transição de segunda ordem.

Cabe ressaltar que a veracidade do experimento também foi verificada com outras amostras não magnéticas, como por exemplo, vidro e carvão em pó. Nestes testes não



foram observados absolutamente nenhum sinal, o que prova que os sinais apresentados anteriormente, e os posteriores, devem-se ao EMC e não a vibrações mecânicas do sistema ou qualquer outro sinal de origem desconhecida.

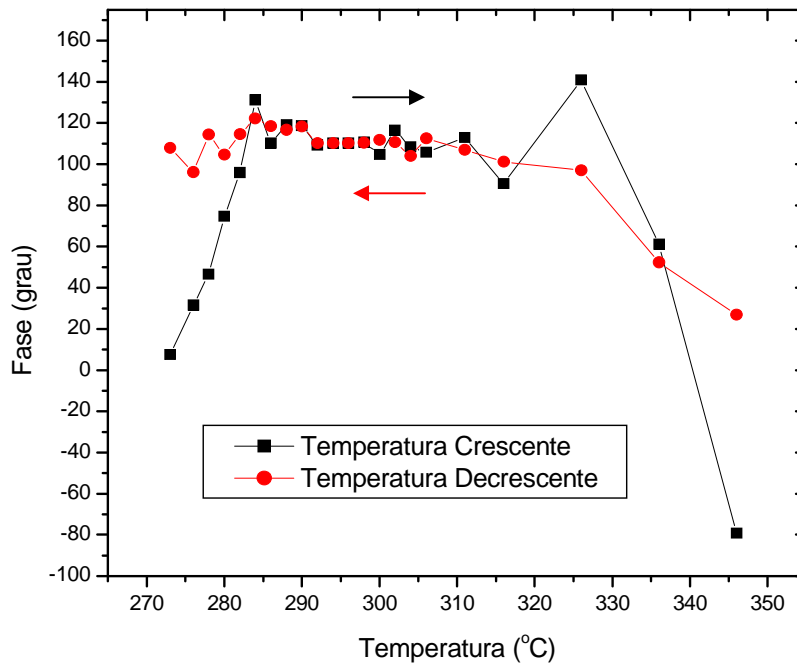


Figura 5.8. Fase magnetoacústica do Gd com campo magnético modulado a 5 Hz, mostrando que durante a transição de fase magnética, tanto no aquecimento quanto no resfriamento da amostra, a fase do sinal em relação a modulação do campo de prova permaneceu constante.

5.1.2. Monitoramento da Temperatura de Curie do Gd via Fotoacústica

A OPC com variação de temperatura, descrita na seção 4.6, também foi empregada na análise do elemento lantanídeo Gd. Para este fim, preparamos três amostras planas diferentes a partir de um pedaço de gadolínio comercial. As amostras foram cortadas num formato retangular de aproximadamente 10 X 12 mm², com espessuras de 0,144, 0,425 e 0,703 mm, sendo polidas logo em seguida. Tendo em vista a natureza metálica das amostras, para garantirmos absorção óptica da luz laser, pintamos suas superfícies com uma fina camada de tinta preta por meio de uma caneta para transparências de retroprojeto.

A título de comparação, preparamos outras amostras que não apresentam transição de fase magnética nem qualquer outra transição no intervalo de temperatura ambiente. Destas amostras, destacamos aqui duas: uma de alumínio de 0,640 mm de espessura e



cerca de 1 cm de diâmetro; e uma amostra de grafite carbomec de 0,604 mm de espessura com 1 cm de diâmetro.

As amostras foram posicionadas sobre o elemento peltier da célula OPC com variação de temperatura. Para garantir a vedação da câmara acústica, bem como melhorarmos o contato térmico entre a amostra e a pastilha termoelétrica, espalhamos uma mistura de pasta térmica com graxa de vácuo nas bordas das amostras, no entanto, sempre tomando extremo cuidado para que esta pasta não avançasse ao furo do ducto sonoro.

Um laser semiconductor ($\lambda = 532 \text{ nm}$ da B&W TEK) modulado em 25 Hz, por meio de um chopper modelo SR540 (STANDFORD RESEARCH SYSTEMS), foi direcionado perpendicularmente sobre a superfície do corpo de prova. O intervalo de temperatura abrangido neste ensaio foi de 275 a 355 K, sendo que varremos a temperatura nos dois sentidos, tanto aquecendo quanto resfriando a amostra. Neste momento, empregamos a amostra de Gd com espessura de 0,144 mm. Os resultados podem ser apreciados na figura 5.9, na qual é indicado através de flechas o sentido da variação de temperatura, tanto para o Gd quanto para as amostras de alumínio e grafite carbomec.

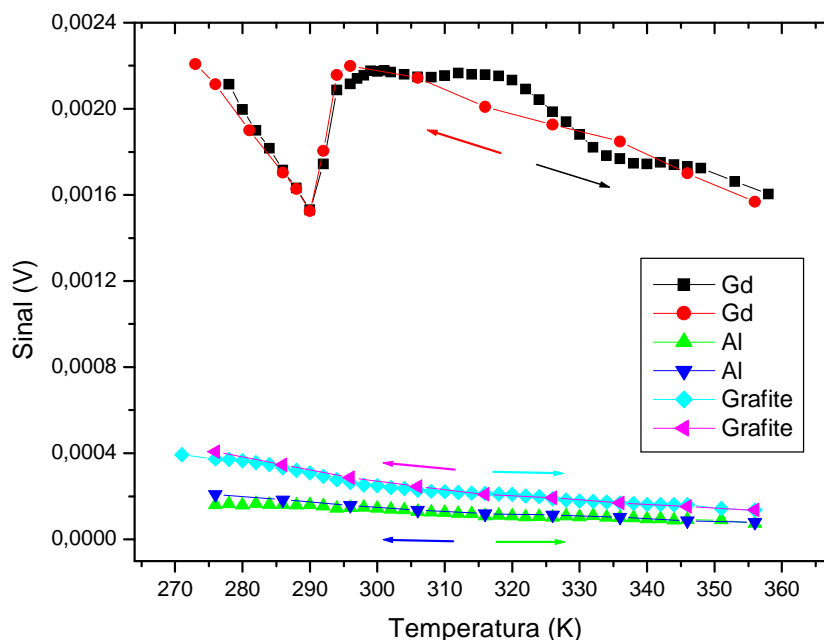


Figura 5.9. Sinal fotoacústico em função da temperatura de três amostras de naturezas diferentes, cuja frequência de modulação foi de 25 Hz. Aqui, vê-se claramente uma brusca mudança no comportamento do sinal para o Gd (espessura de 0,144 mm), indicando assim a transição de fase magnética.



Da figura 5.9 é claro que as amostras de alumínio e de grafite não apresentaram variações bruscas em seu comportamento, mantendo apenas um sinal estável com um leve aumento de intensidade em baixas temperaturas. Já no Gd vemos claramente uma mudança na intensidade do sinal fotoacústico a partir de 294 K, apresentando um sinal mínimo em 290 K, exatamente a região de transição paramagnética-ferromagnética do Gd. Percebe-se também que, nos dados tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento do Gd não houve diferença nas temperaturas onde o sinal foi influenciado. Portanto, confirmando o fato que a transição de fase é de segunda ordem, pois não apresentou histerese térmica.

A figura 5.10 mostra a dependência da fase do sinal fotoacústico em função da temperatura, e aqui, novamente, vemos que para os dados do Gd houve um indicativo da mudança de comportamento, devido a transição de fase, justamente em torno de 292 K (aquecimento ou resfriamento). Já para os outros materiais a fase não apresentou nenhum comportamento diferente em ambos os sentidos de variação de temperatura.

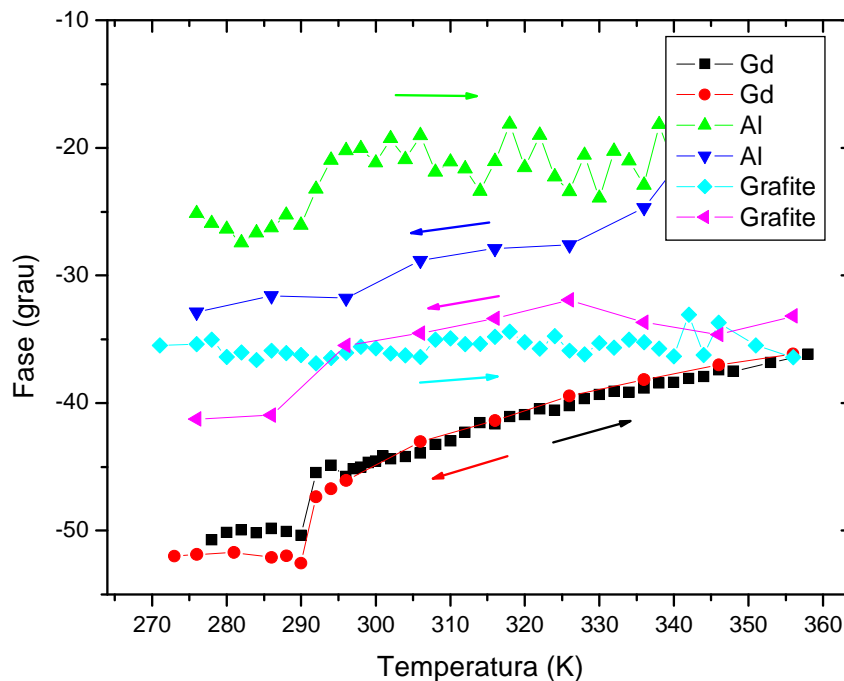


Figura 5.10. Fase fotoacústica em função da temperatura de três amostras de naturezas diferentes, cuja frequência de modulação foi de 25 Hz. Aqui, também vê-se claramente uma brusca mudança no comportamento do sinal para o Gd (espessura de 0,144 mm), indicando assim a transição de fase magnética.

Para definirmos exatamente a temperatura de transição propomos analisar o gráfico de derivada do sinal fotoacústico e da fase pela temperatura. Na figura 5.11



mostramos os referidos gráficos para os dados nos quais a amostra de Gd apresentou maior estabilidade, em comparação com a derivada dos dados de alumínio e do grafite. Dessa forma, em conformidade com os resultados do experimento magnetoacústico apresentados na seção anterior, a temperatura de Curie do Gd, medida através da interação luz-matéria com a OPC construída (seção 4.6), é de 292 K.

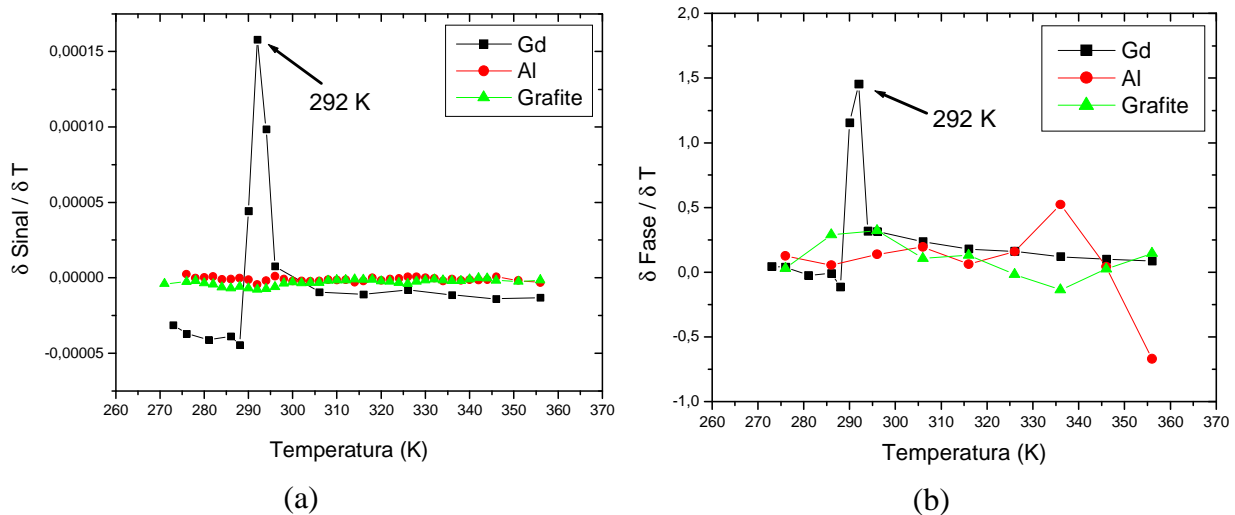


Figura 5.11. Gráfico da derivada do sinal (a) e da fase (b) fotoacústico em relação a temperatura versus a própria temperatura, onde reconhecemos claramente que a temperatura de Curie do Gd é de 292 K.

Dessa forma, fica evidente, através dos testes com as amostras de alumínio e de grafite, que a OPC com variação de temperatura não apresenta sinais espúrios oriundos de vibrações ou de qualquer outra influência, de tal forma que a mudança no comportamento dos dados captados em torno de 292 K para o Gd, pode ser precisamente atribuída a transição de fase magnética do material. Ressaltamos também que muitos outros testes, com outras amostras (cobre, filme PET), que não apresentam transição de fase em torno da temperatura ambiente, foram executados e os resultados obtidos foram exatamente os mesmos com as amostras de alumínio e grafite, por isso não houve a necessidade de apresentá-los.

Tendo em vista a possibilidade de se obter a temperatura de Curie de materiais, que apresentem transição de fase magnética em temperatura ambiente, tanto via sinal fotoacústico como via fase, estudamos a influência da frequência de modulação e da espessura da amostra. O objetivo deste estudo é de sabermos em quais situações é mais adequado o uso do sinal e em quais a fase é mais sensível.



O primeiro parâmetro a ser analisado é a frequência de modulação do laser. Realizamos novamente a varredura de temperatura, porém, utilizamos a amostra de Gd com espessura de 0,425 mm colecionando os dados em função de três frequências diferentes, a saber: 15 Hz; 25 Hz; e 35 Hz (figuras 5.12 e 5.13).

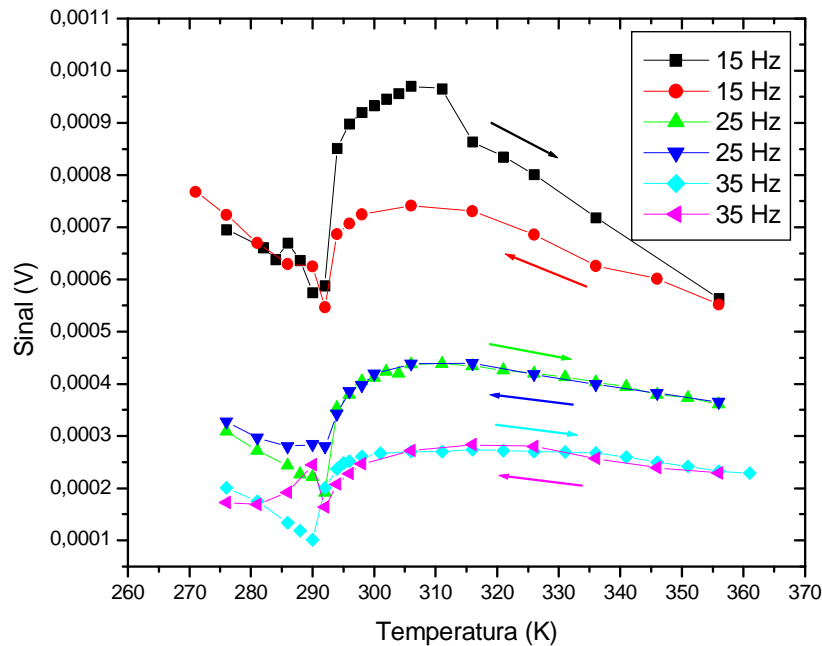


Figura 5.12. Sinal fotoacústico em função da temperatura da amostra de Gd com espessura de 0,425 mm em três frequências diferentes.

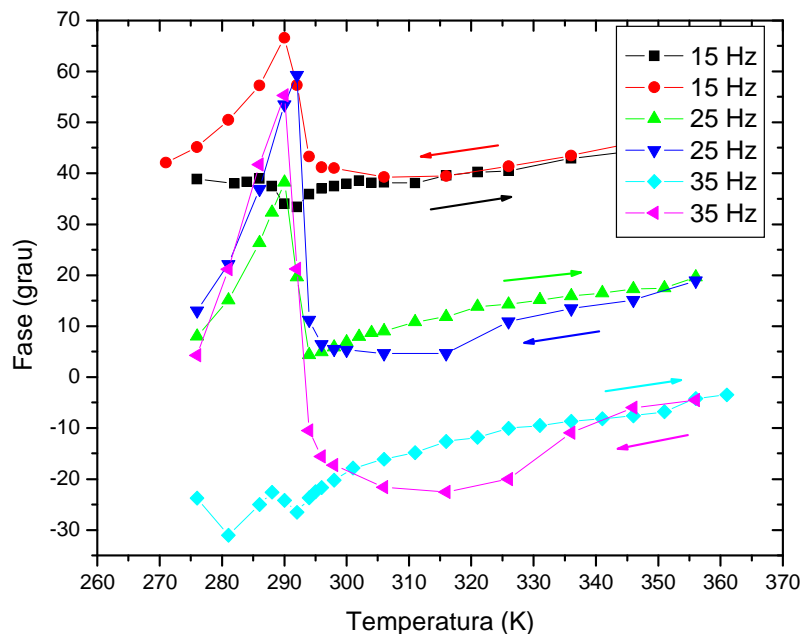


Figura 5.13. Fase fotoacústica em função da temperatura da amostra de Gd com espessura de 0,425 mm em três frequências diferentes.



Os dados a 15 Hz com a amostra de Gd sendo aquecida apresentaram um desvio considerável, o qual atribuímos a um possível vazamento de pressão da célula ou um melhor acomodamento da amostra conforme ocorria uma dilatação térmica. Porém, vale ressaltar que este desvio não é corriqueiro, tratando-se assim de um fato isolado que não ocorreu nas demais medidas.

Apesar disso, ressaltamos que novamente detectamos a temperatura de transição tanto via sinal como fase, e o valor obtido está de acordo com o anterior de 292 K. Entretanto, observamos nos gráficos anteriores das figuras 5.12 e 5.13 uma tendência de transferência de sensibilidade do sinal para a fase conforme aumentamos a frequência de modulação do laser, ou seja, quando nos afastamos do regime termicamente fino e nos aproximamos de um regime termicamente grosso.

O procedimento anterior foi repetido para a amostra com espessura de 0,703 mm, cujos resultados estão sumarizados nas figuras 5.14 e 5.15. Agora, com muito mais nitidez é possível se observar que o sinal fotoacústico perde completamente a resolução já em 25 Hz, não sendo possível uma clara determinação da temperatura de Curie. Contudo, a sensibilidade da fase, no tocante a detecção da temperatura de transição magnética, é amplificada grandemente a partir de 25 Hz, confirmando a conclusão atingida com a amostra de 0,425 mm de espessura.

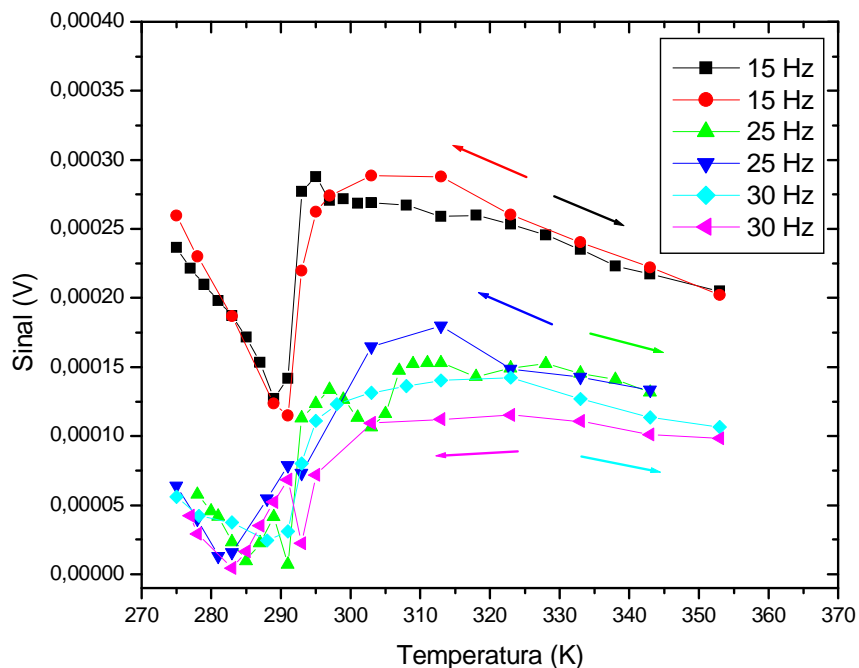


Figura 5.14. Sinal fotoacústico em função da temperatura da amostra de Gd com espessura de 0,703 mm em três frequências diferentes.

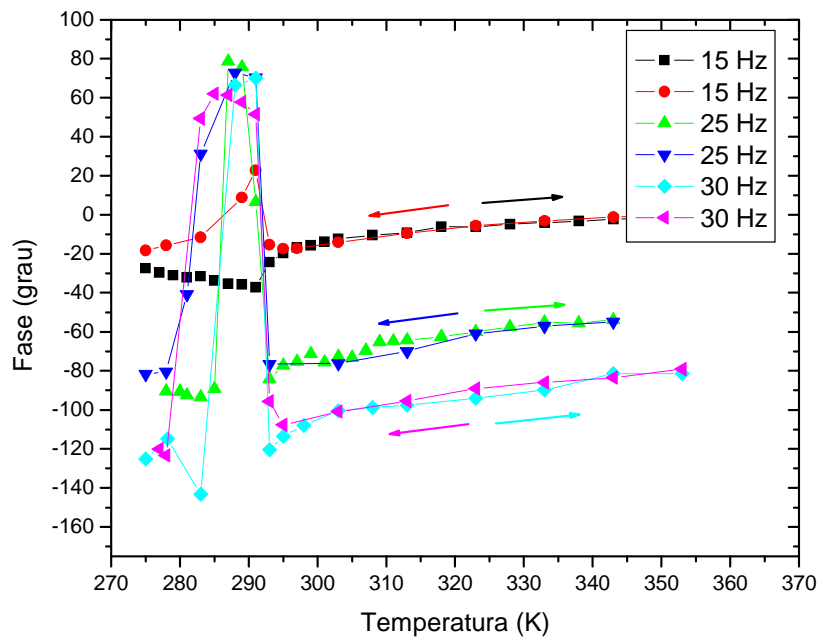


Figura 5.15. Fase fotoacústica em função da temperatura da amostra de Gd com espessura de 0,703 mm em três frequências diferentes.

A seguir examinamos o comportamento do sinal e da fase em função da espessura (representado por l_s) da amostra mantendo fixa a frequência de modulação do laser em 25 Hz. Contemplamos os resultados de tal procedimento nas figuras 5.16 e 5.17.

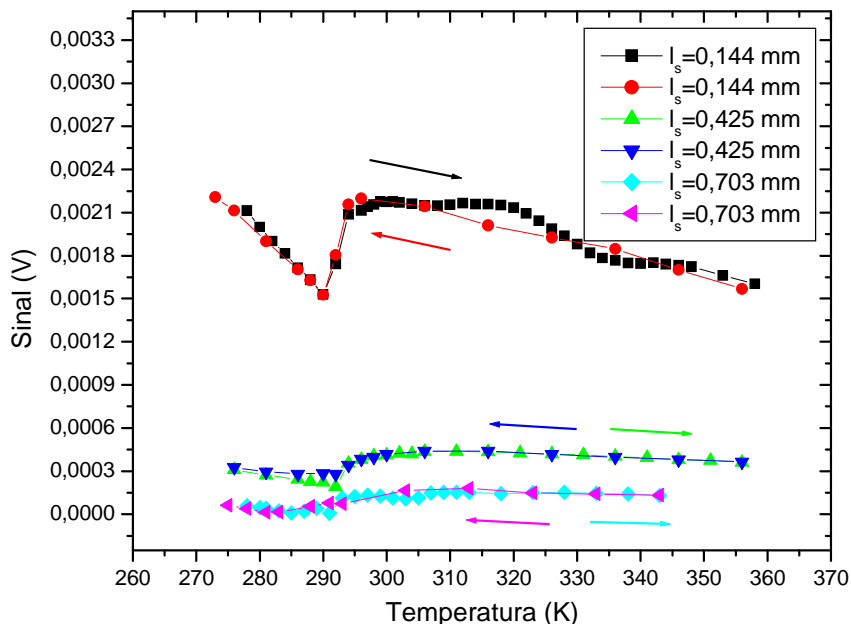


Figura 5.16. Sinal fotoacústico em função da temperatura para três amostras de Gd com espessuras diferentes, no qual a frequência foi fixada em 25 Hz.

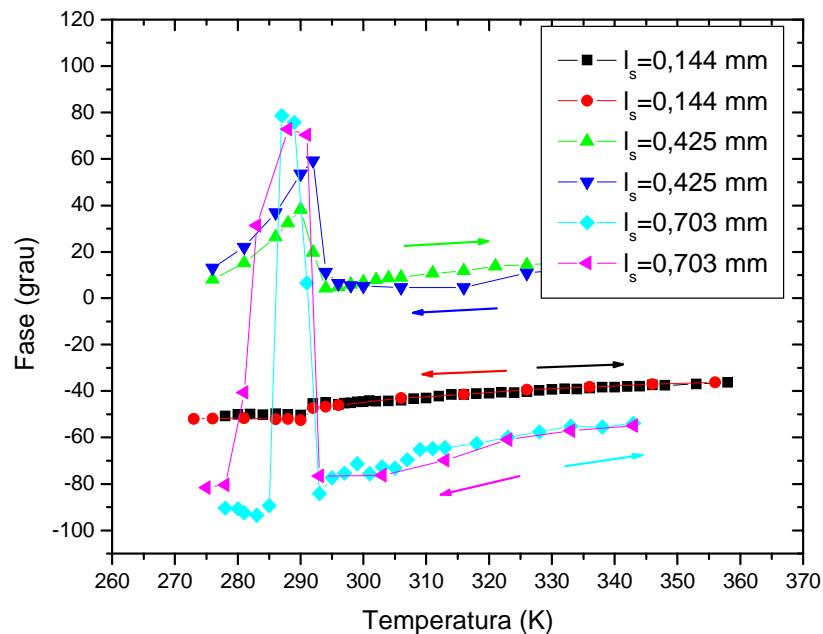


Figura 5.17. Fase fotoacústica em função da temperatura para três amostras de Gd com espessuras diferentes, na qual a frequência foi fixada em 25 Hz.

Ao analisarmos o gráfico 5.16 percebe-se que a intensidade do sinal fotoacústico diminui consideravelmente com o aumento da espessura da amostra, o que já era esperado conforme a teoria do efeito fotoacústico (capítulo 2). Juntamente com o sinal, a detecção da transição de fase magnética perde intensidade a ponto de não ser mais possível a determinação da temperatura de Curie do material com precisão.

Por outro lado, a conclusão extraída da fase fotoacústica é justamente a oposta da do sinal. Ou seja, com o aumento da espessura do corpo de prova torna-se mais evidente a transição magnética, sendo que quanto mais finas as amostras mais imperceptível se torna a transição, quando monitorada pela fase do sinal fotoacústico.

Em 1995, Glorieux et. al. ^[5] publicaram um artigo no qual investigaram, via fotoacústica, parâmetros térmicos do gadolínio próximo a sua temperatura de Curie. Os autores apresentaram os resultados para a difusividade e a efusividade de uma amostra de Gd. Na figura 5.18 nota-se que a curva de difusividade térmica do Gd em função da temperatura apresenta características muito semelhantes aos sinais fotoacústicos medidos na célula OPC com variação de temperatura (figura 5.16).

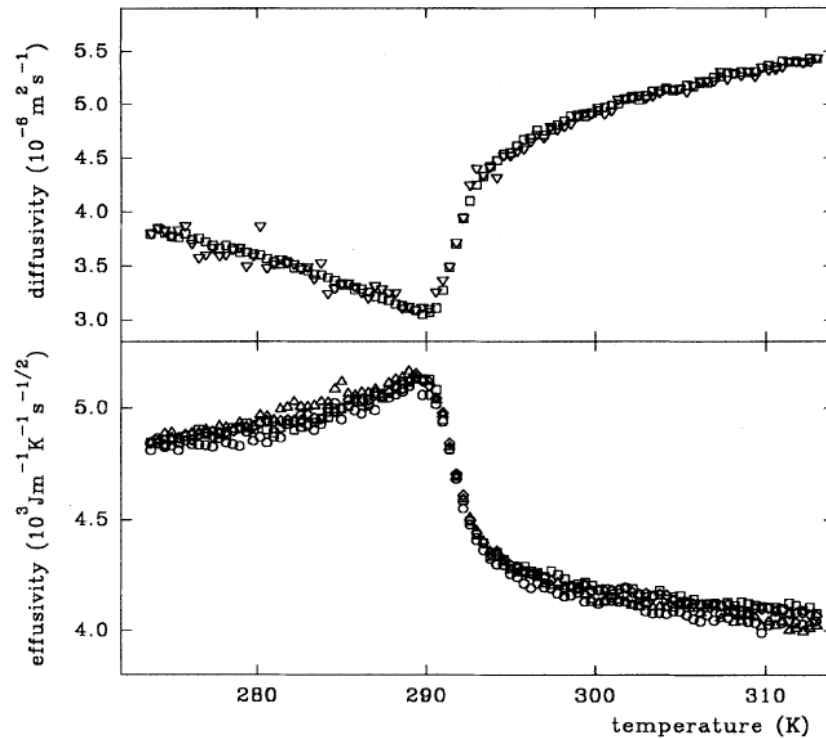


Figura 5.18. Difusividade térmica e efusividade em função da temperatura para uma mostra de Gd, propriedades estas calculadas através da amplitude do sinal fotoacústico e resultados da fase para diferentes frequências de modulação. Pontos sólidos: 10 Hz, triângulo aberto invertido: 15 Hz, quadrado sólido: 60 Hz, quadrado aberto: 120 Hz, e triângulo aberto: 240 Hz^[5].

Conforme explicado no capítulo 2, sendo l_s a espessura da amostra, o parâmetro térmico μ_s classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica. Uma amostra se diz termicamente grossa quando sua espessura l_s é maior do que $2\pi\mu_s$, e é termicamente fina quando $\mu_s \gg l_s$, a ponto da atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

O comprimento de difusão térmico é dado por

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi \cdot f}} \quad 5.1.1$$

em que f é a frequência de modulação do laser e α é a difusividade térmica da amostra.

Por meio da difusividade, extraída da figura 5.18, é possível uma estimativa da espessura térmica de nossas amostras. Para isso, subestimamos o valor do comprimento



de difusão térmico por utilizar o menor valor da difusividade térmica do Gd durante a transição de fase, ou seja, $\alpha \cong 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$.

Na tabela 5.2 resumimos o valor do comprimento de difusão térmica referente as frequências utilizadas nos ensaios anteriores, nela também apresentamos a classificação da espessura térmica das amostras segundo o parâmetro $2\pi\mu_s$. Nota-se que as amostras 1 e 2 com espessuras de 0,144 e 0,425 mm, respectivamente, são termicamente finas em todas as frequências utilizadas, já a amostra 3 pode ser considerada termicamente fina a 15 Hz, no entanto, em frequências acima de 25 Hz ela se encontra em uma região intermediária entre termicamente fina e termicamente grossa.

Tabela 5.2. Classificação da espessura térmica das amostras através da comparação do comprimento de difusão térmico com a espessura das amostras

			Classificação da espessura térmica		
Frequência (Hz)	μ_s (mm)	$2\pi\mu_s$ (mm)	Amostra 1 com $l_s=0,144$ mm	Amostra 2 com $l_s=0,425$ mm	Amostra 3 com $l_s=0,703$ mm
15	0,252	1,585	Termicamente fina	Termicamente fina	Termicamente fina
25	0,195	1,228	Termicamente fina	Termicamente fina	Intermediária
30	0,178	1,119	Termicamente fina	Termicamente fina	Intermediária
35	0,165	1,037	Termicamente fina	Termicamente fina	Intermediária

Portanto, torna-se veraz a conclusão anterior de que ao tendermos ao regime termicamente grosso a sensibilidade, frente a transição de fase magnética, se transfere do sinal fotoacústico para a fase, pois ao se aumentar a frequência de modulação do laser ou a espessura da amostra aproxima-se do regime termicamente grosso.

As conclusões anteriores devem ser colocadas sobre teste também em outras amostras magnetocalóricas, o que não foi possível realizar neste trabalho devido ao fato de não possuímos outro material magnetocalórico sólido.



5.2. Efeito Magnetocalórico da liga $Gd_5Si_2Ge_2$

Desde a descoberta do efeito magnetocalórico gigante na liga $Gd_5Si_2Ge_2$, por Pecharsky e Gschneider Jr. (1997) ^[6], uma grande quantidade de trabalhos a respeito desta liga tem sido publicada. A figura 5.19 mostra a medida da susceptibilidade ac em função da temperatura, revelando duas transições magnéticas ao redor da temperatura ambiente devido as duas fases presentes no composto $Gd_5Si_2Ge_2$ como fundido. Em torno de 275 K temos uma transição magnética-estrutural de primeira ordem, com uma das fases sólidas do composto passando de monoclinica-paramagnética para uma fase ortorrômbica-ferromagnética. A outra transição se dá em torno de 300 K, consistindo em uma transição de segunda ordem permanecendo ortorrômbica durante a transição.

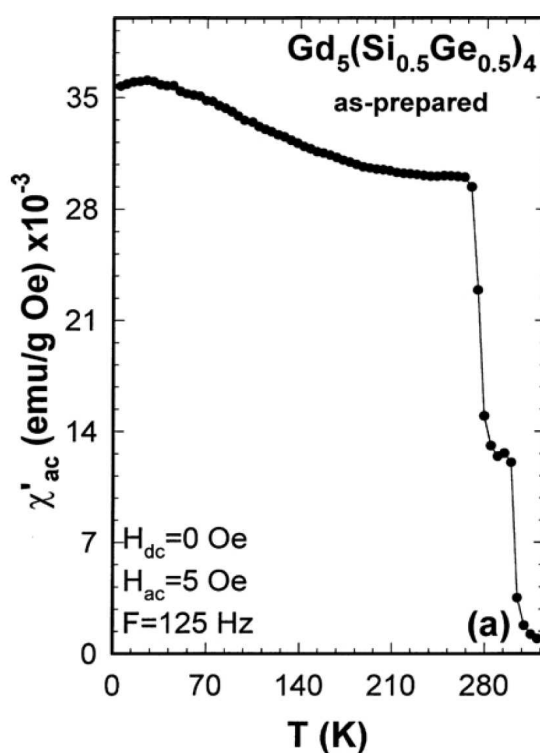


Figura 5.19. Parte real da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$ como fundido ^[7].

Na figura 5.20 (a) vemos a variação de entropia magnética calculada através de dados de magnetização para a liga $Gd_5Si_2Ge_2$ em comparação com o Gd, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. Para os dois materiais, a figura 5.20 (b) apresenta a variação adiabática de temperatura, calculada através de dados do calor



específico. Em ambos os gráficos é possível se perceber a influência sutil da transição de fase de segunda ordem em torno de 300 K.

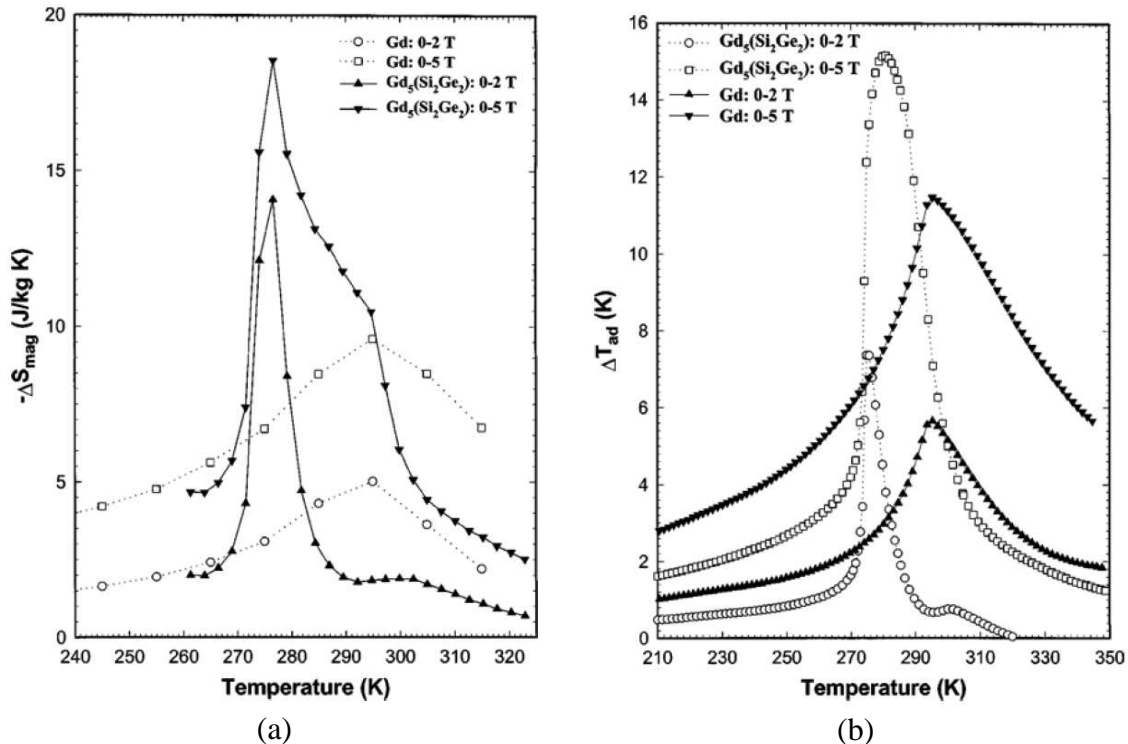


Figura 5.20. (a) Gráfico de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ e (b) $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ para o composto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ como fundido comparado com os resultados do Gd metálico ^[6].

Este composto é extremamente sensível ao modo de preparo e a pureza do Gd utilizado, sendo que este último exerce considerável influência nas temperaturas de transição ^[8].

5.2.1. Resultados Magnetoacústicos na liga $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$

Uma amostra de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ foi gentilmente fornecida pelo prof. Dr César Colucci Canesin do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Esta amostra recebeu um tratamento térmico em 1300 °C por uma hora, sendo que a amostra encontra-se em pó e seu preparo se deu a cerca de 4 anos atrás.

O resultado magnetoacústico é observado na figura 5.21, em que vemos a presença das duas transições de fase magnética. A transição magnética-estrutural de primeira ordem é observada na temperatura de aproximadamente 276 K, conforme esperado dos dados presentes na literatura. No entanto, a transição magnética de



segunda ordem foi captada em torno de 292 K, um tanto quanto abaixo da temperatura registrada de 300 K para o composto como fundido. Com isso concluímos que nossa amostra não apresenta exatamente a mesma estrutura das como fundida relatadas na literatura, sendo, provavelmente, influenciada por fatores tais como a presença de Gd puro na amostra, impurezas no Gd utilizado ^[8], oxidação devido ao estoque a atmosfera ambiente durante seus quatro anos de existência ^[9], e devido ao tratamento térmico sofrido em seu preparo.

O tratamento térmico é empregado com o objetivo de eliminar fases minoritárias que surgem durante a fusão da amostra e que fogem da estequiometria de interesse, promovendo a homogeneização do material. No caso dos compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ no intervalo de $\sim 0,3 \leq x \leq 0,7$, os quais devem ser formados através de uma transformação peritética ^[7], devemos tratá-los termicamente um pouco abaixo da temperatura peritética. Segundo A. O. Pecharsky e colaboradores ^[7], o tratamento a 1570 K (~ 1300 °C) por 1 hora para compostos com $0,43 \leq x \leq 0,503$ é suficiente para homogeneizá-los e torná-los monofásicos. Nossa amostra recebeu exatamente este tratamento térmico, não obstante, a fase minoritária ainda está presente, conforme pode ser visto claramente na figura 5.21.

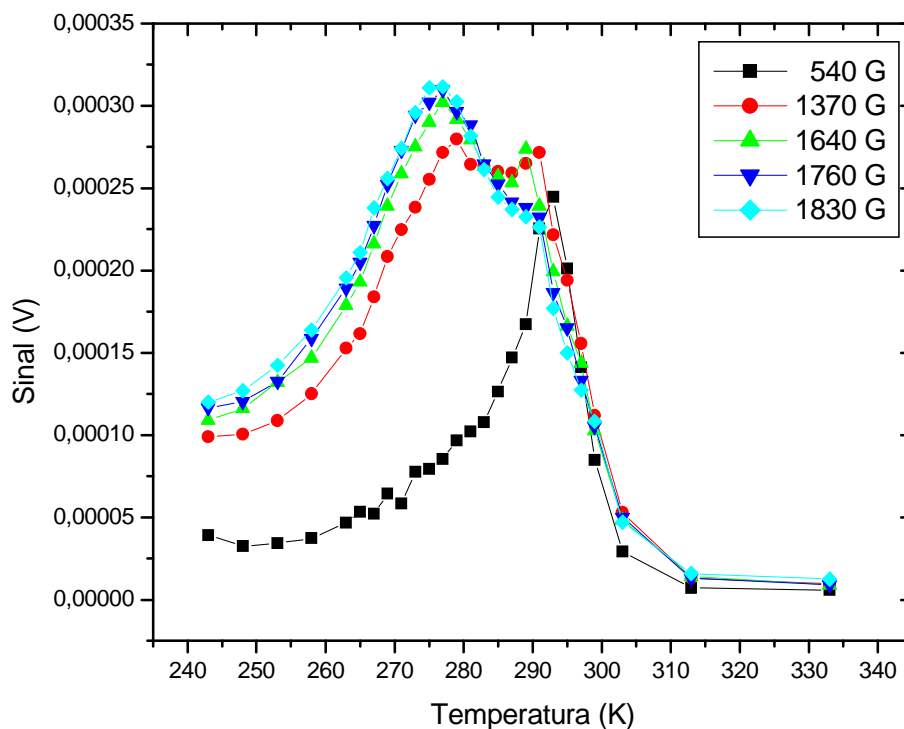


Figura 5.21. Sinal magnetoacústico para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$ tratado a 1300 °C por 1h, com campo modulado a 5 Hz.



No tocante a magnitude do sinal magnetoacústico, nota-se que em baixos campos magnéticos a transição de segunda ordem não só está presente, mas é dominante e, ao passo que incrementamos a intensidade do campo magnético constante, gradativamente a influência da transição de segunda ordem diminui dando lugar a um crescente sinal da transição de primeira ordem. Dessa forma, em altos campos magnéticos, a amostra apresentaria um sinal predominantemente de primeira ordem. Tendo em vista que o EMC é corriqueiramente medido a altos campos magnéticos, aparentemente a fase minoritária não estaria mais presente na amostra termicamente tratada. Aqui vemos uma grande vantagem do aparato experimental magnetoacústico, o qual é capaz de analisar o EMC a baixos campos magnéticos, revelando de forma mais precisa a existência ou não de fases minoritárias, mesmo após um tratamento térmico ou após qualquer outro processo que a amostra venha a sofrer.

A figura 5.22 apresenta a fase do sinal magnetoacústico, a qual permaneceu aproximadamente constante na região de transição. Entretanto, na fase vemos uma leve inclinação, o que provavelmente está ligada a variação de temperatura interna da célula, indicando assim a necessidade de uma calibração, ou seja, para maior precisão nos dados é preciso obter a resposta da própria célula em função da temperatura. Porém, esta inclinação é muito sutil não afetando as conclusões anteriores.

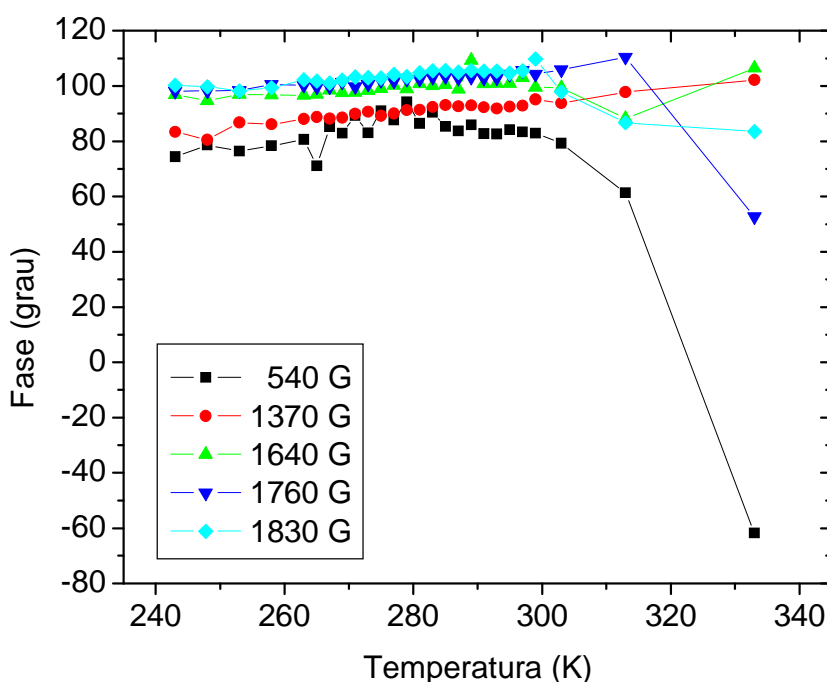


Figura 5.22. Fase magnetoacústica para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$ tratado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, com campo modulado a 5 Hz.



5.3. Efeito Magnetocalórico da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

Outra liga da família Gd-Si-Ge que tem despertado interesse é a $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$, possuindo características muito semelhantes a 5:2:2. Curvas típicas da magnetização deste material são apresentadas na figura 5.23, em que três amostras são analisadas: como fundida em tarugo; como fundida em pó; e pó tratado termicamente a 1100 °C por 20 horas.

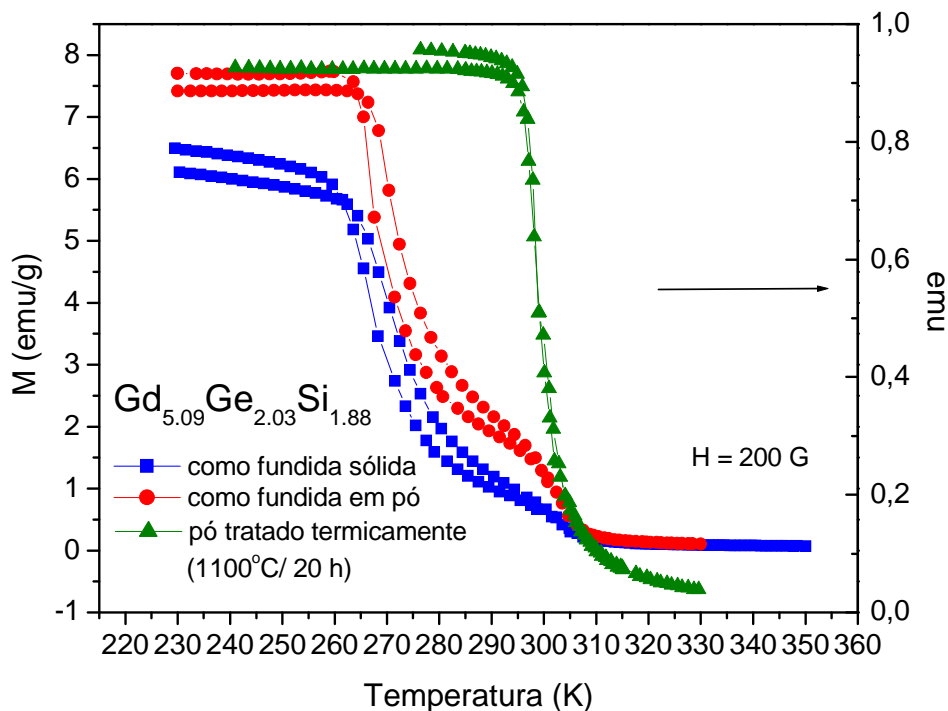


Figura 5.23. Curva de magnetização por temperatura de três amostras diferentes de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ ^[10].

Nas ligas como fundida sólida e como fundida em pó, a curva de magnetização por temperatura denuncia a presença das duas transições de fase, tanto a transição magnética-estrutural de primeira ordem como a de segunda ordem. Já na amostra termicamente tratada não existe a presença da transição de segunda ordem.

Por meio da curva de magnetização da amostra como fundida pode-se obter as temperaturas de transição através da derivada dM/dT . Este processo é exemplificado na figura 5.24, de tal modo que têm-se as temperaturas de transição de 270,5 e 303,5 K para uma típica liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundida.

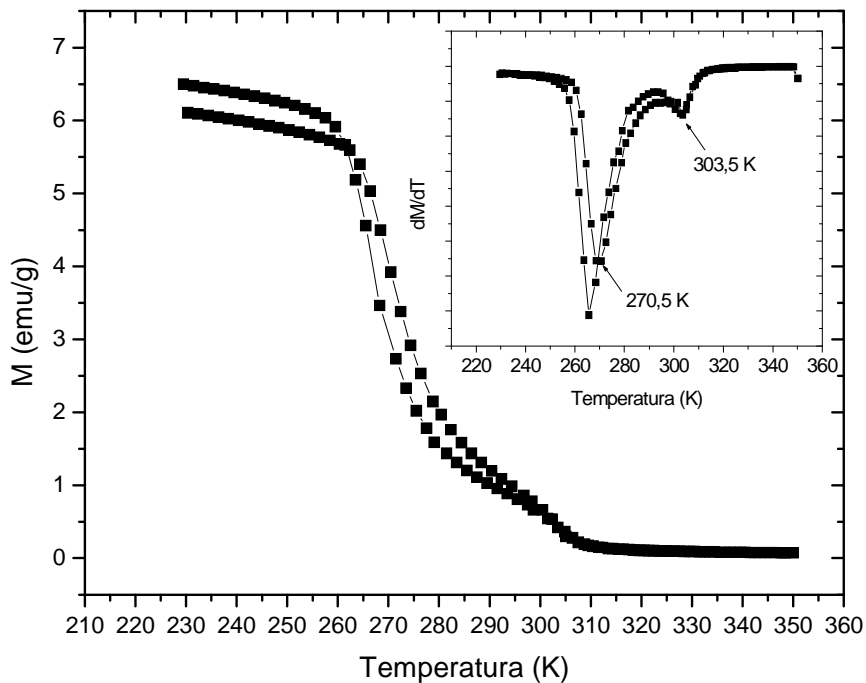


Figura 5.24. Curva de magnetização por temperatura, a campo magnético de 200 G, para o composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundido. Em detalhe a curva de dM/dT indicando as temperaturas de transição.

5.3.1. Resultados Magnetoacústicos no composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

Como última medida magnetoacústica a ser apresentada nesta dissertação de mestrado, analisamos uma amostra de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$. A amostra como fundida em pó foi preparada pelo prof. Dr. Cleber Santiago Alves do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá, sendo que seu preparo se deu a cerca de seis meses antes das análises magnetoacústicas.

O resultado do sinal é exposto na figuras 5.25, em que a temperatura da transição magneto-estrutural de primeira ordem se dá em torno 270 K em conformidade com a literatura. No tocante a transição de segunda ordem, o composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ apresentou uma temperatura de transição de 295 K, levemente abaixo da registrada na literatura, assim como no caso da amostra 5:2:2. Todavia, este valor não tira o mérito do experimento magnetoacústico, pois, novamente, a razão de tal valor reside na sensibilidade da amostra frente ao seu método preparo e pureza dos materiais utilizados.

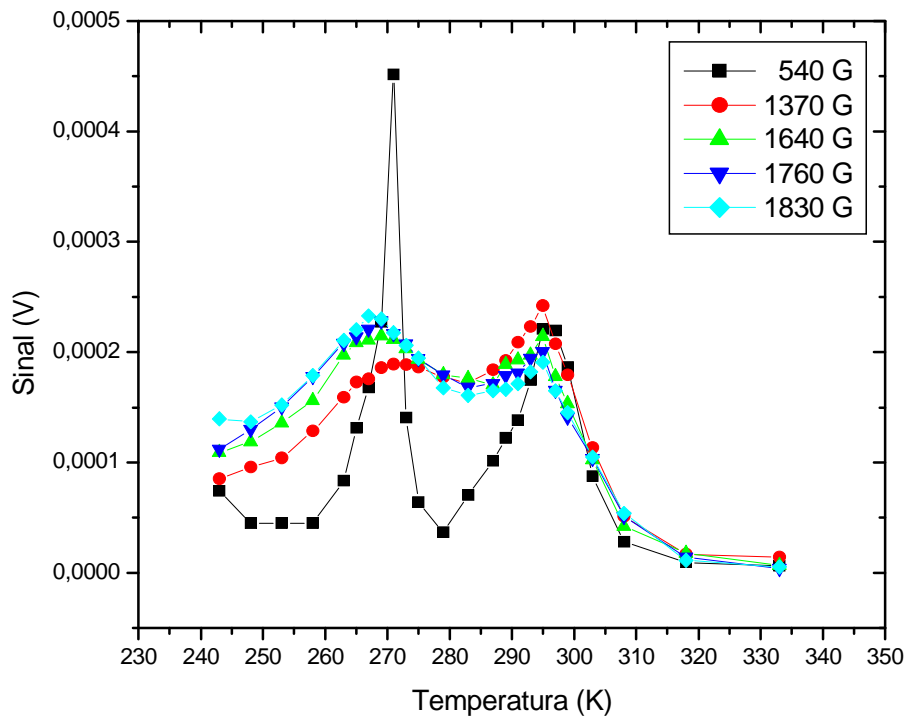


Figura 5.25. Sinal magnetoacústico para o composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundido, com campo modulado a 5 Hz .

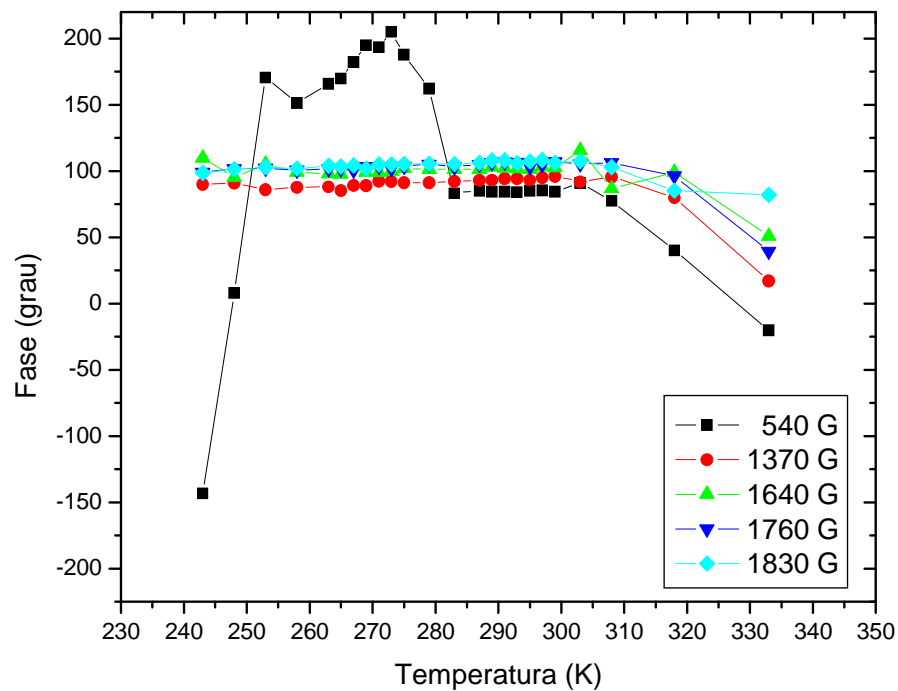


Figura 5.26. Fase magnetoacústica para o composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundido, com campo modulado a 5 Hz .



5.3. Referências Bibliográficas

1. E. Brück; “Developments in magnetocaloric refrigeration”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, R381-R391 (2005).
2. B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen; “Review on research of room temperature magnetic refrigeration”. *International Journal of Refrigeration*, 26, 622-636 (2003).
3. K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky; “Magnetocaloric Materials”. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30;387-429 (2000).
4. S. Yu. Dan’kov, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, “Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium”. *Physical Review B*, 57, 3478-3490 (1998).
5. C. Glorieux, J. Thoen, G. Bednarz, M. A. White, D. J. W. Geldart; “Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal conductivity near the Curie point of gadolinium”. *Physical Review B*, 52, 12770-12778 (1995).
6. V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr.; “Giant magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$ ”. *Physical Review Letters*, 78 (23); 4494-4497 (1997).
7. A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. , V. K. Pecharsky, C. E. Schindler; “The room temperature metastable/stable phase relationships in the pseudo-binary GdSi-GdGe system”. *J. Alloys Comp.*, 338, 126-135 (2002).
8. K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky; “Magnetic refrigeration materials” (invited). *J. Appl. Phys.*, 85 (8), 5365-5368 (1999).
9. W. Wu, A. O. Tsokol, K. A. Gschneidner Jr., J. A. Sampaio; “Influence of oxygen on the giant magnetocaloric effect of $Gd_5Si_{1.95}Ge_{2.05}$ ”. *J. Alloys Comp.*, 403, 118-123 (2005).
10. A. M. G. Carvalho; “Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, IFGW-UNICAMP (2006).



Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

Nesta dissertação de mestrado foram apresentadas todas as etapas pertinentes a construção de um aparato experimental capaz de detectar por via acústica o efeito magnetocalórico (EMC) de amostras tanto em volume quanto em pó. O experimento magnetoacústico, como se denominou tal experimento, mostrou sua eficácia ao ser posto sob teste em uma amostra de gadolínio em volume, revelando precisamente o valor da temperatura de transição magnética. Além disso, ao realizar medidas magnetoacústicas em ambos os sentidos de variação de temperatura, aquecimento e resfriamento, observamos que a amostra de Gd não apresenta histerese térmica, confirmando o fato de que se trata de uma transição de fase de segunda ordem. Dessa forma, o experimento magnetoacústico é capaz de identificar a ordem da transição magnética de determinado material.

Foram analisadas medidas magnetoacústicas de amostras em pó dos compostos da família Gd-Si-Ge. No composto 5:2:2 tratado termicamente a 1300 °C por 1 hora, a transição magneto-estrutural de primeira ordem se deu exatamente em 276 K, conforme registrado na literatura. Considerando que o tratamento térmico é empregado para eliminar a transição de segunda ordem, quando medidas magnetoacústicas em baixos campos magnéticos foram empregadas, observamos nitidamente a presença desta transição fase minoritária em nossa amostra, cuja temperatura de transição foi de 292 K. Este fato indica que a técnica magnetoacústica proporciona uma excelente sensibilidade com relação a identificação de fases indesejadas, o que geralmente não é observada quando medidas em altos campos magnéticos são empregadas. Para o composto $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ como fundido em pó os resultados magnetoacústicos apresentaram boa concordância com os previstos na literatura, tendo como temperatura de transição magneto-estrutural 270 K e a transição de segunda ordem em torno de 295 K.

De forma geral, o experimento magnetoacústico mostrou eficácia, constituindo-se como uma excelente alternativa ao estudo de materiais magnetocalóricos em temperaturas em torno da ambiente, uma vez que sua montagem tem um custo relativamente baixo se comparada aos métodos convencionais de estudo do EMC. Trata-se de uma técnica que não necessita de um sensor de temperatura em contato com



a amostra, sendo que o próprio ar contido na célula acústica desempenha este papel, permitindo assim a aplicação do método tanto para amostras em pó quanto para as em volume.

Paralelamente a construção do aparato experimental magnetoacústico, desenvolvemos uma célula fotoacústica aberta (OPC) que permite a variação de temperatura do corpo de prova. Por meio desta OPC estudamos a influência da espessura da amostra e da frequência de modulação do laser na determinação da temperatura de Curie do Gd. Este estudo revelou que, no que se refere a identificação da temperatura de transição, há uma transferência de sensibilidade do sinal para a fase quando tendemos ao regime termicamente grosso. A temperatura de Curie de 292 K foi obtida tanto da fase quanto do sinal fotoacústico, estando em pleno acordo com o valor obtido no método magnetoacústico. A técnica fotoacústica da OPC permite a investigação apenas de amostras sólidas, e esta é a razão de termos analisado somente a o material Gd.

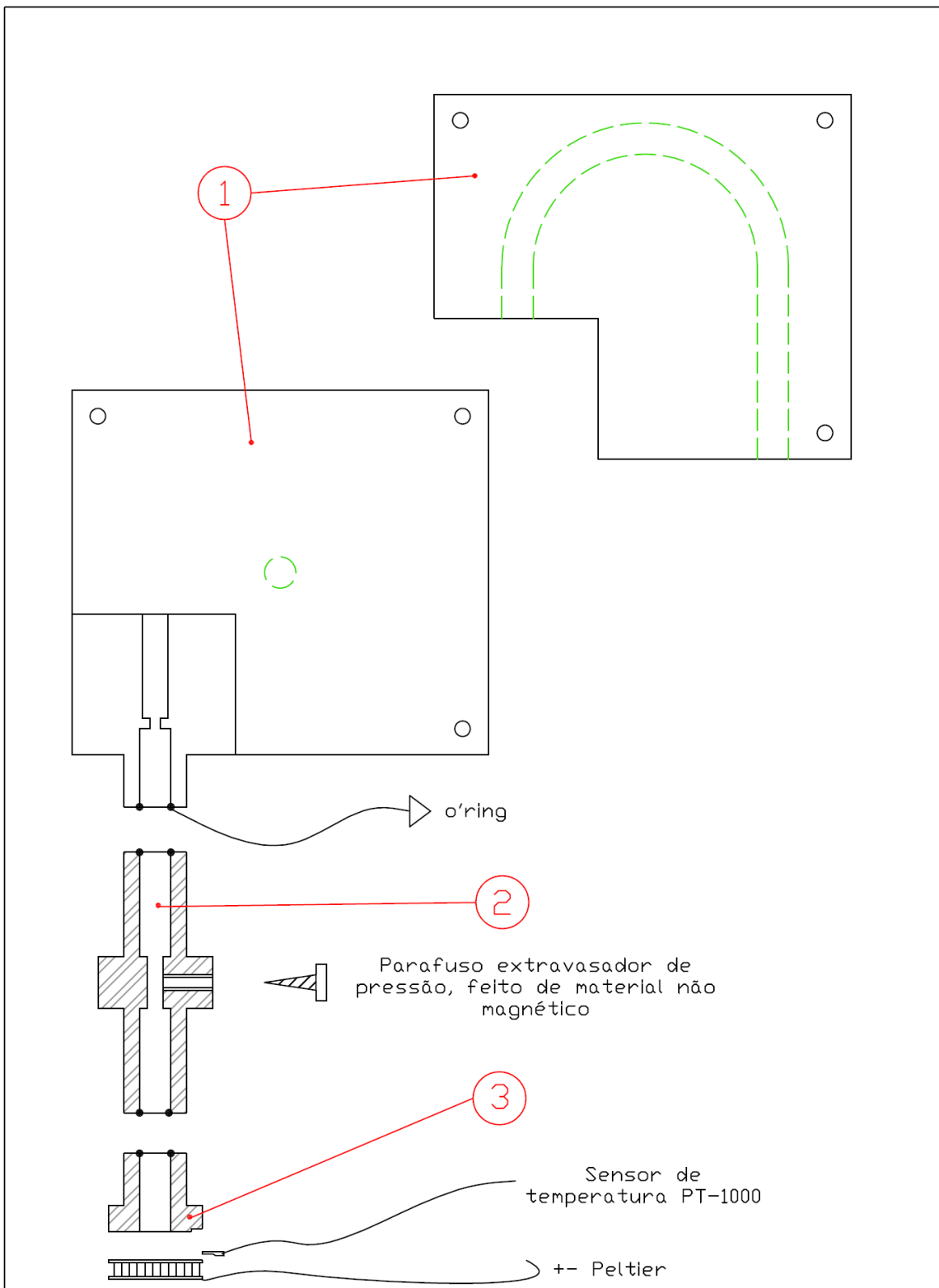
Como trabalhos futuros no método magnetoacústico, há a perspectiva de se aperfeiçoar o sistema de campos magnéticos, bem como a de se determinar a constante de proporcionalidade que permite converter a voltagem detectada no amplificador lock-in em variação de temperatura. Isto permitiria não só a determinação do EMC de determinado composto, mas também um estudo adicional frente às influências sobre ele que podem surgir, tais como: pureza dos materiais envolvidos; tratamento térmico; taxa de resfriamento; oxidação quando exposto a atmosfera ambiente e a líquidos; pressão mecânica; metalurgia do pó visando a construção dos regeneradores; e etc. No que se refere ao desenvolvimento teórico envolvido na física do experimento magnetoacústica, acreditamos que ainda está em aberto uma teoria capaz de determinar parâmetros magneto-térmicos da amostra examinada, através do ajuste das curvas de variação de temperatura devido ao campo magnético de prova.

No tocante a OPC, as perspectivas estão intimamente relacionadas a determinação direta da difusividade térmica e indiretamente da condutividade térmica, em torno da temperatura ambiente, para vários compostos em volume, analisando a influência dos vários parâmetros já citados também nestas propriedades. A determinação dessas propriedades térmicas é de suma importância no caminho até a comercialização da refrigeração magnética, pois são estas propriedades que viabilizam as trocas térmicas nos regeneradores construídos a partir dos materiais magnetocalóricos.



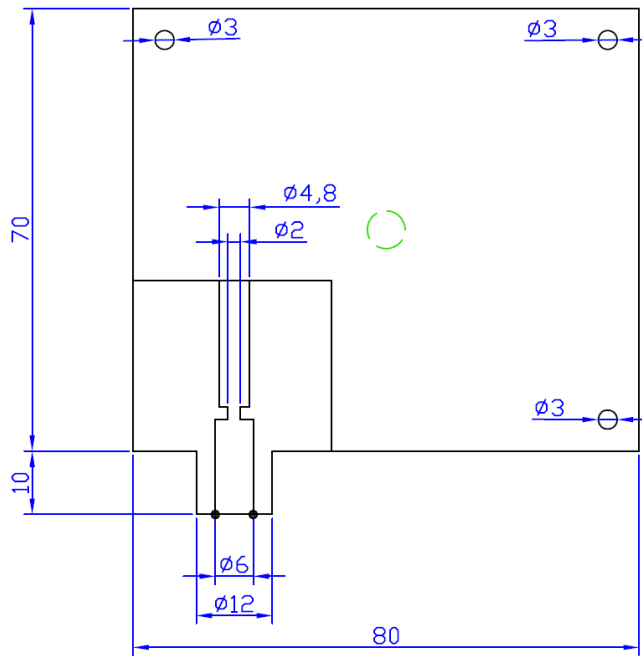
Apêndice A

Projeto da Célula Magnetoacústica

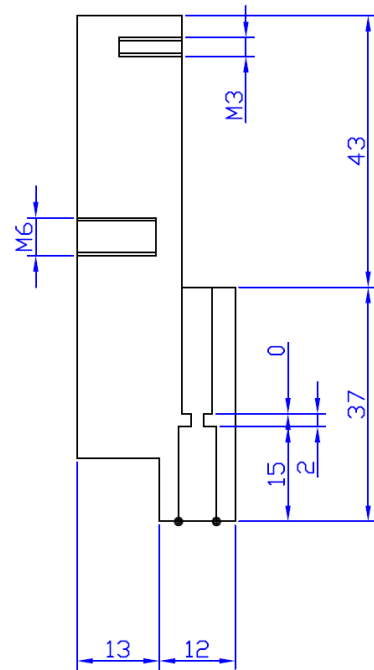


3	Suporte do tubo ao Peltier	1	Alumínio	18x18x15
2	Conector dos tubos	1	Acrílico	50xØ22
1	Suporte do microfone	1	Acrílico	80x80x25
Peça	Denominação e observações	Quant	Material e dimensões	

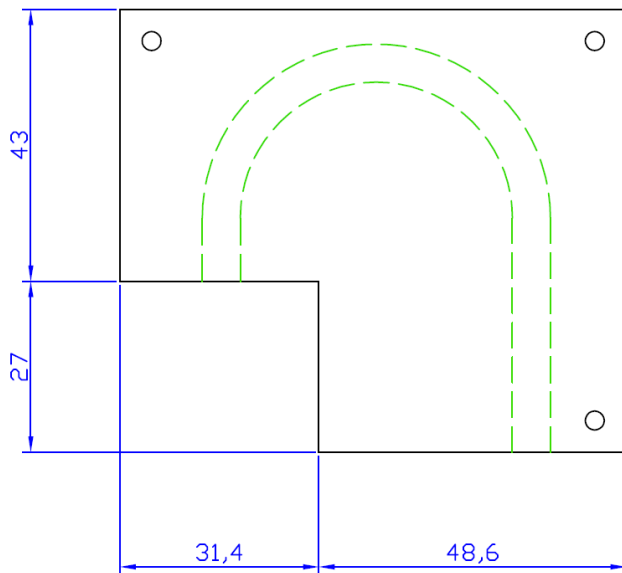
UEM Maringá Paraná	Título: Célula Magnetoacústica (Conjunto)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Unid.: mm	
Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834		
		03/06/2008	Folha 1/3



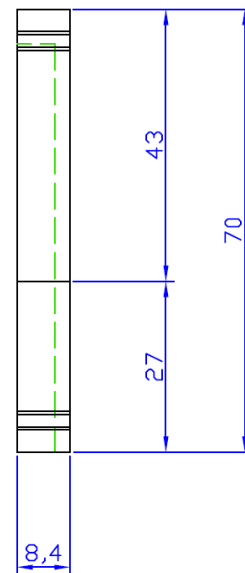
Vista frontal



Corte lateral

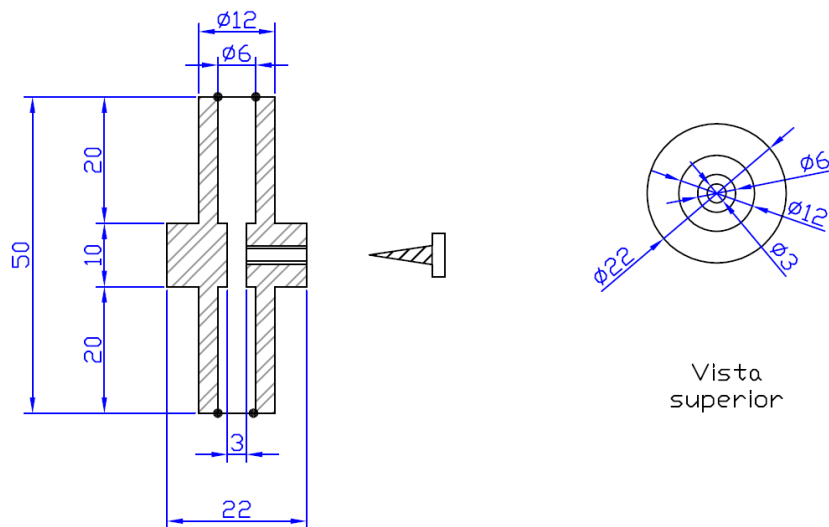


Vista frontal

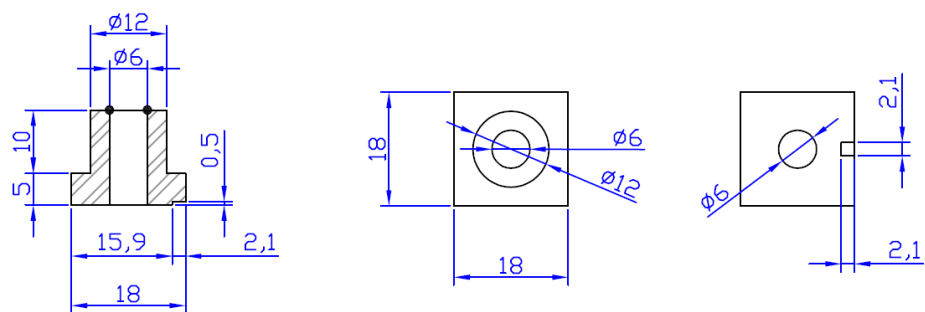


Corte lateral

UEM Maringá Paraná	Título: Célula Magnetoacústica (peça 1)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Und.: mm	
	Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834	
		03/06/2008	Folha 2/3



Corte lateral. Em detalhe o parafuso extravasador de pressão de material não magnético



Corte lateral. Em detalhe o conector para o sensor de temperatura PT-1000

Vista superior

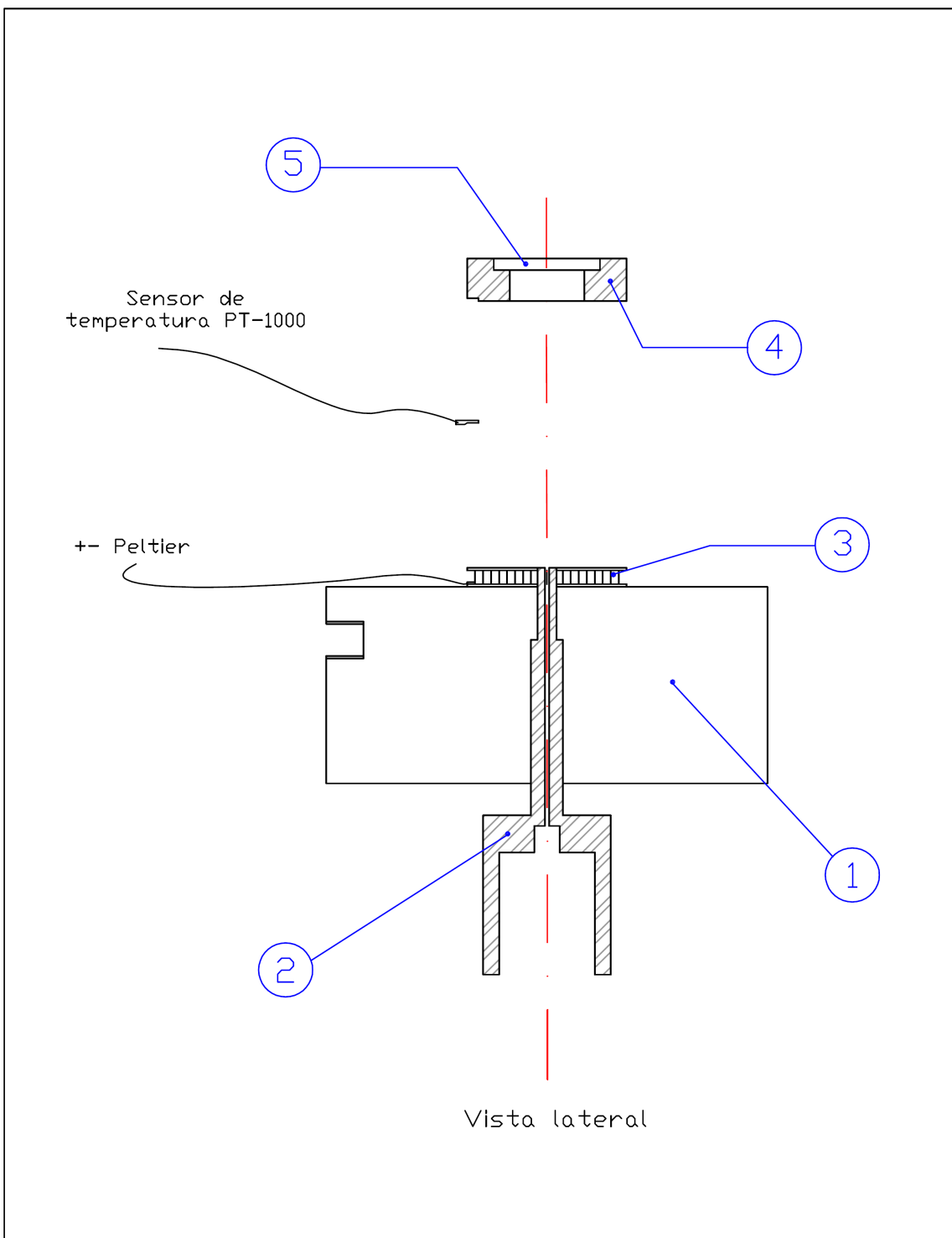
Vista inferior

UEM Maringá Paraná	Título: Célula Magnetoacústica (peças 2 e3)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Unid.: mm	
	Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834	
		03/06/2008	Folha 3/3



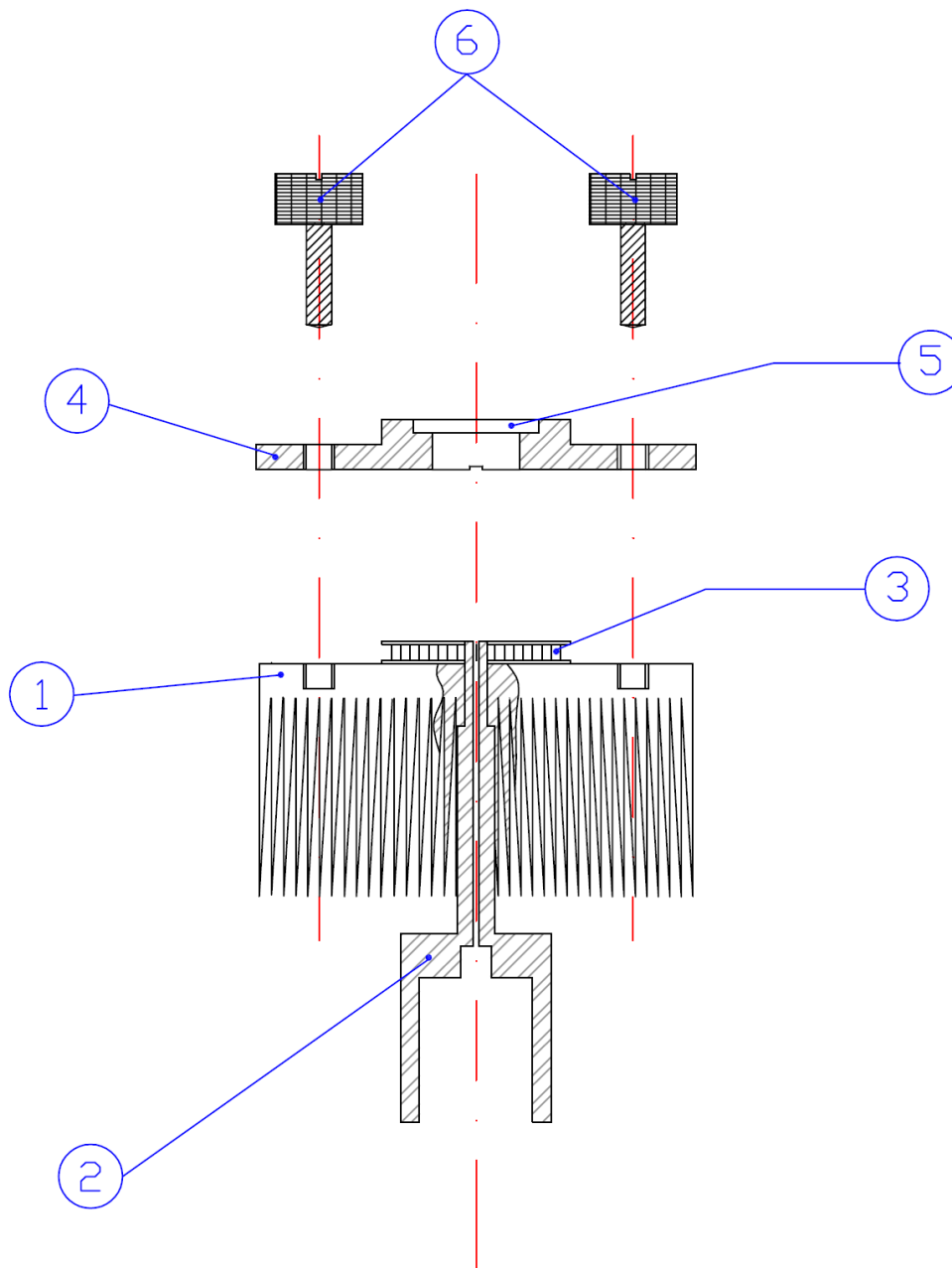
Apêndice B

Projeto da OPC com Variação de Temperatura



6	Parafuso	2	Teflon
5	Janela óptica	1	Quartzo $\varnothing 20 \times 2.2$
4	Tampa Isolante	1	Teflon
3	Peltier	1	Cerâmica 30x30x3.6
2	Ducto sonoro	1	Teflon
1	Dissipador de Temperatura	1	Alumínio 83x69x37
Peça	Denominação e observações	Quant	Material e dimensões

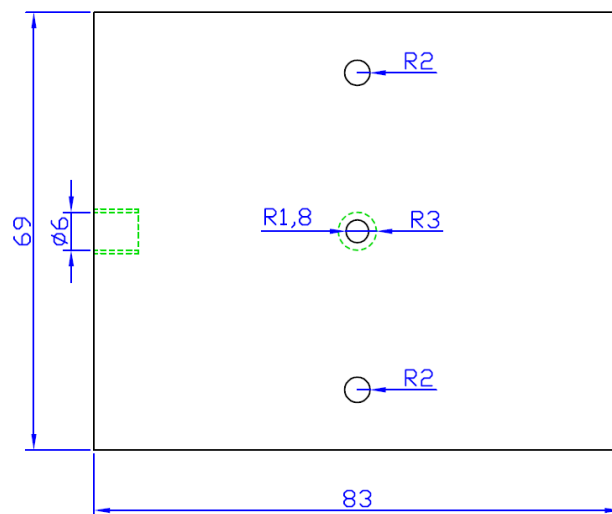
UEM Maringá Paraná	Título: Célula Fotoacústica (Conjunto) Wesley Szpak Mestrado em física - DFI - UEM	Escala: 1:1	GEFF
		Unid.: mm	
		Ra: 43834	
		06/03/2008	Folha 1/5



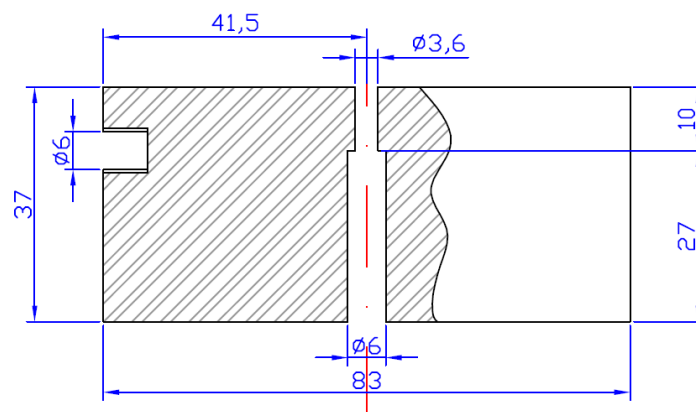
Vista dianteira

6	Parafuso	2	Teflon
5	Janela óptica	1	Quartzo $\varnothing 20 \times 2,2$
4	Tampa Isolante	1	Teflon
3	Peltier	1	Cerâmica 30x30x3,6
2	Ducto sonoro	1	Teflon
1	Dissipador de Temperatura	1	Alumínio 83x69x37
Peça	Denominação e observações	Quant	Material e dimensões

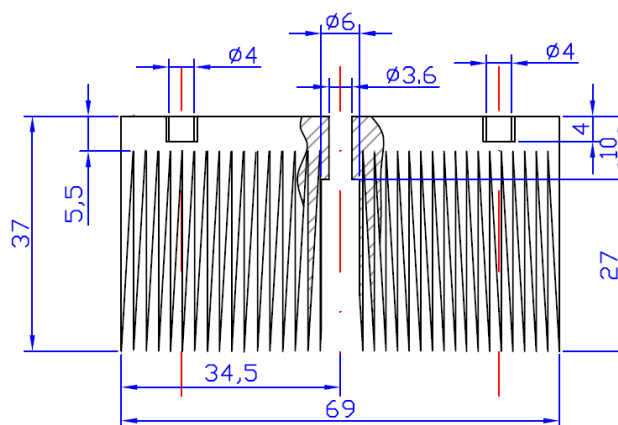
UEM Maringá Paraná	Título: Célula Fotoacústica (Conjunto) Wesley Szpak Mestrado em física - DFI - UEM	Escala: 1:1	GEFF
		Unid.: mm	
		Ra: 43834	
		06/03/2008	



Vista Superior

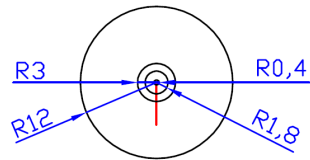


Corte na vista lateral

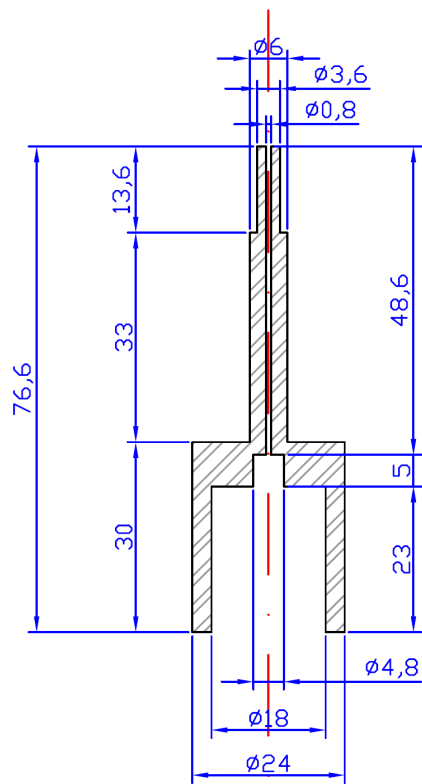


Corte na vista dianteira

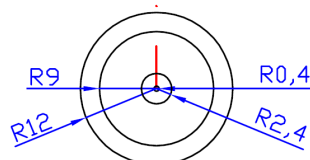
UEM Maringá Paraná	Título: Célula Fotoacústica (Peça 1)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Unid.: mm	
	Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834	Folha 3/5
		06/03/2008	



Vista Superior

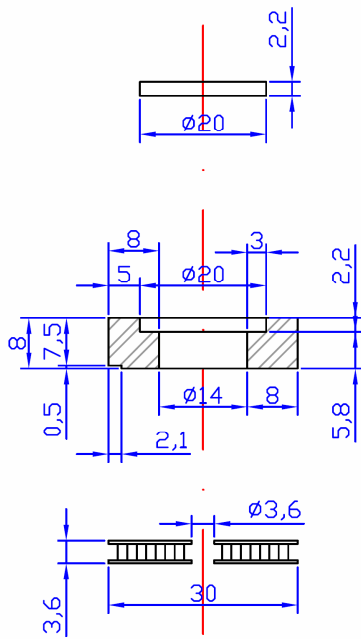


Corte na vista lateral

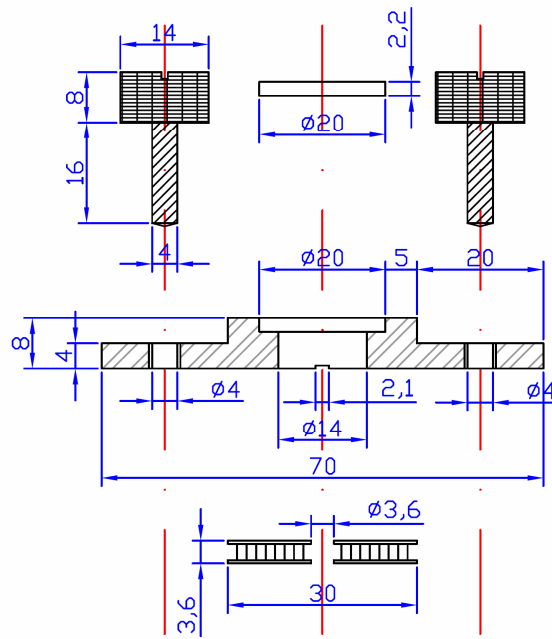


Vista inferior

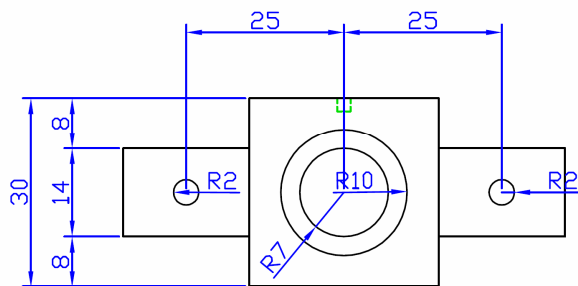
UEM Maringá Paraná	Título: Célula Fotoacústica (Peça 2)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Unid.: mm	
	Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834	Folha 4/5
		06/03/2008	



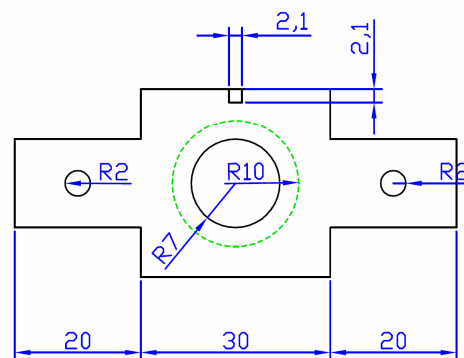
Corte na vista lateral



Corte na vista dianteira



Vista Superior



Vista inferior

UEM Maringá Paraná	Título: Célula Fotoacústica (peças 3,4,5 e 6)	Escala: 1:1	GEFF
	Wesley Szpak	Unid.: mm	
	Mestrado em física - DFI - UEM	Ra: 43834	
		06/03/2008	Folha 5/5