

*Os sistemas de refrigeração (geladeiras, freezers e condicionadores de ar), embora indispensáveis à vida moderna, constituem um risco ao meio ambiente. Em geral, eles funcionam à base de gases que, se liberados na atmosfera, causam danos à camada de ozônio, que protege os seres vivos dos raios ultravioleta. Por isso, vêm sendo buscadas alternativas mais ecológicas e de custo viável. A opção mais promissora parece ser a refrigeração magnética, que, graças a descobertas e avanços técnicos recentes, poderá em futuro próximo substituir os refrigeradores convencionais, tornando-se parte do dia-a-dia da humanidade.*

**Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro**

*Departamento de Eletrônica Quântica, Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

# DESMAGNET



# REFRIGERAÇÃO ADIABÁTICA

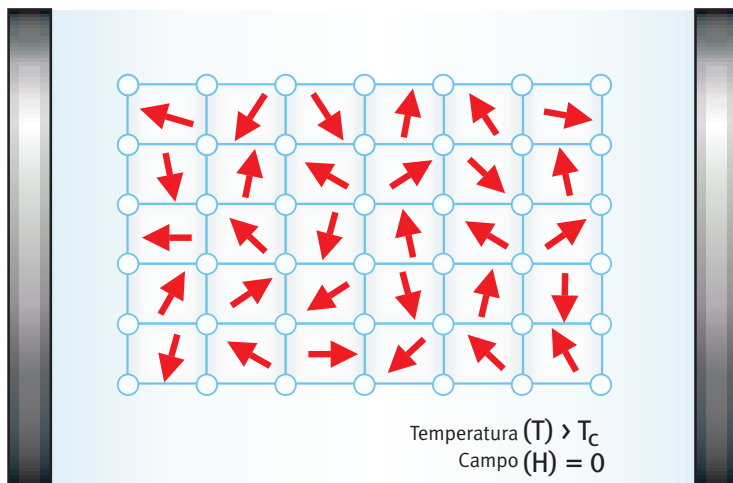
## Opção econômica e ecológica para refrigeração



**Os refrigeradores comerciais utilizados hoje em indústrias, casas**

comerciais e mesmo em residências funcionam com base na compressão e descompressão de um gás. Ao ser comprimido, o gás perde calor. Em seguida, é descomprimido e passa por uma tubulação nas paredes internas do refrigerador, absorvendo calor do ar ali presente. A repetição do processo reduz a temperatura interna até o nível desejado. O gás usado geralmente é um freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono (os chamados CFCs) ou de hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). Tais gases, no entanto, são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera, que protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta produzida pelo Sol.

A crescente conscientização da sociedade em relação ao risco ambiental do uso dos freons tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração. Uma hipótese mais óbvia seria o emprego de outros tipos de gases ou líquidos, menos poluentes, mas os compostos testados não apresentam a mesma eficiência de refrigeração ou envolvem altos custos. A solução pode estar na refrigeração magnética, processo que até recentemente só era usado em pesquisas científicas, em função do custo elevado e de limitações na eficiência de refrigeração na faixa da temperatura ambiente. Esse método começa a se tornar uma opção viável, a partir do maior conhecimento dos fenômenos magnéticos da matéria, e sobretudo da obtenção de novos mate- ▶



**Figura 1.** Representação esquemática de um cristal constituído de átomos não-magnéticos (esferas) e íons magnéticos (setas) no estado paramagnético

riais ativos. A diferença básica entre o resfriamento por compressão-descompressão de um gás e o resfriamento magnético é que, nesse último, a substância ativa (um composto magnético) emite calor ao ser submetida à aplicação de um campo magnético, e absorve calor quando o campo é removido – efeito magnetocalórico.

### Um método revolucionário



Reduzir a temperatura de uma substância a valores bem próximos do zero absoluto (zero na escala Kelvin, equivalente a  $-273^{\circ}\text{C}$ ) foi, durante muito tempo, um desafio para a ciência. Nos anos 20, os poucos laboratórios que trabalhavam com essa técnica usavam o gás nobre hélio liquefeito para esse resfriamento, mas a menor temperatura conseguida era de 1,5 K ( $-271,5^{\circ}\text{C}$ ). Foi nessa época que o físico holandês Peter Debye (1884-1966) e o químico norte-americano William F. Giaque (1895-1982) propuseram um novo e revolucionário processo, que permitiria reduzir a temperatura absoluta de um corpo abaixo de 1 K ( $-272^{\circ}\text{C}$ ).

O método proposto baseava-se não na compressão e descompressão de um gás, mas na magnetização e desmagnetização de um sal paramagnético, usado como substância ativa (ou AMR, de *active magnetic regenerator*). O termo ‘ativo’ significa que um campo magnético é aplicado (ao sal) e removido para compor o ciclo de perda e ganho de temperatura (ciclo termodinâmico). O resfriamento, nesse caso, é obtido sem troca de calor (ou seja, de modo ‘adiabático’) com o meio externo, ao contrário

do que ocorre com os gases.

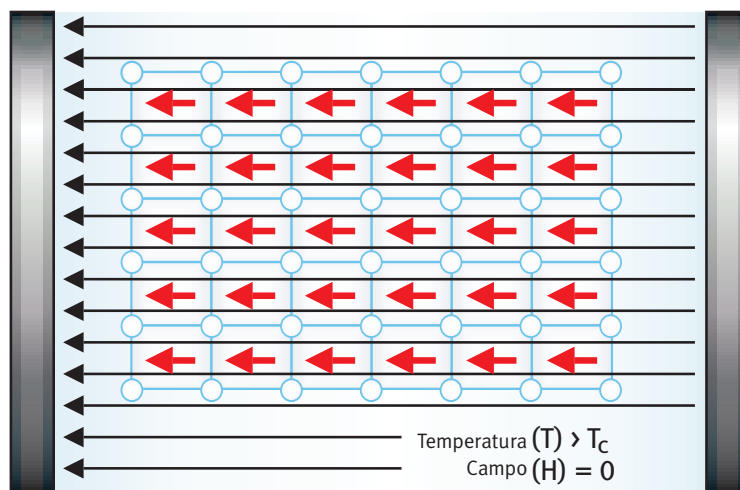
A descoberta de materiais ativos mais eficientes e os avanços da técnica de desmagnetização adiabática – em especial a ativação e desativação da magnetização dos núcleos dos átomos – tornaram possível atingir temperaturas de microkelvin, ou seja, até um décimo-milésimo de grau acima do zero absoluto. A possibilidade de atingir baixíssimas temperaturas abriu as portas para o estudo, antes inimaginável, de novos fenômenos e efeitos da matéria.

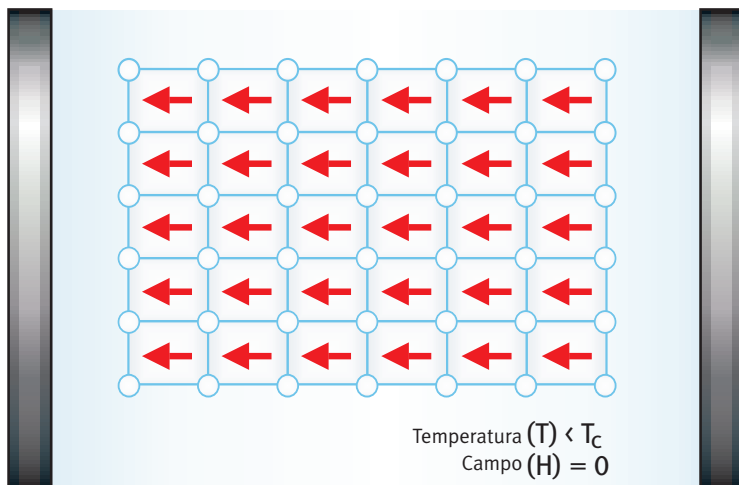
A técnica de refrigeração-aquecimento por desmagnetização-magnetização adiabática vem sendo constantemente aperfeiçoada. Os avanços nesse campo baseiam-se em novos conhecimentos teóricos, concentrados na elaboração e na compreensão de modelos quântico-estatísticos que descrevem compostos e ligas magnéticas, e em resultados experimentais, sobretudo a obtenção de novos materiais ativos de elevado efeito magnetocalórico e com alto grau de pureza.

Em 1976, G. V. Brown idealizou um refrigerador magnético usando um material ativo à base de gadolínio (elemento químico das terras raras), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores comerciais. Com esse equipamento, a temperatura poderia ser reduzida de 319 K ( $46^{\circ}\text{C}$ ) para 272 K ( $-1^{\circ}\text{C}$ ) com uma grande vantagem ecológica: sem usar CFCs ou HCFCs. Assim, pelo menos em potencial, o trabalho de Brown deu o primeiro passo para a exploração comercial dessa técnica, apropriada para uma época com crescentes conscientizações de natureza ecológica.

Além de dispensar o uso de gases poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia. Refrigeradores convencionais, baseados na compressão-descompressão de um gás, podem atingir 40% de eficiência, enquanto a eficiência estimada para um refrigerador magnético deve atingir de 50% a 60%. A eficiência mede a razão entre o calor retirado do interior de um refrigerador e a energia gasta para isso. O percentual indica a rela-

**Figura 2.** Quando o cristal é submetido a um forte campo magnético, os spins dos íons magnéticos em seu interior alinham-se na mesma direção do campo





ção entre o valor obtido para eficiência de um refrigerador real e o valor máximo para eficiência de um refrigerador ideal (eficiência de Carnot). A eficiência de todo refrigerador real será menor que a de Carnot, em função de perdas no processo.

### O alinhamento dos íons



O material ativo (ou AMR) – em geral compostos magnéticos que incluem terras raras (série dos lantanídeos) – é formado por íons magnéticos, que podem ser vistos como pequenos ímãs em uma rede cristalina (figura 1). Essa rede exibe repetições periódicas onde os átomos magnéticos (setas) e os não magnéticos (esferas) ocupam posições (sítios) bem localizadas. Os íons magnéticos podem interagir entre si de modo direto ou através de elétrons de condução. Tais elétrons não são localizados, isto é, não pertencem especificamente a um sítio da rede e podem fazer a ‘comunicação’ (interação de troca) entre os átomos da rede.

Se o material é colocado entre os pólos de um eletroímã (que gera um campo magnético), os pequenos ímãs tendem a se alinhar (figura 2) na direção do campo (como a agulha da bússola alinha-se com o campo magnético da Terra), dando origem a um estado mais organizado, ou de menor entropia. Em uma conceituação bastante simplificada, a entropia é a medida do grau de ordem de um sistema. Assim, a configuração dos íons magnéticos no material inicial apresenta alta entropia magnética (alto grau de desordem), mas após a aplicação do campo a entropia magnética é bem pequena (baixo grau de desordem).

Dependendo da natureza do material, o alinhamento surge (figura 3) mesmo sem a aplicação de um campo magnético, bastando resfriar esse material abaixo de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ) – descoberta feita pelo físico francês Pierre Curie (1859-1906). Isso ocorre

porque as interações microscópicas entre os íons magnéticos (interação de troca), e entre os íons e a rede cristalina, levam a uma configuração de ordem magnética espontânea. A configuração inicial, mostrada na figura 1, caracteriza a fase paramagnética, em que os pequenos ímãs (*spins* dos íons) têm orientações aleatórias (alta entropia). Já na fase magnética espontaneamente ordenada (baixa entropia), mostrada na figura 3, a ordem direcional não é aleatória, ou seja, o material está magnetizado.

A temperatura de Curie marca o limite das fases. Se a temperatura do material é maior que a de Curie ( $T > T_C$ ), ele permanece na fase desordenada paramagnética (desde que não seja aplicado um campo magnético). Se o material é resfriado abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_C$ ), passa para a fase ordenada ferromagnética. Os efeitos magnetocalóricos nos compostos ferromagnéticos são maiores em torno da temperatura de Curie (diferente para cada material).

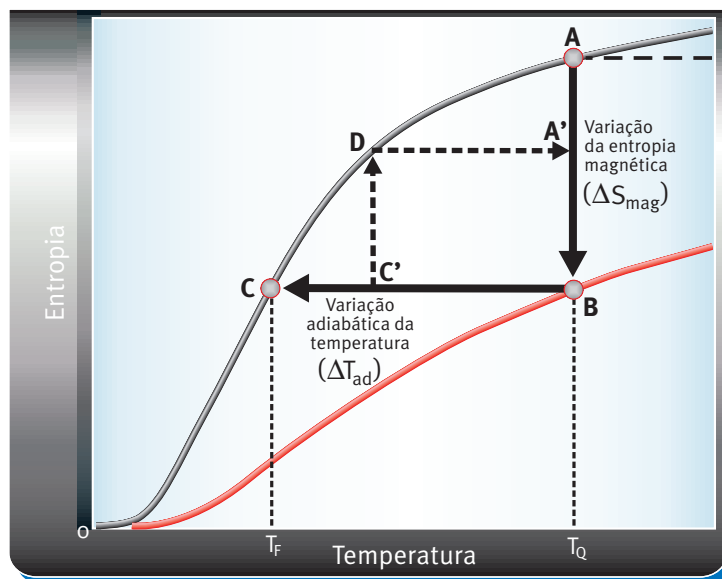
### Como entender o processo

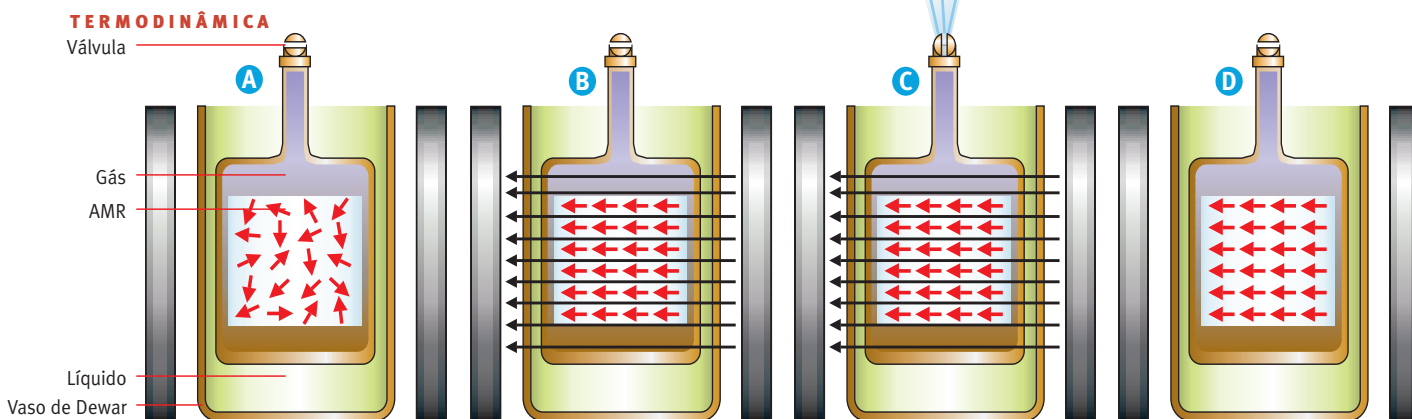


A maneira mais simples de explicar o que ocorre na refrigeração magnética é pela análise de um gráfico (figura 4) que relaciona a entropia e a temperatura do material ativo (AMR), na ausência e na presença de um campo magnético externo, gerado por um eletroímã. As curvas desse gráfico deixam claro que o aumento da temperatura provoca crescimento da

Figura 3. Quando o cristal é colocado em uma temperatura abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ), também ocorre o alinhamento dos íons (fase ferromagnética)

Figura 4. Aumento da entropia (desordem) com a elevação da temperatura, sem a aplicação de campo magnético (em preto) e com o campo (em vermelho): A → B indica o processo isotérmico, quando há variação da entropia, B → C indica o processo adiabático, quando a temperatura diminui (sem troca de calor com outro meio), e a seqüência A' → B → C' → D → A' forma o ciclo de Carnot





**Figura 5.** Estágios de um refrigerador magnético: em (A), o AMR está em contato térmico, através de um gás (hélio, por exemplo) com um líquido (hélio líquido, por exemplo) dentro de um vaso de Dewar; em (B), o AMR é submetido a um campo magnético (linhas pretas); em (C), a válvula é aberta, o gás é retirado e cessa o contato térmico; em (D), o campo é desligado, forçando o resfriamento do AMR no processo adiabático

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 AMR é colocado a uma certa temperatura ( $T_Q$ ) – por exemplo, 1 K (-272°C), 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 feito mantendo a temperatura do AMR constante (processo isotérmico) – no exemplo ( $T_Q = 1$  K), o material permanece em contato com o hélio líquido. Sem esse contato, a temperatura do material aumentaria, como acontece quando o gás é comprimido, em refrigeradores convencionais – da mesma forma, a bomba de ar usada para encher o pneu de uma bicicleta esquentada após algumas ‘bombadas’.

Atingido o estado B, isola-se termicamente o AMR (eliminando-se o contato) e retira-se o campo magnético. Isso provoca uma redução na temperatura, sem troca de calor com o exterior (processo adiabático), pois o material está isolado termicamente. 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 ( $T_Q$ ).

A teoria é simples, mas a refrigeração magnética, na prática, ainda exige um aparato sofisticado, por trabalhar com temperaturas muito baixas. Assim, o AMR precisa ser colocado em um volume cilíndrico, sustentado por um suporte de baixa condutividade térmica dentro de um contêiner que contém um gás que pode ser retirado por uma válvula (figura 5). Esse contêiner é mergulhado em hélio líquido dentro de um vaso de Dewar, recipiente semelhante a uma garrafa térmica, com as paredes interna e externa separadas por vácuo – o nome homenageia o físico escocês James Dewar (1842-1923), seu inventor.

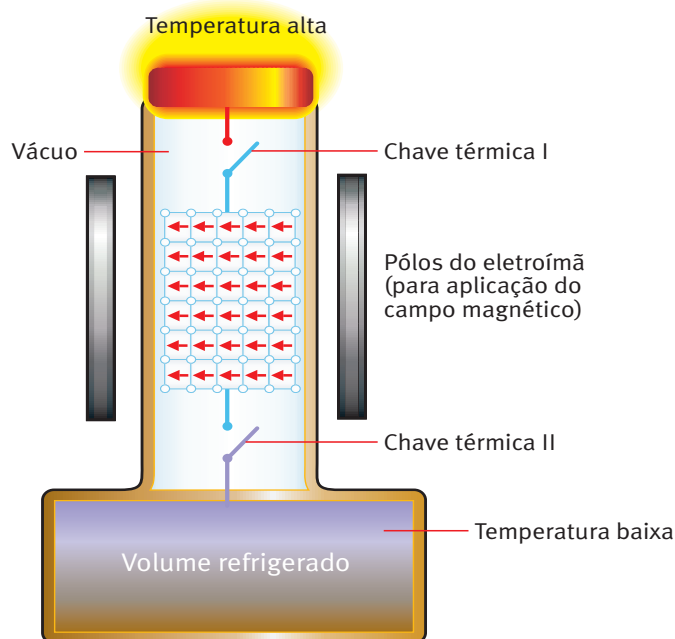
O gás, que permite o contato térmico entre o material ativo (AMR) e o hélio líquido, é colocado no contêiner e a válvula é fechada. Com isso, o AMR é mantido a uma certa temperatura (no caso,  $T_Q = 1$  K), mas os *spins* dos íons magnéticos continuam desordenados (fase paramagnética). Esse estágio (A)

equivale ao estado A do gráfico entropia versus temperatura. Em seguida, aplica-se o campo magnético, que alinha os *spins* e diminui a entropia do material sem alterar sua temperatura. Esse estágio (B) corresponde ao estado B do mesmo gráfico.

Em seguida, a válvula é aberta e o gás que faz o contato térmico do AMR com o hélio líquido é retirado. O material ativo fica isolado termicamente mas ainda em presença do campo magnético que ordena seus íons magnéticos. Finalmente, o campo é retirado, provocando a redução da temperatura, sem troca de calor (processo adiabático). Esse último estágio (D) corresponde ao ponto C do gráfico.

Entretanto, isso não basta para fazer funcionar um refrigerador magnético semelhante ao refrigerador convencional, que precisa retirar calor gradualmente de um volume (o espaço interno do aparelho). Para isso, é preciso reproduzir o ciclo termodinâmico completo – um exemplo é o conhecido ciclo de Carnot, descoberto pelo físico francês Sadi Carnot (1796-1832).

**Figura 6.** Esquema de um refrigerador magnético que trabalha em um ciclo de Carnot: a chave I conecta o material magnético refrigerante (AMR) com o meio exterior e a chave II conecta esse material com o interior do refrigerador



A descrição das etapas do ciclo de Carnot ( $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow A'$ ), revela como funcionaria um refrigerador magnético (figura 6). Para acionar o processo  $A' \rightarrow B$  (isotérmico, ou seja, sem variação na temperatura), o material ativo é posto em contato, por uma chave térmica (I), com um meio quente (o meio externo, por exemplo) e o campo magnético é aumentado. Com isso, uma pequena quantidade de calor sai do AMR e é 'jogada' para fora do refrigerador. No processo  $B \rightarrow C'$  (adiabático, ou seja, sem troca de calor) a chave térmica (I) é desligada e o campo magnético reduzido, o que diminui a temperatura do material.

Em seguida, liga-se a outra chave térmica (II), que conecta o material com o interior do refrigerador, e desliga-se por completo o campo magnético, levando ao processo  $C' \rightarrow D$ , também isotérmico. Com isso, uma pequena quantidade de calor sai desse espaço interno e é 'jogada' para o material ativo. Finalmente, desligando essa segunda chave térmica e aumentando o campo magnético, ocorre o processo  $D \rightarrow A'$  (também adiabático), retornando ao estado inicial  $A'$ . Assim, para cada ciclo completo ( $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow A'$ ), uma pequena quantidade de calor sai do interior do refrigerador para o material ativo e é lançada no meio externo.

As duas chaves térmicas representam os trocadores de calor, um material (sólido, líquido ou gás) bom condutor de calor. A variação da temperatura depende fortemente da natureza do material (AMR) usado e dos estados escolhidos para formar o ciclo termodinâmico fechado, que faz funcionar o refrigerador.

### A escolha do material ativo



Quanto maior for a variação de temperatura do material ativo (AMR) no ciclo termodinâmico e maior a quantidade de calor retirada do espaço interno, maior será a eficiência do refrigerador magnético. Vários métodos experimentais permitem determinar o potencial magnetocalórico dos AMRs, mas um dos mais completos é a medida do calor específico, usando-se um calorímetro. O calor específico de uma amostra indica como a sua temperatura varia quando ela absorve ou elimina calor.

A medição dos calores específicos da amostra na ausência e na presença de um campo magnético

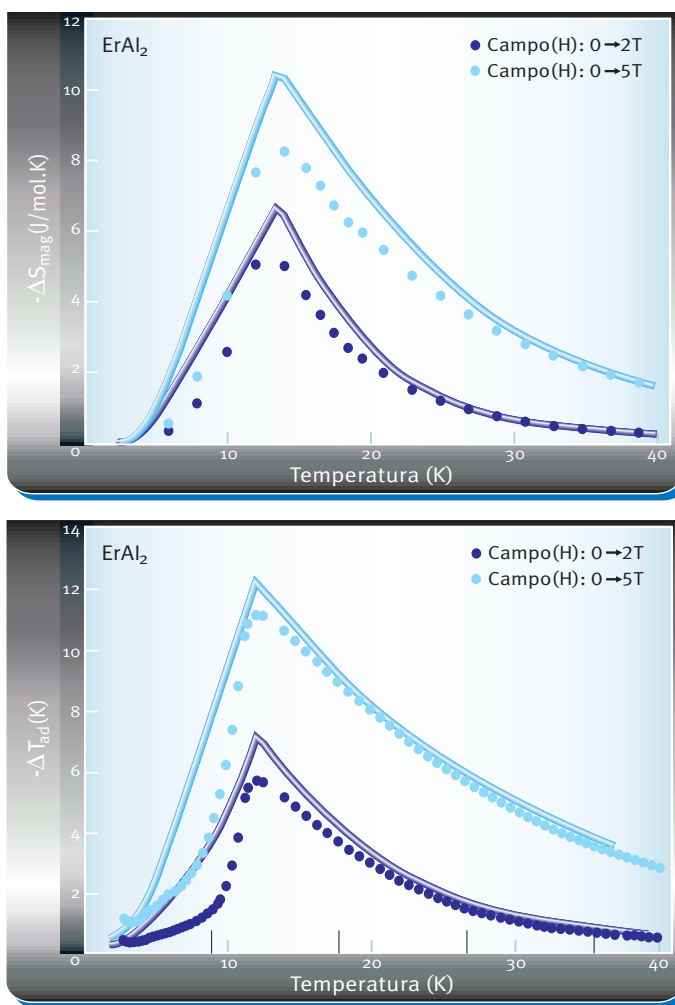


Figura 7. Variação isotérmica da entropia magnética ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) em função da temperatura para o composto  $\text{ErAl}_2$ , com a aplicação de campos magnéticos de zero a dois teslas (azul claro) e de zero a cinco teslas (azul escuro) – as linhas indicam resultados teóricos, os pontos são resultados experimentais e a variação foi medida em joule (energia) por K (temperatura) por mol da substância

Figura 8. Variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) em função da temperatura para o composto  $\text{ErAl}_2$ , com a aplicação de campos magnéticos de zero a dois teslas (azul claro) e de zero a cinco teslas (azul escuro). As linhas indicam resultados teóricos e os pontos são resultados experimentais

permite construir as curvas das entropias, em relação à temperatura (como na figura 4). Com os valores da entropia na ausência do campo ( $S^0$ ) e na presença dele ( $S^m$ ), pode-se obter os valores da variação da temperatura no processo adiabático ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) e da variação da entropia no processo isotérmico ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ), necessários para determinar os efeitos magnetocalóricos dos AMRs.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a quantidade de calor ( $\Delta Q$ ) que pode ser retirada de um material, em uma temperatura absoluta  $T$ , está relacionada com a variação da entropia ( $\Delta Q \leq T \cdot \Delta S$ ) – a igualdade só acontece em um processo reversível (ideal). Para conseguir grande capacidade de refrigeração, é preciso otimizar o ciclo termodinâmico, obtendo ao mesmo tempo as variações máximas de entropia magnética ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) e de temperatura ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ).

Os valores dessas variações ( $\Delta S_{\text{mag}}$  e  $\Delta T_{\text{ad}}$ ), no entanto, mudam de acordo com a temperatura do material. Isso pode ser comprovado através dos gráficos de valores teóricos e experimentais da variação da entropia ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) e da variação da temperatura ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ), em relação à temperatura do material (figuras 7 e 8), obtidos para o composto interme-

tálico  $\text{ErAl}_2$  com a aplicação de campos magnéticos de diferentes intensidades – os resultados foram obtidos no Laboratório de Ames, da Universidade Estadual de Iowa (Estados Unidos).

Em compostos ferromagnéticos, os valores máximos para as duas variações ( $\Delta S_{\text{mag}}$  e  $\Delta T_{\text{ad}}$ ) ocorrem em geral na temperatura de Curie ( $T_C$ ) – no  $\text{ErAl}_2$ , essa temperatura é de cerca de 13 K. A razão para isso é que, próximo da  $T_C$ , as duas tendências opostas (a de ordenamento, decorrente da interação de troca entre os íons magnéticos, e a de desordem, devida à vibração térmica da rede) são aproximadamente balanceadas. Assim, nessa temperatura, a aplicação do campo magnético no AMR (isolado termicamente) aumenta muito a magnetização (a ordem dos íons), e portanto reduz a entropia ( $S_{\text{mag}}$ ). Abaixo ou acima da  $T_C$ , o efeito do campo é significativamente reduzido, como mostram os gráficos. Acima da  $T_C$  é obtida apenas a resposta paramagnética (o alinhamento dos íons com a aplicação do campo), e abaixo dessa temperatura a magnetização espontânea dos compostos está próxima da saturação e não pode ser muito mais aumentada pela aplicação do campo magnético.

Qualquer material que apresente grande variação na entropia magnética (e temperatura) tem potencial para ser usado como AMR em um refrigerador magnético. Na prática, porém, existe um problema: o material escolhido só permite resfriamento em uma faixa de temperatura bem definida (no caso do  $\text{ErAl}_2$ , essa faixa fica em torno 13 K). Para uma determinada aplicação, é necessário usar um AMR que reduza a temperatura, com eficiência, na faixa desejada. Assim, um refrigerador magnético só funcionará na faixa de temperatura dos refrigeradores convencionais se o AMR apresentar uma grande variação de entropia magnética (e de temperatura) na faixa próxima de zero grau Celsius (273 K).

### Aplicações mais imediatas

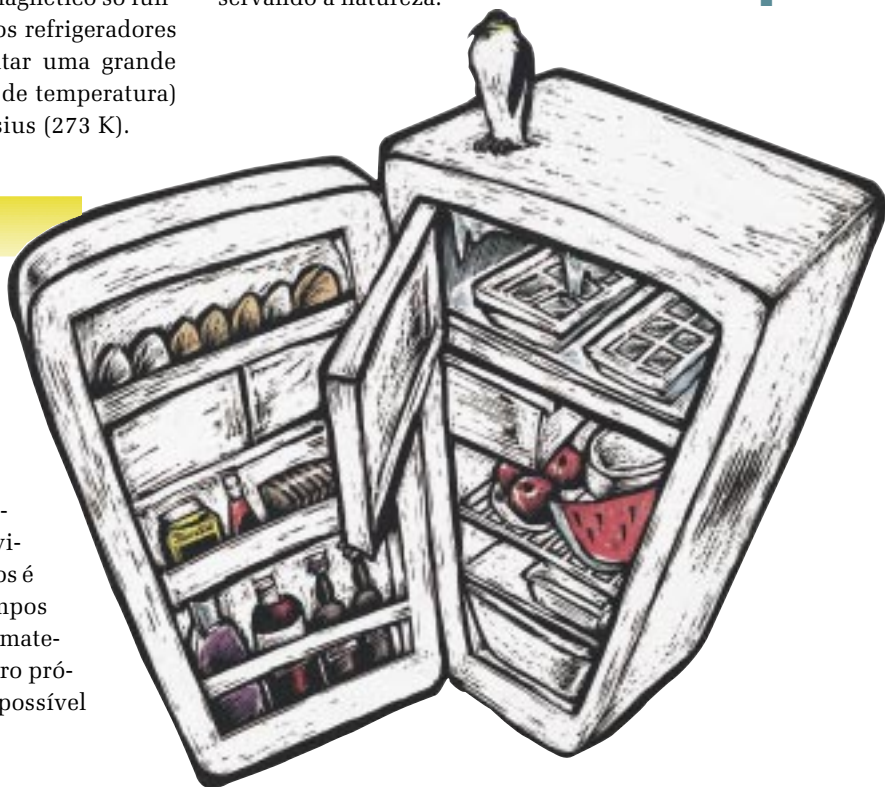
Essa limitação impediu o uso eficiente da refrigeração magnética para reduzir temperaturas na faixa dos refrigeradores convencionais comerciais, deixando essa tecnologia, por muitos anos, restrita aos laboratórios de universidades e centros de pesquisa. O maior obstáculo ao desenvolvimento dos refrigeradores magnéticos é o alto custo da produção de campos magnéticos intensos, obtidos com materiais supercondutores. Em um futuro próximo (de cinco a 10 anos), só será possível

o uso comercial em refrigeradores de larga escala: *freezers* de supermercados e indústrias e grandes sistemas de ar-condicionado.

Um protótipo do futuro refrigerador doméstico vem funcionando desde 1997 no Astronautics Technology Center, em Wisconsin (Estados Unidos). Essa unidade usa água (de baixo custo, não-poluinte, não-inflamável e com boa condutividade térmica) como elemento trocador de calor. Para obter refrigeração abaixo de zero Celsius, temperatura na qual a água passa do estado líquido para o sólido (gelo), é adicionado anticongelante a esse elemento.

Recentemente, os físicos Karl Gschneidner e Vítlij K. Pecharsky revelaram, na *Physical Review Letters*, a descoberta, pelo grupo de pesquisas do Laboratório de Ames, da Universidade Estadual de Iowa (Estados Unidos), liderado por Gschneidner, de novo material refrigerante. O novo composto é um metal com ricas propriedades magnéticas que reúne gadolínio, silício e germânio – a fórmula química é  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  –, com uma temperatura de Curie de 276 K (3°C) e um efeito magnetocalórico gigante. Por isso, pode operar em um ciclo de refrigeração na faixa de temperatura dos refrigeradores convencionais.

Pesquisas de novos materiais magnéticos para AMRs também vêm sendo desenvolvidas pelo autor na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, em colaboração com o Laboratório de Ames. Gschneidner e seu grupo desenvolvem os estudos de vanguarda nessa área de conhecimento, que deverá ter grande impacto aplicativo em um futuro próximo, reduzindo os custos dos refrigeradores e preservando a natureza. ■



### Sugestões para leitura

HUDSON, R. P. *Principles and applications of magnetic cooling*, American Elsevier Publishing Company, Nova York, 1992.

MENDELSSOHN, K. *The quest for absolut zero (the meaning of low temperature physics)*, Mc Graw-Hill, Nova York, 1966.

NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica 2*, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1983.

GSCHNEIDNER Jr., K. A. & PECHARSKY, V. K. *Rare earths: science, technology and application III*, The Mineral, Metals & Materials Society, Warrendale, 1997.