

Universidade Estadual de Maringá



**CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

WILLIAM IMAMURA

**Processamento e caracterização de um compósito magnetocalórico com
polímero condutor: PANi-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}**

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

Maringá

2016

WILLIAM IMAMURA

**Processamento e caracterização de um compósito magnetocalórico com
polímero condutor: PANi-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}**

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

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cleber Santiago Alves

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Silvia Luciana Favaro

Maringá

2016

"Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)"
(Biblioteca Setorial - UEM. Nupélia, Maringá, PR, Brasil)

I31p Imamura, William, 1991-
Processamento e caracterização de um compósito magnetocalórico com polímero condutor : PANi-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} / William Imamura.-- Maringá, 2016.
213 f. : il. (algumas color.).
Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica)--Universidade Estadual de Maringá, Dep. de Engenharia Mecânica, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Cleber Santiago Alves.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Silvia Luciana Favaro.
1. Compósito magnetocalórico. 2. Efeito magnetocalórico. 3. Refrigeração magnética. I. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

CDD 23. ed. -620.118
NBR/CIP - 12899AACR/2



Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentado por **William Imamura**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica em 29 de julho de 2016.

COMISSÃO JULGADORA


Cleber Santiago Alves
Presidente – PEM/UEM


Silvia Luciana Fávaro Rosa
Coorientadora – PEM/UEM


Eduardo Radovanovic
Membro – PEM/UEM


Marcio Andreato Batista Mendes
Membro – UTFPR/Apucarana – PR.

A meus avós

Salvador Gomes da Silva & Angelina Carrion da Silva

gente de terra estranha que povoou a minha terra

AGRADECIMENTOS

A minha família. Em especial: meu pai, minha mãe, meus dois irmãos, minha avó materna – pessoas que me sustentam e me inspiram até hoje (e me desculpem pelas poucas idas a Álvares Machado-SP e pelos subterfúgios tecnológicos para compartilhar histórias) –, e meu avô materno (*in memoriam*) por ter me ensinado os mecanismos de sustentação e inspiração à vida.

À Marília, por todas as vezes que rimos, e por todas as vezes que rimos e nem sempre nos lembramos exatamente o porquê; minha grande amiga por quem sempre houve a possibilidade de existir entre confidências, passeios e cafés.

Ao Alisson, por todos esses últimos anos – uma amizade entre histórias de repúblicas e histórias de trabalho e outras histórias.

Ao Marcelo e à Cristiane, pelos anos de amizade e por me acolherem em sua novíssima família durante a reta final deste mestrado; meu sentimento de agradecimento diante de como vocês me abrigaram não abre espaço para eu pensar em como seria impraticável me manter em Maringá-PR. Sejam muito felizes, pombinhos.

Ao orientador Prof. Cleber Santiago Alves e à coorientadora Prof.^a Silvia Luciana Favaro, por se engajarem no acompanhamento de meu trabalho e, principalmente, por tornarem a dissertação cada vez melhor quando me criticavam; meu orgulho de ter sido aluno de vocês. Também sou muito grato pela amizade que construímos entre nós.

A todos envolvidos cientificamente nas atividades laboratoriais: Alexandre Magnus (LNLS), pelas medidas de DRX; Adelino Coelho (Unicamp), pelas medidas magnéticas; Vicente Kupfer (UEM), pelo processamento e caracterização da PAni-CSA; Jean Halison (UEM), pelas imagens de MEV; Sandro Venter (UTFPR), pelas medidas de microdureza Vickers; Luciana Rezende (UEM), pelas análises térmicas; João Zago (UEM), por seu apoio como aluno de iniciação científica.

À Jordina, secretária do PEM-UEM, por deslindar as burocracias durante todo o mestrado e pelos elogios gentis quando me via pelo departamento de engenharia mecânica.

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

E, por fim, a você que está lendo minha dissertação de mestrado.

Muito obrigado.

Press close magnetic nourishing night !

(Leaves of Grass – Walt Whitman)

RESUMO

Para se vislumbrar qualquer aplicabilidade às ligas magnetocalóricas, é necessário levar em consideração etapas posteriores de processamento dessas ligas, uma vez que em vários casos é indispensável uma geometria específica (*e.g.*, placas, cilindros, esferas, nanopartículas, entre outras) sem detrimento severo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas de interesse.

Diante disto, esta dissertação apresenta uma rota de processamento do primeiro compósito magnetocalórico com polímero condutor – em que a carga de material magnetocalórico é a liga frágil de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e o aglomerante dúctil é o polímero condutor de polianilina canforsulfônica (PAni-CSA) –, uma vez que os compósitos magnetocalóricos de até então utilizam resinas isolantes ou termoplásticos que reduzem o desempenho quando aplicados às tecnologias de refrigeração magnética.

Esta dissertação investiga duas variáveis do processamento desenvolvido: concentração de PAni-CSA (em massa, tipo numérica) e sinterização ($^{\circ}C/h$, tipo categórica de sim-não). Os resultados apresentados são referentes a duas etapas: (1) a etapa de pré-teste, para definir os parâmetros do planejamento fatorial 2^2 com um ponto central, em duplicatas, variando a concentração da PAni-CSA e da sinterização; e (2) a etapa de planejamento fatorial, para otimizar essas duas variáveis.

Os estudos incluem a discussão sobre as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos compósitos, como também as análises por microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers. Além disso, também está incluso as caracterizações individuais da carga magnetocalórica (difração de raios X, propriedades magnéticas e magnetocalóricas) e do aglomerante polimérico (difração de raios X, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível e espectroscopia de impedância eletroquímica).

Palavras-chave: Refrigeração Magnética. Efeito Magnetocalórico. Compósito Magnetocalórico. PAni-CSA/ $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.

ABSTRACT

To glimpse any applicability to the magnetocaloric compounds, it is necessary to take into account subsequent processes in these compounds, since in many cases it is indispensable a specific geometry (*e.g.*, plates, cylinders, spheres, nanoparticles, etc.) without severe detriment of the magnetic and magnetocaloric properties of interest.

In light of this, this Master's Thesis introduces a processing route of the first magnetocaloric composite with conductive polymer – wherein the magnetocaloric reinforcement is the fragile compound $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ and the ductile matrix is the conductive polymer polyaniline doped by camphorsulfonic acid (PAni-CSA) –, since the previously magnetocaloric composites resort insulating resins or thermoplastic polymers that reduce the performance when applied to magnetic refrigeration technologies.

This Master's Thesis investigates two variables of the developed processing route: concentration of PAni-CSA (in mass, numeric type) and sintering (in °C/h, categorical type of sintering and non-sintering). The presented results are for two stages: (1) pre-test – to define the parameters of the 2^2 factorial design with center point, in duplicate, by varying the concentration of PAni-CSA and sintering; and (2) the experimental design stage – to optimize these two variables.

The studies include a discussion about the composites' magnetic and magnetocaloric properties, as well as include analysis by scanning electron microscopy and Vickers microhardness. Furthermore, it is also included individual characterizations of the magnetocaloric reinforcement (namely: X-ray diffraction, scanning electron microscopy and magnetic and magnetocaloric properties) and the polymeric binder (namely: X-ray diffraction, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, spectroscopy in the infrared region by Fourier transform, molecular absorption spectrometry ultraviolet/visible and electrochemical impedance spectroscopy).

Keywords: Magnetic Refrigeration. Magnetocaloric effect. Magnetocaloric composite. PAni-CSA/ $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Arranjo do sistema de spins magnéticos sob condição isotérmica antes e após a aplicação do campo magnético.	34
Figura 2.2 – Arranjo do sistema de spins magnéticos sob condição adiabática antes e após a aplicação do campo magnético.	35
Figura 2.3 – Curvas $\Delta T_{ad} \times \Delta H$ de um material magnetocalórico genérico com transição de primeira ordem para campos iniciais de $H_1 = 0; 0,03$ e $0,1 T$	37
Figura 2.4 – Curvas genéticas de $C_{p,H} \times T$, $-\Delta S_M \times T$ e $\Delta T_{ad} \times T$ das transições de primeira e segunda ordem quando avaliadas em diferentes campos magnéticos.	38
Figura 2.5 – ΔS_M e ΔT_{ad} no diagrama $S \times T$ na vizinhança de transição de segunda ordem.	39
Figura 2.6 – ΔS_M no diagrama $S \times T$ na vizinhança de transição de primeira ordem.	44
Figura 2.7 – ΔT_{ad} no diagrama $S \times T$ na vizinhança de transição de primeira ordem.	47
Figura 2.8 – Comportamento do ΔS_M (a) e do ΔT_{ad} (b) na vizinhança de transição de primeira ordem.	48
Figura 2.9 – Esquema na curva $M \times H$ para uma transição de primeira ordem.	48
Figura 2.10 – Esquema para cálculo do $RCP(T)$	51
Figura 2.11 – Esquema para cálculo do $RCP(S)$	53
Figura 2.12 – Esquema do método termoacústico para detecção do EMC.	55
Figura 2.13 – Comparação entre as curvas $\Delta S \times T$ calculadas por isotermas de magnetização e por resistividade.	56
Figura 2.14 – Curvas $-\Delta S_M \times T$ (a) e $\Delta T_{ad} \times T$ (b) da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ e do Gd.	58
Figura 2.15 – Diagrama de fases magnéticas do pseudobinário Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4 em campo magnético nulo.	59
Figura 2.16 – Estrutura cristalina tipo- Gd_5Si_4 , ortorrômbica-I (OI).	60
Figura 2.17 – Estrutura cristalina tipo- Sm_5Ge_4 , ortorrômbica-II (OII).	60
Figura 2.18 – Estrutura cristalina tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, monoclinica (M).	61
Figura 2.19 – Curvas $M \times H$ na vizinhança de transição de fase das ligas $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de alta e baixa pureza, e da liga $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza.	63
Figura 2.20 – Curvas $-\Delta S_M \times T$ das ligas $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de alta e baixa pureza, e da liga $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza.	64
Figura 2.21 – Curvas $M \times T$ ($H = 200 Oe$) da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de pureza 99,8 % a fundida e tratada termicamente à 1400 e 1650 °C/48 h.	65

Figura 2.22 – Medidas de calor específico em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos aplicados, para a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ (a) apenas como fundida e (b) tratada à 1570 K/1 h.	68
Figura 2.23 Curvas $-\Delta S_M x T$ para a liga (a) como fundida e (b) tratada à 1570 K/1 h; curvas $\Delta T_{ad} x T$ para liga (c) como fundida e (d) tratada à 1570 K/1 h.	69
Figura 2.24 – Curvas $-\Delta S_M x T$ das ligas $Gd_5Ge_2Si_2$ e $Gd_5Ge_{2,3}Si_{1,7}$, ambas avaliadas como fundidas, resfriadas rapidamente e resfriada lentamente.	71
Figura 2.25 – DRX da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ como resfriada por <i>melt spinning</i> a: (a) 20 m/s; (b) 30 m/s; (c) 40 m/s; e (d) 40 m/s.	72
Figura 2.26 – Curvas $M x T$ ($H = 100 Oe$) da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ resfriadas por <i>melt spinning</i> a 25 e 40 m/s.	73
Figura 2.27 – Difrátogramas da liga $Gd_5Ge_2Si_2$: (a) como fundida; e (b) como resfriada por <i>melt spinning</i> a 25 e 40 m/s.	74
Figura 2.28 – Curvas da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apenas como fundida por arco-elétrico e refundida por indução de rádio frequência.	75
Figura 2.29 – Curvas $-\Delta S x T$ da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ tratada termicamente a 1300 °C/1 h para diferentes pressões hidrostáticas.	76
Figura 2.30 – Curvas $M x T$ (resfriamento) do composto $Gd_5Ge_2Si_2H_x$, com $0 \leq x \leq 2,5$	77
Figura 2.31 – Curvas $M x H$ do comportamento $Gd_5Ge_2Si_2H_x$, com $0,1 \leq x \leq 2,5$	78
Figura 2.32 – Curvas $M x T$ do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, com $x = 0$ e $x = 0,09$	79
Figura 2.33 – Curvas $M x T$ do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, com $0 \leq x \leq 2,50$	79
Figura 2.34 – Parâmetros de rede da fase monoclinica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$ do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, com $0 \leq x \leq 2,50$	80
Figura 2.35 – Curvas $-\Delta S x T$ do composto $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x$, com $0 \leq x \leq 2,50$	80
Figura 2.36 – Curvas $-\Delta S x T$ ($\Delta H = 0 - 50 kOe$) da pastilha de $Gd_5Ge_2Si_2$ com 106-149 μm sinterizada a 1370 K por 7 dias e comparação com a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apenas como fundida.	81
Figura 2.37 – (a) Curvas $-\Delta S x T$ ($\Delta H = 0 - 50 kOe$) do $Gd_5Ge_2Si_2$ com diferentes granulometrias; e (b) q na faixa de 255 e 301 K e $RCP(S)$	82
Figura 2.38 – Teoria das Bandas para um polímero condutor.	84
Figura 2.39 – Redox da polianilina em seus diferentes estados.	86
Figura 2.40 – Mecanismo de formação da polianilina condutora.	88

Figura 2.41 – Mecanismo de protonação da polianilina por CSA.	88
Figura 2.42 – Curvas $-\Delta SxT$ ($\Delta H = 0 - 20 kOe$) das amostras Deposição 9 e Deposição 7.	90
Figura 2.43 – Curvas MxH ($T = 4 K$) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.	91
Figura 2.44 – Regressão linear entre o M_S em 30 kOe e a quantidade de Sn impregnada.	92
Figura 2.45 – Curvas MxT ($H = 200 Oe$) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.	92
Figura 2.46 – Curvas $dM/dT xT$ ($H = 200 Oe$) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.	93
Figura 2.47 – Curvas $-\Delta SxT$ ($\Delta H = 0 - 20 kOe$) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.	94
Figura 2.48 – Valores $RCP(S)$ normalizados em relação aos lingotes do qual foi produzido o pó e impregnado com estanho.	94
Figura 2.49 – Imagem de MEV do corte transversal do compósito $Gd_5Ge_2Si_2/Gd$ preparado por SPS.	96
Figura 2.50 – Curvas de $\Delta T_{ad}xT$ ($\Delta H = 0 - 15 kOe$) do compósito $Gd_x(Gd_5Si_2Ge_2)_{1-x}$, com $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$	97
Figura 2.51 – Imagem de MEV do corte transversal do compósito $(Gd_5Ge_2Si_2)_{0,17}(Gd)_{0,33}(Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85})_{0,5}$ preparado por SPS.	98
Figura 2.52 – Curvas de $\Delta T_{ad}xT$ ($\Delta H = 0 - 15 kOe$) do compósito $(Gd_5Si_2Ge_2)_x(Gd)_y(Gd_5Si_{1,85}Ge_{2,15})_z$, com $x:y:z$ de 1:2:1; 1:1:1 e 1:2:3.	99
Figura 2.53 – Mecanismo de conversão de energia do compósito $Gd_5Ge_2Si_2$ -PVDF.	100
Figura 3.1 – Bancada do forno a arco-elétrico.	102
Figura 3.2 – Interior da câmara de fusão do forno a arco-elétrico: eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre.	103
Figura 3.3 – Eu, William Imamura, fundindo uma liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	104
Figura 3.4 – A liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ após a fusão.	104
Figura 3.5 – Arranjo das peneiras sobre o agitador eletromagnético.	106
Figura 3.6 – Matriz com 10 mm de diâmetro (esquerda) e matriz com 5 mm de diâmetro (direita).	112
Figura 4.1 – Curva MxH do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	114

Figura 4.2 – Curva MxT do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	115
Figura 4.3 – Curva $MxHxT$ do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	116
Figura 4.4 – Curva $-\Delta SxT$ do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	116
Figura 4.5 – Difratoograma do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	117
Figura 4.6 – Difratoograma da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e das fases tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, $-Gd_5Si_4$, $-Gd_5Ge_4$ e $-Gd_5Si_3$	118
Figura 4.7 – Imagem de MEV (240x) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	119
Figura 4.8 – Imagem de MEV (500x) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm	119
Figura 4.9 – Espectro de DRX da PAni-CSA.	120
Figura 4.10 – Curva de TG da PAni-CSA.	121
Figura 4.11 – Curva de DSC da PAni-CSA.	121
Figura 4.12 – Espectro FTIR da PAni-CSA.	122
Figura 4.13 – Espectro UV-Vis da PAni-CSA.	123
Figura 4.14 – Curva MxH do pré-teste AMpt01.	125
Figura 4.15 – Curva MxH do pré-teste AMpt02.	125
Figura 4.16 – Curva MxH do pré-teste AMpt03.	126
Figura 4.17 – Curva MxH do pré-teste AMpt04.	126
Figura 4.18 – Curva MxT do pré-testes AMpt01.	127
Figura 4.19 – Curva MxT do pré-teste AMpt02.	127
Figura 4.20 – Curva MxT do pré-teste AMpt03.	128
Figura 4.21 – Curva MxT do pré-teste AMpt04.	128
Figura 4.22 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt01.	129
Figura 4.23 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt02.	129
Figura 4.24 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt03.	130
Figura 4.25 – Curva $MxHxT$ dos pré-teste AMpt04.	130
Figura 4.26 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt01.	131
Figura 4.27 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt02.	131
Figura 4.28 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt03.	132
Figura 4.29 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt04.	132

Figura 4.30 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de microdureza Vickers dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.	136
Figura 4.31 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : microdureza Vickers.	138
Figura 4.32 – Imagem de MEV (100x) do AMcm01 do planejamento fatorial.	140
Figura 4.33 – Imagem de MEV (100x) do AMcm05 do planejamento fatorial.	140
Figura 4.34 – Imagem de MEV (100x) do AMcm09 do planejamento fatorial.	141
Figura 4.35 – Imagem de MEV (100x) do AMcm10 do planejamento fatorial.	141
Figura 4.36 – Imagem de MEV (100x) do AMcm03 do planejamento fatorial.	142
Figura 4.37 – Imagem de MEV (100x) do AMcm07 do planejamento fatorial.	142
Figura 4.38 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h das amostras AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10 analisadas por MEV.	143
Figura 4.39 – Imagem de MEV (40x) do AMcm01 do planejamento fatorial.	145
Figura 4.40 – Imagem de MEV (40x) do AMcm05 do planejamento fatorial.	145
Figura 4.41 – Imagem de MEV (40x) do AMcm09 do planejamento fatorial.	146
Figura 4.42 – Imagem de MEV (40x) do AMcm10 do planejamento fatorial.	146
Figura 4.43 – Imagem de MEV (40x) do AMcm03 do planejamento fatorial.	147
Figura 4.44 – Imagem de MEV (40x) do AMcm07 do planejamento fatorial.	147
Figura 4.45 – Imagem de MEV (800x) do AMcm01 do planejamento fatorial.	149
Figura 4.46 – Imagem de MEV (800x) do AMcm05 do planejamento fatorial.	149
Figura 4.47 – Imagem de MEV (800x) do AMcm09 do planejamento fatorial.	150
Figura 4.48 – Imagem de MEV (800x) do AMcm10 do planejamento fatorial.	150
Figura 4.49 – Imagem de MEV (800x) do AMcm03 do planejamento fatorial.	151
Figura 4.50 – Imagem de MEV (800x) do AMcm07 do planejamento fatorial.	151
Figura 4.51 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de magnetização de saturação (M_S) dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.	153
Figura 4.52 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : magnetização de saturação (M_S).	155
Figura 4.53 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm01.	156
Figura 4.54 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm02.	156
Figura 4.55 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm03.	157
Figura 4.56 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm04.	157

Figura 4.57 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm05.	158
Figura 4.58 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm06.	158
Figura 4.59 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm07.	159
Figura 4.60 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm08.	159
Figura 4.61 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm09.	160
Figura 4.62 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm10.	160
Figura 4.63 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm11.	161
Figura 4.64 – Curva MxH do planejamento fatorial AMcm12.	161
Figura 4.65 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm01.	163
Figura 4.66 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm02.	163
Figura 4.67 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm03.	164
Figura 4.68 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm04.	164
Figura 4.69 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm05.	165
Figura 4.70 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm06.	165
Figura 4.71 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm07.	166
Figura 4.72 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm08.	166
Figura 4.73 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm09.	167
Figura 4.74 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm10.	167
Figura 4.75 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm11.	168
Figura 4.76 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm12.	168
Figura 4.77 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm01.	169
Figura 4.78 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm02.	169
Figura 4.79 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm03.	170
Figura 4.80 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm04.	170
Figura 4.81 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm05.	171
Figura 4.82 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm06.	171
Figura 4.83 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm07.	172
Figura 4.84 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm08.	172
Figura 4.85 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm09.	173
Figura 4.86 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm10.	173
Figura 4.87 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm11.	174
Figura 4.88 – Curva $MxHxT$ do planejamento fatorial AMcm12.	174
Figura 4.89 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm01.	175

Figura 4.90 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm02.....	175
Figura 4.91 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm03.....	176
Figura 4.92 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm04.....	176
Figura 4.93 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm05.....	177
Figura 4.94 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm06.....	177
Figura 4.95 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm07.....	178
Figura 4.96 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm08.....	178
Figura 4.97 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm09.....	179
Figura 4.98 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm10.....	179
Figura 4.99 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm11.....	180
Figura 4.100 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm12.....	180
Figura 4.101 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores da temperatura de Curie (T_C) dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.....	182
Figura 4.102 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : temperatura de Curie (T_C).	184
Figura 4.103 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de $ \Delta S _{m\acute{a}x}$ dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.	186
Figura 4.104 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : módulo máximo da variação de entropia ($ \Delta S _{m\acute{a}x}$).....	188
Figura 4.105 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de δT_{FWHM} dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.....	190
Figura 4.106 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $ \Delta S _{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}).....	192
Figura 4.107 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de $RCP(S)$ dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.	193
Figura 4.108 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2 ² : capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).	195

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – $ \Delta S _{m\acute{a}x}$ para diferentes tratamentos térmicos na liga $Gd_5Ge_2Si_2$, para um campo magnético aplicado de 50 kOe.	67
Tabela 2.2 – Estequiometria das amostras fundidas e fases presentes após tratamento térmico à 1570 K.	69
Tabela 2.3 – Estados da polianilina.	85
Tabela 2.4 – Variação da temperatura adiabática (ΔT_{ad}), temperatura de transição (T_{TR}) faixa customizada de temperatura (T_S) do compósito $Gd_x(Gd_5Si_2Ge_2)_{1-x}$, com $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$	97
Tabela 3.1 – Amostras de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ fundidas.	105
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados nos pré-testes para definir os parâmetros do planejamento fatorial 2^2 completo.	109
Tabela 3.3 – Fatores e níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^2 completo para a análise dos compósitos PANi-CSA/ $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	110
Tabela 3.4 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central.	110
Tabela 4.1 – Amostras do pré-teste para caracterização magnética e magnetocalórica.	124
Tabela 4.2 – Propriedades magnéticas da liga-base (\overline{AMm}) e dos pré-testes (AMpt01 a AMpt04).	133
Tabela 4.3 – Propriedades magnetocalóricas da liga-base (\overline{AMm}) e dos pré-testes (AMpt01 a AMpt04).	134
Tabela 4.4 – Dados de microdureza Vickers dos pré-testes AMpt01 a AMpt08.	134
Tabela 4.5 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: microdureza Vickers.	135
Tabela 4.6 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : microdureza Vickers. .	137
Tabela 4.7 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : Microdureza Vickers.	138
Tabela 4.8 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: magnetização de saturação (M_S).	152
Tabela 4.9 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : magnetização de saturação (M_S).	153
Tabela 4.10 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : magnetização de saturação (M_S).	154

Tabela 4.11 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: temperatura de Curie (T_C).....	181
Tabela 4.12 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : temperatura de Curie (T_C).	183
Tabela 4.13 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : temperatura de Curie (T_C).....	183
Tabela 4.14 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: módulo máximo da variação de entropia ($ \Delta S _{m\acute{a}x}$).....	185
Tabela 4.15 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : módulo máximo da variação de entropia ($ \Delta S _{m\acute{a}x}$).	186
Tabela 4.16 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : módulo máximo da variação de entropia ($ \Delta S _{m\acute{a}x}$).....	187
Tabela 4.17 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $ \Delta S _{m\acute{a}x} (\delta T_{FWHM})$	188
Tabela 4.18 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $ \Delta S _{m\acute{a}x} (\delta T_{FWHM})$	190
Tabela 4.19 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $ \Delta S _{m\acute{a}x} (\delta T_{FWHM})$	191
Tabela 4.20 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).....	192
Tabela 4.21 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2^2 : capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).	194
Tabela 4.22 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2^2 : capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).....	195

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Persulfato de amônio
AFM	Antiferromagnético
COMCAP-UEM	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM
CSA	Ácido canforsulfônico
DRX	Difração de raios X
DQI-UEM	Departamento de Química da UEM
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMC	Efeito magnetocalórico
EMCG	Efeito magnetocalórico gigante
FM	Ferromagnético
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>The International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
GEMMA	Grupo de Estudos de Materiais Magnetocalóricos
LabMat	Laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica da UEM
LabMic	Laboratório de Microscopia da Engenharia Mecânica da UEM
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
M	Monoclínico
OI	Ortorrômbico-I
OII	Ortorrômbico-II
PAni	Polianilina
PAni-CSA	Polianilina canforsulfônica
PEM-UEM	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UEM
PM	Paramagnético
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
<i>SQUID</i>	Superconducting Quantum Interference Device
TG	Análise termogravimétrica
UEM	Universidade Estadual de Maringá

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV-Vis	Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

$C_{p,H}$	Calor específico a pressão e campo magnético constantes	[J.kg ⁻¹]
C^l	Calor específico abaixo da T_{pt}	[J.kg ⁻¹]
C^h	Calor específico acima da T_{pt}	[J.kg ⁻¹]
a	Parâmetro de rede a da célula unitária	[nm]
b	Parâmetro de rede b da célula unitária	[nm]
c	Parâmetro de rede c da célula unitária	[nm]
H	Campo magnético	[Oe]
H_C	Campo magnético crítico	[Oe]
M	Magnetização	[emu.g ⁻¹]
M_S	Magnetização de saturação	[emu.g ⁻¹]
p	Pressão	[Pa]
S	Entropia	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
S_E	Entropia eletrônica	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
S_M	Entropia magnética	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
S_R	Entropia de rede	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
T_0	Temperatura específica de $T \leq T_0 \leq T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p,\Delta H}$	[K]
T_C	Temperatura de Curie	[K]
T_N	Temperatura de Néel	[K]
T_m	Temperatura específica de $T_{pt,H_1} \leq T_m \leq T_{pt,H_2}$	[K]
T_{pt}	Temperatura de transição de fase de 1ª ordem	[K]
T_{TR}	Temperatura de transição	[K]

Letras gregas

α	Parâmetro de ajuste do ΔS por resistividade	[A.m ² .kg ⁻¹]
ΔE	Entalpia de transformação	[J.kg ⁻¹]
ΔH	Varição de campo magnético	[Oe]
ΔH_C	Varição de campo magnético crítico	[Oe]
ΔM	Varição de magnetização	[emu.g ⁻¹]

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔS	Varição de entropia	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔS_M	Varição de entropia magnética	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔT_{ad}	Varição de temperatura adiabática	[K]
ρ	Resistividade	[Ω .m]
σ	Condutividade elétrica	[S.m ⁻¹]

Subscritos

$_1$	Subscrito de processo ou estado 1
$_2$	Subscrito de processo ou estado 2
$_I$	Subscrito da fase I (antes da transição de 1ª ordem)
$_{II}$	Subscrito da fase II (após a transição de 1ª ordem)
$_i$	i-ésimo termo
$_k$	k-ésimo termo
$_n$	n-ésimo termo
$_{m\acute{a}x}$	Subscrito de máximo

Operadores

$ \ $	Módulo (valor absoluto)
∂	Operador de derivada parcial
δ	Operador de derivada inexata ou Variação
\sum	Somatório
\int	Integral
\oint	Integral de linha

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	A descoberta do efeito magnetocalórico.....	27
2.1.1	A evolução histórica nas pesquisas relacionando magnetismo e calor	28
2.1.2	As contribuições de Warbug.....	30
2.2	A termodinâmica do efeito magnetocalórico.....	32
2.3	Transição de fase	36
2.3.1	Transição de segunda ordem	38
2.3.2	Transição de primeira ordem.....	43
2.4	Caracterização do efeito magnetocalórico	50
2.4.1	Medição direta <i>in situ</i>	50
2.4.2	Medida indireta por magnetização	51
2.4.3	Medida indireta por capacidade calorífica.....	53
2.4.4	Medida direta por termoacústica	54
2.4.5	Medida indireta por resistividade	55
2.5	O material magnetocalórico ideal	56
2.6	A impressionável sensibilidade magnética da liga $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$	57
2.6.1	Pureza do gadolínio	62
2.6.2	Tratamentos térmicos	66
2.6.3	Taxa de resfriamento	70
2.6.4	Efeito da pressão hidrostática	75
2.6.5	Adições atômicas de hidrogênio: $Gd_5(Ge,Si)_4H_x$	77
2.6.6	A liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	80
2.7	Polímeros condutores.....	83
2.7.1	Polinilinas	85
2.7.1.1	Polianilina canforsulfônica (PAni-CSA).....	87
2.8	O estado da arte nos compósitos envolvendo a liga ternária GdGeSi	89
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	101
3.1	Liga magnetocalórica: $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	101
3.1.1	Fusão das ligas.....	101
3.1.2	Maceração.....	106
3.1.3	Caracterização do pó-base.....	106

3.2	Aglomerante polimérico: PAni-CSA.....	107
3.2.1	Polimerização da anilina.....	107
3.2.2	Caracterização da PAni-CSA	107
3.3	Compósito magnetocalórico: PAni-CSA/Gd _{5,09} Ge _{2,03} Si _{1,88}	108
3.3.1	Pré-testes.....	109
3.3.2	Planejamento fatorial.....	110
3.3.3	Confecção dos compósitos	111
3.3.4	Caracterização dos compósitos.....	113
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	114
4.1	Liga magnetocalórica: Gd _{5,09} Ge _{2,03} Si _{1,88}	114
4.2	Aglomerante polimérico: PAni-CSA.....	120
4.3	Compósito magnetocalórico: PAni-CSA/Gd _{5,09} Ge _{2,03} Si _{1,88}	123
4.3.1	Amostras dos pré-testes	123
4.3.2	Amostras do planejamento fatorial.....	135
4.3.2.1	Resposta 1 (R1): microdureza Vickers.....	135
4.3.2.2	Imagens de microscopia eletrônica de varredura	139
4.3.2.3	Resposta 2 (R2): magnetização de saturação	152
4.3.2.4	Curvas de MxT	162
4.3.2.5	Curvas de $MxHxT$	169
4.3.2.6	Curvas de $-\Delta SxT$	175
4.3.2.7	Resposta 3 (R3): temperatura de Curie	181
4.3.2.8	Resposta 4 (R4): módulo máximo da variação de entropia.....	184
4.3.2.9	Resposta 5 (R5): faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao módulo máximo da variação de entropia	188
4.3.2.10	Resposta 6 (R6): capacidade relativa de refrigeração	192
4.4	Análise crítica dos resultados obtidos.....	196
5	CONCLUSÕES.....	199
5.1	Liga magnetocalórica (Gd _{5,09} Ge _{2,03} Si _{1,88}) e aglomerante polimérico (PAni-CSA) .	199
5.2	Pré-testes	199
5.3	Planejamento fatorial	200
5.4	Prospecto geral.....	201
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	202

1 INTRODUÇÃO

Not long ago, if you had stopped me on the street and told me there was an interesting 60 Minutes story to be told about the lanthanide series of rare earth elements, I would have said you're crazy.

(Kevin Livelli¹)

Um material magnetocalórico pode ser fundamentalmente enquadrado em um dos dois grupos: ou o dos materiais com *efeito magnetocalórico ordinário* – às vezes também chamado convencional –, ou o dos materiais com *efeito magnetocalórico inverso*. No efeito magnetocalórico ordinário, o material pode aquecer (resfriar) após a magnetização (desmagnetização), ou sofrer uma variação de entropia negativa (positiva) após a magnetização (desmagnetização). Já no efeito magnetocalórico inverso, como o próprio termo designa, esse comportamento é inverso, ou seja, o material pode resfriar (aquecer) após a magnetização (desmagnetização), ou sofrer uma variação de entropia positiva (negativa) após a magnetização (desmagnetização). É importante avisar o leitor que a perspectiva desta dissertação, no sentido de entendimento e probabilidades, é sobre os materiais magnetocalóricos com efeito magnetocalórico ordinário, doravante chamado apenas de *efeito magnetocalórico (EMC)*. No mais, àqueles casos em que se fizer necessário diferenciá-los (*e.g.*, nos modelos termodinâmicos), haverá destaque.

O EMC pode ser entendido como um fenômeno reversível dos materiais responderem à variação de campo magnético aplicado, quando expostos a dois processos distintos: (1) processo adiabático, em que ocorrerá uma variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}); ou (2) processo isotérmico, em que ocorrerá uma variação de entropia magnética (ΔS_M). Durante a aplicação do campo magnético, os spins tendem a se alinhar, fazendo com que o EMC seja tão intenso quanto mais próximo à vizinhança da temperatura de Curie (T_C), ou seja, próximo às transições de ordem-desordem.

Nos últimos 19 anos, o EMC tem sido foco de significantes pesquisas – tanto para compreensão do fenômeno quanto para possíveis aplicações – especialmente no que diz respeito ao desenvolvimento de refrigeradores magnéticos², além de outras máquinas térmicas (*e.g.*, a roda de Curie^{3, 4, 5, 6}, os motores de Tesla⁷, o motor piromagnético de Edison⁸ e bombas de calor²), ou mesmo na área médica (*e.g.*, tratamento de tumores malignos por hipertermia e *drug delivering*)⁹. No entanto, como a maioria dos materiais magnetocalóricos possuem elementos

de terras-raras, a dependência do comércio chinês desses elementos tem preocupado a economia mundial.

Os Estados Unidos já vinham se preocupando com a dependência do comércio de terras-raras chinesas, principalmente na questão de segurança nacional^{10, 11}. Alguns jornais consagrados já vêm alertando também sobre essa dependência. Notícias como do: *The New York Times*, de 28 de setembro de 2010, “*Block on Minerals Called Threat to Japan’s Economy*”¹²; da *Forbes*, de 15 de maio de 2015, “*Chinese Rare Earth Glut Triggers A Price Collapse And Environmental Crisis*”¹³; do *CBS News*, de 22 março de 2015, “*Modern life's devices under China's grip?*”¹⁴; entre outras. No Brasil, em 19 de dezembro de 2014, o Projeto de Lei do Senado Federal PL-8325/2014¹⁵ foi colocado em pauta à Câmara dos Deputados pela Comissão de Ciência, Tecnologia, Inovação, Comunicação e Informática (CCTICI), para instituir o “Programa de Apoio e Desenvolvimento Tecnológico dos Minerais de Elementos Terrar-Raras e à Criação da Cadeia Produtiva (PADETR)”, assegurando ao Brasil “o domínio científico e tecnológico de todas as fases de produção”, além de:

Art. 3º O PADETR, a ser implementado pelo Poder Executivo, deverá apoiar a articulação de empresas, institutos de pesquisa, parques tecnológicos e universidades, no intuito de criar redes de trabalho que fomentarão projetos-piloto e projetos de pesquisa aplicada para os elementos terras-raras, privilegiando, inclusive, o desenvolvimento de novas aplicações para esses minerais.¹⁵

Já era de conhecimento da Câmara dos Deputados a importância das terras-raras, porque no mesmo ano de 2014 saiu na *Revista de Estudo Estratégicos de Brasília*¹⁶ uma edição chamada “Minerais Estratégicos e Terras-Raras”, em que se expunham a demanda por esses recursos, as tecnologias envolvidas e dependentes – no que diz respeito à economia, ações políticas e ações públicas e privadas –, alertando principalmente sobre o domínio da China nesse comércio, seu valor estratégico e propõem, por fim, um novo arcabouço institucional. Para questão de destaque, encontra-se nessa revista:

Uma próxima aplicação de terras-raras de alta tecnologia a alcançar maturidade pode ser a refrigeração magnética. Os seis íons de terras-raras de Gd³⁺ a Tm³⁺ possuem momentos magnéticos grandes, devido aos seus muitos elétrons não pareados. Uma liga recentemente desenvolvida de Gd₅(Si₂Ge₂), com um efeito magneto-calórico gigante próximo à temperatura ambiente, pode permitir que a refrigeração magnética se torne competitiva com a refrigeração convencional por compressão mecânica de vapor.¹⁶

Finalmente em 17 de julho de 2015, tem-se o parecer do relator, Deputado Roberto Alves, sobre o PL-8325/2014:

Instituir esse repasse em Lei é importante, pois assegura um fluxo contínuo de recursos para setor, por se tratar de um mecanismo de financiamento previsto em Lei, permitindo o planejamento de médio e longo prazo para projetos com real potencial de crescimento.

O segundo aspecto diz respeito à necessidade de articulação das redes de pesquisa e desenvolvimento numa área que já possui grande relevância dentro da economia brasileira, que é o setor mineral, tendo como exemplo máximo a Vale do Rio Doce, empresa que, notadamente, vêm investindo ano a ano recursos maciços em pesquisa e desenvolvimento dentro da dinâmica de interação entre empresa, institutos de pesquisa e academia.

Certos de que isso irá desenvolver a exploração mineral no Brasil aplicada a exploração de terras-raras por meio de uma política contínua e diversificada de financiamento estatal e autofinanciamento do setor, consideramos que o Projeto de Lei é meritório em todos os seus aspectos econômicos e de incentivo às atividades de pesquisa científica e desenvolvimento.

Pelas razões expostas, nosso voto é pela APROVAÇÃO do Projeto de Lei nº 8.325, de 2014.¹⁷

O PL-8325/2014 agora – 17 de julho de 2015 – “tramita em regime de prioridade, estando sujeito à apreciação do Plenário”.

No caso desta dissertação, a matéria prima de terras-raras necessária é o gadolínio (Gd) para a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, que possui efeito magnetocalórico gigante (EMCG), apresentando transição de fase de primeira e segunda ordem (ver seções 2.3.1 e 2.3.2) apenas como fundida.

Curioso é que na literatura pouco se diz sobre as propriedades mecânicas da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$. Para se vislumbrar qualquer aplicabilidade aos materiais magnetocalóricos, é necessário levar em consideração etapas posteriores de processamento, uma vez que em vários casos é indispensável uma geometria específica (*e.g.*, placas, cilindros, esferas, nanopartículas, entre outras).

Um problema crítico relacionado a isto está no fato da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ ser frágil, e uma das soluções alternativas para este problema está na obtenção de um compósito magnetocalórico tendo como aglomerante um material dúctil. Como o que se almeja é a aplicação da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ para refrigeração magnética, o ideal seria a utilização de um polímero condutor para ser a aglomerante deste compósito – facilitando assim trocas térmicas –, uma vez que todos os compostos magnetocalóricos produzidos até então utilizam resinas isolantes ou termoplásticos^{18, 19, 20}.

Foi diante disso que surgiu a proposta deste mestrado: desenvolver uma rota de processamento de um compósito magnetocalórico de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com polímero condutor de polianilina canforsulfônica (PAni-CSA), que combine propriedades mecânicas, condutoras e magnetocalóricas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Then sleeping time, not sleepy...
So reading time with pickle.

(Regina Spektor²¹)

Esta seção propôs organizar o arcabouço científico necessário ao entendimento deste trabalho de mestrado. Foi incluída a história do EMC diante do equívoco sobre sua verdadeira descoberta, os principais aspectos termodinâmicos envolvidos, as técnicas de caracterização dos materiais magnetocalóricos, assim como uma visão idealizada de como seria um material para aplicação em refrigeração magnética, e foi incluída a família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ com sua extensa literatura e ênfase no $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, por ser a liga destinada à carga do compósito magnetocalórico com polímero condutor elaborado. Sobre o aglutinante polimérico condutor PANi-CSA, realizou-se os principais aspectos da descoberta dos polímeros condutores, como também as considerações teóricas para explicar a condução desses materiais, com ênfase, por fim, no processamento e na viabilidade da PANi-CSA.

2.1 A descoberta do efeito magnetocalórico

É corriqueiro na comunidade científica atribuir a descoberta do EMC ao físico Emil Warburg, em 1881. No entanto, em 2012, Smith *et al.*²² argumentaram categoricamente o porquê de Warburg²³, com seu famigerado artigo intitulado *Magnetisch Untersuchungen: Ueber einige Wirkungen der Coërcitivkraft*⁽ⁱ⁾, não ser o descobridor do EMC. Na época em que Warburg engajava seus estudos, tal descoberta era impraticável, pois: não havia sensores de temperaturas refinados, e não havia campo magnético intenso o suficiente que causasse uma variação perceptível de temperatura. Para o campo utilizado por Warburg (500 Oe), a variação de temperatura em amostras de ferro seria na ordem de 10^{-6} K. Além disso, Warburg não comentou sobre medição de temperatura – nem de forma direta, nem de forma indireta –, mas estabeleceu que o trabalho feito sobre os fios de ferro está relacionado à área da curva de histerese magnética nos ciclos de magnetização e desmagnetização (*Lei de Warburg*). Outra prova que reforça o caráter errôneo ao atribuir a descoberta do EMC a Warburg é que o EMC é extremamente pronunciado na temperatura de Curie (T_C), mas o experimento reportado foi feito com ferro à temperatura ambiente, longe de sua T_C (1043 K). Por fim, dado que o efeito

(i) Tradução Livre: “Investigações magnéticas: Sobre alguns efeitos da força coerciva.”

magnetocalórico no ferro é reversível e que o ciclo realizado por Warburg encerrava magnetização e desmagnetização, a variação total de temperatura seria igual a zero.

Na verdade, foram Weiss e Piccard^{24, 25}, em 1917-18, quem primeiro observou o EMC. Em seus trabalhos de 10 anos (principalmente sobre a dependência da temperatura nos materiais ferromagnéticos), eles constataram uma troca de calor reversível no níquel próximo à sua T_C (627 K) quando um campo magnético era aplicado, encontrando uma variação de temperatura de ~0,7 K com 15 kOe – e já cunhando o vernáculo “*magnétocalorique*”. Em 1921, Weiss e Piccard²⁶ condensaram seus resultados e argumentaram que essa variação de temperatura distinguia-se do calor pela histerese térmica, pois a magnitude era duas ordens de grandeza superior às observadas em outros materiais.

2.1.1 A evolução histórica nas pesquisas relacionando magnetismo e calor

Em 2013, Smith²⁷ organizou um levantamento bibliográfico para redigir um artigo intitulado *Who discovered the magnetocaloric effect?*, a fim de discutir as origens do desenvolvimento científico acerca da descoberta do efeito magnetocalórico. É sabido que o interesse pela conexão entre magnetismo e calor remonta há 180 anos. Em 1831, Faraday²⁸ descobriu que a variação do fluxo magnético induz uma corrente elétrica, assim mostrando que correntes podem ser geradas através de outros meios além das baterias. Foi natural questionar se tais correntes tinham as mesmas propriedades das correntes de diferentes fontes. Como parte de sua extensa investigação sobre o mecanismo de calor, Joule levou em consideração os efeitos das correntes de indução. O artigo de Joule de 1843²⁹, *On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat*, deixa claro que o calor envolvido por corrente de indução eletromagnética é, de fato, igual a quaisquer outros tipos de corrente. Seguindo o trabalho de Joule, foi comumente aceito que repedidas magnetizações e desmagnetizações em materiais ferromagnéticos dão origem a um aumento de temperatura devido ao calor dissipado pelas correntes de indução. Há algumas discussões na literatura quanto ao calor adicional envolvido durante a magnetização-desmagnetização devido à fricção associada ao movimento ou rotação dos magnetomoleculares, presumido a ser a origem do magnetismo. Isso foi investigado nos anos de 1870 por Cazin³⁰ e Herwig³¹, entre outros.

No entanto, logo no início foi percebido que há outros modos com que um campo magnético pode causar uma variação de temperatura. Em 1860 e contribuindo para a *Cyclopedia of the Physical Sciences de Nichol*³², Thomson³³ deduziu da Termodinâmica Geral que a dependência da temperatura de magnetização de um corpo será uma manifestação da

resposta do campo magnético externo aplicado. Thomson sabia que materiais ferromagnéticos abruptamente perdiam sua magnetização quando aquecidos suficientemente. Isso o levou a correta predição de que o ferro “em moderado ou baixo calor” (*i.e.*, próximo à temperatura em que o ferro perde sua magnetização intrínseca) experimentará um efeito de resfriamento quando afastado de um ímã e, inversamente, um efeito de aquecimento quando aproximado – e que o níquel “em temperaturas ordinárias” e o cobalto em altas temperaturas (“abaixo do ponto de fusão”) exibirão o mesmo efeito. Thomson claramente entendeu que o efeito seria maior na faixa de temperatura em que o material perdesse suas propriedades magnéticas, isto é, próximo ao que seria depois chamado de temperatura de Curie. Ele também explicitou estados em quem esse efeito é reversível. Por outro lado, não está claro se ele apreciou que haveria, na verdade, um efeito magnetocalórico intimamente acima da T_C . Além disso, ele não fez nenhuma estimativa da intensidade do efeito, ou se seria possível observá-lo experimentalmente. Na verdade, no ferro, a magnitude de poucos graus para um campo de 10 kOe em ~ 770 °C resulta em dificuldade de aferição. A primeira aferição confiável do efeito magnetocalórico no ferro só foi feito mais de 70 anos depois por Potter³⁴, em 1934.

Talvez valha a pena mencionar que Thomson previu o efeito reverso para o cobalto “em uma temperatura ambiente”: um resfriamento quando magnetizado, e um aquecimento quando desmagnetizado. Ele se baseou nas observações de Faraday³⁵ de 1856 que, na sua faixa de temperatura, a magnetização do cobalto realmente diminuía em função da temperatura. Essa observação é mais provável devido ao fato das amostras de Faraday não serem de uma única fase. Verifica-se que aferições precisas da curva de magnetismo do cobalto são bastante difíceis, em parte devido ao fato de o cobalto policristalino ser uma mistura de fases na temperatura ambiente. No entanto, aferições meticolosas de Myers e Sucksmith³⁶ de 1951 sobre monocristais de cobalto têm mostrado que a magnetização, de fato, decresce monotonicamente após 431 °C, onde há uma transformação de fase de quasi-hexagonal compacta para uma cúbica de face centrada. Não obstante, o fato de que Thomson, baseado nos resultados de Faraday, previu o sinal oposto do efeito no cobalto mostra, claramente, que seu entendimento termodinâmico do efeito estava correto.

2.1.2 As contribuições de Warbug

Emil Warburg (1846–1931): físico alemão com contribuição científica na Teoria Cinética dos Gases, na condutividade elétrica, na descarga de gases e no ferromagnetismo.³⁷

Em seu artigo de 1881, Warburg²³ define a força coercitiva como a força que causa o sobejo de magnetismo em uma amostra de ferro, mesmo ainda depois de a força magnética externa ser cessada. Ele, então, começa por explicar a consequência da força coercitiva: quando um fio de ferro é sujeitado a um aumento de campo magnético de 0 a H_1 que, então, sequencialmente decresce de H_1 para 0, o momento magnético (magnetização, M) do fio é – para um mesmo campo magnético – maior quando o campo é diminuído do que quando aumentando. Se o ciclo de magnetização-desmagnetização é repetido algumas vezes, o momento magnético traçará uma curva fechada no diagrama $M \times H$. Warburg expressa uma perplexidade para com essa observação nunca publicada e especula que isso deve ter sido conhecido por outros autores. De fato, independentemente de Warburg, Ewing³⁸ descobriu o mesmo fenômeno em 1882 e nomeou-o de *histerese*.

Warburg²³, então, volta-se para uma reflexão sobre o trabalho realizado sobre o fio de ferro em tal ciclo de magnetização. Ele mostra, por cálculos diretos da força sobre o fio, que o trabalho é igual ao negativo da integral de linha encerrada pela curva de magnetização (C): $A = -\oint M dH$ (isso no sistema cgs; no SI, a integral precisa ser multiplicada pela permeabilidade no vácuo, μ_0). Após cada ciclo, o fio de ferro e o ímã permanente estão em seus respectivos estados magnéticos. O trabalho deve, portanto, ser dissipado como calor através do fio de ferro – uma conclusão que também se mantém se o campo magnético não fosse gerado por um ímã permanente. Por isso, a histerese é uma fonte de dissipação de calor; e a cada ciclo de histerese, uma quantidade de calor igual à área encerrada pelo ciclo é dissipada pelo fio de ferro – fato conhecido como *Lei de Warburg*.

Voltando agora ao experimento, Warburg²³ determinou M como função de H usando um solenoide, – através do qual a corrente podia ser variada, criando uma fonte de campo magnético –, e mediu M pela deflexão do fio de ferro que era suspenso por um fio de torção. Com isso, ele calculou a área encerrada pelas curvas de magnetização, obtendo, dessa forma, o trabalho gerado. Ele apresentou seus resultados de uma forma não muito comum, nomeada como o aumento equivalente de temperatura que seria experimentada pelo fio de ferro devido ao calor dissipado *se ele fosse feito de água* (essa forma de quantificação foi reportada em vários

outros experimentos). Valores típicos para esses resultados estão na ordem de 10^{-6} °C. Além disso, deve-se enfatizar que Warburg não mediu quantidade de calor, nem variação de temperatura – ele calculou –, embora a forma como os dados são reportados deixa essa falsa impressão durante uma leitura superficial. Por fim, Warburg compara seus resultados com os de Cazin³⁰ e Herwig³¹, encontrando um acordo qualitativo entre os resultados – mesmo apesar de a maior fração de calor observada por Cazin³⁰ ser atribuída ao calor de indução.

Em um artigo subsequente de 1882, Hönig e Warburg³⁹ distinguiram as três diferentes contribuições à resposta térmica experimentada por um material sujeito à variação de campo magnético: (1) calor da histerese (calor de fricção magnética, nos termos deles), isto é, o calor considerado no artigo de 1881; (2) aquecimento eletromagnético devido às correntes de Foucault induzidas no material; (3) calor reversível produzido devido à dependência de temperatura com a magnetização. Esse último item não era de conhecimento no artigo de 1881, mas veio do artigo de Ewing³⁸ de 1882– atribuído claramente a Thomson³³ em 1878. Hönig e Warburg tentaram medir diretamente o calor envolvido em uma amostra de ferro, não só através de cálculos, como no trabalho de 1881. Eles tiveram que ter muito cuidado para isolar a amostra do calor envolvido pela bobina magnética; por isso, determinar pequenas variações de temperaturas foi desafiador. Depois de tentar diferentes calorímetros, eles construíram o seu próprio – basicamente um termômetro de éter de 50 cm³ em um tubo capilar cujo diâmetro era de 0,0673 mm. A altura do menisco de éter foi observada em comparação a uma escala de iluminação traseira através de uma lupa. O pedaço de ferro foi colocado em um invólucro de vidro para evitar corrosão ao contato com o éter, depois colocado dentro do calorímetro. A cada vez que a amostra era trocada, o calorímetro tinha de ser esvaziado e aberto. Devido às pequenas variações de temperatura, as medições ficavam bastante próximas dos limites instrumentais do equipamento. Hönig e Warburg³⁹ foram compelidos, então, a afirmar que os resultados eram “provisórios” devido a esses limites técnicos; no entanto, eles ainda acreditaram que a ordem de grandeza obtida era de confiança. Mais tarde em 1885, Ewing⁴⁰ comentou sobre a dificuldade de medições diretas por calorimetria e exemplificou: “esse fato foi bem experimentado por Warburg e suas limitadas convalidações em dois experimentos”.

Hönig e Warburg³⁹ consideraram explicitamente a magnitude do “calor de Thomson” e obtiveram um limite superior de $\sim 10^{-5}$ °C, concluindo que esse valor é várias vezes menor do que o calor de histerese térmica e não pôde ser observado em seus experimentos. Alguns anos mais tarde já em 1905, Delere⁴¹ retoma essa questão e afirma que o calor de Thomson constitui,

na verdade, em 15% do valor total. No entanto, Warburg⁴², rápido em dar uma tréplica, rebate que Delere⁴¹ baseou suas afirmações na falsa suposição de que o ciclo fechado de magnetização-desmagnetização é um processo reversível. Então, o orientador de Delere – Heydweiller⁴³ – sentiu-se obrigado a responder, dizendo que o “erro” de Delere repousa sobre uma autoridade que o próprio Warburg irá reconhecer: o próprio Warburg de 1882! Ora, Warburg³⁹ usou a mesma equação para a mudança reversível de temperatura para estimar o calor de Thomson. O ponto principal na índole de Warburg certamente é o fato dele não se considerar o descobridor desse calor, muito menos alguém que o mensurou. Medidas posteriores deixaram claro que a estimativa de Warburg³⁹ era mais correta que a de Delere⁴¹, mas isso refletindo apenas a precisão das medidas limitadas de Delere mais do que qualquer outra explicação teórica. Conferindo a revisão de Bates⁴⁴ de 1951, somente no final do ano de 1920 e início de 1930 foi possível retornar a possibilidade de medir o calor ao longo de suas contribuições individuais do ciclo de histerese, e a questão de como separar as contribuições reversíveis e irreversíveis foi experienciada com sucesso por Bates e Sherry⁴⁵, em 1955.

2.2 A termodinâmica do efeito magnetocalórico

Considerações microscópicas sobre a origem do EMC não estão profundamente desenvolvidas até então. Uma aproximação usual para entender os mecanismos do EMC é proposta pela Termodinâmica, a qual tenta estabelecer uma relação principal entre os valores magnéticos e magnetocalóricos, e parâmetros como pressão, volume, temperatura e campo magnético.^{46, 47, 48, 49, 50}

Para um dado sistema, a entropia total, $S(T, H)$, à pressão constante, pode ser expressa como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T, H) + S_E(T, H) \quad (2.1)$$

onde H é o campo magnético aplicado, T é a temperatura absoluta, S_M é a entropia magnética, S_R é a entropia de rede dos átomos, e S_E é a entropia eletrônica. A Equação 2.1 é correta para terras-raras, mas no caso de materiais com transição 3d, em que os 3d-elétrons possuem uma natureza itinerante, sua contribuição para a condutividade é comparada às contribuições dos p- e s-elétrons, sendo ainda que essas três contribuições não podem ser devidamente separadas. No entanto, uma primeira aproximação é que as entropias de rede e eletrônica dependem apenas da temperatura, e toda a contribuição dependente do campo magnético é apresentada na entropia total através da entropia magnética, ou seja:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T) \quad (2.2)$$

Logo, aplicando na Equação 2.2 um campo magnético H_2 e tomando H_1 como sendo o campo magnético inicial, ou seja, H_2 maior do que H_1 ($\Delta H = H_2 - H_1$), tem-se:

$$\begin{aligned}\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} &= [S_M(T)_{H_2} - S_M(T)_{H_1}]_{T, p} \\ &= [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T, p} = \Delta S(T, H_2)_{p, \Delta H}\end{aligned}\quad (2.3)$$

Uma vez sob pressão constante, essas grandezas são funções apenas da temperatura absoluta (T) e da variação do campo magnético (ΔH), como observado na Equação 2.3.

Lembrando-se de uma das equações clássicas de Maxwell ao magnetismo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H}\quad (2.4)$$

em que o lado esquerdo é a derivada parcial da entropia em relação ao campo magnético, sendo a pressão e a temperatura constantes; e o lado direito é a derivada parcial da magnetização em relação à temperatura absoluta, sendo a pressão e o campo magnético constantes. Então, integrando a Equação 2.4 para processos isotérmicos e isométricos, com o campo magnético de H_1 para H_2 :

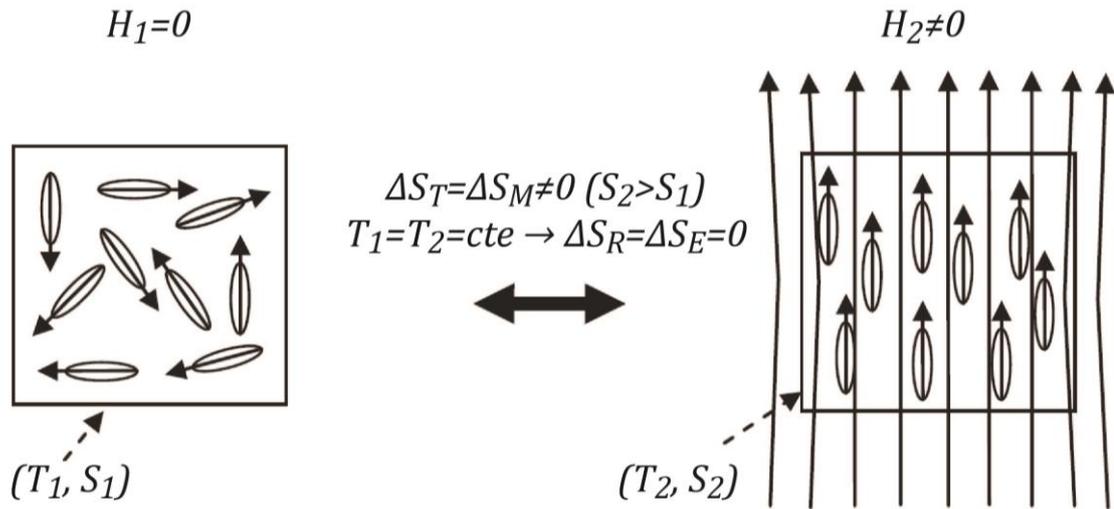
$$\Delta S(T, H)_{p, \Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H} dH\quad (2.5)$$

Comparando, finalmente, as Equações. 2.3 e 2.5:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H} dH\quad (2.6)$$

Esquemáticamente, o que acontece nesse processo isotérmico e isométrico com variação de campo magnético pode ser observado na Figura 2.1. Ao se aplicar um campo magnético, os spins do material tendem a se alinhar e, uma vez que a entropia eletrônica e a entropia de rede permanecem constantes, a entropia total é reduzida por essa diminuição da entropia magnética.

Figura 2.1 – Arranjo do sistema de spins magnéticos sob condição isotérmica antes e após a aplicação do campo magnético.



Fonte: Adaptado da ref. (50).

Analisando, agora, a Equação 2.3, quando o campo magnético é alterado adiabaticamente para ΔH , as entropias de rede e eletrônica resultam em:

$$\Delta(S_E + S_R) = -\Delta S_M \quad (2.7)$$

Essa variação mostrada na Equação 2.7 acompanha uma variação de temperatura, que é chamada de variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), que também caracteriza o EMC. O ΔT_{ad} é, então, uma função da temperatura e é dado por:

$$\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}]_{S, p} \quad (2.8)$$

para um fixado ΔH e T arbitrária. Agora, faz-se necessário obter uma equação que descreva a variação de temperatura adiabática para compostos magnéticos. Novamente, recorre-se a outra equação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, H} dT = - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p, T} dH \quad (2.9)$$

em que o lado esquerdo é a diferencial da temperatura, sendo o termo entre parênteses a derivada parcial da entropia em relação a temperatura sob pressão e campo magnético constantes; e o lado direito é a diferencial de campo magnético, sendo o termo entre parênteses a derivada parcial da entropia em relação ao campo sob pressão e temperatura constantes. Da Segunda Lei da Termodinâmica, o termo $(\partial S / \partial T)_{p, H}$ da Equação 2.9 está intrinsecamente relacionado com o calor específico sob condições constantes (p e H), tal que:

$$C_{p, H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, H} \quad (2.10)$$

Combinando as Equações 2.4, 2.9 e 2.10:

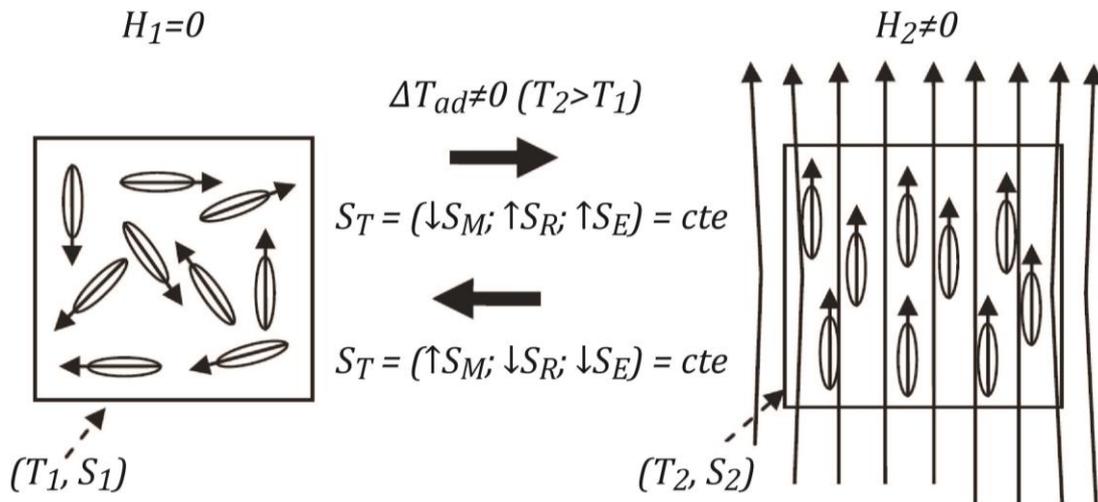
$$dT = - \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.11)$$

Por fim, integrando a Equação 2.11, de H_1 para H_2 :

$$\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p,\Delta H} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_{p,H}(T)} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.12)$$

Esquemáticamente, o que acontece nesse processo adiabático e isométrico com variação de campo magnético pode ser observado na Figura 2.2. Ao se aplicar um campo magnético, os spins do material tendem a se alinhar, diminuindo a entropia magnética; mas como a entropia total deve permanecer constante em um processo adiabático, as entropias de rede e eletrônica aumentam para compensar essa diminuição da entropia magnética, ocasionando assim uma variação de temperatura.

Figura 2.2 – Arranjo do sistema de spins magnéticos sob condição adiabática antes e após a aplicação do campo magnético.



Fonte: Adaptado da ref. (50).

É importante mencionar que, por definição, as equações de Maxwell (Equações 2.4 e 2.9) só podem ser corretamente aplicadas se o sistema estiver em equilíbrio termodinâmico e for homogêneo. Isso quer dizer que as definições apresentadas aqui funcionam *ad corpus* para transições de segunda ordem (ver detalhes na seção 2.3.1), porém falham ou podem falhar para transições de primeira ordem (ver detalhes na seção 2.3.2).

De modo genérico, esta possibilidade de falha gera grandes discórdias na comunidade científica. Por um lado, temos cientistas que não acreditam na aplicação dessas equações para

uma transição de primeira ordem, pois ela seria descontínua, ou seja, o termo $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}$ estaria indefinido; por outro lado, temos os cientistas que acreditam na validade dessas equações, uma vez que não existe observação dessa descontinuidade em si, ou seja, $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}$ sempre estaria definido, além que a integral nunca é resolvida analiticamente, mas numericamente (ver seções 2.4.2 e 2.4.3).

2.3 Transição de fase

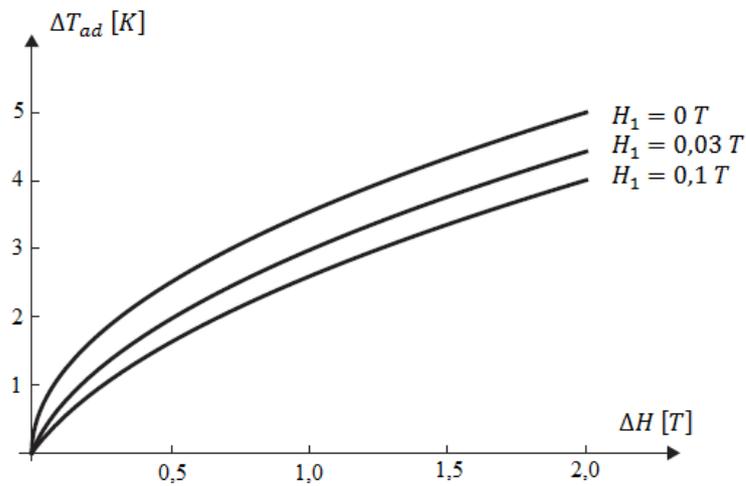
A IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*) define transição de fase como sendo:

Alteração na natureza da fase ou no número de fases, como resultado da variação de condição imposta externamente, tal qual temperatura, pressão, atividade de um componente ou campo magnético, elétrico ou de tensão.⁵¹
[tradução livre]

Essa “alteração na natureza da fase ou no número de fases” refletirá na mudança de uma ou mais propriedades do sistema, e como essas propriedades se comportam, sendo possível distinguir uma transição de outra apenas pelos comportamentos particulares que elas apresentam.

Para um material com transição de segunda ordem, os picos ΔS_M e ΔT_{ad} aumentam com o aumento de campo magnético por um fator n menor do que 1 ($\sim 2/3$, valor previsto pela teoria quântica de campos), enquanto que para um material com transição de primeira ordem o aumento pelo campo magnético é uma dependência sublinear, sendo função do campo magnético inicial e final – e não apenas da diferença entre eles²² (ver Figura 2.3). Uma consequência direta dessa dependência sublinear da transição de primeira ordem pode ser observada nos projetos de ímãs permanentes para refrigeração magnética, levantados por Bjørk *et al.*⁵²

Figura 2.3 – Curvas $\Delta T_{ad} \propto \Delta H$ de um material magnetocalórico genérico com transição de primeira ordem para campos iniciais de $H_1 = 0; 0,03$ e $0,1 T$.

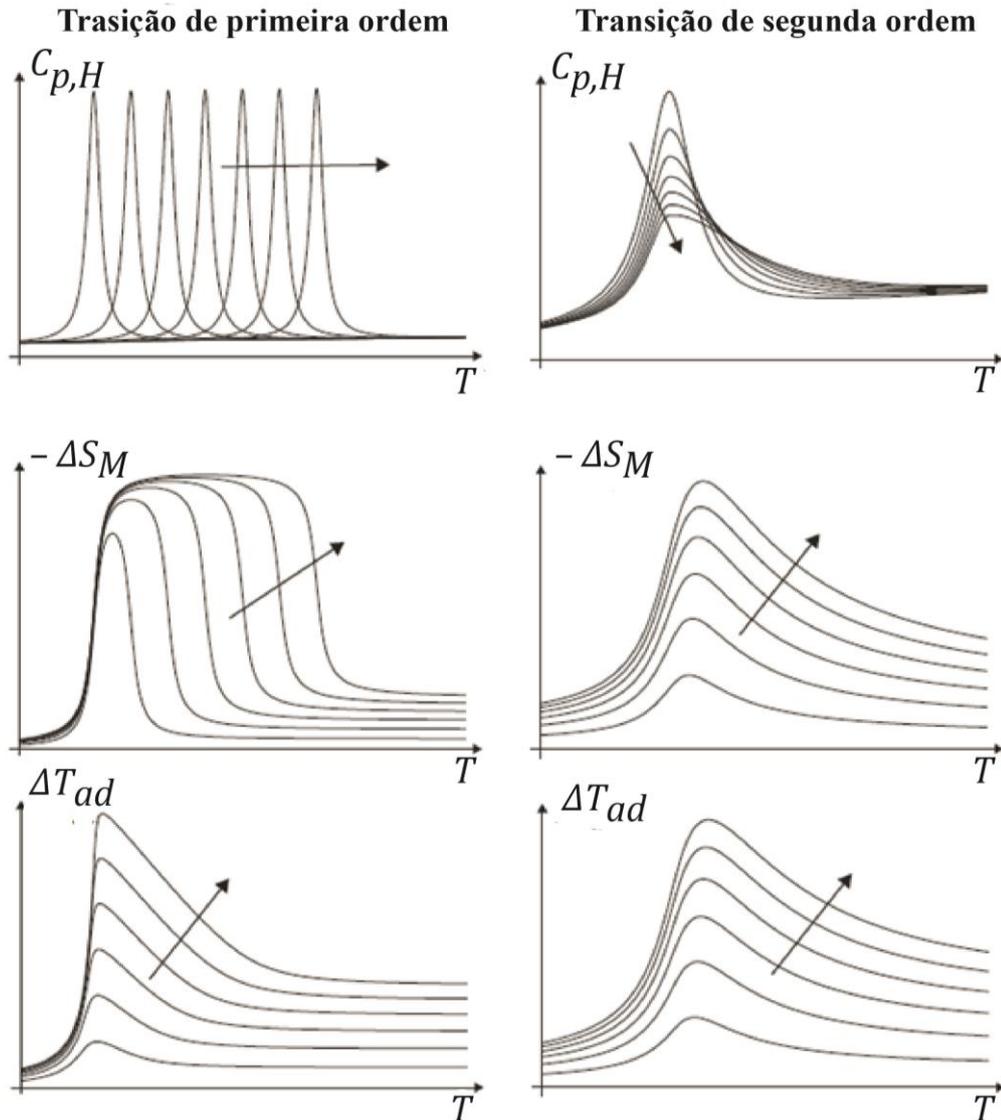


Nota: Um expoente de $\alpha = 2/3$ foi assumido para a dependência de campo magnético.

Fonte: Adaptado da ref. (22).

Pode-se também diferenciar uma transição de primeira de uma de segunda ordem através de curvas $C_{p,H} \propto T$, $-\Delta S_M \propto T$ e $\Delta T_{ad} \propto T$, quando avaliadas em diferentes campos magnéticos (ver Figura 2.4).

Figura 2.4 – Curvas genéticas de $C_{p,H} \chi T$, $-\Delta S_M \chi T$ e $\Delta T_{ad} \chi T$ das transições de primeira e segunda ordem quando avaliadas em diferentes campos magnéticos.



Nota: A seta indica a direção do aumento de campo magnético.

Fonte: Adaptado da ref. (22).

O comportamento dos materiais magnetocalóricos é intrínseco aos fenômenos magnéticos e estruturais que ocorrem ao redor das temperaturas em que eles apresentam transições de segunda ordem e na transição de primeira ordem, e cada uma será explicada, respectivamente, nas seções 2.3.1 e 2.3.2.

2.3.1 Transição de segunda ordem

A IUPAC define transição de segunda ordem como sendo:

Uma transição em que a estrutura cristalina sofre uma mudança contínua e na qual a primeira derivada da energia livre de Gibbs (ou potenciais químicos) é

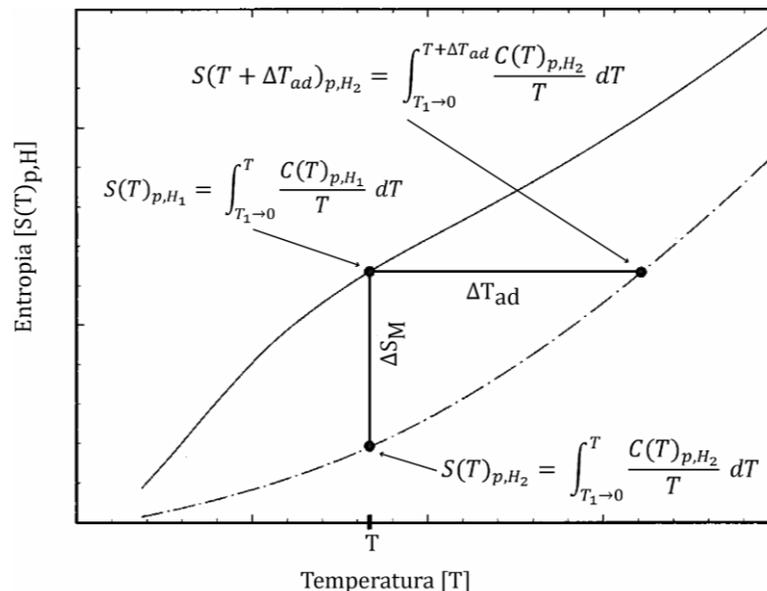
contínua, porém a segunda derivada em relação à temperatura e pressão (e.g., o calor específico, o coeficiente de expansão térmica, o coeficiente de compressibilidade) é descontínua.⁵¹ [tradução livre]

Na transição de segunda ordem, há uma fase em equilíbrio, e a transformação dessa fase em outra fase é espontânea e contínua, de tal forma que não há coexistência entre duas fases em equilíbrio. Nos materiais magnetocalóricos com transição de segunda ordem, essa transição está associada a transições puramente magnéticas, chamadas transições magnéticas de ordem-desordem.

Para modelarmos termodinamicamente o EMC ordinário ou inverso de uma transição de segunda ordem, precisamos considerar que essas transições são completamente reversíveis, isto é, a fase A se transforma na fase B devido a um fator externo (e.g., variação do campo magnético), e retorna ao estado inicial de fase A quando o fator externo é revertido. Além disso, precisamos considerar que a histerese magnética, o campo coercitivo, a anisotropia e a remanência são negligenciáveis e não têm efeito sobre o EMC ordinário ou inverso.⁴⁸

Esquemáticamente apresentado na Figura 2.5, temos um diagrama de entropia-temperatura que modela um sistema de transição de segunda ordem.

Figura 2.5 – ΔS_M e ΔT_{ad} no diagrama $S \times T$ na vizinhança de transição de segunda ordem.



Fonte: Adaptado da ref. (48).

Assumindo que o calor específico é medido sob pressão constante, $C(T)_{p,H}$, como função da temperatura entre T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$ e T_1 se aproxima de zero) em dois campos magnéticos H_1 e H_2 ($H_2 > H_1$), podemos reescrever a Equação 2.10 para a entropia como sendo:

$$S(T)_{p,H_1} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{p,H_1}}{T} dT \quad (2.13)$$

e

$$S(T)_{p,H_2} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{p,H_2}}{T} dT \quad (2.14)$$

De acordo com a Terceira Lei da Termodinâmica, a entropia na temperatura de zero absoluto das Equações 2.13 e 2.14 é assumida como nula e independente do campo magnético. Então, combinando as Equações 2.13 e 2.14 com a Equação 2.3 de um processo isotérmico, e integrando de $T = 0$ K a um T arbitrário, temos:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} = \Delta S(T, H_2)_{p,\Delta H} = \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT \quad (2.15)$$

Pela Equação 2.15 podemos perceber que a diferença entre os calores específicos em campos magnéticos H_1 e H_2 a temperaturas entre $T = 0$ K e T é diretamente proporcional ao $|\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}|$ em um dado T , ou seja, o EMC ordinário ou inverso será mais pronunciado no sistema de cujo calor específico for fortemente afetado pelo campo magnético.

Se o $\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}$ tiver um máximo ou um mínimo, então o pico será esperado no(s) ponto(s) crítico(s) quando se derivar a Equação 2.15 em relação à temperatura e igualar a zero, isto é:

$$\frac{\partial [\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}]}{\partial T} = \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} = 0 \quad (2.16)$$

donde concluímos que o(s) ponto(s) crítico(s) acontece(m) em:

$$C(T)_{p,H_1} = C(T)_{p,H_2} \quad (2.17)$$

Agora para sabermos se é ponto máximo ou mínimo, derivamos novamente em relação à temperatura:

$$\frac{\partial^2 [\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}]}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}}{T} \right]_p \quad (2.18)$$

Expandindo o lado direito da Equação 2.18 e analisando as concavidades, temos $\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}$ máximo em:

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial C(T)_{H_2}}{\partial T} - \frac{\partial C(T)_{H_1}}{\partial T} \right]_p - \frac{1}{T^2} [C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p < 0 \quad (2.19)$$

e $\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}$ mínimo em:

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial C(T)_{H_2}}{\partial T} - \frac{\partial C(T)_{H_1}}{\partial T} \right]_p - \frac{1}{T^2} [C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p > 0 \quad (2.20)$$

Tomando a Equação 2.17, podemos concluir que:

$$\frac{1}{T^2} [C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p = 0 \quad (2.21)$$

donde substituímos o resultado da Equação 2.21 nas Equações 2.19 e 2.20, e finalmente concluimos $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$ máximo em:

$$C(T)_{p, H_1} = C(T)_{p, H_2} e \frac{\partial C(T)_{p, H_2}}{\partial T} < \frac{\partial C(T)_{p, H_1}}{\partial T} \quad (2.22)$$

e $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$ mínimo em:

$$C(T)_{p, H_1} = C(T)_{p, H_2} e \frac{\partial C(T)_{p, H_2}}{\partial T} > \frac{\partial C(T)_{p, H_1}}{\partial T} \quad (2.23)$$

A Equação 2.22 diz respeito ao pico do EMC inverso, enquanto a Equação 2.23 diz respeito ao pico do EMC ordinário.

Voltando à Figura 2.5, podemos analisar agora o processo isoentrópico, em que temos por definição:

$$S(T)_{p, H_1} = S(T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H})_{p, H_2} \quad (2.24)$$

Substituindo as Equações 2.13 e 2.14 na Equação 2.24, temos:

$$\int_0^T \frac{C(T)_{p, H_1}}{T} dT = \int_0^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} \frac{C(T)_{p, H_2}}{T} dT \quad (2.25)$$

e rearranjamos a Equação 2.25 tal que:

$$\int_0^T \frac{[C(T)_{H_1} - C(T)_{H_2}]_p}{T} dT = \int_T^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} \frac{C(T)_{p, H_2}}{T} dT \quad (2.26)$$

donde podemos comparar o lado esquerdo da Equação 2.26 com a Equação 2.15, e escrevemos:

$$-\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \int_T^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} \frac{C(T)_{p, H_2}}{T} dT \quad (2.27)$$

Devemos perceber que a integral da Equação 2.27 é sempre contínua, uma vez que $C(T)_{p, H_2}$ é sempre definido e contínuo em uma transição de segunda ordem, e $1/T$ também está definido continuamente para todo T diferente do zero absoluto. Então, pelo Teorema do Valor Médio para Integrais⁽ⁱⁱ⁾ existe uma temperatura T_0 tal que:

$$T \leq T_0 \leq T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} \quad (2.28)$$

(ii) Teorema do Valor Médio para Integrais: Se f é uma função contínua em $[a, b]$, então existe $x_0 \in [a, b]$ tal que $\int_a^b f(x) dx = f(x_0)(b - a)$.

e podemos reescrever a Equação 2.27 como:

$$-\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = C(T_0)_{p, H_2} \int_T^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} \frac{1}{T} dT \quad (2.29)$$

Resolvendo a Equação 2.29 para $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}$, temos:

$$\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} = T \left\{ \exp \left[-\frac{\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}}{C(T_0)_{p, H_2}} \right] - 1 \right\} \quad (2.30)$$

Também podemos supor que existe uma temperatura T_1 tal que:

$$T \leq T_1 \leq T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} \quad (2.31)$$

e pelo Teorema do Valor Médio para Integrais reescrevemos a Equação 2.27 mais simplificadamente como:

$$-\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \frac{C(T_1)_{p, H_2}}{T_1} \int_T^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} dT \quad (2.32)$$

e, resolvendo a Equação 2.32 para $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}$, temos:

$$\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} = -\frac{T_1}{C(T_1)_{p, H_2}} \Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} \quad (2.33)$$

A Equação 2.30 ainda pode ser simplificada se expandirmos a função em Série de Potências, e tomarmos $[\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} / C(T_0)_{p, H_2}] \ll 1$ – aproximação válida para altas temperaturas (*e.g.*, próximo a temperatura de Debye ou acima) –, resultando em:

$$\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} \cong -\frac{T}{C(T_0)_{p, H_2}} \Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} \quad (2.34)$$

Para avaliarmos o(s) pico(s) do $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}$, fazemos a derivada primeira da Equação 2.33 e igualamos a zero, tal que após algumas manipulações matemáticas encontrarmos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} [C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p &= -T \times \Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} \\ &\times \frac{C(T_1)_{p, H_2}}{T_1} \times \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T_1}{C(T_1)_{p, H_2}} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

A primeira constatação a partir da Equação 2.35 é que o máximo (ou o mínimo) do $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}$ não coincide necessariamente com o máximo (ou o mínimo) do $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$, pois o lado esquerdo da Equação 2.35 não é necessariamente zero, enquanto que $[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p$ é zero no máximo e no mínimo do $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$ (ver Equações 2.22 e 2.23). A segunda constatação é que os picos de $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$ e $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}$ estarão mais próximos um do outro quanto mais próximo $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T_1}{C(T_1)_{p, H_2}} \right)$ estiver de zero.

Analisando as Equações 2.30, 2.33 e 2.34, também é possível perceber que o sinal do $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p,\Delta H}$ é sempre oposto do sinal do $\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}$. Então, se analisarmos os sinal da Equação 2.35, teremos $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p,\Delta H}$ máximo, ou seja, EMC ordinário, quando

$$C(T)_{p,H_2} \geq C(T)_{p,H_1} \text{ e } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T_1}{C(T_1)_{p,H_2}} \right) \geq 0 \quad (2.36)$$

ou $\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p,\Delta H}$ mínimo, ou seja, EMC inverso, quando:

$$C(T)_{p,H_2} \leq C(T)_{p,H_1} \text{ e } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T_1}{C(T_1)_{p,H_2}} \right) \leq 0 \quad (2.37)$$

2.3.2 Transição de primeira ordem

A IUPAC define transição de primeira ordem como sendo:

Uma transição em que a energia livre de Gibbs ou a energia livre de Helmholtz (ou os potenciais químicos de todos os componentes em duas fases) são iguais na temperatura de transição, mas suas derivadas primeiras em relação à temperatura e pressão (*e.g.*, entalpia específica da transição ou volume específico) são descontínuas no ponto de transição, devido à coexistência de duas fases diferentes, e que podem se transformar uma na outra através da variação da pressão, temperatura, campo magnético ou elétrico.⁵¹ [tradução livre]

Na transição de primeira ordem, há duas fases em equilíbrio, sendo que a transformação de uma na outra não é espontânea, e essa transformação está associada ao calor latente, apresentando uma descontinuidade no volume, na magnetização e na entropia, ou seja, $(\partial M/\partial T)_{p,H}$ e $(\partial S/\partial T)_{p,H}$ são infinitos na temperatura de transição.

Esquemáticamente apresentado na Figura 2.6, temos um diagrama de entropia-temperatura que modela um sistema de transição de primeira ordem, em que o campo magnético possui efeito pequeno na entropia (porém não desprezível, sendo essa contribuição chamada ΔS_H) abaixo e acima da transição de fase, enquanto a temperatura de transição é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado.

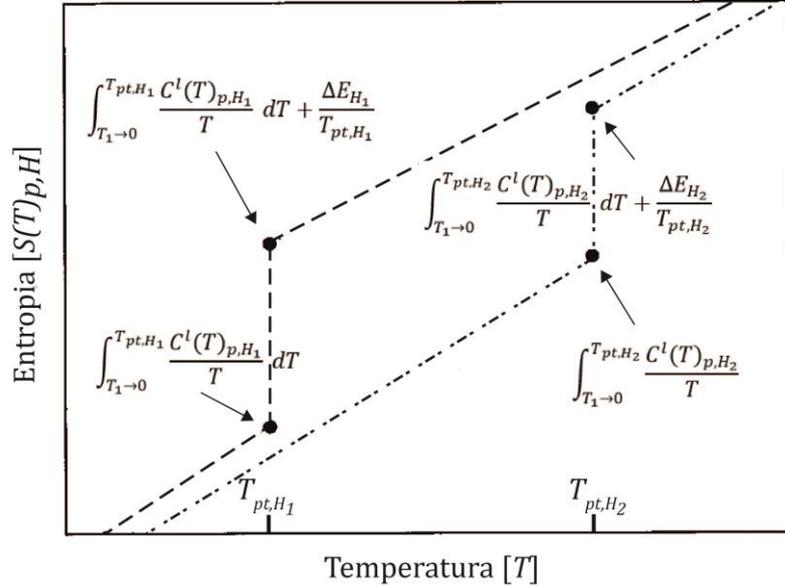
A transição de fase a campo magnético H_1 ocorre na temperatura T_{pt,H_1} , e a entalpia de transformação é ΔE_{H_1} , sendo a contribuição descontínua dada pela Equação 2.38.

$$\Delta S_{H_1} = \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \quad (2.38)$$

Analogamente, a transição de fase a campo magnético H_2 ocorre na temperatura T_{pt,H_2} , e a entalpia de transformação é ΔE_{H_2} , sendo a contribuição descontínua dada pela Equação 2.39.

$$\Delta S_{H_2} = \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \quad (2.39)$$

Figura 2.6 – ΔS_M no diagrama SxT na vizinhança de transição de primeira ordem.



Nota: Os pontos em destaque representam os estados de descontinuidade da entropia.

Fonte: Adaptado da ref. (48).

Para uma transição de primeira ordem, temos:

$$S(T)_{p,H_1} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{pt,H_1}} \frac{C^l(T)_{p,H_1}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} + \int_{T_{pt,H_1}}^T \frac{C^h(T)_{p,H_1}}{T} dT \quad (2.40)$$

e

$$S(T)_{p,H_2} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{pt,H_2}} \frac{C^l(T)_{p,H_2}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} + \int_{T_{pt,H_2}}^T \frac{C^h(T)_{p,H_2}}{T} dT \quad (2.41)$$

em que $C^l(T)$ indica o calor específico abaixo da T_{pt} , e $C^h(T)$, acima da T_{pt} , sendo ambos avaliados em H_1 e H_2 .

Assumindo que $T_{pt,H_2} > T_{pt,H_1}$, então para qualquer $T < T_{pt,H_1}$ a variação de entropia magnética pelas Equações 2.40 e 2.41 é:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} = \Delta S(T, H_2)_{p,\Delta H} = \int_0^T \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_p}{T} dT \quad (2.42)$$

e para $T_{pt,H_1} \leq T < T_{pt,H_2}$:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} = \Delta S(T, H_2)_{p,\Delta H}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^{T_{pt,H_1}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_p}{T} dT \\
&+ \int_{T_{pt,H_1}}^T \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_p}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

e para $T \geq T_{pt,H_2}$:

$$\begin{aligned}
\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} &= \Delta S(T, H_2)_{p,\Delta H} \\
&= \int_0^{T_{pt,H_1}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_p}{T} dT \\
&+ \int_{T_{pt,H_1}}^{T_{pt,H_2}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_p}{T} dT \\
&+ \int_{T_{pt,H_2}}^T \frac{[C^h(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_p}{T} dT \\
&- \left(\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \right)
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Quando os calores específicos abaixo e acima da temperatura de transição de fase a um dado campo magnético são aproximados (*i.e.*, $C^l(T) \cong C^h(T) = C(T)$), as Equações 2.42, 2.43 e 2.44 podem ser arranjadas, respectivamente, em:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT \tag{2.45}$$

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \tag{2.46}$$

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_p}{T} dT - \left(\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \right) \tag{2.47}$$

Uma segunda aproximação é que o campo magnético afeta mais a temperatura de transição, mas não afeta significativamente o calor específico quando abaixo da T_{pt,H_1} e quando acima da T_{pt,H_2} (*e.g.*, na liga $\text{Gd}_5(\text{Ge},\text{Si})_4$ ^{53,54}). Sendo assim, estabelecendo que $C(T)_{p,H_1} \approx C(T)_{p,H_2}$ para qualquer temperatura – exceto em T_{pt,H_1} ($C(T)_{H_1,p} \rightarrow \infty$) e em T_{pt,H_2} ($C(T)_{H_2,p} \rightarrow \infty$) –, as Equações 2.45 e 2.47 implicam, respectivamente, em um $\Delta S_M(T, H_2)_{p,\Delta H}$ pequeno abaixo da T_{pt,H_1} e pequeno acima da T_{pt,H_2} , mas extremamente pronunciado e quase constante quando $T_{pt,H_1} \leq T < T_{pt,H_2}$, de tal forma que, combinando esses resultados à Equação 2.46, temos:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} \cong -\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt, H_1}} \cong -\frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt, H_2}} \quad (2.48)$$

Através da Equação 2.48 finalmente podemos perceber que, durante a transição de primeira ordem, a máxima variação de entropia magnética é devido à entropia de transformação da fase.

Ainda podemos perceber que a mesma faixa de temperatura $T_{pt, H_1} \leq T < T_{pt, H_2}$ também representa o aspecto mais interessante ao ΔT_{ad} . De acordo com a Figura 2.7, há uma temperatura específica, T_m , entre T_{pt, H_1} e T_{pt, H_2} , tal que a entropia sob H_1 em T_m é igual a entropia sob H_2 em T_{pt, H_2} na iminente transição, ou seja:

$$S(T = T_m)_{H_1} = S(T \rightarrow T_{pt, H_2}^-)_{H_2} \quad (2.49)$$

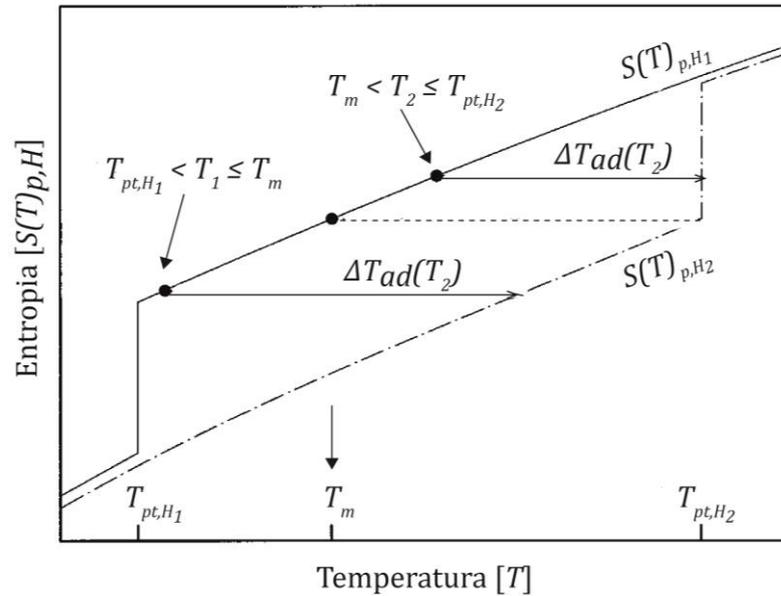
e podemos escrever:

$$\begin{aligned} \int_{T_{pt, H_1}}^{T_m} \frac{C^h(T)_{p, H_1}}{T} dT &= \int_0^{T_{pt, H_2}} \frac{C^l(T)_{p, H_2}}{T} dT \\ &\quad - \int_0^{T_{pt, H_1}} \frac{C^l(T)_{p, H_1}}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt, H_1}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Quando os calores específicos abaixo e acima da temperatura de transição de fase a um dado campo magnético são aproximados analogamente como na Equações 2.42, 2.43 e 2.44, a Equação 2.50 pode ser reescrita tal que:

$$-\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \int_T^{T + \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}} \frac{C(T)_{p, H_1}}{T} dT \cong \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt, H_1}} \quad (2.51)$$

Figura 2.7 – ΔT_{ad} no diagrama $S \times T$ na vizinhança de transição de primeira ordem.



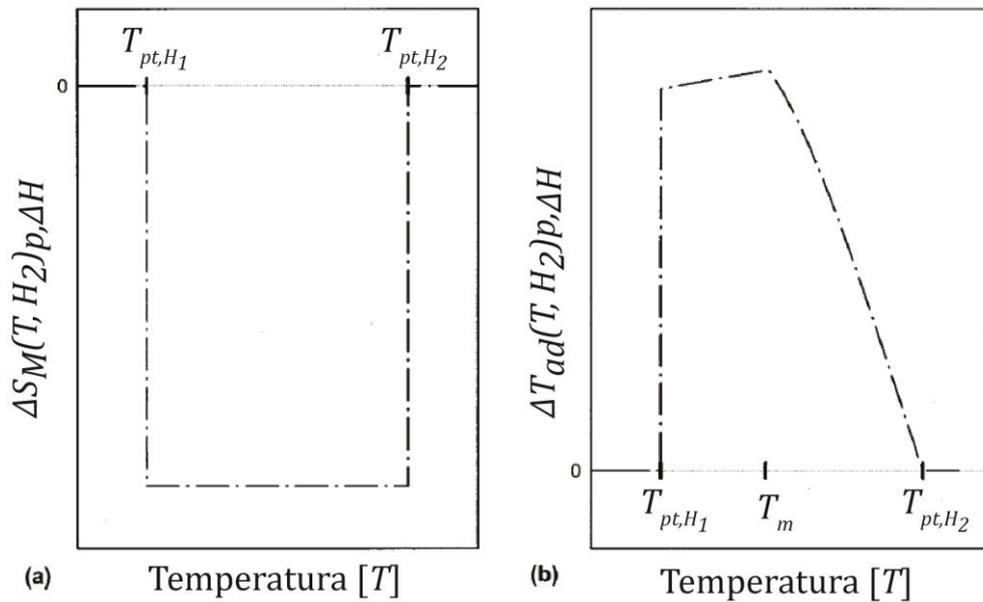
Fonte: Adaptado da ref. (48).

Também podemos perceber que há uma faixa de temperatura $T_{pt,H_1} \leq T_1 \leq T_m$ em que ΔT_{ad} é praticamente constante, mas há uma faixa de temperatura $T_m < T_2 \leq T_{pt,H_2}$ em que ΔT_{ad} vai diminuindo quanto mais T_2 se aproxima de T_{pt,H_2} . E, análogo à Equação 2.33, podemos estimar que para $T_{pt,H_1} \leq T_1 \leq T_m$, temos:

$$\begin{aligned} \Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H} &= - \frac{T_1}{C(T_1)_{p, H_1}} \times \Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} \\ &\cong \frac{T_1}{C(T_1)_{p, H_1}} \times \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt, H_1}} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Pela Equação 2.48, podemos perceber que a entropia para uma transição de primeira ordem na vizinhança de transição de primeira ordem permanece praticamente constante (*i.e.*, $\Delta E_{H_1}/T_{pt, H_1}$); e pela Equação 2.52, o $\Delta T_{ad}(T)_{p, \Delta H}$ é determinado pelo comportamento de $T/C(T)_p$. Esquemáticamente, essas duas conclusões podem ser observadas na Figura 2.8.

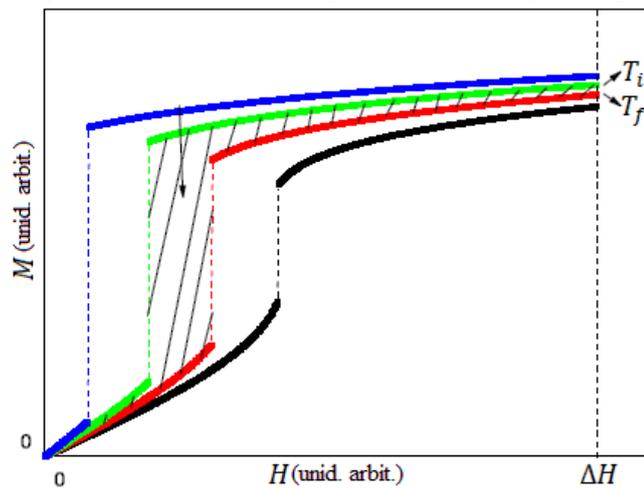
Figura 2.8 – Comportamento do ΔS_M (a) e do ΔT_{ad} (b) na vizinhança de transição de primeira ordem.



Fonte: Adaptado da ref. (48).

Agora, se avaliarmos uma transição de primeira ordem “ideal” através de uma curva esquemática de MxH com isotermas (Figura 2.9), a Equação 2.6 fica indefinida pela descontinuidade⁵⁵.

Figura 2.9 – Esquema na curva MxH para uma transição de primeira ordem.



Legenda: A seta indica o ΔS_M equivalente ao comportamento entre as isotermas T_i e T_f .

Fonte: Adaptado da ref. (55).

O $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$ – quando avaliado em $T = \frac{(T_i + T_f)}{2}$ e a fase I se transforma na fase II⁽ⁱⁱⁱ⁾ no campo crítico, H_c ($H_1 < H_c < H_2$) – é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} &= \Delta S(T, H_2)_{p, \Delta H} = S(T)_{p, H_2} - S(T)_{p, H_1} \\ &= \int_{H_1}^{H_c} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH + \delta S(T)_{H_c} + \int_{H_c}^{H_2} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \end{aligned} \quad (2.53)$$

em que a descontinuidade da variação de entropia na transição é considerada e chamada de $\delta S(T)_{H_c}$. A primeira e a segunda integral da Equação 2.53, dadas que são referentes à fase I e fase II, respectivamente, podem ser calculadas pela equação de Maxwell (Equação 2.4), ou seja:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \int_{H_1}^{H_c} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \int_{H_c}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \delta S(T)_{H_c} \quad (2.54)$$

Por outro lado, a área hachurada da Figura 2.9 pode ser explicitada em duas partes: uma antes de H_c e outra depois, tal que:

$$\int_{H_1}^{H_2} M dH = \int_{H_1}^{H_c} M dH + \int_{H_c}^{H_2} M dH \quad (2.55)$$

Diferenciando a Equação 2.55 em relação à temperatura e percebendo que os limites de integração H_c dependem da temperatura, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_{H_1}^{H_2} M(T, H) dH \right] &= \int_{H_1}^{H_c} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \frac{\partial H_c}{\partial T} M_I(T, H_c) \\ &\quad + \int_{H_c}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH - \frac{\partial H_c}{\partial T} M_{II}(T, H_c) \\ &= \int_{H_1}^{H_c} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + \int_{H_c}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \\ &\quad + \frac{\partial H_c}{\partial T} [M_I(T, H_c) - M_{II}(T, H_c)] \end{aligned} \quad (2.56)$$

Comparando as Equações 2.54 e 2.56, temos que:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_{H_1}^{H_2} M(T, H) dH \right] \quad (2.57)$$

e

(iii) A fase I se transforma da fase II por um acoplamento de transição magnética e estrutural. A notação “fase I” diz respeito às características da estrutura cristalina e magnética antes da transição magnetoestrutural para a “fase II”, que tem estrutura cristalina e magnética diferente da “fase I” depois da transição magnetoestrutural. A transformação da “fase I” para a “fase II” (ou vice-versa) não é espontânea, ocorrendo no campo crítico H_c , e envolve calor latente associado às entalpias de transformação.

$$\delta S(T)_{H_c} = \frac{\partial H_c}{\partial T} [M_I(T, H_c) - M_{II}(T, H_c)] \quad (2.58)$$

Pela Equação 2.57 temos, então, outra forma de caracterizar o EMC para transições de primeira ordem. E, ainda se lembrarmos da equação de Clausis-Clapeyron, proposta para estimar a variação de entropia na região de transição de primeira ordem, tal que:

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta H_c} \right| = \left| \frac{\Delta M}{\Delta S} \right| \quad (2.59)$$

podemos confirmar similaridades entre as Equações 2.58 e 2.59.

2.4 Caracterização do efeito magnetocalórico

Dos parâmetros que quantificam o EMC, somente o ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente, isto é, pode-se realizar um experimento no qual: se consegue medir *in situ* a variação da temperatura que um certo material magnetocalórico sofre durante um processo adiabático (seção 2.4.1), ou ser medido com um sensor sem contato direto com a amostra (seção 2.4.4). Além disso, o ΔT_{ad} também pode ser obtido indiretamente com o auxílio de medidas calorimétricas (seção 2.4.3), ao passo que o ΔS_M só pode ser obtido indiretamente por medidas magnéticas (seção 2.4.2), medidas calorimétricas (seção 2.4.3) ou medidas de resistividade (seção 2.4.5).

2.4.1 Medição direta *in situ*

Na técnica de medição direta do EMC, uma amostra se encontra em uma temperatura e campo magnético iniciais ($T_1(H_1)$) e é submetida de forma adiabática a uma variação de campo magnético para H_2 (com $H_2 \neq H_1$). Assim, por meio de detectores de temperatura, é possível medir a temperatura final ($T_2(H_2)$), sendo o ΔT_{ad} representado pela diferença entre $T_2(H_2)$ e $T_1(H_1)$. A variação do campo magnético (aplicado ou removido) geralmente é realizado por pulsos magnéticos, ou por inserção da amostra em um campo magnético seguido pela remoção da amostra de tal campo.⁴⁹

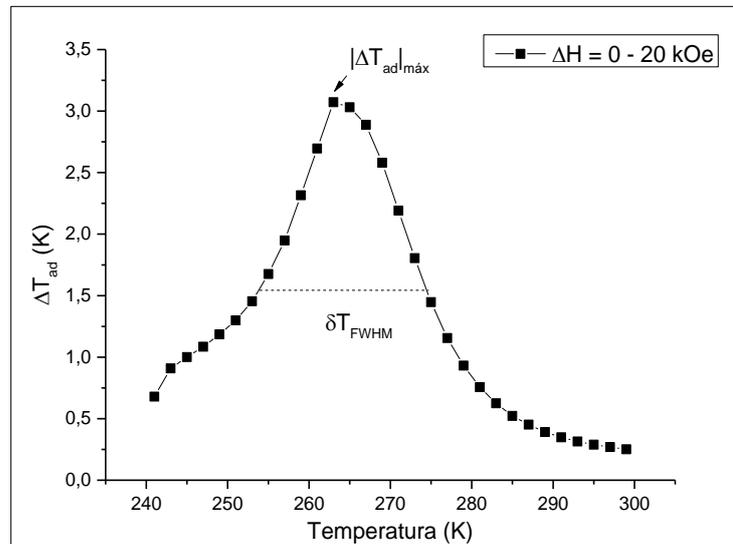
Em um artigo de 2014, Spichkin e Gimaev⁵⁶ revisaram e discutiram os métodos de medição direta em face às medições indiretas do EMC. Eles também levantaram as vantagens e as desvantagens que cada método, além de apontarem a importância das medições diretas dinâmicas do ΔT_{ad} para as caracterizações por causa do real desempenho quando se pensa na aplicação aos refrigeradores magnéticos.

Para comparar os diferentes materiais magnetocalóricos, V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁵⁷ propuseram a técnica de capacidade relativa de refrigeração ($RCP(T)$) a partir das curvas de $\Delta T_{ad} \chi T$, segundo a Equação 2.60:

$$RCP(T) = |\Delta T_{ad}|_{m\acute{a}x} \times \delta T_{FWHM} \quad (2.60)$$

em que o $|\Delta T_{ad}|_{m\acute{a}x}$ é o pico máximo da curva $\Delta T_{ad} \chi T$, e o δT_{FWHM} é a largura à meia altura referente ao $|\Delta T_{ad}|_{m\acute{a}x}$, conforme esquematizado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Esquema para cálculo do $RCP(T)$.



2.4.2 Medida indireta por magnetização

Segundo V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁵⁸, o ΔS_M pode ser calculado através de uma integração numérica da Equação 2.6, desde de que se garanta um processo isotérmico durante as medidas de magnetização. Considerando, então, duas isotermas consecutivas (*i.e.*, T_i e T_{i+1}), o $\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}$, em que $T = \frac{(T_i + T_{i+1})}{2}$, calculado numericamente de forma trapezoidal, é:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (2.61)$$

em que δT é o intervalo entre as isotermas ($\delta T = T_{i+1} - T_i$), δM é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético ($\delta M_k = [M(T_{i+1})_k - M(T_i)_k]_{H_k}$), e δH é o passo de campo magnético entre dois pontos da isoterma. Consequentemente, o erro da Equação 2.61, $\sigma |\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}|$, é calculado como:

$$\begin{aligned}
\sigma|\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}| = & \\
& \frac{1}{2|\delta T|} \left(\sigma M_1 |\delta H_1| + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k |\delta H_k| + \sigma M_n |\delta H_n| \right) \\
& + \frac{1}{2|\delta T|} \left(|\delta M_1| \sigma H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} |\delta M_k| \sigma H_k + |\delta M_n| \sigma H_n \right) \\
& + \frac{|\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}|}{|\delta T|} (\sigma T_{i+1} + \sigma T_i)
\end{aligned} \tag{2.62}$$

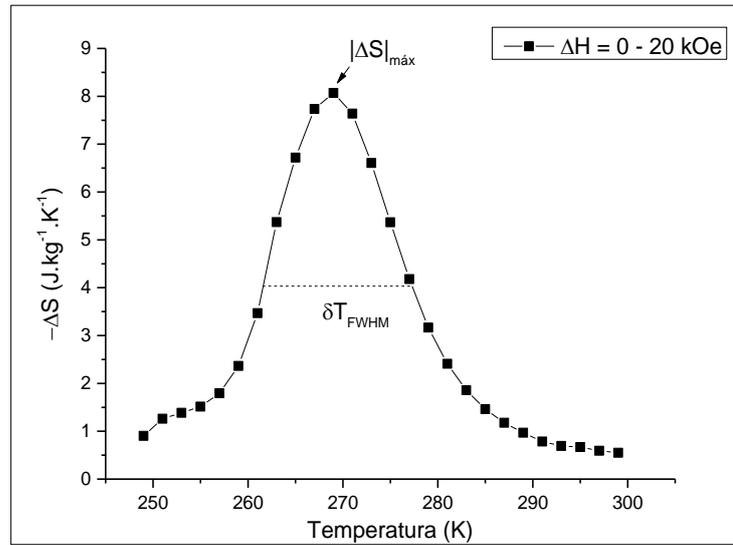
em que σM é a soma dos erros associados à magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético ($\sigma M_k = [\sigma M(T_{i+1})_k + \sigma M(T_i)_k]_{H_k}$), σH é a soma dos erros associados ao passo de campo magnético das duas isotermas ($\sigma H_k = \sigma H(T_{i+1})_k + \sigma H(T_i)_k$), e σT_{i+1} e σT_i são os erros associados às temperaturas T_{i+1} e T_i , respectivamente. Nesse caso, o erro da Equação 2.62 está associado aos erros das caracterizações, e pode ser tão grande quanto de 20 a 30%⁵⁸. Além disso, é importante mencionar que uma correta análise dos erros é necessária (e.g., Földeàki, Chahine e Bosse⁵⁹ acreditavam que uma acurácia de $\leq 0,5\%$ nos dados de magnetização levaria a um erro de $\pm 7,5\%$ ao se fazer a integração numérica da Equação 2.6, se se substituindo ∂M , ∂T e dH por ΔM , ΔT e ΔH , respectivamente, o que não é verdade).

De modo análogo às medições diretas para comparar os diferentes materiais magnetocalóricos, V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁵⁷ propuseram a técnica de capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$) e também a capacidade de refrigeração (q) a partir das curvas de $-\Delta S_M \times T$.

Ao $RCP(S)$, tem-se a Equação 2.63:

$$RCP(S) = |\Delta S_M|_{m\acute{a}x} \times \delta T_{FWHM} \tag{2.63}$$

em que o $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ é o pico máximo da curva $-\Delta S_M \times T$, e o δT_{FWHM} é a largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$, conforme esquematizado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Esquema para cálculo do $RCP(S)$.

Já ao q , tem-se a Equação 2.64:

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M dT \quad (2.64)$$

em que T_1 é a temperatura da fonte fria do ciclo refrigeração de interesse, e T_2 é a fonte quente; esquematicamente, q é a área sob a curva $-\Delta S_M x T$ e quantifica o máximo de calor que pode ser transferido. Contudo, é importante calcular q para os mesmos T_1 e T_2 e para o mesmo ΔH quando se avalia comparativamente vários materiais.

2.4.3 Medida indireta por capacidade calorífica

Segundo V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁵⁸, o ΔS_M também pode ser calculado indiretamente através de medidas de capacidade calorífica sob pressão e campo magnético constantes, se se fizer uma integração numérica trapezoidal da Equação 2.15, tal que:

$$\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)_{H_2} - C(T_i)_{H_1} + (T_{i+1} - T_i) \times \left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H_2}}{2} \right) - \left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H_1} \right] \right\} \quad (2.65)$$

em que T_1 é a menor temperatura armazenada, T_n é a última, e $C(T)_H$ é o calor específico respectivo a dada temperatura e campo magnético. Consequentemente, o erro da Equação 2.65, $\sigma |\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}|$, é calculado como:

$$\sigma |\Delta S_M(T, H_2)_{p, \Delta H}| = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{\sigma C(T_i)}{T_i} + \frac{\sigma C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H_2} + \left(\frac{\sigma C(T_i)}{T_i} + \frac{\sigma C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H_1} \right] \right\} \quad (2.66)$$

Analogamente, o ΔT_{ad} pode ser calculado se se avaliar a Equação 2.8, uma vez que são possíveis as curvas do diagrama SxT como observado na Equação 2.65. O erro também é análogo ao da Equação 2.66, e é:

$$\sigma |\Delta T_{ad}(T, H_2)_{p, \Delta H}| = \left[\sigma S(T)_{H_2} \frac{T}{C(T)_{H_2}} + \sigma S(T)_{H_1} \frac{T}{C(T)_{H_1}} \right]_{S,p} \quad (2.67)$$

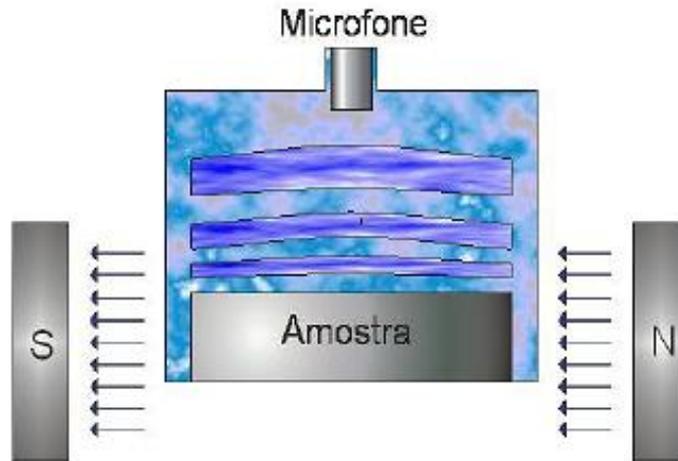
Geralmente, a acurácia da caracterização do EMC por dados de calor específico é melhor do que outras técnicas (*e.g.*, medição direta ou indireta por magnetização) para baixas temperaturas; no entanto, para maiores temperaturas – dado o acúmulo de erros das funções de entropia –, os erros das Equações 2.66 e 2.67 podem chegar também a 20 a 30%, análogos aos da seção 2.4.2.⁵⁸

2.4.4 Medida direta por termoacústica

A medida direta por termoacústica baseia-se no fenômeno fotoacústico descrito fisicamente por Rosencwaig e Gersho⁶⁰. Na fotoacústica, a amostra é alocada dentro de uma célula fechada contendo um gás e um microfone; então, a amostra é excitada por uma luz monocromática modulada e, devido às ondas acústicas produzidas por essa interação luz-matéria, o microfone capta os sinais.

Diz-se que se baseia, pois para a detecção do EMC não há excitação por uma luz monocromática modulada, mas excitação pela aplicação de um campo magnético modulado, sendo essa técnica primeiramente proposta por Otowski *et al.*⁶¹ Se o processo de modulação do campo magnético é efetuado rapidamente, podemos considerar que a amostra estará em uma condição quasi-adiabática. Assim, as ondas acústicas captadas pelo microfone são amplificadas em um síncrono *lock-in*, e a magnitude do sinal – após calibrações convenientes – é convertida em variação de temperatura. O esquema da técnica pode ser observado na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Esquema do método termoacústico para detecção do EMC.



Fonte: Ref. (62).

2.4.5 Medida indireta por resistividade

Em 2005, Xiong *et al.*⁶³ foram os primeiros a perceber que havia vários estudos relacionando magnetização e resistividade (ρ) das manganitas, mas que uma relação entre entropia magnética e resistividade ainda não havia sido reportada – mesmo que se soubesse que a magnetorresistência é caracterizada por uma ordem-desordem causada pela variação de campo magnético influenciando significativamente na resistividade de um material.

No trabalho deles, a manganita utilizada foi um filme fino de $\text{La}_{0,63}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, e as caracterizações da resistividade foram realizadas pelo método de quatro pontas (ou quatro terminais), para um campo magnético de 0,2 a 50 kOe, e temperatura de 250 a 320 K. Uma consideração primeira à relação procurada, se existisse, seria na forma logarítmica, que poderia suavizar as curvas de magnetorresistência quando próxima à T_c (265 K), e amplificá-la quando longe da T_c , porém tal tentativa falhara. Eles reportaram que “após uma análise morosa e cálculos, felizmente nós encontramos uma relação entre ΔS e ρ [tradução livre]”⁶³ e a apresentam na forma da Equação 2.68:

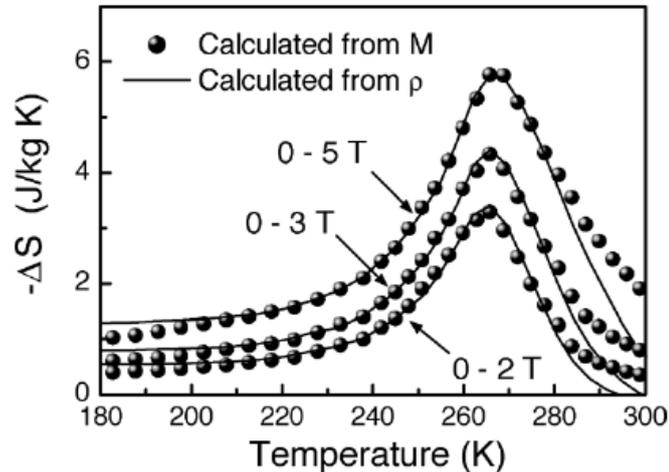
$$\Delta S = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad (2.68)$$

em que α é um parâmetro de ajuste e depende do material (no caso deles, $\alpha = 21,74 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$).

De fato, a Equação 2.68 se ajustou ao ΔS calculado pela Equação 2.6 (Figura 2.13), mas vale ressaltar que α só foi possível de ser calculado comparando essas duas equações, o que torna tal método impraticável quando aplicado em si, além de que a Equação 2.68 é definida para um campo inicial nulo, ao contrário da Equação 2.6, que possibilita o cálculo do ΔS

também para campos iniciais não-nulos, ou seja, não fica claro se α mudaria para um campo inicial diferente de zero.

Figura 2.13 – Comparação entre as curvas $\Delta S \chi T$ calculadas por isothermas de magnetização e por resistividade.



Fonte: Ref. (63).

2.5 O material magnetocalórico ideal

As pesquisas no desenvolvimento de novos materiais magnetocalóricos são mais ativas do que a procura por novos ciclos termomagnéticos e melhoramento da engenharia de protótipos. Alguns autores^{64, 65, 66} listaram características que o material magnetocalórico provavelmente precisará obter para um bom desempenho em refrigeradores magnéticos:

- a) Possuir um EMC tão grande quanto possível, sobre uma ampla faixa de temperatura, permitindo altos valores de capacidade de refrigeração e amplas faixas de temperatura de trabalho;
- b) Mínima histerese térmica e magnética, permitindo alta frequência de operação e, conseqüentemente, grande capacidade de refrigeração;
- c) Ter baixo calor específico e alta condutividade térmica, efetivando as trocas térmicas;
- d) Alta resistência elétrica, minimizando as perdas por correntes de Foucault;
- e) Boas propriedades mecânicas que facilitem o processo de manufatura;
- f) Custo do material e de fabricação viáveis comercialmente;
- g) Possuir transição estrutural de primeira ordem;
- h) Conter um dos elementos da série dos lantanídeos, provavelmente o Gd;

- i) Ter 50% ou mais de átomos magnéticos, diminuindo a massa de inatividade térmica do sólido;
- j) Ser ferromagnético, minimizando perdas de entropia interna no realinhamento de spins em ferrimagnéticos, antiferrimagnéticos, spin glasses, etc;
- k) Ter alta densidade gravimétrica, sendo capaz de obter o máximo efeito em um pequeno volume;
- l) Provavelmente será um material cristalino (não nanoestrutural ou amorfo).

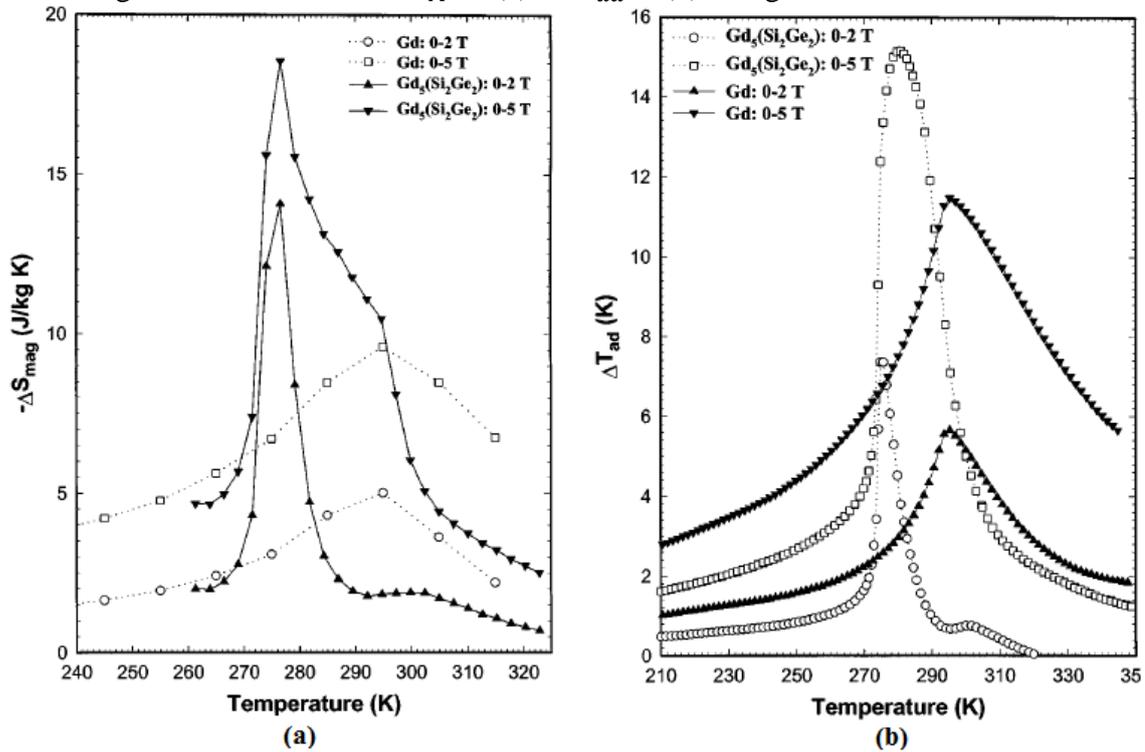
2.6 A impressionável sensibilidade magnética da liga $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

A família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ foi descoberta como resultado a um projeto aplicável. Na refrigeração magnética, havia uma necessidade de se encontrar um material refrigerante magnético cujo ordenamento magnético fosse próximo à temperatura ambiente, tal que o calor extraído do objeto a ser refrigerado pudesse ser eficientemente rejeitado.

Inacreditavelmente, o composto Gd_5Si_4 era conhecido por Holtzberg, Gambino e McGuire⁶⁷ desde 1967, especialmente por ter T_C em 336 K, e que poderia ser diminuída pela substituição de Si por Ge, mas ficou esquecido por 40 anos – talvez pela qualidade dos resultados apresentados –, só voltando à tona em 1997 quando V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁵³ anunciaram a descoberta do *Efeito Magnetocalórico Gigante* (EMCG) próximo à temperatura ambiente da liga $Gd_5Ge_2Si_2$.

O Gd ($T_C = 294$ K) era o protótipo de refrigerante magnético próximo à temperatura ambiente, mas não apresentava um EMC grande o suficiente para um baixo campo magnético aplicado (~20 kOe). O fato de a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apresentar um EMC quase duas vezes maior e uma ordem de grandeza acima do Gd (Figura 2.14) acabou resultando no uso do termo EMCG para identificar uma nova categoria de materiais magnetocalóricos.

Figura 2.14 – Curvas $-\Delta S_M x T$ (a) e $\Delta T_{ad} x T$ (b) da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ e do Gd.

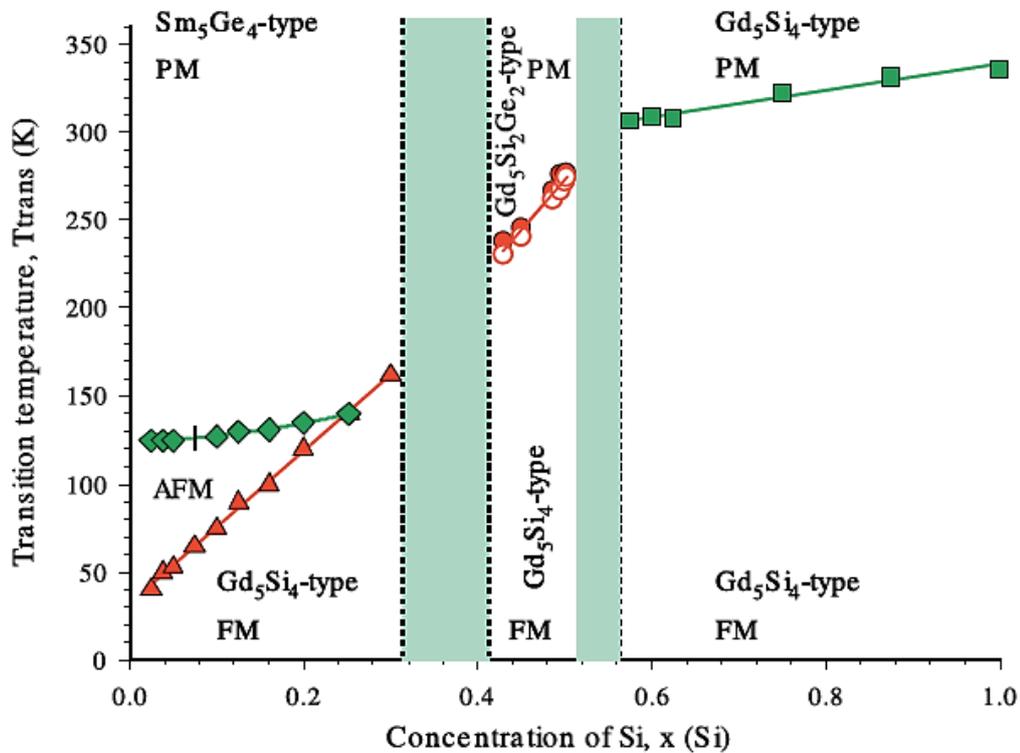


Fonte: Ref. (53).

Desde então, várias composições da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ foram feitas para se montar um diagrama pseudobinário^{68, 69, 70, 71, 72, 73, 74}. Esse diagrama foi corrigido várias vezes, e ainda gera dúvidas quanto aos limites e vizinhanças de algumas faixas de composições, principalmente pelo fato da dificuldade em se produzir uma amostra monofásica (ver seções 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3).

Apesar disso, uma representação mais atual desse diagrama pode ser observada na Figura 2.15, proposto para elucidar as transições magnéticas e/ou estruturais as quais a família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ está sujeita, e por que acontece o EMCG em algumas dessas ligas.

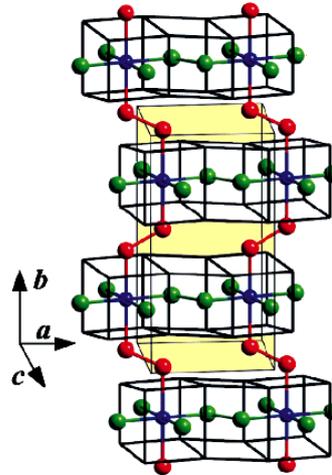
Figura 2.15 – Diagrama de fases magnéticas do pseudobinário Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4 em campo magnético nulo.



Fonte: Ref. (73).

A primeira observação é que, apesar das similaridades entre o Ge e o Si, os compostos Gd_5Si_4 e Gd_5Ge_4 são bastante diferentes em suas propriedades magnéticas e estruturais. O Gd_5Si_4 é paramagnético (PM) com estrutura tipo- Gd_5Si_4 (ortorrômbica-I (OI) – ver Figura 2.16) e transição de segunda ordem em $T_C \sim 335$ K para ferromagnético (FM) com estrutura OI durante o resfriamento, *i.e.*, PM-OI $\xrightarrow[2^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI; enquanto o Gd_5Ge_4 é PM com estrutura tipo- Sm_5Ge_4 (ortorrômbica-II (OII) – ver Figura 2.17), possui ordenamento antiferromagnético (AFM) de segunda ordem em $T_N \sim 125$ K com estrutura OII e, continuando o resfriamento, ordenamento de primeira ordem FM-OI em $T_C \sim 20$ K, *i.e.*, PM-OII $\xrightarrow[2^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ AFM-OII $\xrightarrow[1^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI.

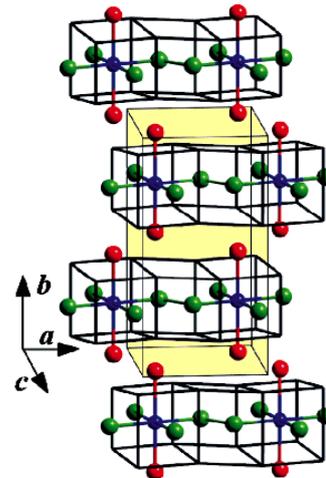
Figura 2.16 – Estrutura cristalina tipo-Gd₅Si₄, ortorrômbica-I (OI).



Legenda: As esferas azuis representam o Gd, as esferas vermelhas e verdes representam o Ge ou Si.
 Nota: Todas as subcamadas estão ligadas por ligações covalentes entre (Ge,Si)-(Ge,Si); grupo espacial Pnma.

Fonte: Ref. (69).

Figura 2.17 – Estrutura cristalina tipo-Sm₅Ge₄, ortorrômbica-II (OII).



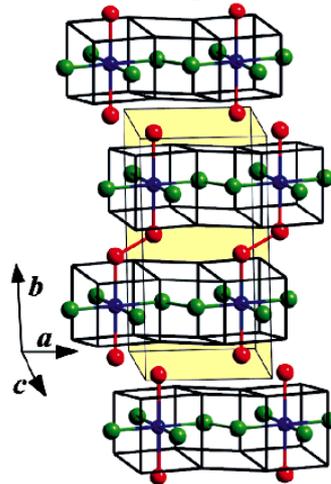
Legenda: As esferas azuis representam o Gd, as esferas vermelhas e verdes representam o Ge ou Si.
 Nota: Nenhuma das subcamadas está ligada por ligações covalentes entre (Ge,Si)-(Ge,Si); grupo espacial Pnma.

Fonte: Ref. (69).

Em $0 < x \leq 0,24$, o composto apresenta-se à temperatura ambiente como PM-OII. O aumento da razão Si/Ge aumenta a T_N e T_C , e ainda temos uma transição eletrônica de segunda ordem e uma transição de primeira ordem magnetoestrutural, *i.e.*, PM-OII $\xrightarrow[2^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ AFM-OII $\xrightarrow[1^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI. Em $0,24 < x < 0,3$, o aumento da razão Si/Ge ainda aumenta a T_C na mesma taxa que em $0 < x \leq 0,24$, porém não existe mais a T_N , e a transição é apenas de primeira ordem magnetoestrutural, *i.e.*, PM-OII $\xrightarrow[1^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI.

Em $0,4 \leq x \leq 0,503$, a estrutura FM-OI sofre uma distorção para monoclinica (M – ver Figura 2.18) sujeita a uma transição de primeira ordem magnetoestrutural PM-M $\xrightarrow[1^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI. Com o aumento da razão Si/Ge, a T_C aumenta de ~ 230 ($x = 0,4$) para ~ 275 K ($x = 0,503$), e essa distorção não é causada apenas por uma mudança gradual na composição, uma vez que para $x = 0,515$ (pouco acima de $x = 0,503$) o comportamento já é de segunda ordem PM-OI $\xrightarrow[2^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI. Essa transição de primeira ordem magnetoestrutural de PM-M para FM-OI é responsável pelo EMCG, devido a um acoplamento de transição magnética e uma drástica transição da estrutura cristalina.

Figura 2.18 – Estrutura cristalina tipo- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, monoclinica (M).



Legenda: As esferas azuis representam o Gd, as esferas vermelhas e verdes representam o Ge ou Si.

Nota: Metade das subcamadas estão ligadas por ligações covalentes entre (Ge,Si)-(Ge,Si); grupo espacial $P112_1/a$.

Fonte: Ref. (69).

Em $0,575 \leq x \leq 1$, a transição é de segunda ordem PM-OI $\xrightarrow[2^{\text{a}} \text{ ordem}]{\text{resfri.}}$ FM-OI, e o aumento da razão Si/Ge também aumenta a T_C de ~ 290 ($x \approx 0,575$) para ~ 335 K ($x \approx 1$), porém em uma taxa menor do que em $0 < x \leq 0,24$.

As faixas $0,3 \leq x < 0,4$ e $0,503 < x < 0,575$ seriam regiões de coexistência de fases.

Como mencionado anteriormente, algumas questões relacionadas à preparação e à caracterização dos compostos da família $\text{Gd}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4$ reportadas na literatura são controversas, principalmente sobre o caráter monofásico dessas faixas apresentadas.

Até mesmo nos binários há discórdia. Levin *et al.*⁷⁵, por exemplo, prepararam e estudaram o composto Gd_5Ge_4 e afirmaram obter esse composto com uma única fase, isto é, a fase 5:4,

confirmando-a por difração de raios X e metalografia, porém Magen *et al.*⁷⁶, utilizando as mesmas técnicas e metodologia, não conseguiram obter uma amostra monofásica.

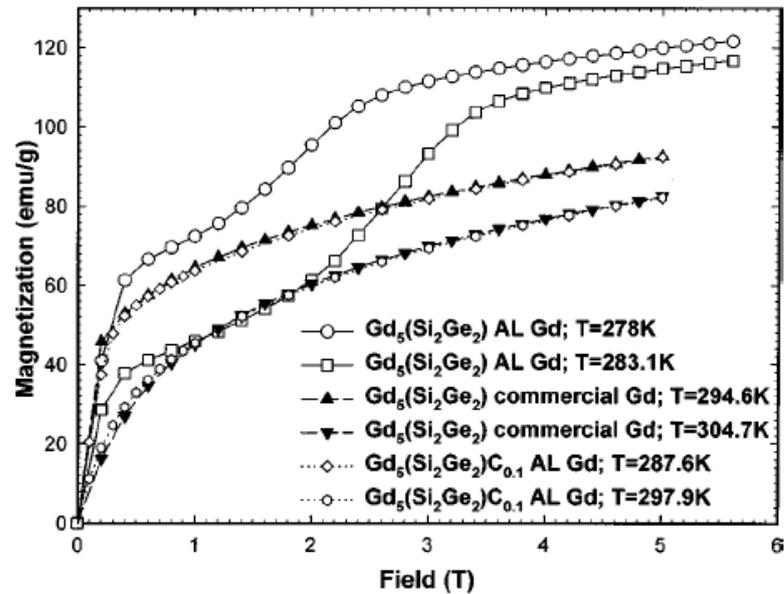
Além disso, sabe-se que essas três estruturas (OI, OII e M) apresentadas são as mais corriqueiras, mas não são as únicas possíveis de se encontrar numa liga $Gd_5(Ge_xSi_{1-x})_4$. Por isso, o que se tem feito foi investigar técnicas de processamento para que a fase de interesse (monoclínica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$) fosse favorecida em detrimento as demais fases, assim maximizando o EMCG.

2.6.1 Pureza do gadolínio

Em 1997, quando V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁶⁸ publicaram o diagrama do pseudobinário Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4 , as amostras foram preparadas com Gd de altíssima pureza 99,99 %p (99,9 %a) e Ge e Si com purezas eletrônicas maiores que 99,999 %p, sendo avaliadas apenas como fundidas. V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁷⁷ foram os primeiros a defender que o EMCG da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ só seria atingido se produzida com Gd de altíssima pureza (~99,8 %a), o que não aconteceria com Gd comercial de baixa pureza (95-98 %a), uma vez que a presença de C nesse Gd destruiria o EMCG.

Eles defenderam essa tese a partir de ligas fundidas de $Gd_5Ge_2Si_2$ produzidas com Gd de alta e baixa pureza, e ligas de $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza. Para as amostras com Gd de alta pureza e sem C, eles observaram a transição de primeira ordem, enquanto nas ligas com Gd de baixa pureza ou de alta pureza com inserção de C, só aparecia a transição de segunda ordem (Figura 2.19).

Figura 2.19 – Curvas $M \times H$ na vizinhança de transição de fase das ligas $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de alta e baixa pureza, e da liga $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza.

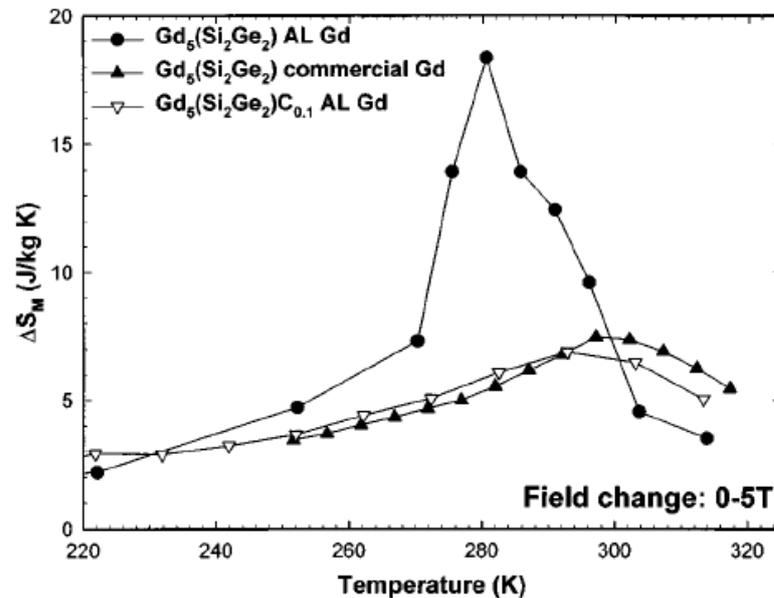


Nota: “AL Gd” é Gd da Ames Laboratory (99,8 %a de pureza). “Commercial Gd” é Gd comercial (95-98 %a de pureza).

Fonte: Ref. (77).

Pelas curvas de $-\Delta S_M \times T$ (Figura 2.20), eles puderam quantificar essas amostras. Para um campo magnético aplicado de $\Delta H = 50$ kOe, perceberam que a T_C aumentou de ~ 280 para ~ 300 K, quando se alterava o Gd de alta pureza para Gd comercial, respectivamente, e que a T_C da $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza também foi de ~ 300 K. O $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de alta pureza foi de $\sim 18,5$ contra $\sim 7,0$ $J.kg^{-1}.K^{-1}$ das amostras com Gd comercial e Gd de alta pureza com inserção de C, representando uma redução de $\sim 62\%$ no EMC.

Figura 2.20 – Curvas $-\Delta S_M x T$ das ligas $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de alta e baixa pureza, e da liga $Gd_5Ge_2Si_2C_{0,1}$ com Gd de alta pureza



Nota: “AL Gd” é Gd da Ames Laboratory (99,8 %a de pureza). “Commercial Gd” é Gd comercial (95-98 %a de pureza).

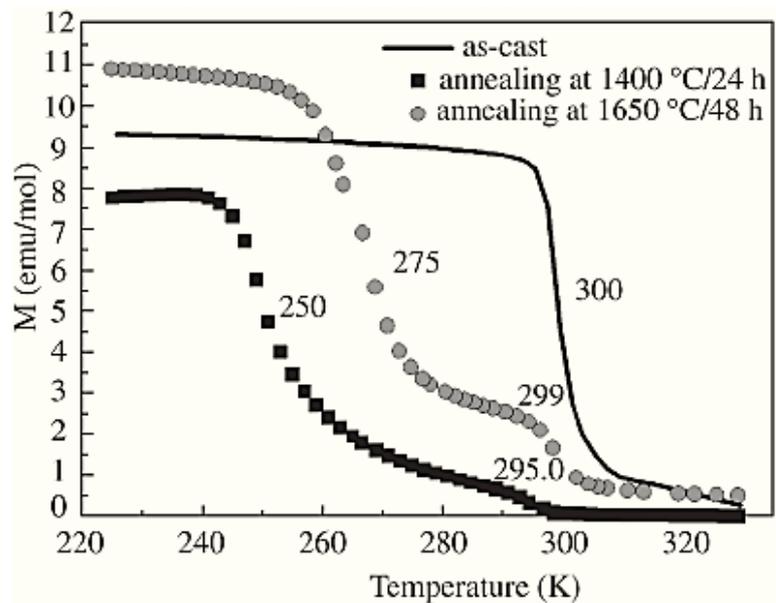
Fonte: Ref. (77).

O. Pecharsky, Gschneidner e V. Pecharsky⁷⁸, quando publicam o artigo *The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$* , continuaram defendendo a necessidade de se utilizar Gd de alta pureza, dizendo que:

Quando se utiliza metais impuros, é fácil de obter ligas de $Gd_5Si_2Ge_2$ cujo EMC é significativamente menor do que aquele inicialmente reportado em 1997. A principal razão é que a escala de pureza do Gd comercial, geralmente entre 95-98 %a, contém consideráveis quantidades de intersticiais; a saber: H, C e O. Como mostrado por Gschneidner and Pecharsky, o principal culpado é o carbono; por isso está claro que Gd de alta pureza é uma condição necessária para atingir valores de EMC os mais altos possíveis.⁷⁸ [tradução livre]

No entanto, Alves *et al.*⁷⁹ prepararam amostras da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de pureza 99,8 %a, Ge e Si com purezas maiores do que 99,99 %a, mas só observaram a transição de segunda ordem em ~ 300 K; a transição de primeira ordem somente foi aparecer mediante tratamento térmico de 1400 °C/24 h e 1650 °C/48 h (Figura 2.21).

Figura 2.21 – Curvas MxT ($H = 200$ Oe) da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de pureza 99,8 %a fundida e tratada termicamente à 1400 e 1650 °C/48 h.



Fonte: Ref. (79).

Ao contrário e indo ao encontro de V. Pecharsky e Gschneidner Jr.⁷⁷, Wei e Dingwei⁸⁰ investigaram a influência do Gd com pureza de ~98,7 e 99,3 %a nas ligas de $Gd_5Ge_2Si_2$, e atingiram a transição de primeira ordem só por fusão da liga com Gd de 99,3 %a, o que não aconteceu com a liga com Gd de pureza ~98,7 %a.

Fu *et al.*⁸¹ reportaram difratogramas de raios X para as ligas $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e $Gd_5Ge_{2,28}Si_{1,72}$ preparados com Gd de alta (99,94 %p) e baixa (99,2 %p) pureza. Em ambos os casos, as amostras foram analisadas como fundidas. Os autores afirmam que a liga $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ preparada com Gd de alta pureza foi monofásica, apresentando a estrutura monoclinica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, enquanto a liga $Gd_5Ge_{2,28}Si_{1,72}$ preparada com Gd de alta pureza apresentou a coexistência de duas fases: monoclinica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$ e ortorrômbica tipo- $GdGe$. Já as ligas $Gd_5Ge_{2,1}Si_{1,9}$ e $Gd_5Ge_{2,28}Si_{1,72}$ preparadas com o Gd de baixa pureza apresentaram a coexistência de três fases: monoclinica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, hexagonal tipo- Gd_5Si_3 e ortorrômbica tipo- $GdGe$. É interessante mencionar que a liga $Gd_5Ge_{2,2}Si_{1,8}$, de estequiometria intermediária às duas estudadas por eles, apresenta uma fase minoritária ortorrômbica-I tipo- Gd_5Si_4 , mas os pesquisadores não a observaram em seus dois compostos, talvez porque a qualidade dos difratogramas nas quatro amostras não tivessem boas resoluções, prejudicando suas análises, conforme comenta Carvalho⁶⁵.

Zhang *et al.*⁸² conseguiram controlar a fase monoclínica tipo-Gd₅Ge₂Si₂ de ligas Gd₅Ge₂Si₂ produzidas com Gd de baixa pureza (99 p.%) quando refundidas e resfriadas rapidamente por *melt spinnig* (ver seção 2.6.3).

Além disso, com Gd de baixa pureza a fase de interesse também pôde ser atingida mediante tratamentos térmicos (ver seção 2.6.2), ou quando trabalhadas com ligas fora da estequiometria (ver seção 2.6.6).

Apesar dessas controvérsias reportadas na literatura quanto à pureza do Gd (e talvez isto seja indicativo de irreprodutibilidade das amostras), hoje já se sabe que resultados equivalentes ou até melhores podem ser atingidos sem o uso de Gd ultrapuro.

2.6.2 Tratamentos térmicos

A. Pecharsky *et al.*⁷² realizaram por fusão a arco-elétrico um total de 20 amostras da família Gd₅(Ge_{1-x}Si_x)₄, todas com Gd de alta pureza (99,8 %p) e Si e Ge de purezas eletrônicas (> 99,99 %p). Através de um forno por indução de atmosfera controlada (vácuo de 10⁻⁶ atm), avaliaram várias temperaturas e tempos de tratamento térmico, sendo resfriadas até a temperatura ambiente o mais rápido possível. Eles previamente já sabiam que as ligas apenas fundidas de composição 0,4 < x ≤ 0,525 eram metaestáveis à temperatura ambiente, então realizaram tratamentos térmicos de 670, 870, 970, 1070, 1170 e 1270 K por tempos de 3 dias a 2 semanas, a depender da temperatura utilizada (para temperaturas mais baixas, tempos mais altos de tratamento térmico). Para x ≈ 0,5, os tratamentos à 670, 870 e 970 K transformaram a fase tipo-Gd₅Ge₂Si₂ em tipo-Gd₅Si₄, pois se decomuseram de forma eutetoide em Gd₅(Si,Ge)₃ e Gd₅(Si,Ge); já para os tratamentos a 1070, 1170, 1270 K não houveram transformações mostrando que a decomposição eutetoide ocorre lentamente, e uma vez que o resfriamento aconteceu abaixo de 570 K, a fase mantém-se metaestável. A saber, as ligas monofásicas tipo-Gd₅Ge₂Si₂ foram: Gd₅Ge_{1,72}Si_{2,28}, Gd₅Ge_{1,8}Si_{2,0}, Gd₅Ge_{1,952}Si_{2,048}, Gd₅Ge_{1,98}Si_{2,02} e Gd₅Ge₂Si₂ e Gd₅Ge_{2,012}Si_{1,988}.

Em um artigo subsequente, A. Pecharsky, Gschneidner e V. Pecharsky⁷⁸ detalharam mais os resultados desses tratamentos térmicos sob a liga Gd₅Ge₂Si₂. As temperaturas e tempos de tratamentos, assim como a temperatura de transição (T_{TR}) e o $|\Delta S_M|_{máx}$ estão organizados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ para diferentes tratamentos térmicos na liga $Gd_5Ge_2Si_2$, para um campo magnético aplicado de 50 kOe.

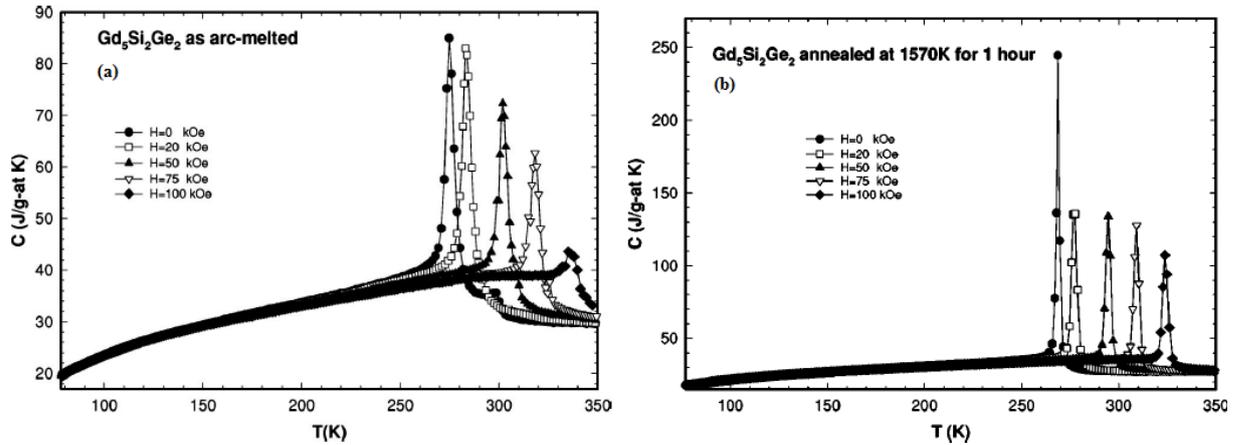
Temperatura/tempo	T_{TR} (K)	$ \Delta S_M _{m\acute{a}x}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Apenas fundida	277	22,5
670 K/340 h	~300	4,2
870 K/170 h	~300	7,5
970 K/170 h	277	20,0
1070 K/72 h	277	24,9
1170 K/72 h	277	25,5
1270 K/24 h	272	30,2
1370 K/1 h	272	31,0
1570 K/1 h	272	36,4
1570 K/2 h	272	32,2
1670 K/2 h	272	29,3
1770 K/ 1h	267	25,0
670 K/340 h e 1070 K/24 h	277	29,6

Legenda: T_{TR} é “temperatura de transição”.

Fonte: Ref. (78).

Curvas de calor especefico em função da temperatura para diferentes campos magnéticos sob a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ como fundida e como tratada à 1570 K/1 h foram reportadas (Figura 2.22). Em campo magnético nulo, a liga como fundida apresentou uma pequena anomalia do tipo- λ ao redor de 300 K devido à pequena quantidade da fase tipo- Gd_5Si_4 , além do enorme pico ao redor de 275 K devido à transição magnetoestrutural da fase majoritária tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$ (Figura 2.22a). Para campos iguais ou superiores a 20 kOe, essa anomalia ao redor de 300 K não foi mais observada. Após o tratamento térmico, essa anomalia não se observava mais, mesmo a campo nulo, indicando que a fase tipo- Gd_5Si_4 se transformou completamente em tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$ (Figura 2.22b). É interessante notar a grande diferença entre os valores dos máximos do calor especefico nos dois casos.

Figura 2.22 – Medidas de calor específico em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos aplicados, para a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ (a) apenas como fundida e (b) tratada à 1570 K/1 h.

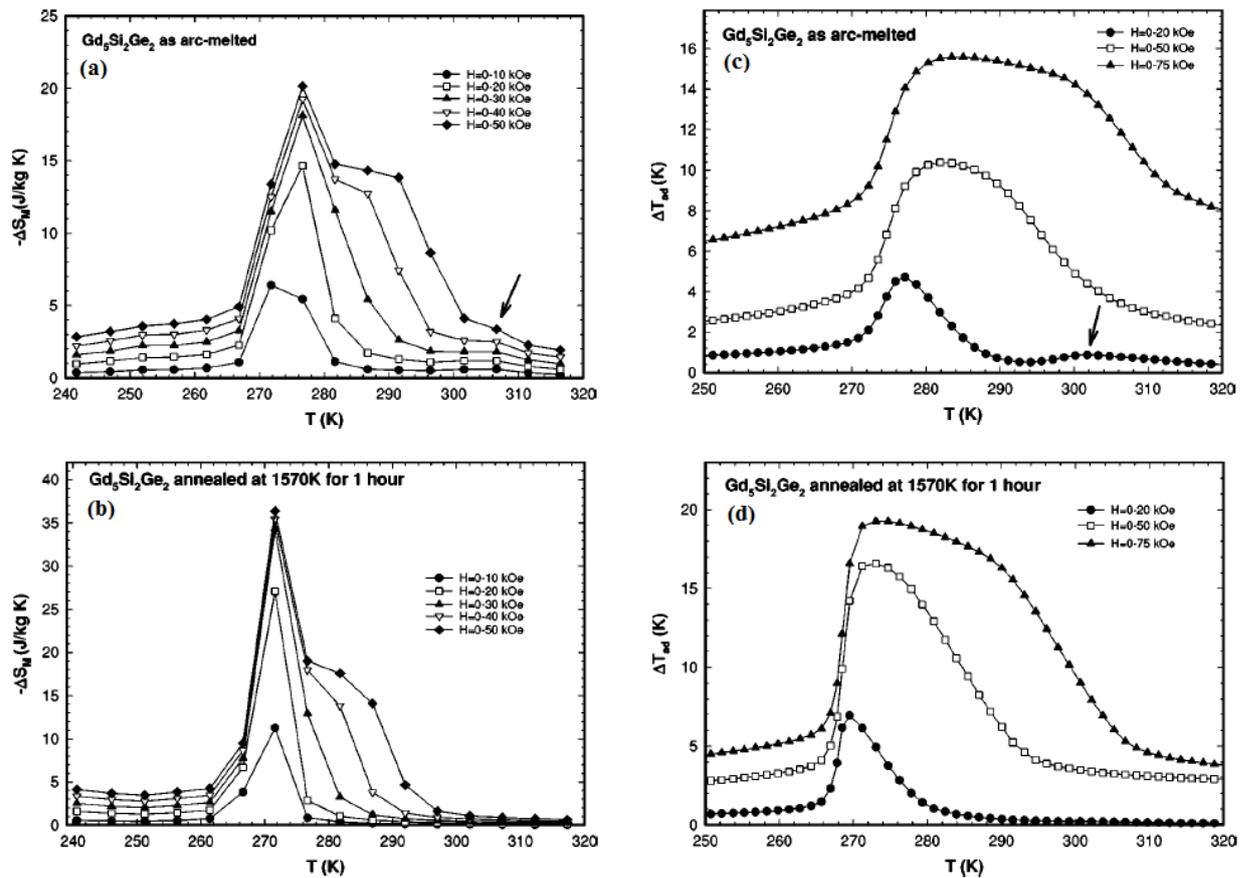


Fonte: Adaptado da ref. (78).

A princípio, esses valores maiores de pico sugeriram que o tratamento térmico tendeu a homogeneizar a fase, estreitando a transição e aumentando o $|\Delta S_M|_{máx}$. A partir das curvas de calor específico, eles calcularam o ΔS_M e o ΔT_{ad} e puderam comprovar a homogeneização. Para os três intervalos de campo reportados, os valores máximos de ΔS_M e ΔT_{ad} da liga tratada a 1570 K/1 h são maiores que os correspondentes máximos para a liga apenas como fundida (ver Figura 2.23). Para garantir ligas monofásicas tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, eles sugeriram então um tratamento térmico “ideal” à 1570 K/1 h.

Além disso, esse estudo revelou também que em temperaturas mais baixas, como 670 e 870 K (ver Tabela 2.1), o tratamento térmico favorece a fase tipo- Gd_5Si_4 , cujo EMC é muito reduzido. A existência desse intervalo de temperaturas onde a fase tipo- Gd_5Si_4 é estabilizada justifica o resfriamento rápido após o tratamento em mais altas temperaturas, o qual objetiva a formação da fase tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$.

Figura 2.23 Curvas $-\Delta S_M \chi T$ para a liga (a) como fundida e (b) tratada à 1570 K/1 h; curvas $\Delta T_{ad} \chi T$ para liga (c) como fundida e (d) tratada à 1570 K/1 h.



Legenda: A seta indica a contribuição da fase tipo- Ge_5Si_4 .

Fonte: Adaptado da ref. (78)

A. Pecharsky, Gschneidner Jr. e V. Pecharsky⁸³ continuaram uma extensa investigação sobre a família $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ tratadas termicamente à 1570 K por diferentes tempos (ver Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Estequiometria das amostras fundidas e fases presentes após tratamento térmico à 1570 K.

Composição	Tempo de tratamento térmico (h)	Tipo de estrutura cristalina ^a
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,60}\text{Si}_{1,40}$	1-2	$\text{Sm}_5\text{Ge}_4 + \text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,60}\text{Si}_{1,40}$	3-24	Sm_5Ge_4
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,50}\text{Si}_{1,50}$	5	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,48}\text{Si}_{1,52}$	3	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,40}\text{Si}_{1,60}$	1	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,28}\text{Si}_{1,72}$	1	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$

Tabela 2.2 – Estequiometria das amostras fundidas e fases presentes após tratamento térmico à 1570 K.

Composição	Tempo de tratamento térmico (h)	Tipo de estrutura cristalina ^a
Gd ₅ Ge _{2,20} Si _{1,80}	1	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{2,05} Si _{1,95}	1	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{2,02} Si _{1,98}	1	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{2,00} Si _{2,00}	1	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,99} Si _{2,01}	1	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,98} Si _{2,02}	2	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,94} Si _{2,06}	4	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,91} Si _{2,09}	7	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,90} Si _{2,10}	8	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,80} Si _{2,20}	1-4	Gd ₅ Si ₄ + Gd ₅ Ge ₂ Si ₂
Gd ₅ Ge _{1,80} Si _{2,20}	5-24	Gd ₅ Si ₄

Nota: Sobrescrito “a”: caso haja coexistência de fases, a fase majoritária é listada primeiro.
Fonte: Ref. (83).

2.6.3 Taxa de resfriamento

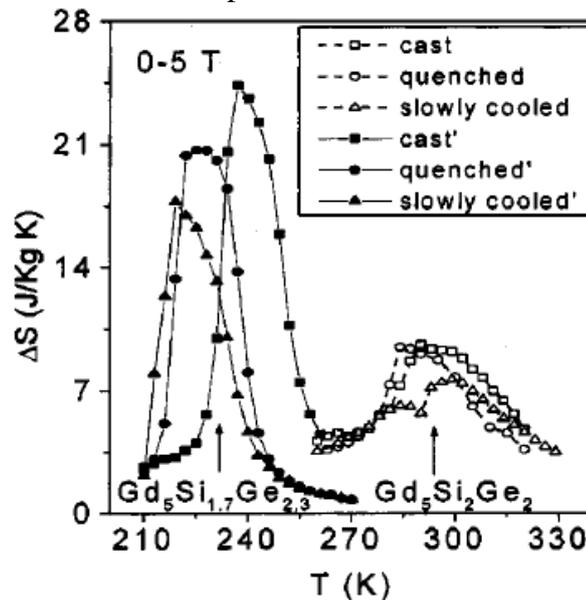
Yan *et al.*⁸⁴ avaliaram ligas de Gd₅Ge₂Si₂ e Gd₅Ge_{2,3}Si_{1,7}. As amostras foram produzidas por fusão a arco-elétrico e tratadas termicamente à 1273 K/72 h, então resfriadas: (a) rapidamente (não se diz como e onde); e (b) em taxa de 1 K/min até a temperatura ambiente.

O primeiro ponto importante é que a liga Gd₅Ge₂Si₂ apenas como fundida não se apresentou monofásica, e as taxas de resfriamento favoreceram fases secundárias com menor EMC. Aplicando um campo magnético de 50 kOe, foram obtidos $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ de 9,6 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 290 K e 9,5 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 284 K foi obtido, respectivamente, para a liga Gd₅Ge₂Si₂ apenas como fundida e resfriada rapidamente. No entanto, a liga Gd₅Ge₂Si₂ resfriada lentamente apresentou picos de $|\Delta S_M|$ de 6,1 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 284 K e 7,6 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 300 K, característicos de uma transição de segunda ordem, mostrando que a fase monoclínica da liga Gd₅Ge₂Si₂ é metaestável à temperatura ambiente (ver pontos abertos da Figura 2.24).

O segundo ponto é que a liga Gd₅Ge_{2,3}Si_{1,7} apenas como fundida mostrou-se monofásica, e as taxas de resfriamento não destruíram esse caráter monofásico. Além disso, a fase monoclínica mostrou-se estável à temperatura ambiente, com picos característicos de primeira ordem. Apesar de o $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ de 24,4 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 237 K ter sido reduzido para 20,7 J.kg⁻¹.K⁻¹ em 225 K para a amostra apenas fundida e resfriada rapidamente, e reduzindo

ainda mais para $17,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em 219 K para a amostra resfriada lentamente, os autores afirmaram que a transição ainda é típica de primeira ordem, que a taxa de resfriamento para a liga $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,3}\text{Si}_{1,7}$ não favorece a formação de fases secundárias, mas que isso estaria possivelmente associado a uma redistribuição dos elementos Gd, Ge e Si (ver pontos fechados da Figura 2.24).

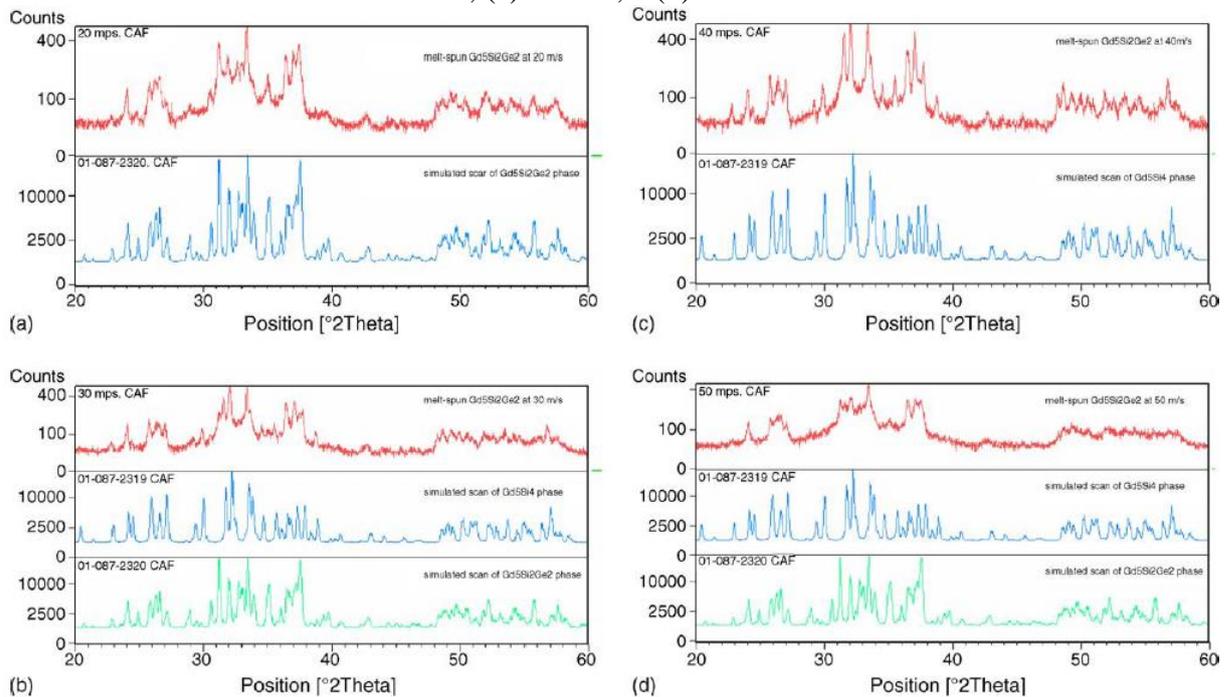
Figura 2.24 – Curvas $-\Delta S_M \chi T$ das ligas $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ e $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,3}\text{Si}_{1,7}$, ambas avaliadas como fundidas, resfriadas rapidamente e resfriada lentamente.



Fonte: Ref. (84).

Fu *et al.*⁸⁵ partiram de amostras de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ com Gd de alta pureza (99,94 %p) produzidas por arco-elétrico, e depois resfriaram-nas por *melt spinning* em quatro velocidades diferentes: 20, 30, 40 e 50 m/s. Eles concluíram que: em 20 m/s a liga é monofásica tipo- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (Figura 2.25a); em 30m/s a fase majoritária é tipo- Gd_5Si_4 e a minoritária é tipo- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (Figura 2.25b); em 40 m/s é monofásica tipo- Gd_5Si_4 (Figura 2.25c); e em 50 m/s coexistem em quantidades iguais as fases tipo- Gd_5Si_4 e tipo- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (Figura 2.25d).

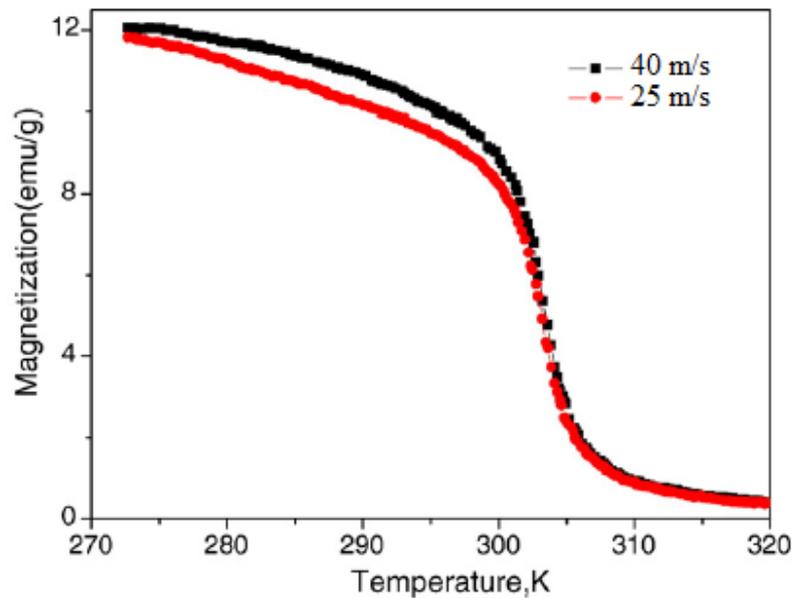
Figura 2.25 – DRX da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ como resfriada por *melt spinning* a: (a) 20 m/s; (b) 30 m/s; (c) 40 m/s; e (d) 40 m/s.



Fonte: Ref. (85).

Zhang *et al.*⁸² produziram por arco-elétrico amostras de $Gd_5Ge_2Si_2$ com Gd de baixa pureza (99 %p), em que as principais impurezas (em %p) eram: O (1500 ppm), C (200 ppm), Fe (300 ppm), Ca (300 ppm), Mg (300 ppm), Si (100 ppm) e Al (100 ppm). Para investigar a influência do resfriamento sob a fase monoclinica, eles refundiram as amostras e resfriaram-nas por *melt spinning* em velocidades de 25 e 40 m/s, produzindo fitas de $\sim 20 \mu m$. Eles reportam apenas curvas MxT das amostras resfriadas rapidamente, e concluíram apenas a transição de segunda ordem (Figura 2.26).

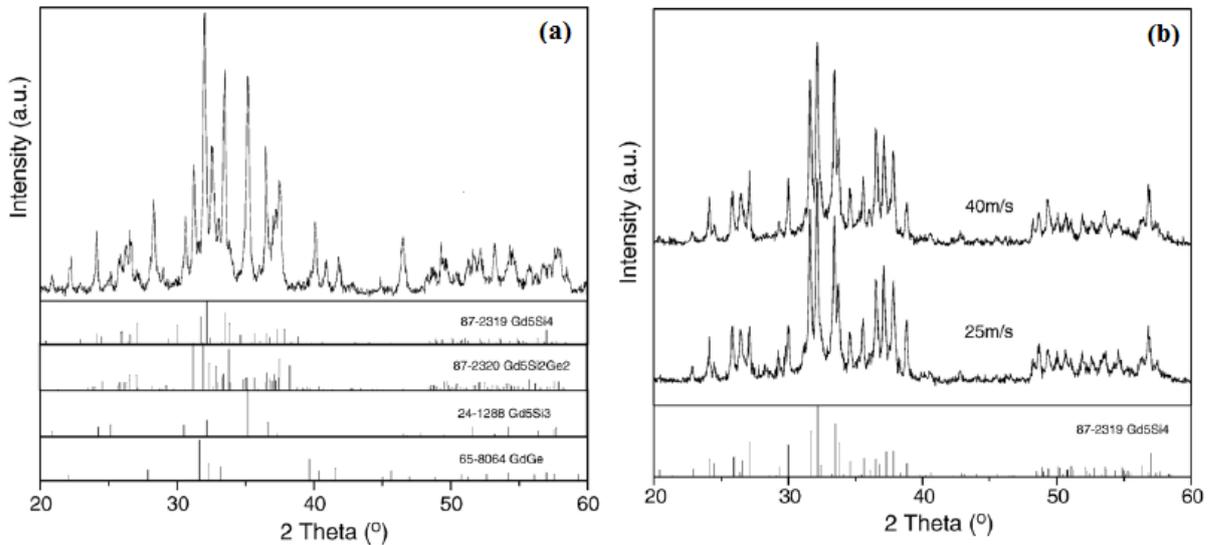
Figura 2.26 – Curvas $M \times T$ ($H = 100 \text{ Oe}$) da liga $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ resfriadas por *melt spinning* a 25 e 40 m/s.



Fonte: Adaptado da ref. (82).

Os difratogramas mostraram que a amostra apenas como fundida com Gd de baixa pureza apresentou a fase monoclinica, mas também fases indesejadas de $\text{Gd}_5(\text{Ge},\text{Si})_3$ hexagonal, $\text{Gd}_5(\text{Ge},\text{Si})_4$ ortorrômbico e $\text{Gd}(\text{Si},\text{Ge})$ ortorrômbico (Figura 2.27a). Com a taxa de resfriamento alta, as amostras mostraram-se monofásicas, mas em estrutura tipo- Gd_5Si_4 , responsável por um EMC menor devido à transição de segunda ordem (Figura 2.27b). Para o resfriamento a 40 m/s, o $|\Delta S_M|_{\text{máx}}$ foi de $7,25 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ em 303 K para um campo magnético de 50 kOe.

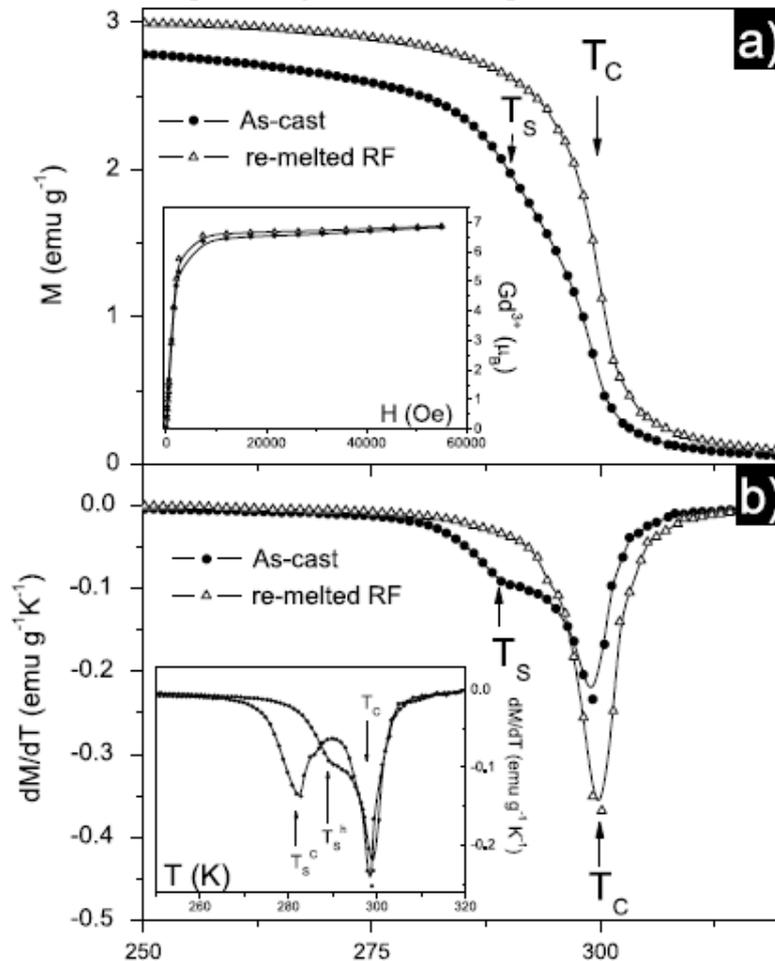
Figura 2.27 – Difratomogramas da liga $Gd_5Ge_2Si_2$: (a) como fundida; e (b) como resfriada por *melt spinning* a 25 e 40 m/s.



Fonte: Adaptado da ref. (82).

Pereira *et al*⁸⁶ prepararam amostras de $Gd_5Ge_2Si_2$ por fusão a arco-elétrico e refundiram-nas em um forno de indução de rádio frequência seguido por arrefecimento. Todas as amostras apresentaram-se polifásicas, sendo que a refusão favoreceu o aumento de fases secundárias. A fase $Gd_5Ge_2Si_2$ foi reduzida de 70 para 59 %v, enquanto as fases secundárias Gd_5Si_4 , $GdSi$ e Gd_5Si_3 aumentaram de 23 para 24, 4 para 9, e 3 para 8 %v, respectivamente. É interessante mencionar que as matérias-primas utilizadas por eles eram de alta pureza (Gd 99,99 %p, Ge e Si 99,9999 %p), mas mesmo na amostra apenas fundida, que continha 70 %v da fase de interesse, a transição de primeira ordem foi quase desfavorecida pelas fases secundárias (Figura 2.28).

Figura 2.28 – Curvas da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apenas como fundida por arco-elétrico e refundida por indução de rádio frequência.



Legenda: (a) aquecimento $M \times T$, inset: $M \times H$ ($T = 5$ K); (b) aquecimento $dM/dT \times T$; inset: aquecimento e resfriamento $dM/dT \times T$ da amostra apenas como fundida.

Fonte: Ref. (86).

2.6.4 Efeito da pressão hidrostática

A pressão hidrostática é uma propriedade termodinâmica que também pode afetar as propriedades magnéticas e/ou estruturais dos materiais. Como confeccionar materiais a partir da metalurgia do pó envolve aplicação de pressão hidrostática, é interessante investigar este parâmetro para uma melhor compreensão das transformações que podem ocorrer; ou mesmo quando se pensa nas pressões as quais o material magnetocalórico estará submetido pelo fluido que transfere calor de um refrigerador magnético.

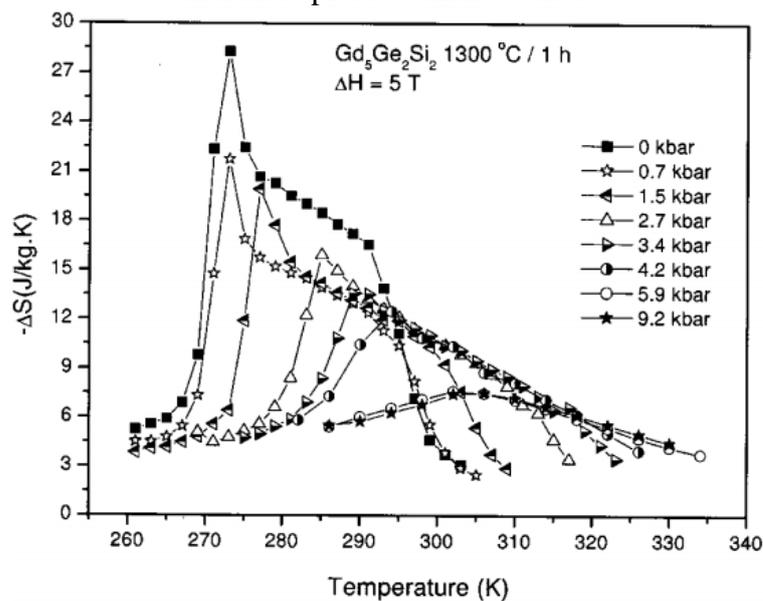
Morellon *et al.*⁸⁷ reportaram o estudo do efeito da pressão hidrostática de até 9 kbar no $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ policristalino, com $x = 0,8; 0,45$ e $0,1$. A pressão induzida aumentou a temperatura de transição de segunda ordem tal que: $dT_C/dP \approx 0,3$ K.kbar⁻¹ para $x = 0,8$ e $dT_N/dP \approx 0,7$ K.kbar⁻¹ para $x = 0,1$. Além disso, a influência da pressão hidrostática foi mais

pronunciada na faixa de $0 < x \leq 0,5$: $dT_C/dP \approx 0,3 \text{ K.kbar}^{-1}$ para $x = 0,1$ e $0,45$, indicando que o ordenamento FM é simultaneamente acompanhado pela transformação estrutural.

Magen *et al.*⁸⁸ investigaram as propriedades magnéticas e estruturais de um monocristal de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ submetido a pressões hidrostáticas de 0; 2,0; 4,2 e 7,4 kbar. Eles constataram que a transformação magnetoestrutural PM-M $\frac{\text{resfri.}}{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ FM-OI com $T_C \approx 266 \text{ K}$ foi muito dependente da pressão, e a T_C moveu para temperaturas maiores em uma taxa de $dT_C/dP \approx 4,8 \text{ K.kbar}^{-1}$. Além disso, o EMC foi reduzido a uma taxa de $d\Delta S_M/dP = -1,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{kbar}^{-1}$ devido ao acoplamento magnetoelástico. Por fim, eles concluíram que as transformações cristalográficas e magnéticas se mantiveram acopladas para todas as pressões hidrostáticas e campos magnéticos estudados, e que o comportamento anisotrópico não foi afetado.

Carvalho *et al.*⁸⁹ publicaram resultados sobre a liga $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ tratada termicamente a $1300 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ e submetida ao efeito da pressão hidrostática de 0; 0,7; 1,5; 2,7; 3,4; 4,2; 5,9 e 9,0 kbar. A conclusão foi de que o aumento da pressão deslocou a T_C para temperatura maiores: taxa de $dT_C/dP \approx 6,1 \text{ K.kbar}^{-1}$ para a fase monoclinica (transição de primeira ordem) e $\sim 0,9 \text{ K.kbar}^{-1}$ para a fase ortorrômbica (transição de segunda ordem), sendo que a partir de $\sim 6 \text{ kbar}$ só se apresentava transição de segunda ordem. Além disso, o EMC reduziu drasticamente com o aumento da pressão (Figura 2.29), porém o M_S permaneceu inalterado.

Figura 2.29 – Curvas $-\Delta SxT$ da liga $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ tratada termicamente a $1300 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ para diferentes pressões hidrostáticas.

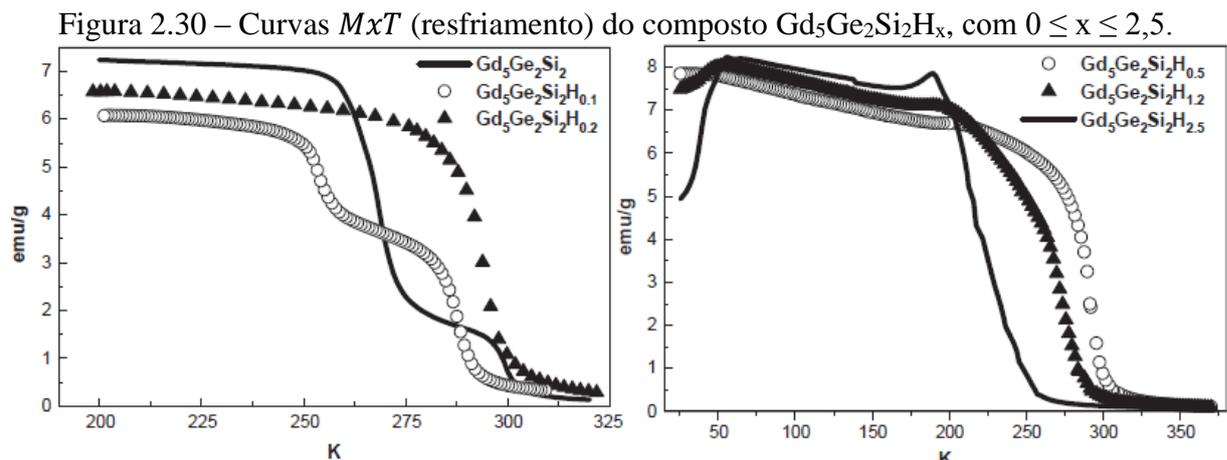


Fonte: Ref. (89)

2.6.5 Adições atômicas de hidrogênio: $Gd_5(Ge,Si)_4H_x$

Alves *et al.*⁹⁰ investigaram a influência de absorções de hidrogênio sobre a T_C e o M_S da liga $Gd_5Ge_2Si_2H_x$, com $x = 0,1; 0,2; 1,2$ e $2,6$. A liga $Gd_5Ge_2Si_2$ foi preparada por fusão a arco-elétrico, tratada termicamente à $1650\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h, macerada manualmente e separada em um tamanho de partícula entre 20 e 32 μm , para então se realizar a hidrogenação em atmosfera ultrapura de hidrogênio, à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

A amostra para hidrogenação ($x = 0$) apresentou transições de primeira e segunda ordem em $\sim 272\text{ K}$ e 299 K , respectivamente, sendo que para $x = 0,1$, as transições de primeira ordem e segunda ordem ainda estiveram presentes, porém foram reduzidas para $\sim 260\text{ K}$ e 297 K , respectivamente. Para $x > 0,1$ a transição de primeira ordem foi destruída, e a de segunda ordem também foi reduzida; além disso, as ligas hidrogenadas com $x \geq 1,2$ apresentaram uma transição antiferro-ferromagnética em $\sim 45\text{ K}$ (Figura 2.30).

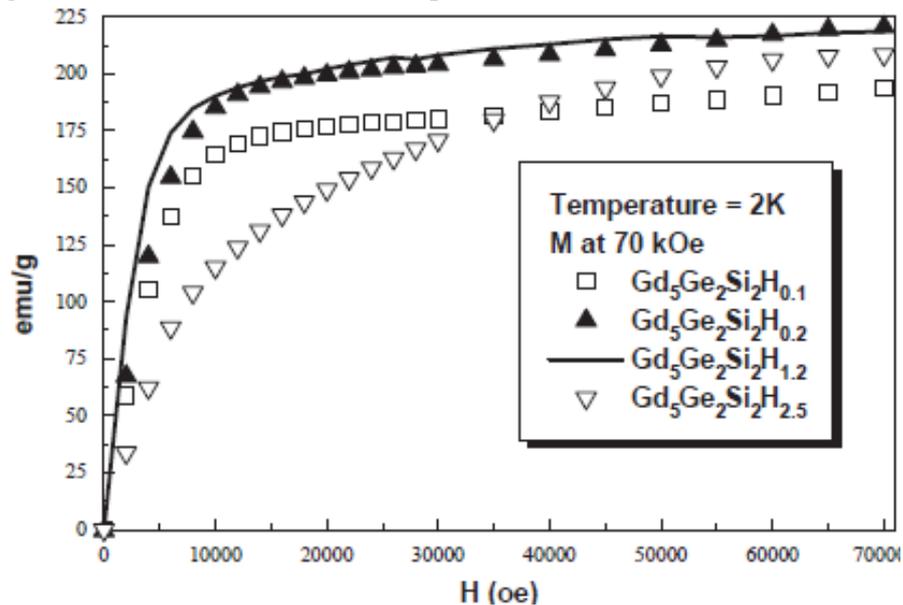


Nota: A amostra com $x = 0$ foi medida em volume; as demais amostras foram medidas em pó.

Fonte: Ref. (90).

Já as curvas de MxT revelaram que o M_S tendeu a aumentar com o aumento da quantidade de hidrogênio por unidade de fórmula, sendo que o M_S foi atingido com campo maiores quando $x \leq 1,2$ (Figura 2.31). Esses resultados indicaram que a interação de troca que produz uma transição de primeira ordem requer a presença de elétrons de condução, de tal forma que a hidrogenação acaba suprimindo desses elétrons, concomitantemente com a variação dos parâmetros de rede da célula tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$.

Figura 2.31 – Curvas MxH do composto $Gd_5Ge_2Si_2H_x$, com $0,1 \leq x \leq 2,5$.



Fonte: Ref. (90).

Carvalho *et al.*⁹¹ hidrogenaram a liga $Gd_5G_{2,1}Si_{1,9}$ através da mesma metodologia descrita por Alves *et al.*⁹⁰, com a diferença de que o tratamento térmico foi de 1600 °C, e as concentrações de hidrogênio por unidade de fórmula foram de $x = 0,09; 0,20; 0,50; 0,70; 1,20; 1,50$ e $2,50$.

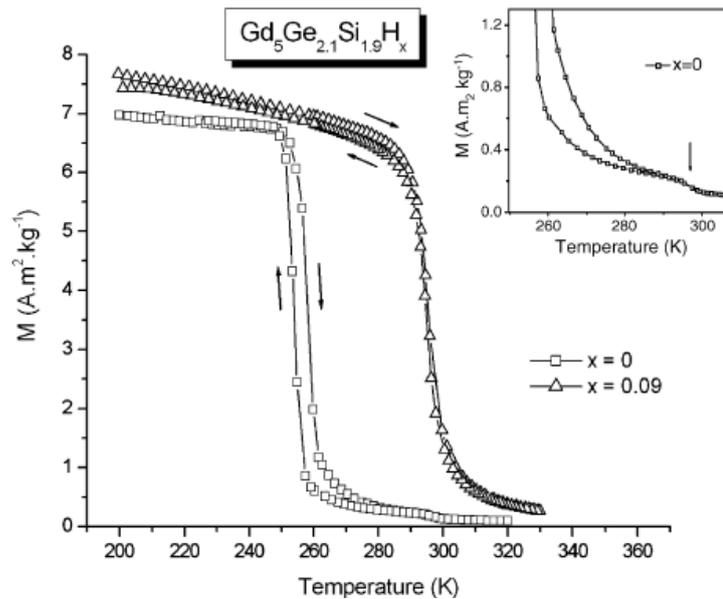
A amostra para hidrogenação ($x = 0$) apresentou transições de primeira e segunda ordem em ~ 260 e ~ 298 K, respectivamente; mas, ao contrário de Alves *et al.*⁹⁰, mesmo para concentrações baixas ($x = 0,09$) a transição de primeira ordem desapareceu (Figura 2.32). Ainda aumentando a concentração de hidrogênio por unidade de fórmula, observou-se que a T_c diminuía, chegando em ~ 216 K com $x = 2,5$, e não se observou transição antiferromagnética como quando $x \geq 1,2$ como nos resultados de Alves *et al.*⁹⁰ (Figura 2.33).

Através da técnica de refinamento de Rietveld, confirmou-se que a amostra para hidrogenação ($x = 0$) apresentava duas fases coexistindo: uma majoritária (89,3%) monoclinica tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, e uma minoritária (10,7%) ortorrômbica tipo- Gd_5Si_4 . Percebeu-se que, com o aumento de hidrogênio, os parâmetros de rede a e b da fase de interesse aumentavam, enquanto o parâmetro de rede c diminuía (Figura 2.34), sendo que com $x = 2,5$ a variação de volume da célula unitária foi de $\sim 1,7\%$.

Já as curvas de $-\Delta SxT$ (Figura 2.35) quantificaram quanto da inserção de hidrogênio destruiu drasticamente a transição de primeira ordem, responsável pelo EMCG. Para um campo magnético variando de 0 a 50 kOe, os picos do EMC para $x = 0; 0,09; 0,50$ e $1,20$ foram de 22,7; 7,2; 6,0 e 5,5 $J.kg^{-1}.K^{-1}$, respectivamente. Por fim, a capacidade de refrigeração foi

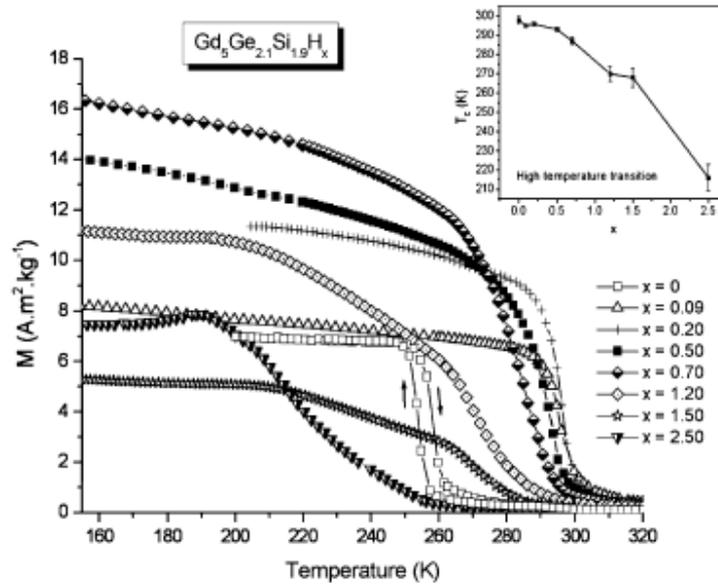
calculada pela Equação 2.64 modificada, com uma faixa de temperatura de 52 K de tal forma que a temperatura em $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ fosse o ponto médio, e apresentaram $q = 622,5; 305,1; 269,8$ e $258,0 \text{ J.kg}^{-1}$ para $x = 0; 0,09; 0,50$ e $1,20$, respectivamente.

Figura 2.32 – Curvas MxT do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{H}_x$, com $x = 0$ e $x = 0,09$.



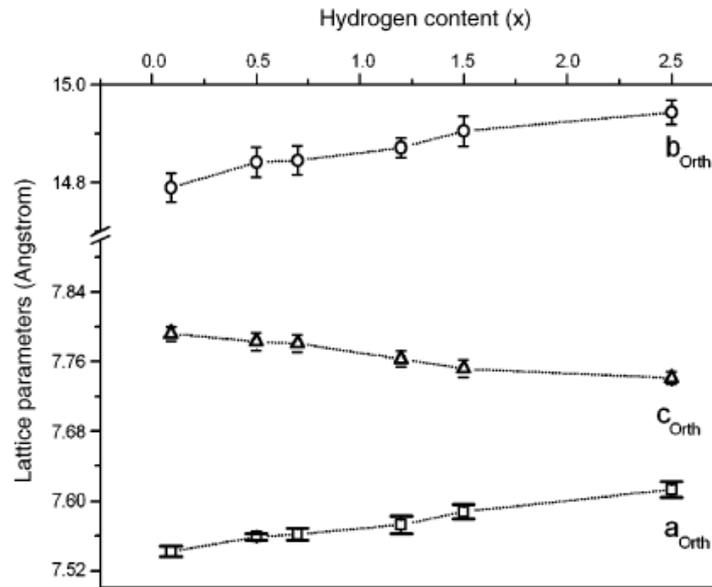
Fonte: Ref. (91).

Figura 2.33 – Curvas MxT do composto $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{H}_x$, com $0 \leq x \leq 2,50$.



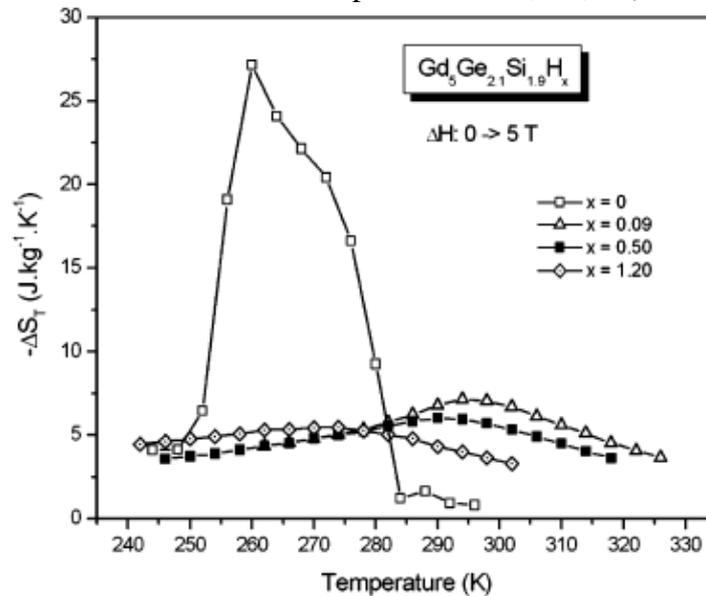
Fonte: Ref. (91).

Figura 2.34 – Parâmetros de rede da fase monoclinica tipo-Gd₅Ge₂Si₂ do composto Gd₅Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x, com 0 ≤ x ≤ 2,50.



Fonte: Ref. (91).

Figura 2.35 – Curvas $-\Delta S_T$ do composto Gd₅Ge_{2,1}Si_{1,9}H_x, com 0 ≤ x ≤ 2,50.



Fonte: Ref. (91)

2.6.6 A liga Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}

A estequiometria Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} advém dos estudos realizados por Gama *et al.*⁹² e Pires *et al.*⁹³ com ligas vizinhas da estequiometria Gd₅Ge₂Si₂. Os autores descobriram que a fase 5:2:2 monoclinica é majoritária na liga Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} – mesmo não apresentando EMCG tão intenso quanto ao da liga Gd₅Ge₂Si₂ otimizada de O. Pecharsky, Gschneidner e V. Pecharsky⁷⁸

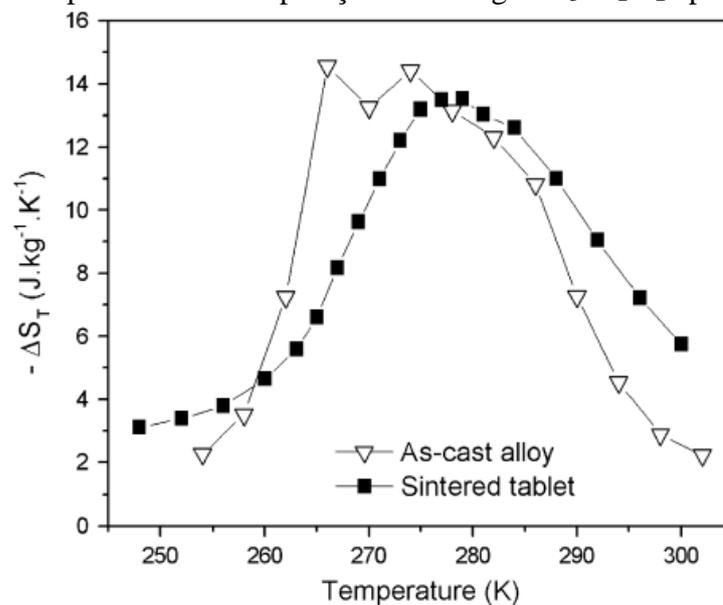
–, com grande interesse comercial ao apresentar EMCG apenas como fundida com Gd comercial, ou seja, sem a necessidade de Gd ultrapuro e de tratamentos térmicos.

Em 2008, Trevizoli *et al.*⁹⁴ investigaram a aplicação da metalurgia do pó à liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com três faixas granulométricas diferentes: 32-53, 53-106 e 106-149 μm . As amostras foram, então, prensadas a 130, 217 e 260 MPa, e sinterizadas em 1370 K por 20 h ou 7 dias em ampolas de quartzo sob atmosfera inerte de argônio. Posteriormente, as amostras foram resfriadas em água e ainda tratadas termicamente em 1570 K por 1, 2 e 11 h.

As conclusões do trabalho de Trevizoli *et al.*⁹⁴ foram que tamanhos de partículas pequenos (32-53 μm) perderam a transição de primeira ordem quando sinterizados, porém isso não ocorreu para tamanhos maiores (106-149 μm). Eles também concluíram que o processo de maceração, provavelmente, induz defeitos na microestrutura da liga, e que isso altera o intervalo de temperatura da fase monoclinica em que acontece a transição de primeira ordem.

Trevizoli *et al.*⁹⁴ apresentam a curva de $-\Delta S_T$ somente para uma das amostras (Figura 2.36). De fato, o amostra com 106-149 μm sinterizada a 1370 K por 7 apresentou ΔS próximo ao da amostra apenas como fundida. No entanto, em nenhum momento foram abordadas as propriedades mecânicas das pastilhas produzidas.

Figura 2.36 – Curvas $-\Delta S_T$ ($\Delta H = 0 - 50 kOe$) da pastilha de $Gd_5Ge_2Si_2$ com 106-149 μm sinterizada a 1370 K por 7 dias e comparação com a liga $Gd_5Ge_2Si_2$ apenas como fundida.



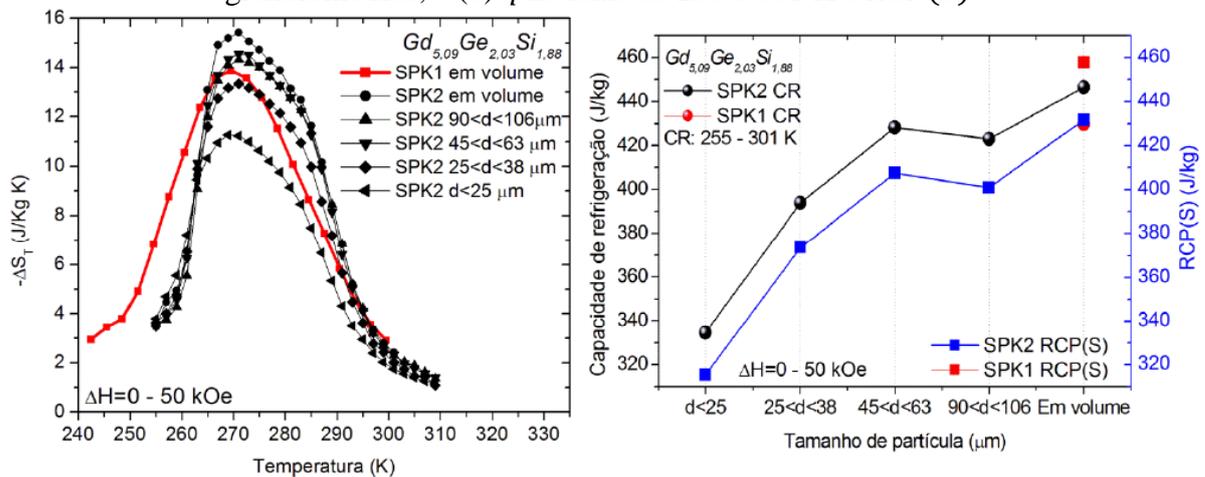
Fonte: Ref. (94).

Em sua tese de doutoramento, Szpak⁶² reportou o desempenho da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ pulverizada manualmente e separada em diferentes faixas de tamanho de partícula, para dar

mais embasamento à metalurgia do pó. As amostras foram analisadas através de medições indireta por magnetização (ΔS_M Equação 2.61, com $\Delta H = 0 - 50 \text{ kOe}$; $RCP(S)$ Equação 2.63; e q Equação 2.64, na faixa de 255 e 301 K, resultados apresentados na Figura 2.37) e concluiu que:

[...] fica evidente que partículas com tamanho superior a $45 \mu\text{m}$ mantêm um excelente resultado com perdas inferiores a 7 % em relação à amostra em volume. Apesar de os resultados relativos à faixa $38 < d < 45$ não estarem presentes nesta análise, pode-se esperar nela o início do declive. Portanto, através da magnetometria pode-se estabelecer, de forma indutiva, que o limite de tamanho de partícula sem maiores perdas do EMC é de 40 .⁶²

Figura 2.37 – (a) Curvas $-\Delta SxT$ ($\Delta H = 0 - 50 \text{ kOe}$) do $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ com diferentes granulometrias; e (b) q na faixa de 255 e 301 K e $RCP(S)$.



Nota: SPK1 e SPK2 foi o código utilizado por Szpak para nomear as duas amostras de $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ produzidas.

Fonte: Ref. (62).

Além disso, Szpak⁶² também quantificou e discutiu a fase de interesse (5:2:2) das ligas pulverizadas manualmente, concluindo:

Os difratogramas de raios-X dos pós não apresentaram um grau de amorfização relevante, e mesmo no pior dos casos analisados (SPK2 $d < 25$) o cálculo de refinamento de estrutura Rietveld indicou a presença de aproximadamente 84 %p da fase de interesse 5:2:2. Através de duas técnicas completamente distintas, a magnetometria e a calorimetria DSC, foi possível estabelecer um limite mínimo de tamanho de partícula de $40 \mu\text{m}$ em que as propriedades magnetocalóricas do material não sejam drasticamente afetadas.⁶²

A grande importância da tese do Szpak⁶² foi investigar os limites aplicáveis ao tamanho de partícula necessário para se pensar na metalurgia do pó, além de destacar a validade da

moagem manual, porque há trabalhos^{95, 96, 97} que mostram o caráter deletério ao EMC da liga $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ quando submetida, por exemplo, à moagem por um moinho de bolas de alta energia.

2.7 Polímeros condutores

Os polímeros condutores foram descobertos por Shirakawa *et al.*⁹⁸, em 1977, que reportaram filmes de transpoliacetileno expostos ao vapor de cloro, bromo ou iodo. Devido à absorção do halogênio, a condutividade elétrica à temperatura ambiente aumentou marcadamente (até sete ordens de grandeza no caso do iodo), resultando – a depender da extensão halogênica – em um filme prata ou prata-envelhecida. Esse marco incentivou a comunidade científica a buscar novos “metais orgânicos”, *i.e.*, materiais orgânicos tipo-plásticos com condução similar aos metais, assim como a desenvolver teorias capazes de explicar esse fenômeno. A saber, essa nova área foi tão importante que garantiu o *Prêmio Nobel de Química*⁹⁹ de 2000 para Shirakawa, MacDiarmid e Heeger.

Dentro dos polímeros condutores, um polímero que possui propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e óticas dos metais, enquanto mantém as propriedades mecânicas, processabilidade comumente associadas aos polímeros convencionais, ele é classificado nos “polímeros condutores intrínsecos”, também conhecidos como “metais sintéticos”. Esses materiais são formados por cadeias C=C conjugadas, que permitem o fluxo de elétrons por oxidação ou redução, e são propriedades intrínsecas devido, basicamente, à forma dopada do polímero.¹⁰⁰

Análogo aos semicondutores inorgânicos e suas terminologias da Física do Estado Sólido, um dopante agente oxidante caracteriza uma dopagem tipo-p, e um dopante agente redutor caracteriza uma dopagem tipo-n. Assim, a condutividade dos polímeros condutores também pode ser explicada pelo Teoria das Bandas, ou seja, a cadeia polimérica fica separada por bandas eletrônicas, com bandas de valência aos níveis com maior energia, bandas de condução aos níveis vazios de menor energia, e a faixa de energia que separa essas duas bandas é o *band-gap*. É importante mencionar que os polímeros condutores intrínsecos não apresentam portadores de cargas como elétrons ou buracos como nos semicondutores inorgânicos, mas defeitos carregados de polarons^(iv) e bipolarons^(v) localizados na cadeia polimérica. Além disso, a

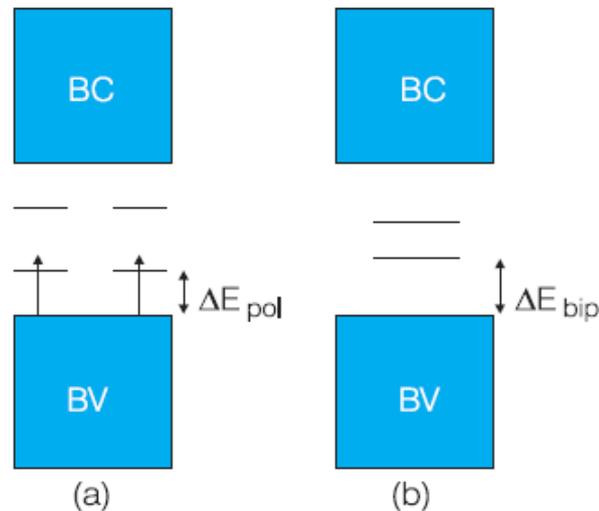
(iv) Íon radical com carga unitária e spin $1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no band-gap.

(v) Dicátion com par de cargas iguais e spin 0, associado uma intensa distorção do retículo.

dopagem é um processo reversível capaz de fazer o polímero retornar ao estado original sem degradação (ou quase nenhuma) da cadeia polimérica.^{100, 101}

Considerando o caso de oxidação, por exemplo, há a formação de um cátion radical interpretado como um polaron, devido à redistribuição dos elétrons π que polariza a cadeia localmente e produz uma modificação de curto alcance na redistribuição dos átomos. Durante a formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução é vazia, não havendo caráter metálico porque o nível parcialmente ocupado está no *band-gap*. Então, quando um segundo elétron é removido, há duas situações: (a) a remoção acontece na cadeia polimérica criando outro polaron, ou (b) é removido do polaron já existente criando um bipolaron (ver Figura 2.38). Como é mais fácil formar um bipolaron do que dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal, acontece o caráter de condução desse estado dopado.¹⁰¹

Figura 2.38 – Teoria das Bandas para um polímero condutor.



Legenda: BV é banda de valência, e BC é banda de condução. ΔE_{pol} é a variação de energia associada ao polaron, e ΔE_{bip} é a variação de energia associada ao bipolaron.

Fonte: Ref. (101).

No que diz respeito aos polímeros condutores intrínsecos, a polianilina é um polímero cuja síntese não requer, geralmente, nenhum equipamento especial ou necessita de muitas precauções, sendo ainda um dos polímeros condutores intrínsecos com talvez a maior literatura disponível. Então, foi organizada, na subseção 2.7.1, a revisão bibliográfica sobre a PAni-CSA – aglomerante polimérico escolhido ao compósito magnetocalórico – e sobre os conceitos físicos e químicos necessários ao escopo e ao entendimento dessa dissertação.

2.7.1 Polinilinas

A polianilina é um produto polimérico oxidativo da anilina sob condições ácidas, e já era conhecida desde 1862 como “anilina preta”¹⁰². Dos polímeros condutores intrínsecos, a polianilina é um dos mais promissores devido à facilidade de síntese, controle da condutividade elétrica por dopagem, boa estabilidade, baixo custo, compatibilidade biológica, etc., com as mais variadas aplicações: diodos emissores de luz, eletrodos de baterias leves, células fotovoltaicas, sensores eletro-óticos, proteção anticorrosão, blindagem eletromagnética, telas eletrocromáticas, substrato de estímulo celular (síntese de DNA e secreções proteicas), biossensores, capacitores bioquímicos, etc.^{100, 102}

A polianilina é um polímero baseado em fenilenos, possuindo grupos –NH– quimicamente flexíveis na cadeia polimérica ligados aos anéis de fenilenos. Várias de suas propriedades físico-químicas são definidas pela presença desses grupos –NH–, e as várias formas de se diferenciar as polianilinas se dão pelas quantidades de iminas e aminas.¹⁰³

A polianilina pode existir, basicamente, em três estados diferentes (Tabela 2.3): base leucoemeraldina (completamente reduzida); base pernigranilina (completamente oxidada); base emeraldina (repetição alternada de unidades oxidadas e reduzidas).^{100, 103}

Tabela 2.3 – Estados da polianilina.

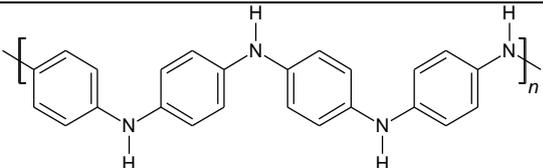
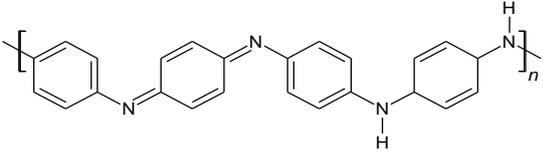
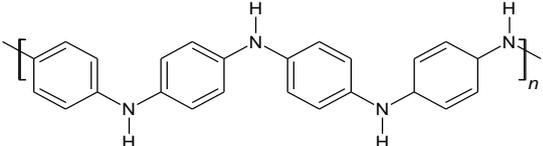
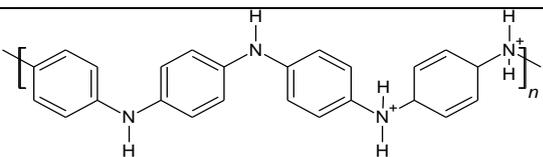
Estado de oxidação	Estrutura	Características
Base leucoesmeraldina		Isolante, completamente reduzida, cor amarela
Base pernigranilina		Isolante, completamente oxidada, cor púrpura
Base esmeraldina		Isolante, parcialmente oxidada, cor azul

Tabela 2.3 – Estados da polianilina.

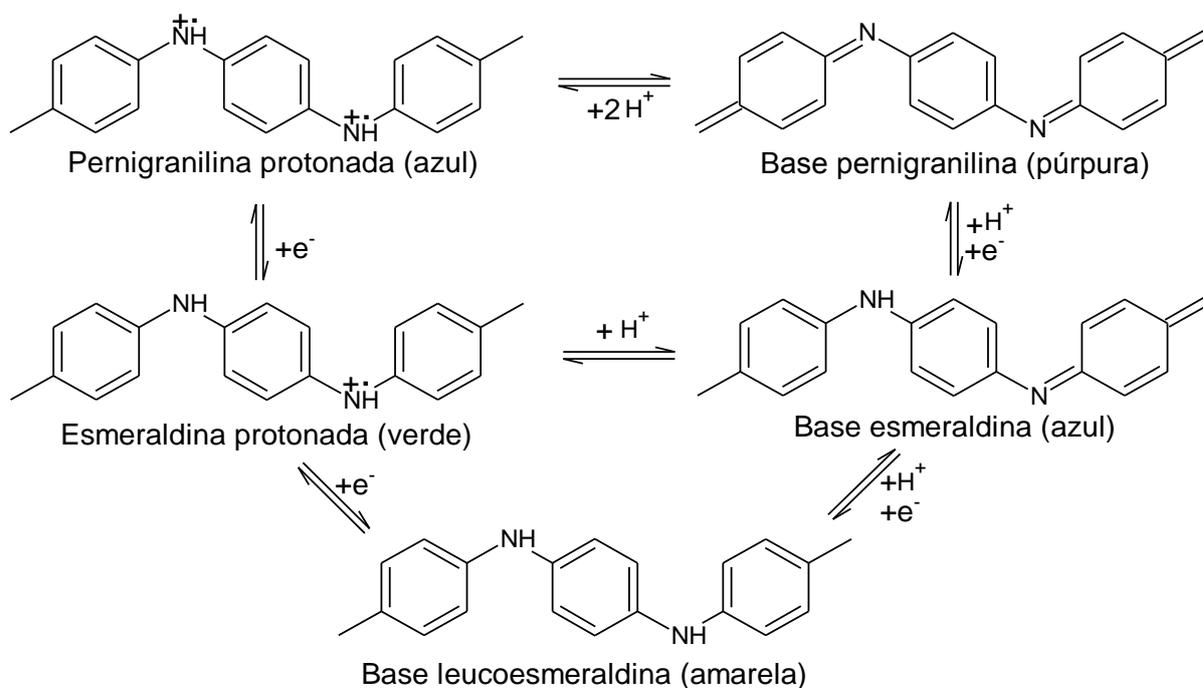
Estado de oxidação	Estrutura	Características
Sal esmeraldina (Esmeraldina protonada)		Condutora, parcialmente oxidada, cor verde

Nota: Há outros dois estados: protoesmeraldina (25% oxidada) e nigranilina (75% oxidada).

Fonte: Ref. (100).

Essas diferentes formas da polianilina podem ser convertidas uma na outra por simples métodos de reações de redução-oxidação (redox), conforme apresentado na Figura 2.39.

Figura 2.39 – Redox da polianilina em seus diferentes estados.



Fonte: Adaptado da ref. (103).

A polianilina condutora é conhecida como sal esmeraldina, resultado da dopagem da base esmeraldina via ácido protônico, ou da dopagem oxidativa da base leucoesmeraldina, ou da dopagem redutora da pernigranilina protonada. Se a dopagem for via ácido protônico, não há alteração no número de elétrons da cadeia polimérica, porém altera-se a quantidade de H; se a dopagem for oxidativa, não há alteração da quantidade de H, porém a cadeia perde elétrons; se a dopagem for redutora, não há alteração da quantidade de H, porém a cadeia ganha elétrons.¹⁰⁰

Como discutido anteriormente, o processo de dopagem é um conceito subjacente que distingue os polímeros condutores de todos os outros polímeros. Segundo Nalwa¹⁰³, a

condutividade elétrica da polianilina pode ser alterada pelo nível de dopagem e alcançar uma faixa extremamente ampla de 10^{-11} a 10^7 S.m⁻¹.

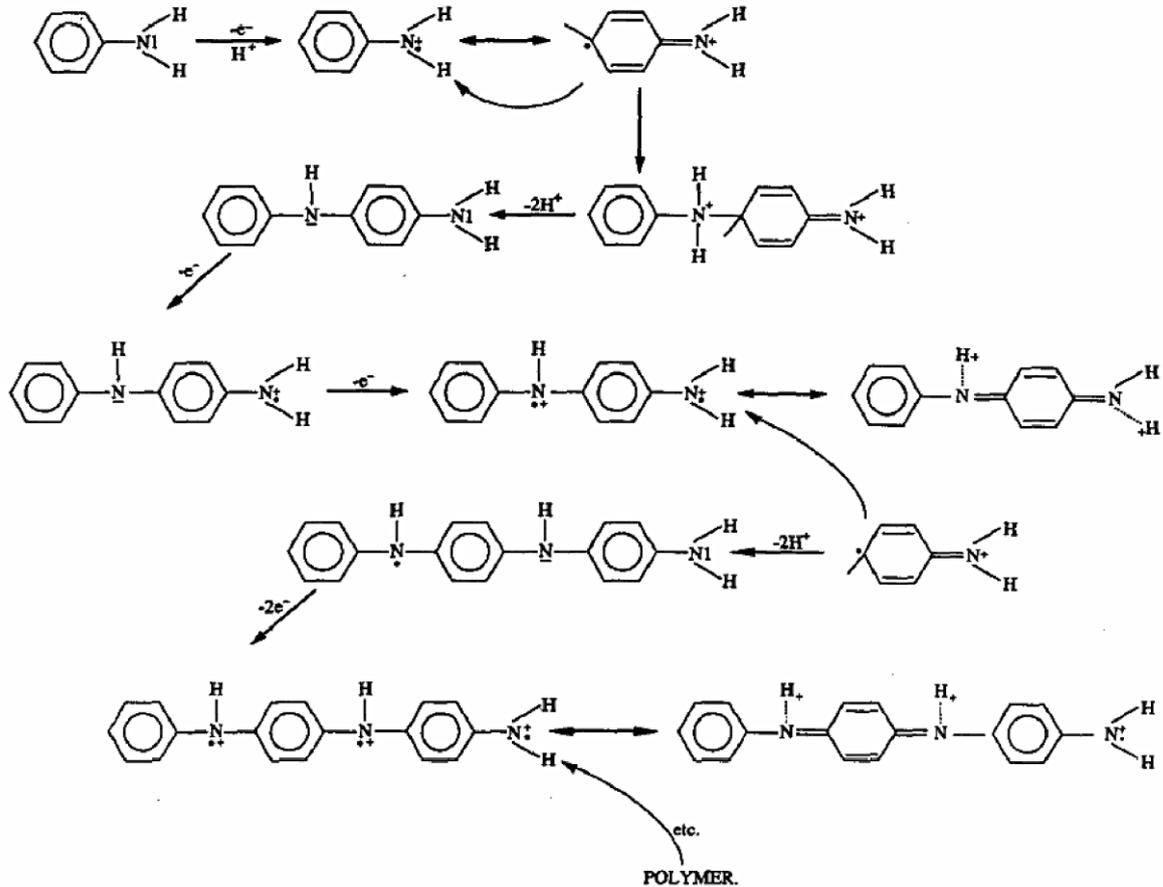
2.7.1.1 Polianilina canforsulfônica (PAni-CSA)

Há vários trabalhos nas últimas décadas sobre a(s) estrutura(s) da polianilina e os vários aspectos da polimerização da anilina. A síntese mais comumente citada – e a utilizada nessa dissertação – é a polimerização oxidativa que acontece ao mesmo tempo em que acontece o processo de dopagem.

Para essa dissertação, a polianilina utilizada foi a polianilina canforsulfônica (PAni-CSA) obtida por polimerização oxidativa de anilina em meio ácido canforsulfônico (CSA) e persulfato de amônio (APS) gotejado à solução sob agitação.

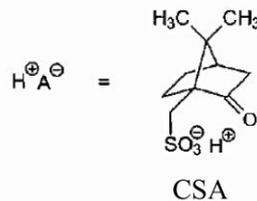
A reação completa de polimerização da anilina pode ser entendida conforme a reação esquematizada por Syed and Dinesan¹⁰⁴ (Figura 2.40) e o processo de dopagem por CSA esquematizado por Stejskal *et al.*¹⁰⁵ (Figura 2.41).

Figura 2.40 – Mecanismo de formação da polianina condutora.



Fonte: Ref. (104).

Figura 2.41 – Mecanismo de protonação da polianilina por CSA.



Fonte: Ref. (105).

Há um *review* de 2004, escrito por Stejskal¹⁰⁶, em que o autor organiza várias técnicas e resultados referentes às polianilinas dopadas com diferentes ácidos, mostrando a dependência da condutividade segundo os trabalhos de diferentes autores. Há, também, o livro “*Advanced functional molecules and polymers: Eletronic and photonic properties – Volume 3*”, em que o

autor, Nalwa¹⁰³, dedica uma seção para trabalhos sobre as diferentes polianilinas e suas propriedades.

2.8 O estado da arte nos compósitos envolvendo a liga ternária GdGeSi

Mendes⁶⁶ utilizou três técnicas diferentes para tentar agregar Sn à liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$: (1) mistura manual de Sn metálico por meio da metalurgia do pó; (2) deposição química por reação de oxirredução utilizando $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ como reagentes; e (3) impregnação de Sn por via úmida de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Para a mistura manual, Mendes⁶⁶ variou a quantidade em de Sn metálico, a pressão aplicada na compactação e a temperatura de sinterização por tempo fixo de 4 h. O problema dessa técnica foi a má distribuição do Sn sobre a superfície da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, além de que, conforme ele reporta:

Todas as pastilhas preparadas com esse tipo de mistura ficaram frágeis e quebradiças, mesmo após a sinterização, da mesma forma que acontece com a liga sem Sn. Isso tornou o manuseio das pastilhas difícil, ocasionando a perda de várias amostras e análises.⁶⁶

Para aumentar a rigidez, seria necessário aumentar a pressão de compactação, mas a aplicação de pressão hidrostática, conforme apresentado na seção 2.6.4, é diretamente proporcional ao decréscimo do EMC, ou seja, a mistura manual mostrou-se inviável.

Para a deposição química, Mendes⁶⁶ concluiu que esse processo possui várias variáveis que interferem diretamente no EMC, e ainda explica que:

O maior problema encontrado foi a separação da liga com os depósitos da solução após o término da reação química. A filtração mostrou-se inadequada, por reter muito sal junto com a liga. A decantação, método adotado para contornar esses obstáculos, resultaram em ΔS_M comparáveis à liga sem Sn, com uma menor transição de 2ª ordem, indicando a diminuição da fase ortorrômbica, responsável pelo baixo EMC.⁶⁶

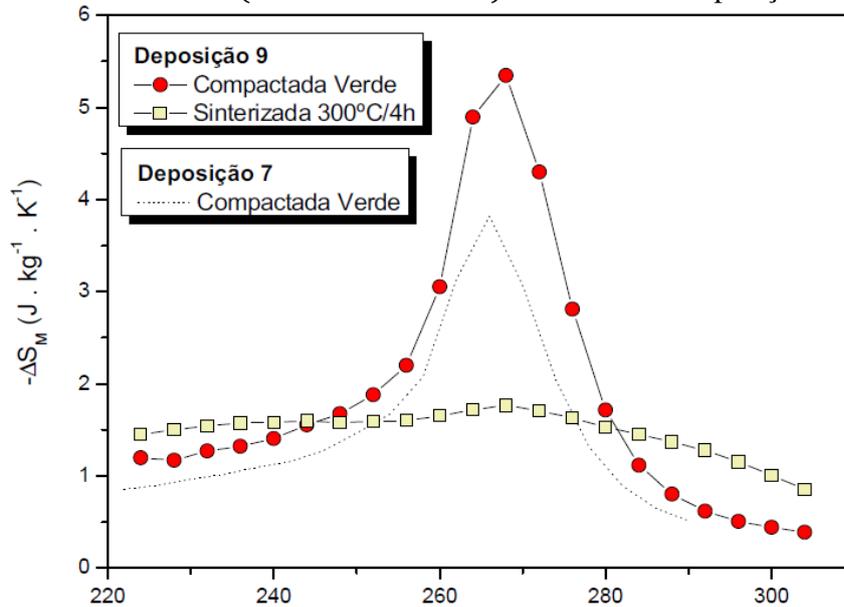
Além disso, a deposição química “propiciou formação de uma fase que causou transições magnéticas próximas a 50 K”⁶⁶, parecida com uma transição ferri-antiferromagnética, porém não foi explicado o porquê. Sobre as propriedades mecânicas, Mendes⁶⁶ comenta que:

A amostra Deposição 2 [nome da amostra: compactada a 216,77 MPa, sinterização em 300 °C por 4 h], tanto compactada verde quanto sinterizada, adquiriu uma dureza excepcional comparada às amostras sinterizadas sem Sn e às misturadas manualmente. Isso indica que o material foi depositado em

todo o volume da liga, propiciando uma boa aglomeração das partículas da liga metálica.⁶⁶

Imagens de MEV e DRX confirmaram a deposição química do Sn sobre a liga pulverizada $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$. No entanto, a sinterização em 300 °C por 4 h resultou em um EMC praticamente desprezível (Figura 2.42).

Figura 2.42 – Curvas $-\Delta S_M T$ ($\Delta H = 0 - 20 kOe$) das amostras Deposição 9 e Deposição 7.



Legenda: “Deposição 9” é o nome da amostra compactada a 216,77 MPa e sinterizada em 300 °C por 4h. “Deposição 7” é o nome da amostra apenas como compactada a 216,77 MPa.

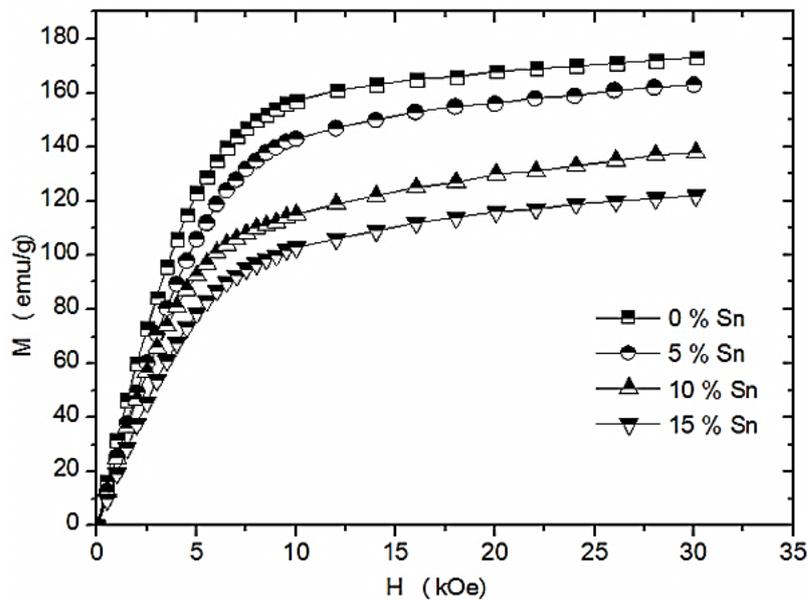
Fonte: Ref. (66).

A última técnica investigada por Mendes⁶⁶ foi a impregnação de Sn por via úmida, porém somente uma amostra foi realizada porque essa ideia surgiu no final de seu mestrado. A sinterização utilizada (300 °C/4 h) comprometeu o EMC; no entanto, foi a melhor técnica dentre as três. As análises de MEV mostraram cloro na amostra, que poderia ter se recombinado durante a sinterização e, assim, diminuindo o EMC através da formação de fases secundárias.

Posteriormente, Bocca *et al.*¹⁰⁷ também publicaram resultados sobre a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ impregnada de Sn. Para fabricarem esses compósitos, eles desenvolveram uma rota de processamento através da metalurgia do pó com adição de SnC_2O_4 por via úmida, em vez do $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ utilizado por Mendes⁶⁶. Os parâmetros utilizados para a fabricação das pastilhas foram: $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de $38 \leq x \leq 45$, quantidade de 5, 10 e 15% m/m de Sn para a impregnação por via úmida, e compactação a 250 MPa por 1,5 min, alívio da pressão por 30 s e novamente 250 MPa por 1,5 min.

Todas as amostras de Bocca *et al.*¹⁰⁷ apresentaram uma tendência de saturação a partir de ~10 kOe, mas o M_S apresentou grande diferença entre a amostra-base (0% m/m de Sn) e as impregnadas (ver Figura 2.43). Este comportamento de redução do M_S era esperado, uma vez que a quantidade de Sn misturado à liga contribui inversamente à magnetização. Além disso, eles comentam que “as retas pertencentes ao intervalo de 0 a 7,5 kOe apresentam inclinação semelhante para todas as amostras, indicando o mesmo comportamento de ‘rigidez magnética’, isto é, os domínios magnéticos são alterados de forma semelhante”.

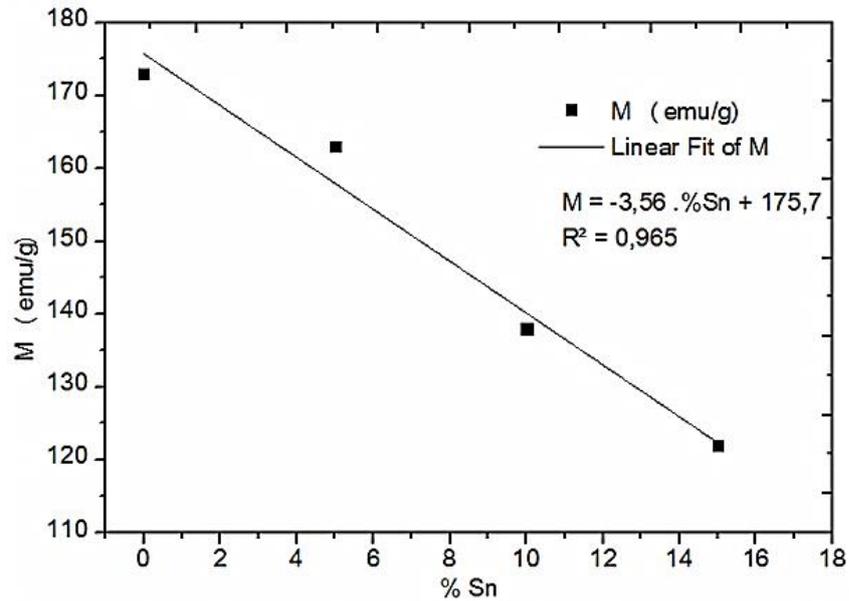
Figura 2.43 – Curvas $M \times H$ ($T = 4 K$) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.



Fonte: Ref. (107).

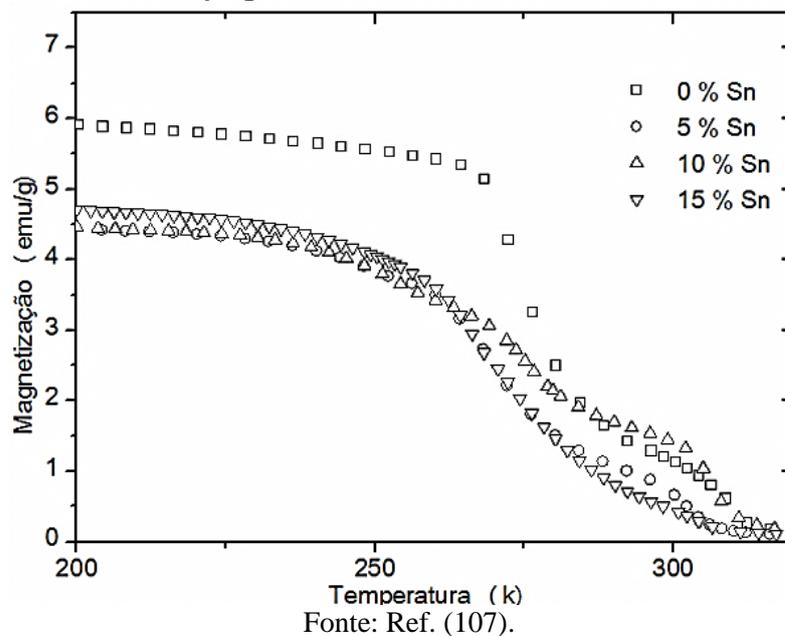
Para confirmar a dependência inversamente proporcional da quantidade de Sn ao M_S (tomado a 30 kOe), Bocca *et al.*¹⁰⁷ fizeram uma regressão linear (Figura 2.44), e mostraram que $M_S = -3,56 \times (\% Sn) + 175,7$, com $R^2 = 0,965$.

Figura 2.44 – Regressão linear entre o M_S em 30 kOe e a quantidade de Sn impregnada.



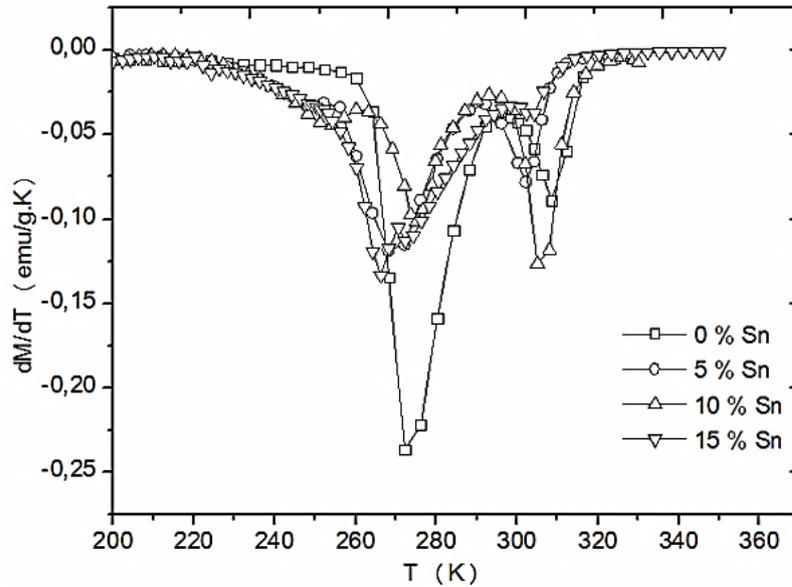
Os demais propriedades magnéticas foram avaliadas pelas curvas de $M \times T$ (Figura 2.45), sendo possível averiguar as transições de primeira e segunda ordem pelas derivadas de primeira ordem (*i.e.*, $dM/dT \times T$), apresentadas na Figura 2.46.

Figura 2.45 – Curvas $M \times T$ ($H = 200$ Oe) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.



Para a quantidade de 0% m/m de Sn, a temperatura de transição de primeira e de segunda ordem foram 272,8 e 309 K, respectivamente; já para 5% m/m Sn, 269 K e 303 K; 274 K e 305 K para 10% m/m de Sn; e 267 K e 303K para 15% m/m de Sn.

Figura 2.46 – Curvas $dM/dT \times T$ ($H = 200 \text{ Oe}$) do $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.

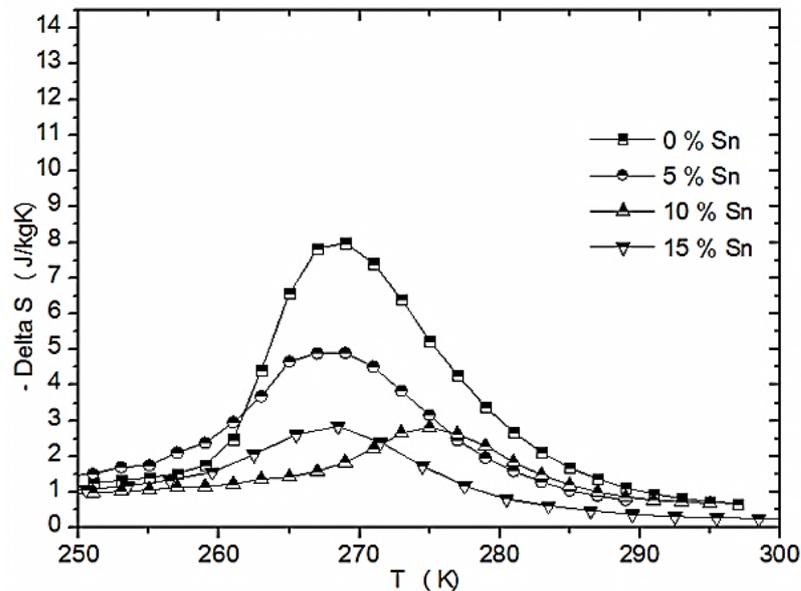


Fonte: Ref. (107).

Por fim, eles caracterizaram o EMC das amostras (Figura 2.47) e calcularam o $RCP(S)$ (Figura 2.48) de modo normalizado às amostras-base em volume (*i.e.*, os lingotes) que deram origem a cada amostra impregnada. Eles concluem dizendo que:

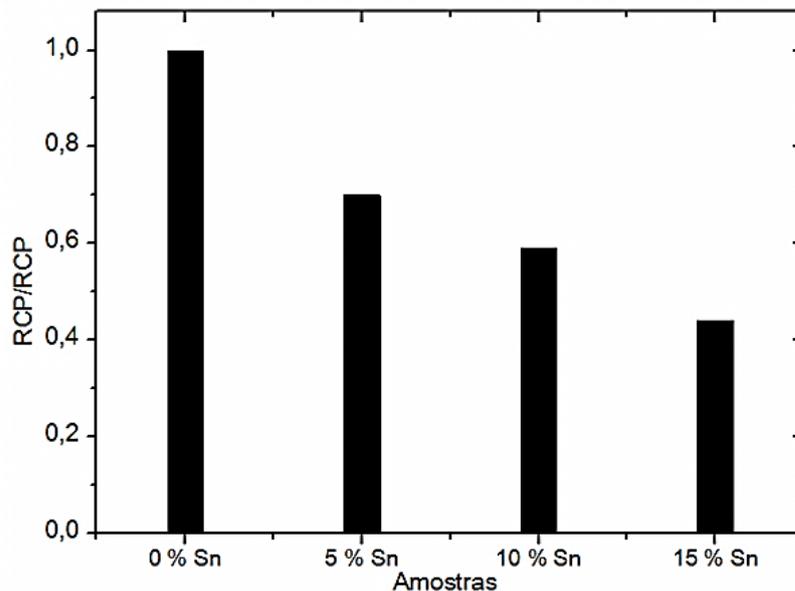
Os resultados do RCP indicaram que pastilhas fabricadas utilizando esta metodologia de impregnação garante a existência no EMC mesmo com a adição de estanho na proporção de 15% (em massa), tornando um potencial para a utilização na refrigeração magnética, mais especificamente nos regeneradores ativos.¹⁰⁷

Figura 2.47 – Curvas $-\Delta SxT$ ($\Delta H = 0 - 20 \text{ kOe}$) do $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e impregnadas de 5, 10 e 15% m/m de Sn.



Fonte: Ref. (107).

Figura 2.48 – Valores $RCP(S)$ normalizados em relação aos lingotes do qual foi produzido o pó e impregnado com estanho.



Fonte: Ref. (107).

No entanto, é possível perceber que a rota de impregnação de Sn por via úmida degrada o EMC não só pela contribuição não-magnética do Sn. Por exemplo, para 15% m/m de Sn, o $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ reduziu o EMC em ~60%, enquanto o $RCP(S)$ diminuiu em ~50%. Esses resultados de Bocca *et al.*¹⁰⁷ são subjacentes à dificuldade em se dar uma geometria definida à liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$.

Não está no artigo de Bocca *et al.*¹⁰⁷, porém está em sua dissertação de mestrado (ver Bocca¹⁰⁸), os problemas da metaestabilidade da liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ quando submetida a baixas temperaturas e umidade. A rota por via úmida utilizada por ele, por exemplo, utilizou uma temperatura de ~ 70 °C por ~ 2 h para a rotaevaporação, e de ~ 60 °C por 24 h para retirada de umidade excedente; além disso, o processo de impregnação em si antes da rotaevaporação foi realizado por 12 h em solução de oxalato de estanho II diluído em água destilada. Outra etapa investigada por Bocca¹⁰⁸ foi a sinterização das pastilhas em temperatura de 200 °C por 10 h, mostrando ainda mais o caráter deletério do EMC nessa condição.

Em suma, os trabalhos de Bocca^{107, 108} para com a liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ foram promissores por atingirem limites de EMC até então não alcançados em uma geometria definida de $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$; no entanto – como um dos objetivos da ciência é maximizar propriedades –, ainda há um hiato entre onde Bocca chegou e onde outra rota de processamento poderia chegar. Este “lugar ideal”, por assim dizer, seria uma rota de processamento de um sólido com geometria definida possuindo EMC o mais próximo possível da liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ sem geometria.

Uma outra tentativa, proposta por pesquisadores da Universidade de Tecnologia de Pequim, foi desenvolver uma espécie de “sanduíche magnetocalórico”. Em 2006, Yue *et al.*¹⁰⁹ prepararam o compósito de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2/\text{Gd}$ por sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* –SPS). Os lingotes de foram cortados em paralelepípedos de tamanho de $15 \times 15 \times 8$ mm³ e, então, unidos por SPS à 700 °C e pressão de 50 MPa por 2 min. Análises de MEV confirmaram a união entre os dois materiais, como mostrado na Figura 2.49.

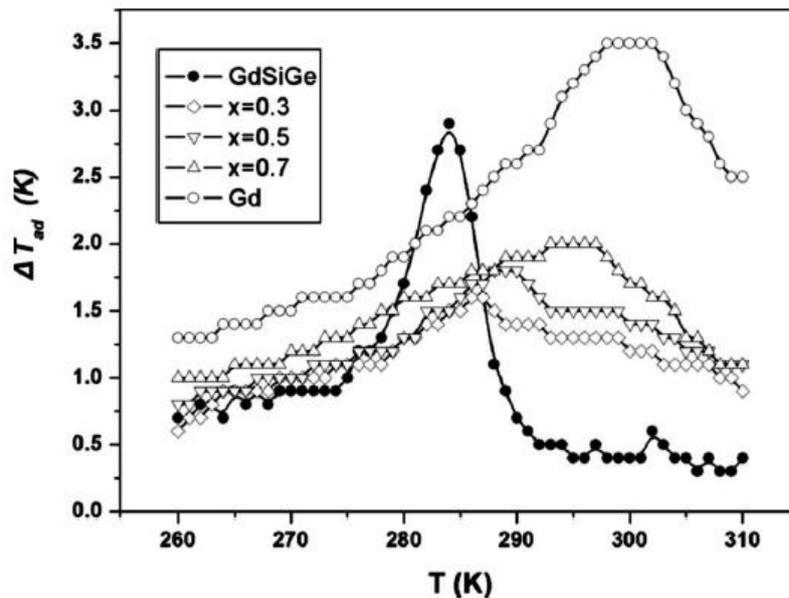
Figura 2.49 – Imagem de MEV do corte transversal do compósito $Gd_5Ge_2Si_2/Gd$ preparado por SPS.



Nota: As setas indicam a largura da transição entre o Gd e o $Gd_5Si_2Ge_2$.
Fonte: Ref. (109).

A região de difusão, apresentadas pelas setas da Figura 2.49, foi medida em $\sim 10 \mu m$. Além disso, a composição da zona de transição foi avaliada por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX), e esperava-se que o EMC fosse pouco influenciado pela pequena região de difusão. No entanto, o EMC, avaliado pelo ΔT_{ad} da Figura 2.50, mostrou-se característico de uma transição de segunda ordem, sendo ainda inferior ao do próprio Gd.

Figura 2.50 – Curvas de $\Delta T_{ad}xT$ ($\Delta H = 0 - 15 \text{ kOe}$) do compósito $\text{Gd}_x(\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2)_{1-x}$, com $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$.



Fonte: Ref. (109).

Por fim, Yue *et al.*¹⁰⁹ organizaram seus resultados (Tabela 2.4) e justificaram a aplicação dos compósitos por abrangerem uma faixa maior de temperatura. Essa faixa, chamada de T_S , foi definida como o intervalo de 85% do valor máximo do ΔT_{ad} .

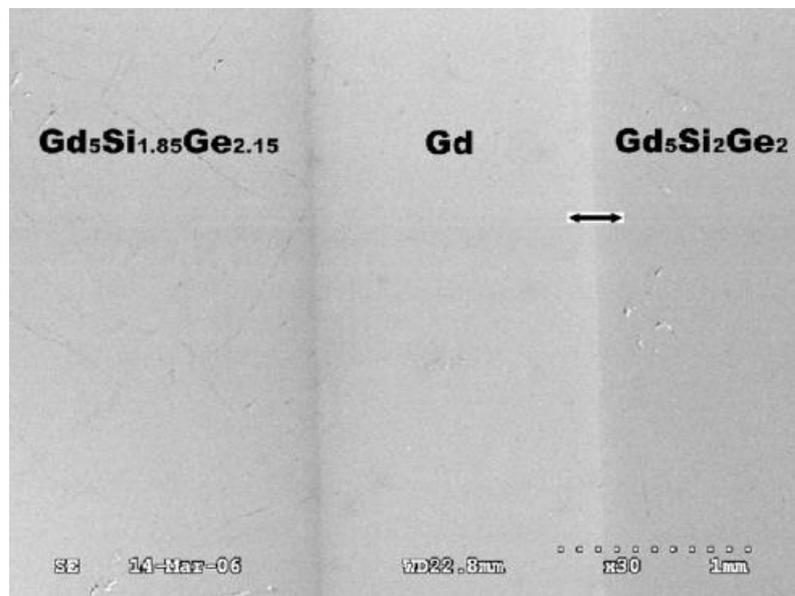
Tabela 2.4 – Variação da temperatura adiabática (ΔT_{ad}), temperatura de transição (T_{TR}) faixa customizada de temperatura (T_S) do compósito $\text{Gd}_x(\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2)_{1-x}$, com $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$.

	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$	$\text{Gd}_x(\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2)_{1-x}$			Gd
x	0	0,3	0,5	0,7	1,0
ΔT_{ad} (K)	2,9	1,6	1,8	2,0	3,5
T_{TR} (K)	284	286	288	293	298
T_S (K)	3	13	18	19	12

Fonte: Adaptado da ref. (109).

Em 2007, Yue *et al.*¹¹⁰ propuseram um compósito mais ousado por SPS: $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4/\text{Gd}$, de modo análogo ao desenvolvido anteriormente, porém agora com três materiais: $(\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2)_x(\text{Gd})_y(\text{Gd}_5\text{Si}_{1,85}\text{Ge}_{2,15})_z$, com lingotes de $15 \times 15 \times d \text{ mm}^3$, em que d é a espessura de ajustada para cada compósito, de modo a resultar em três estequiometrias para $x:y:z$, sendo elas: 1:2:1, 1:1:1 e 1:2:3. Análises de MEV confirmaram a união entre os dois materiais, como mostrado na Figura 2.51.

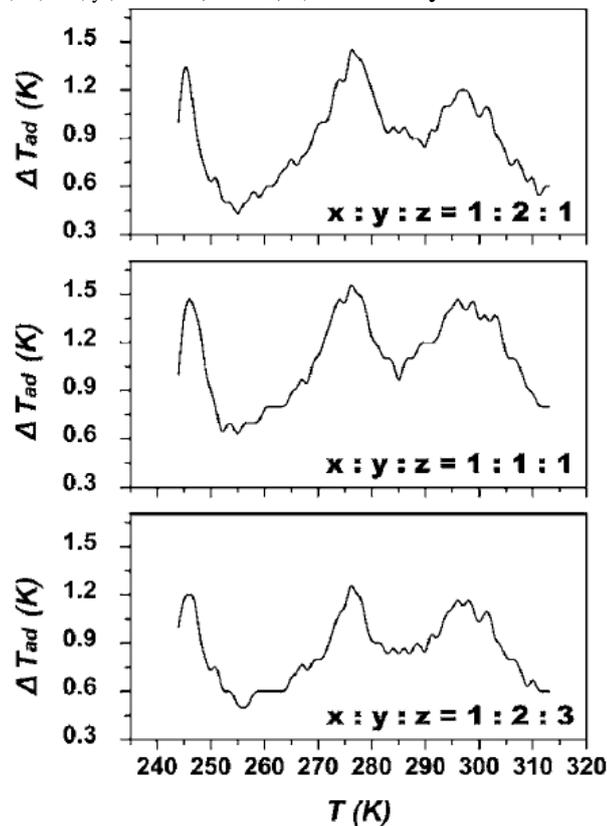
Figura 2.51 – Imagem de MEV do corte transversal do composto $(\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2)_{0,17}(\text{Gd})_{0,33}(\text{Gd}_5\text{Ge}_{2,15}\text{Si}_{1,85})_{0,5}$ preparado por SPS.



Fonte: Ref. (110).

As duas regiões de difusão, apresentadas na Figura 2.51, foram medidas em $\sim 10 \mu\text{m}$ e avaliadas por EDX. Yue *et al.*¹¹⁰ também caracterizaram o EMC através do ΔT_{ad} (Figura 2.52) e concluíram que estavam presentes os picos de transição dos três materiais em torno de 246, 276 e 296 K.

Figura 2.52 – Curvas de $\Delta T_{ad}xT$ ($\Delta H = 0 - 15 \text{ kOe}$) do compósito $(\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2)_x(\text{Gd})_y(\text{Gd}_5\text{Si}_{1,85}\text{Ge}_{2,15})_z$, com $x:y:z$ de 1:2:1; 1:1:1 e 1:2:3.



Fonte: Ref (110).

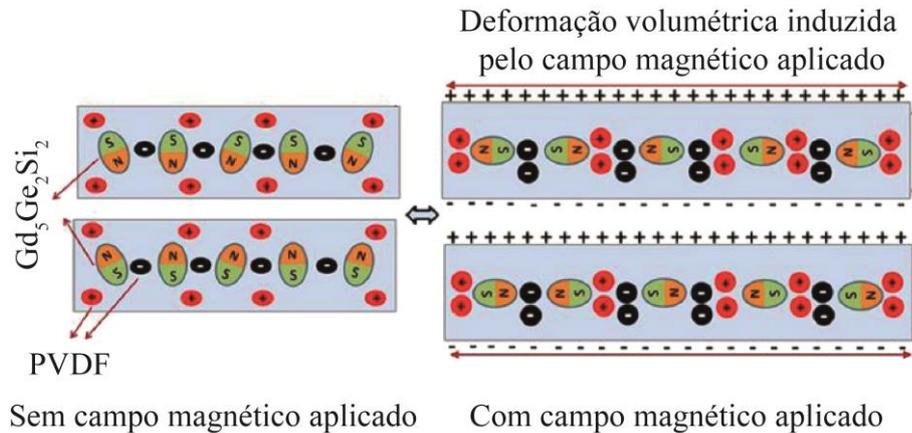
Além disso, eles sugerem que é interessante avaliar compósitos com mais camadas diferentes (5, 6 ou mais), porque essa técnica do “sanduíche” garante uma tendência de tornar constante as propriedades magnetocalóricas – tendência desejável quando se pensa nos refrigeradores magnéticos.

Não obstante, Yue *et al.*^{109, 110} não comentam sobre as propriedades mecânicas desses compósitos em nenhum dos dois trabalhos. Também é curioso que desde 2007 nenhum outro trabalho com SPS foi desenvolvido nessa linha de investigação para com os “sanduíches magnetocalóricos”.

Recentemente em 2015, um outro compósito foi desenvolvido por Ozaydin e Liang¹¹¹, tendo como carga o material magnetocalórico $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ e matriz de polímero piezoelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF). Segundo eles, esse novo compósito apresenta duas fases diferentes que aumentam a densidade de energia quando comparado a cada fase separadamente. Para 4% m/m de PVDF, eles obtiveram $14,3 \text{ mW/cm}^3$ para o $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ -PVDF, enquanto 0 e $3,25 \text{ mW/cm}^3$ são as densidades de energias do $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ e o PVDF, respectivamente. Além disso, esse compósito multifásico e multifuncional é atraente para projetar e combinar

propriedades através da compatibilidade química e acoplamento interfacial. O mecanismo proposto de conversão de energia pode ser observado na Figura 2.53.

Figura 2.53 – Mecanismo de conversão de energia do compósito $Gd_5Ge_2Si_2$ -PVDF.



Fonte: Adaptado da ref. (111).

É importante dizer que esse compósito $Gd_5Ge_2Si_2$ -PVDF não foi caracterizado quanto às suas propriedades magnéticas e magnetocalóricas – talvez por se tratar de uma matriz polimérica isolante e porque o $Gd_5Ge_2Si_2$ foi utilizado com granulometria $<6 \mu m$. Mas é interessante quando se pensa, por exemplo, em aplicações para sensores, atuadores, transdutores, entre outras aplicações com conservação e colheita de energia, porque o compósito obteve propriedades interessantes nesses aspectos.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Tendo abandonado completamente as obrigações domésticas, passou noites inteiras no quintal vigiando os astros e quase contraiu uma insolação por tentar estabelecer o método exato para achar o meio-dia.

(Gabriel García Márquez¹¹²)

Para o desenvolvimento da rota de processamento à confecção dos compósitos de material magnetocalórico com polímero condutor, PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}, o trabalho foi dividido em três etapas: a produção da liga magnetocalórica (seção 3.1), a produção do polímero condutor (seção 3.2), e a confecção dos compósitos (seção 3.3).

3.1 Liga magnetocalórica: Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}

Essa seção descreve o processamento da liga Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} – desde as matérias-primas até a obtenção do pó-base magnetocalórico que serviu de carga ao compósito –, além das caracterizações empregadas à liga magnetocalórica.

3.1.1 Fusão das ligas

As amostras de Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} foram preparadas com:

- Gd: Marca desconhecida (doação da Unicamp), pureza de 99,95 %p;
- Ge: Marca Aldrich, pureza eletrônica de 99,999 %p, em pedaços de ~5,35mm;
- Si: Marca Aldrich, pureza eletrônica de 99,95 %p, em pedaços de ~6,00mm.

Para pesagem das matérias-primas, foi utilizada uma balança digital com resolução de 0,001 g, modelo Bel Mark 160, do fabricante Bel Engineering, disponível no Laboratório de Microscopia (LabMic) da Engenharia Mecânica; essa mesma balança também foi utilizada na pesagem das amostras fundidas, a fim de se verificar as perdas mássicas.

Para um botão de exatos 5,000 g, estequiometricamente há 3,999 g de Gd, 0,737 g de Ge e 0,264 g de Si. No entanto, pesar 3,999 g de Gd é uma tarefa morosa, porque a matéria-prima de Gd que temos no laboratório são pedaços do tamanho de uma bola de golfe, então precisamos cortá-los em uma guilhotina, lavar em banho ultrassônico (modelo MaxiClean 1400, da UNIQUE) com álcool isopropílico, e ainda assim ficamos com fatias de ~0,500 a ~1,000 g. Diante disso, o que fazemos é ir pesando o Gd de tal forma que a massa fique próxima de 3,999 g, então anotamos o valor exato dessa massa, e corrigimos as massas de Ge e Si a fim de

mantermos a estequiometria desejada. No caso de pesar com três casas decimais o Ge e Si, o trabalho também é moroso, mas como eles são frágeis e facilmente quebráveis em um cadinho, basta pegar essas estilhas para acertar a massa de cada um.

A fusão em si foi realizada na bancada do forno a arco-elétrico do Laboratório de Materiais (LabMat) da Engenharia Mecânica da UEM (Figura 3.1), e consiste de: (a) uma bomba de vácuo da Edwards, modelo E2M18; (b) uma câmara de fusão em formato cilíndrico, de aço inoxidável, com rolamentos fixos à base para permitir o movimento de rotação da câmara durante a fusão; (c) dois olhais para a visualização da amostra durante o processo; (d) eletrodo não-consumível de tungstênio, 4 mm de diâmetro, acoplado a um *bellows* e um braço, que permite movimentação transversal e longitudinal para facilitar a fusão e a homogeneização da liga; (e) um cadinho de cobre vazado para circulação interior de água (temperatura ambiente), suportando fundir amostras com ponto de fusão de até 3000 °C – que é uma temperatura maior que os pontos de fusão dos materiais utilizados; (f) uma fonte de alimentação da Niepenberg & Co, modelo Dalexwerk, variável de 50 a 500 A; (g) manômetros grosseiros da Zürich; (h) manômetro mais fino da Edwards, modelo AGD; (i) válvulas de controle de fluxo Speedivalve, da Edwards; (j) três painéis de aço inoxidável para armazenamento de matérias-primas e amostras, em atmosfera inerte de argônio; (l) cilindro de argônio de 99,99 %p de pureza, do fabricante Linde, conectado a mangueiras para devido fornecimento e direcionamento do fluxo.

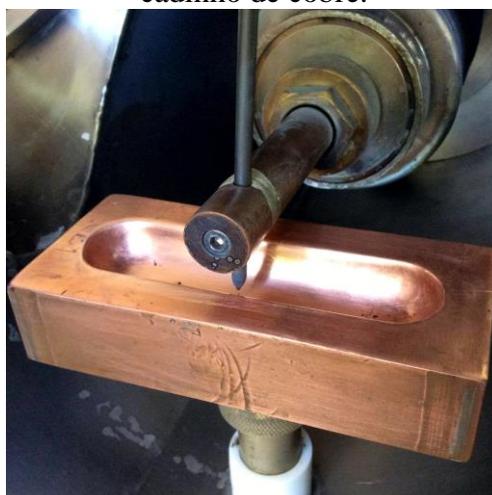
Figura 3.1 – Bancada do forno a arco-elétrico.



Com os elementos pesados e o forno a arco-elétrico previamente limpo com lixas d'água e acetona, colocaram-se os elementos no cadinho de fusão (Figura 3.2), sendo necessariamente o Gd posto por último – por ter densidade e tamanhos maiores que o Ge e Si, criando, assim, uma barreira capaz de dificultar as estilhas de Ge e Si caindo do cadinho durante a abertura do

arco-elétrico. O forno foi evacuado até $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, e em seguida argônio ultrapuro (99,99 %p) foi injetado, por três vezes, em intervalos de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente, até uma pressão abaixo da pressão ambiente (-400 mbar) para garantir uma atmosfera inerte; após as três lavagens, argônio foi adicionado até -200 mbar, e a bomba de vácuo desligada. Por fim, a fusão foi realizada em ~ 100 A, durante três vezes, de tal modo que a poça de fusão fosse e voltasse por todo o cadinho, e ainda sendo o arco desligado para virar a amostra a cada nova fusão – tudo para garantir uma melhor homogeneização.

Figura 3.2 – Interior da câmara de fusão do forno a arco-elétrico: eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre.



Um dos processos de fusão foi fotografado por Mendes¹¹³ (Figura 3.3), quando ele veio à UEM conversar sobre ligas magnetocalóricas amorfas e trouxe um aluno de iniciação científica para conhecer nossos laboratórios.

Após a fusão, a amostra deve apresentar coloração prata e superfície trincada (lembrando um casco de tartaruga), conforme Figura 3.4. Qualquer mudança na cor (dourada, fosca, gris, iriada, etc.) ou superfície sem trincas indica uma amostra malsucedida, com possível contaminação, oxidação ou erro experimental. Outro critério de seleção adotado foi utilizar amostras cujas perdas mássicas fossem de, no máximo, 2%.

Figura 3.3 – Eu, William Imamura, fundindo uma liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.



Fonte: Ref. (113).

Figura 3.4 – A liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ após a fusão.



Legenda: Amostra sobre papel milimetrado.

Segundo Carvalho⁶⁵, as ligas de $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ não são resfriadas de modo homogêneo durante as fusões, porque a base da poça de fusão resfria mais rapidamente que o topo, e isso pode implicar em tamanhos de grãos diferentes das fases formadas a depender do tamanho da amostra. Ele comenta ainda que, para minimizar essa e outras possíveis heterogeneidades, os botões resultantes das fundições devem ter entre 3 e 5 gramas.

Ao total foram preparadas para esta dissertação 24 amostras de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com ~5 g, porém 3 foram descartadas conforme os critérios estabelecidos anteriormente (conferir Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Amostras de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ fundidas.

Amostra	Gd (g)	Ge (g)	Si (g)	Total (g)	Após fusão (g)	Perda mássica (%)
AMm01	4,096	0,754	0,270	5,120	5,051	1,348
AMm02	4,068	0,749	0,268	5,085	4,996	1,750
AMm03	4,051	0,746	0,267	5,064	4,966	1,935
AMm04	4,061	0,748	0,268	5,077	5,015	1,221
AMm05	4,051	0,746	0,267	5,064	4,974	1,777
AMm06 [†]	4,023	0,741	0,265	5,029	4,908	2,406 ^a
AMm07	4,034	0,743	0,266	5,043	4,977	1,309
AMm08	4,018	0,740	0,265	5,023	4,984	0,776
AMm09	4,073	0,750	0,269	5,092	5,040	1,021
AMm10	4,006	0,738	0,264	5,008	4,933	1,498
AMm11	4,180	0,770	0,276	5,226	5,190	0,689
AMm12	4,070	0,750	0,268	5,088	4,989	1,946
AMm13	4,051	0,746	0,267	5,064	4,986	1,540
AMm14	4,013	0,739	0,265	5,017	4,968	0,977
AMm15	4,002	0,737	0,264	5,003	4,947	1,119
AMm16	4,020	0,740	0,265	5,025	4,978	0,935
AMm17 [†]	4,023	0,741	0,265	5,029	4,940	1,770 ^b
AMm18	4,040	0,744	0,266	5,050	4,967	1,644
AMm19	4,030	0,742	0,266	5,038	4,957	1,608
AMm20 [†]	4,021	0,741	0,265	5,027	4,873	3,063 ^a
AMm21	4,041	0,744	0,267	5,052	4,991	1,207
AMm22	4,003	0,737	0,264	5,004	4,952	1,039
AMm23	4,063	0,748	0,268	5,079	5,021	1,142
AMm24	4,001	0,737	0,264	5,002	4,938	1,279
\overline{AMm}					104,82	

Nota: (†) Amostras descartadas; (a) por apresentarem perda mássica maior que 2%; (b) por apresentar marcas de oxidação (dourada).

Legenda: AMm é abreviação de “amostra magnetocalórica”, referente às 24 amostras de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ fundidas. \overline{AMm} é abreviação para o lote das amostras utilizadas, isto é, as amostras AMm que não foram descartadas; o símbolo de barra foi utilizado para representar a liga-base de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ destinada à carga dos compósitos magnetocalóricos.

3.1.2 Maceração

Todas as amostras de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ fundidas – exceto as descartadas – foram maceradas e misturadas, a fim de se obter a liga-base de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ (\overline{AMm}) para a carga dos compósitos magnetocalóricos.

A maceração foi realizada manualmente em duas etapas: (1) fragilização grosseira em cadinho metálico (de profundidade suficiente para não saltar amostra para fora); e (2) fragilização fina em almofariz de ágata. A separação em granulometrias diferentes deu-se por peneiras, da marca Bertel–Indústria Metalúrgica Ltda, de aço inox 304, 8'x2'', com aberturas de 0, 25, 38, 45 e 63 μm , arranjadas sobre um agitador eletromagnético, da Bertel–Indústria Metalúrgica Ltda (Figura 3.5). A maceração foi realizada até que não houvesse amostra sobre as peneiras de 45 e 63 μm , e de modo que a maior quantidade de pó possível ficasse sobre a peneira de 38 μm .

Figura 3.5 – Arranjo das peneiras sobre o agitador eletromagnético.



Essa faixa granulométrica de 38 a 45 μm para a liga-base \overline{AMm} foi escolhida diante dos trabalhos anteriores realizados pelo Grupo de Estudos de Materiais Magnetocalóricos (GEMMA) da UEM, e foram descritos na seção 2.6.6.

3.1.3 Caracterização do pó-base

As caracterizações magnéticas via *SQUID* foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, sendo possível avaliar curvas de MxT ($H = 200 Oe$), $MxHxT$ e $-\Delta S_M x T$ ($\Delta H = 0 - 20 kOe$), calculando as transições, a variação da entropia magnética e a

capacidade de refrigeração relativa ($RCP(S)$) através dos softwares Wolfram Mathematica 8 (ver a rotinas no Apêndice A) e OriginPro 9.1, por meio das equações descritas na seção 2.4.2.

As caracterizações estruturais foram realizadas por DRX, no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), também em Campinas-SP, e utilizamos imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a geometria do pó-base e granulometria, por meio do software Image-Pro Plus®.

3.2 Aglomerante polimérico: PAni-CSA

Essa seção descreve o processamento do polímero condutor PAni-CSA – desde as matérias-primas a obtenção do pó-base condutor –, além das caracterizações empregadas ao aglomerante polimérico.

3.2.1 Polimerização da anilina

Antes de se iniciar a reação de polimerização, a anilina – Marca Vetec Química Fina, 99,0 %p – foi bidestilada para eliminar compostos como água e etanol, oriundos da foto-oxidação do monômero. A síntese da PAni-CSA, adaptada da literatura da Ćirić-Marjanović¹¹⁴, foi obtida por reação 1:1:1 de anilina em meio de ácido canforsulfônico (0,1 mol/L) e persulfato de amônio (0,05 mol/L) gotejado vagorosamente, sendo o mecanismo agitado continuamente por 24 h e à temperatura de -8 °C. Após o período de reação, o sólido de PAni-CSA apresentou-se como uma pasta negra-esverdeada, que foi filtrada à vácuo com sucessivas lavagens de água e etanol para eliminação de resíduos, seguindo ainda por posterior secagem à 70 °C em estufa por 24 h. Como resultado dessa secagem, a PAni-CSA ainda foi triturada para facilitar a homogeneização durante a confecção dos compósitos.

3.2.2 Caracterização da PAni-CSA

Realizamos DRX no Departamento de Física da UEM (DFI). Foi empregado um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de cobre ($K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, velocidade de 2°/min, com 2θ de 5° a 80°.

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP-UEM), no equipamento TA Instruments Q50, de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de platina, e fluxo de nitrogênio (N_2) de 50 mL/min.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi realizada no COMCAP-UEM, no equipamento TA Instruments Q20, de 25 a 350 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, em cadinho de alumínio, e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada pelo Departamento de Química da UEM (DQI-UEM), no espectrômetro da Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet iZ10. As medidas foram feitas na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com passo de 0,5 cm⁻¹, sendo o empastilhamento de KBr na proporção de 2-3 mg de amostra para 100 de KBr com carga de 8 t para a compactação em uma prensa da Carver, modelo C.

A análise de absorvância molecular (UV-Vis) foi realizada no DQI-UEM, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Technologies Cary 60. O UV-Vis foi na região entre 200 e 800 nm, em solução de PANi-CSA preparada a partir da solubilização de 0,1 g.L⁻¹ em dimetilsulfóxido.

Por fim, a análise de condutividade elétrica (σ) foi realizada no DQI-UEM, por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em triplicata do filme de PANi-CSA obtido em molde de teflon com 8 t de carga à compactação. Mediante um potenciostato/galvanostato Autolab Modelo PGSTA 302 N e resposta de frequência pelo programa Nova/FRA 32M – operando em modo potenciostático com varredura entre 10 mHz e 100 kHz e voltagem de amplitude 100 mV –, a condutividade foi calculada conforme a Equação 3.1:

$$\sigma = \frac{d}{R_p A} \quad (3.1)$$

em que d é a espessura do filme polimérico, R_p é a resistência da PANi-CSA determinada em paralelo com a sua capacitância geométrica, A é a área geométrica do eletrodo. A metodologia foi empregada conforme a literatura de Girotto e De Paoli¹¹⁵, sendo a área geométrica do eletrodo utilizado de $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

3.3 Compósito magnetocalórico: PANi-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}

Esta seção descreve os pré-testes (seção 3.3.1) mais apoio da literatura para definir os limites e parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo 2² (seção 3.3.2). Além disso, há a descrição da confecção dos compósitos magnetocalóricos (seção 3.3.3) e das caracterizações empregadas (seção 3.3.4).

3.3.1 Pré-testes

Os pré-testes, organizados na Tabela 3.2, foram divididos em dois grupos: 1°) as amostras de AMpt01 a AMpt04, que foram realizadas para determinar o tempo de sinterização, mantendo-se fixa a concentração de 30% m/m de PAni-CSA; e 2°) as amostras de AMpt05 a AMpt08, que foram para definir o limite mínimo de concentração de PAni-CSA capaz de se obter um compósito íntegro.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados nos pré-testes para definir os parâmetros do planejamento fatorial 2^2 completo.

Amostra	Concentração de	Diâmetro (mm)	Sinterização em 170 °C
	PAni-CSA (% m/m)		Sinterização (h)
AMpt01	30	5	-
AMpt02	30	10	-
AMpt03	30	5	10
AMpt04	30	10	5
AMpt05	10	5	-
AMpt06	5	5	-
AMpt07	3	5	-
AMpt08	1	5	-

Legenda: AMpt é abreviação de “amostra do pré-teste”.

Nota: Onde há traço é porque não houve sinterização.

Sobre a sinterização, ela partiu da hipótese de que talvez seria possível melhorar as propriedades mecânicas do compósito – através do coalescimento entre as partículas de PAni-CSA –, mas levando-se em conta que também não poderia reduzir drasticamente o EMC, porque a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ é metaestável, e também não poderia ser a temperaturas muito altas devido à degradação da PAni-CSA. Dessa forma, a sinterização foi realizada em 170 °C por 5 ou 10h, em atmosfera inerte de argônio. Essa temperatura foi escolhida por ser uma temperatura logo acima da temperatura de transição vítrea (T_V) da PAni-CSA ($T_V \approx 150$ °C, segundo a literatura^{116, 117}). A atmosfera inerte foi justificada porque sob uma atmosfera não-inerte poderia acontecer oxidação. Os tempos de 5 e 10 h foram tais para tentar garantir apenas o coalescimento da PAni-CSA, e não uma possível transformação metaestável da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ em fases de desinteresse.

Também é possível observar na Tabela 3.2 que foram utilizados dois diâmetros diferentes (5 e 10 mm) nos pré-testes. Essa variável dos diâmetros foi abortada do planejamento fatorial porque, caso outra variável fosse inserida, seria necessário um tempo maior para realizar todas as caracterizações. Além disso, o diâmetro de 5 mm foi escolhido por questões de economia de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e PAni-CSA.

3.3.2 Planejamento fatorial

A análise estatística foi realizada utilizando um planejamento fatorial 2^2 com um ponto central, em duplicatas, variando a concentração (em massa, tipo numérica) da PAni-CSA e da sinterização (170 °C/5 h, tipo categórica de sim-não). Na Tabela 3.3 estão apresentados os níveis superior (+1), inferior (-1) e central (0) da concentração (Fator A), e os níveis da sinterização (Fator B). Foram realizadas 12 amostras de compósitos magnetocalóricos, propostas pelo planejamento fatorial completo (Tabela 3.4), sendo elas realizadas em ordem aleatória e analisadas estatisticamente pelo Design-Expert®.

Tabela 3.3 – Fatores e níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^2 completo para a análise dos compósitos PAni-CSA/ $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.

Fator	Nome	Unidade	Tipo	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
A	Concentração de PAni-CSA	% (m/m)	numérica	3	9	15
B	Sinterização	170 °C/5 h	categórica	não	–	sim

Tabela 3.4 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central.

Amostras	Fatores	
	A Concentração (% m/m)	B Sinterização (170 °C/5 h)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não
AMcm02	(-1) 3	(-1) não
AMcm03	(+1) 15	(-1) não
AMcm04	(+1) 15	(-1) não
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim

Tabela 3.4 – Planejamento fatorial completo 2², em duplicata, com ponto central.

Amostras	Fatores	
	A	B
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim
AMcm09	(0) 9	(-1) não
AMcm10	(0) 9	(+1) sim
AMcm11	(0) 9	(-1) não
AMcm12	(0) 9	(+1) sim

Legenda: AMcm é abreviação de “amostra de compósito magnetocalórico”.

Para a concentração de PANi-CSA do planejamento fatorial, escolheu-se um limite máximo de 15% m/m de PANi-CSA. Essa escolha partiu do sucesso em confeccionar e caracterizar um pré-teste com 30% m/m. Apesar de o limite máximo ser metade do pré-teste, isso é justificável pelas densidades entre o aglomerante e a carga do compósito serem muito distintas em volume. Já para o limite mínimo, adotou-se a concentração de 3% m/m, porque se observou nos pré-testes que essa era a composição mínima para se obter uma pastilha íntegra, isto é, com geometria definida e capaz de ser manuseada sem o risco de ela se partir ou se desintegrar.

Dentre os pré-testes realizados, optou-se para o planejamento fatorial uma temperatura de 170 °C por 5 h – em atmosfera inerte de argônio –, porque tempos maiores nos pré-testes não mudaram significativamente a microdureza Vickers, além de que tempos maiores poderiam acarretar das fases metaestáveis se transformarem em fases de desinteresse, como mencionado anteriormente.

Além disso, todas as amostras do planejamento fatorial foram realizadas em matriz de 5 mm de diâmetro, de tal forma que a massa total para compactação fosse de 200 mg.

3.3.3 Confeção dos compósitos

Na preparação dos compósitos, seguimos um roteiro que pode ser dividido em 3 etapas: pesagem do polímero e da liga, compactação da mistura e tratamento térmico da pastilha.

A pesagem das partes polimérica e magnetocalórica foi feita na mesma balança citada na seção 3.1.1, seguidas pela mistura manual em almofariz de ágata. Como o Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} e a PANi-CSA têm cores diferentes (cinza-escuro-metálico e verde-musgo, respectivamente), a mistura foi realizada até se atingir uma combinação homogênea.

Em seguida, foi feita a compactação da mistura PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} em matriz de aço (Figura 3.6), com 5 ou 10 mm de diâmetro, com aplicação de 250 MPa por 1,5 min, alívio da pressão por 30 s e novamente 250 MPa por 1,5 min. Esses parâmetros foram tomados a fim de comparação com o trabalho de Bocca¹⁰⁸. Além disso, a carga foi aplicada com uma prensa da MetalPEM, modelo PHP 10 t; e o controle da carga deu-se por uma célula da Líder Balanças, modelo CI 5000, sensibilidade de 2 mV/V, máxima excitação de 15 V, acoplada a um visor da Líder Balanças, modelo LD 1050.

Figura 3.6 – Matriz com 10 mm de diâmetro (esquerda) e matriz com 5 mm de diâmetro (direita).



Legenda: Matrizes sobre papel milimetrado.

A sinterização, quando necessária as amostras dos pré-testes e do planejamento fatorial, foi realizada no forno resistivo com atmosfera inerte de argônio, disponível no LabMat. O processo de preparação da atmosfera inerte foi análoga à preparação da atmosfera para fusão (ver seção 3.1.1).

A rota de sinterização utilizada, em rampas e patamares, foi: (1) bomba de vácuo ligada e aquecimento de 5 K/min, da temperatura ambiente até 100 °C; (2) bomba de vácuo ligada e 30 min no patamar de 100 °C; (3) bomba de vácuo ligada e aquecimento de 5 K/min, de 100 a 170 °C; (4) bomba de vácuo desligada, injeção de argônio até -200 mmHg e 5 h no patamar de 170 °C; (5) arrefecimento dentro do forno. As etapas de (1) a (3) foram para eliminação de umidade e outros resíduos; a etapa (4) foi a sinterização em si, ou seja, coalescimento da PAni-CSA; e a etapa (5) foi para evitar prováveis oxidações caso a amostra fosse retirada a quente e em contato com a atmosfera ambiente. As massas de cada amostra também foram acompanhadas antes e após a sinterização.

3.3.4 Caracterização dos compósitos

O comportamento mecânico das amostras foi analisado por meio de medidas de microdureza Vickers (HVS) realizada no DQI-UEM, utilizando um microdurômetro da marca Weiyi, modelo HVS-5 com mostrador digital. Cada amostra foi medida 6 vezes, 3 na base e 3 topo, sendo a carga aplicada para a microindentação de 300 g por 30 s. Os dados foram analisados estatisticamente.

Análogas à seção 3.1.3, foram realizadas análises magnéticas e magnetocalóricas das amostras dos pré-testes e do planejamento fatorial.

Imagens de MEV foram obtidas do interior de seis amostras do planejamento fatorial (a saber: AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10, que correspondem a cada um caso do Fator A e Fator B). Todas essas amostras foram fraturadas no mesmo dia, com a mesma ferramenta (uma lâmina de estilete), e de modo manual.

A análise estatística foi realizada por meio da Análise de Variância (ANOVA) do software Design-Expert[®], sendo possível avaliar a significância dos modelos, assim como a significância dos efeitos principais e do efeito de interação sobre as propriedades de interesse.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Não sou de choro fácil a não ser quando descobro qualquer coisa muito interessante sobre ácido desoxirribonucleico.

(Matilde Campilho¹¹⁸)

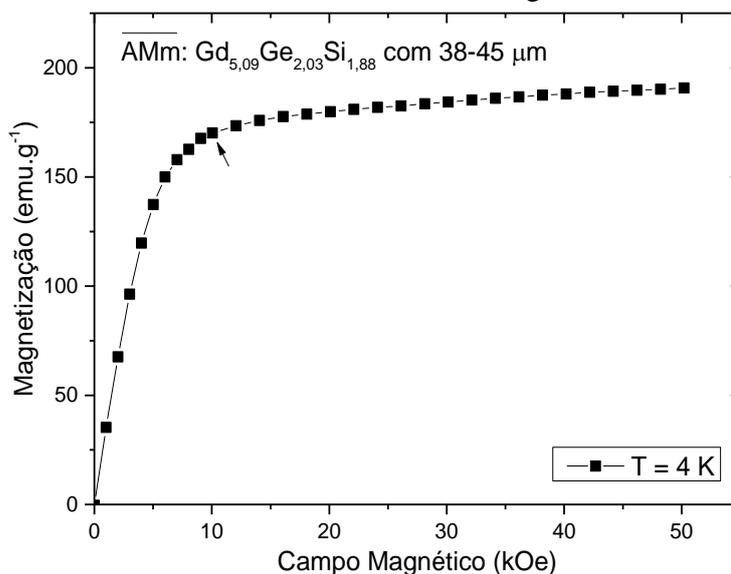
Os resultados e discussões foram divididos em três seções: liga magnetocalórica (seção 4.1); aglomerante polimérico (seção 4.2); e compósito magnetocalórico PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} (seção 4.3).

4.1 Liga magnetocalórica: Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}

Os resultados de magnetização, conforme a metodologia descrita seção 3.1.3, estão apresentados na Figura 4.1 até a Figura 4.4 .

Na Figura 4.1, observou-se que a magnetização de saturação (M_S) do Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} com granulometria de 38-45 μm foi de $\sim 170 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, a partir de $\sim 10 \text{ kOe}$. Esses resultados estão muito próximos aos reportados pela literatura^{62, 65, 107, 108}, assim como quando comparados aos da liga Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} em volume após fundida.

Figura 4.1 – Curva $M \times H$ do Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} com granulometria de 38-45 μm .

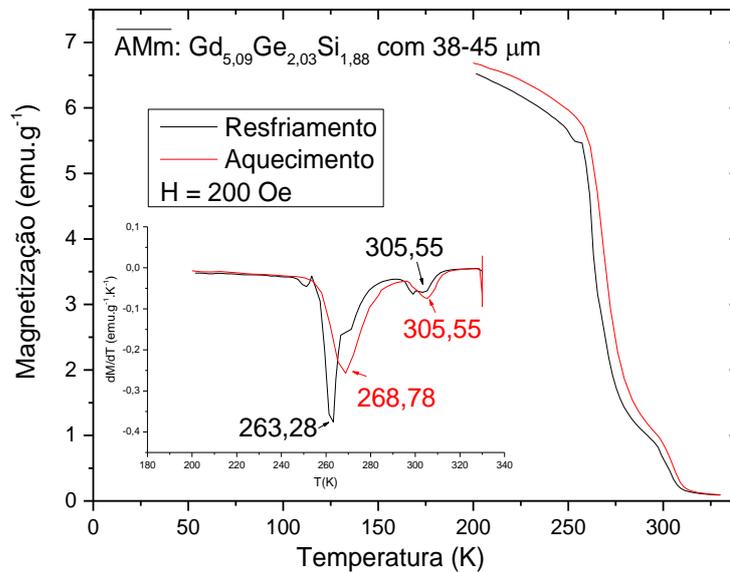


Na Figura 4.2, observou-se que a liga, mesmo após a moagem manual, ainda manteve a transição de primeira ordem (na vizinhança de $\sim 269 \text{ K}$ durante o aquecimento) e transição de segunda ordem (na vizinhança de $\sim 306 \text{ K}$), com temperaturas análogas às reportadas na literatura^{62, 65, 93, 107, 108}, além de comprovar a preservação do EMC quando

comparado a outras moagens^{95, 96, 97}. No caso da transição de primeira ordem, também foi possível observar uma histerese térmica de 5,5 K, característica da liga^{62, 65, 93, 107, 108}.

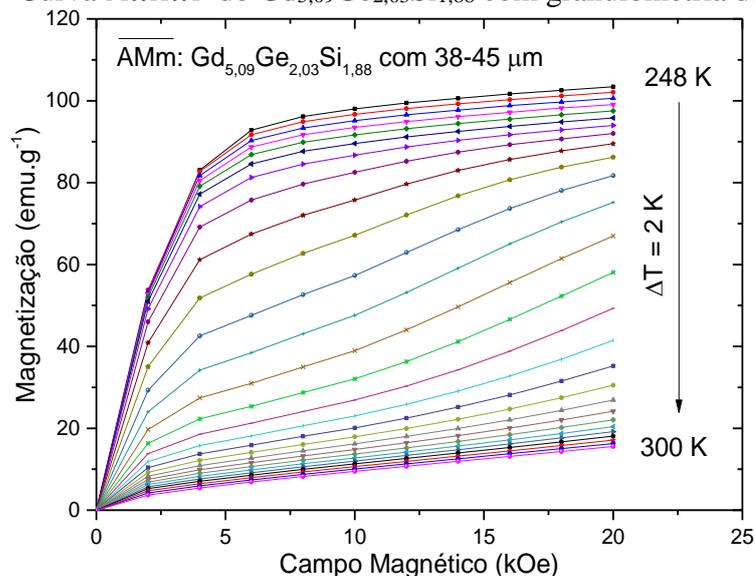
Essas transições podem ser explicadas pelo diagrama de fases do pseudobinário Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4 descrito na seção 2.6. Na transição de primeira ordem há o acoplamento de uma transição magnética e outra estrutural da fase $Gd_5Ge_2Si_2$. Durante o resfriamento na vizinhança de transição de primeira ordem, a liga passa de paramagnética (PM) tipo-monoclínica (M) para ferromagnética (FM) tipo-ortorrômbica-I (OI), isto é, $PM-M \xrightarrow[1^a \text{ ordem}]{\text{resfri.}} FM-OI$, e vice-versa no aquecimento. Já na transição de segunda ordem, há uma transição puramente magnética, sendo durante o resfriamento $PM-OI \xrightarrow[2^a \text{ ordem}]{\text{resfri.}} FM-OI$, e vice-versa no aquecimento.

Figura 4.2 – Curva MxT do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .



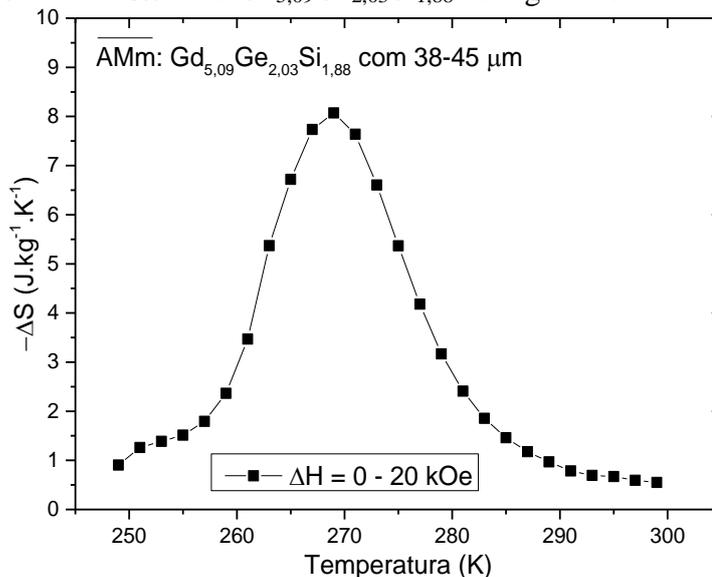
A Figura 4.3 é mostrada para avaliação de como a magnetização varia com o campo aplicado em diferentes isotermas. É no intervalo em que as áreas calculadas entre as isotermas são maiores que se tem o EMC mais pronunciado. Quantitativamente, o ΔS do EMC foi calculado pela Equação 2.61 e apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.3 – Curva $MxHxT$ do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .



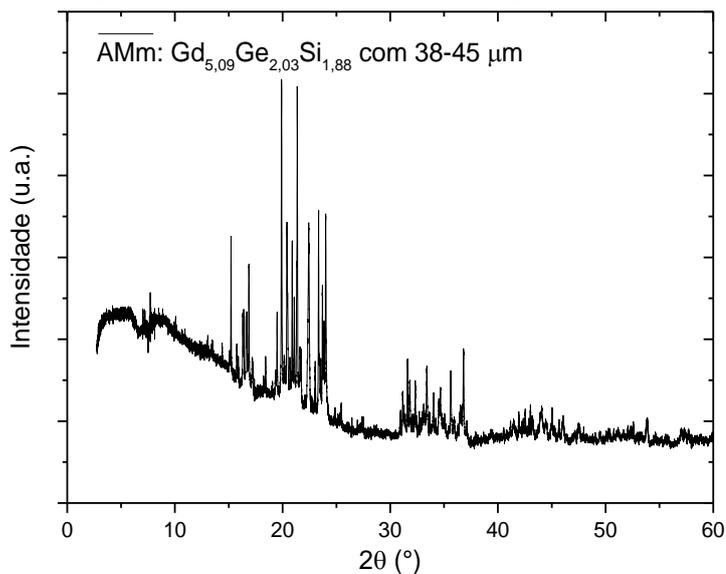
Pôde-se perceber na Figura 4.4 a transição de primeira ordem na vizinhança de 269 K, com $|\Delta S_M|_{máx}$ de $\sim 8,1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($8,0715 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). O $|\Delta S_M|_{máx}$ de $\sim 8,1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ foi menor do que o reportado por V. Pecharsky e Gschneider Jr.⁵³ ($|\Delta S_M|_{máx} \sim 14 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para um $\Delta H=0-20 \text{ kOe}$) – talvez devido à alta pureza do Gd –, porém nosso $|\Delta S_M|_{máx}$ foi proporcionalmente superior quando comparado ao de Pires *et al.*⁹³ ($\sim 14 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para um $\Delta H=0-50 \text{ kOe}$) feito com Gd de baixa pureza. Além disso, foi medido um δT_{FWHM} de $\sim 15,7 \text{ K}$ ($15,68804 \text{ K}$), resultando em $\sim 126,6 \text{ J.kg}^{-1}$ de $RCP(S)$.

Figura 4.4 – Curva $-\Delta SxT$ do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .



A análise de DRX feita no LNLS está apresentada na Figura 4.5. O halo em até $\sim 20^\circ$, da interação do porta amostra com os feixes de raios X, foi retirado para comparação com as fichas cristalográficas do banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), tudo apresentado na Figura 4.6.

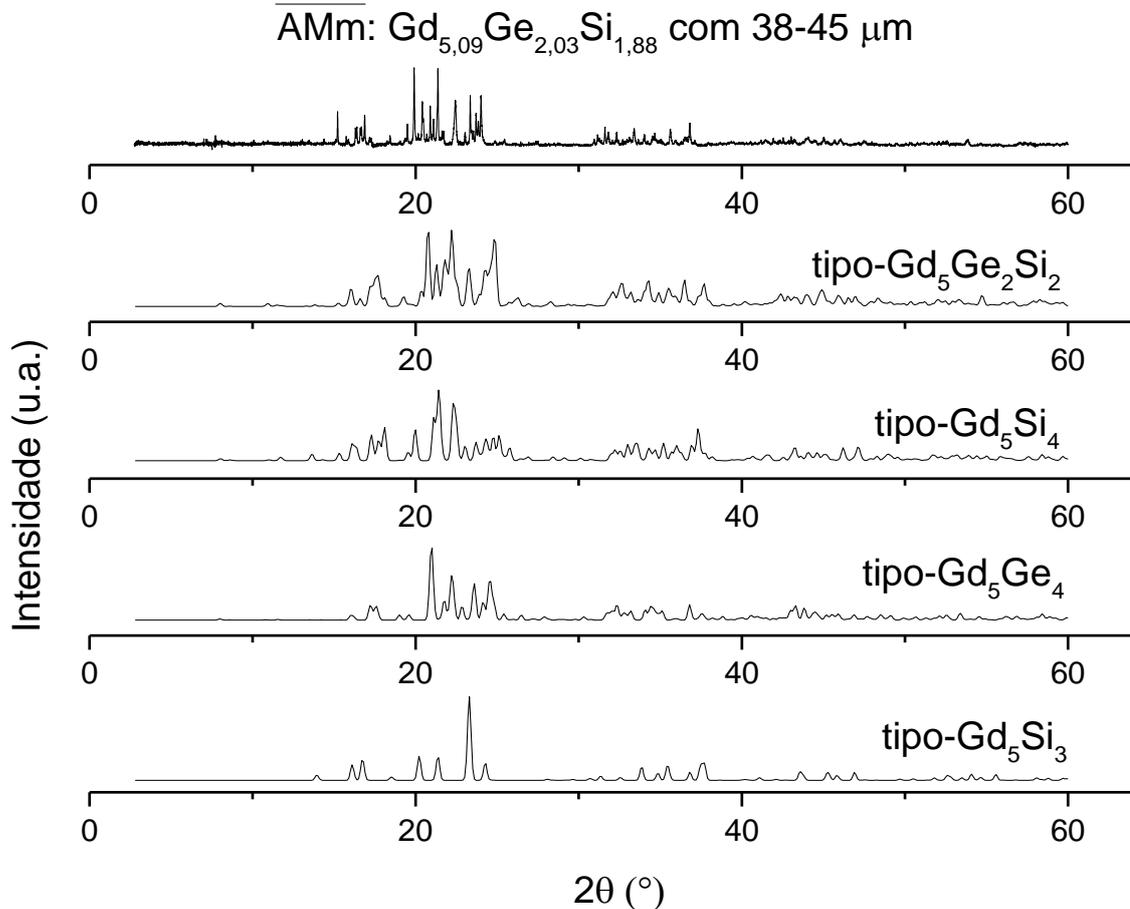
Figura 4.5 – Difratoograma do $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .



Nota: Sem a retirada do halo em até $\sim 20^\circ$.

Confirmou-se, qualitativamente, a fase de interesse monoclinica tipo- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, responsável pelo EMCG (ver detalhes no diagrama de fase da seção 2.6), além de fases minoritárias, que foram oriundas, provavelmente, da transformação metaestável da liga durante a maceração, ou mesmo da característica polifásica da liga apenas como fundida, análogas às reportadas por Szpak⁶² e Carvalho⁶⁵.

Figura 4.6 – Difratoograma da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm e das fases tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, $-Gd_5Si_4$, $-Gd_5Ge_4$ e $-Gd_5Si_3$.



Notas: O Collection Code das fichas cristalográficas das fases tipo- $Gd_5Ge_2Si_2$, $-Gd_5Si_4$, $-Gd_5Ge_4$ e $-Gd_5Si_3$ são 84084, 84083, 84085 e 99641, respectivamente. As fichas cristalográficas estão levemente deslocadas para a direita quando comparadas ao difratograma do pó-base

As imagens de MEV com aplicações de 240x e 500x estão apresentadas na Figura 4.7 e Figura 4.8, respectivamente. Foi possível perceber que os grãos não têm uma geometria definida, apresentam lascas afiadas e estão na faixa de 38 a 45 μm . Também se observou que partículas bem menores ainda ficaram sobre a superfície dos grãos maiores devido à indução eletrostática resultante da moagem manual. A importância de se garantir um tamanho de grão de 38-45 μm é justificada diante o fato de que tamanhos menores possuem EMC bem menor, enquanto tamanhos maiores não apresentam ganho significativo de EMC, ou seja, a faixa granulométrica de 38-45 μm representa o limite de trabalho ideal para confecção do compósito magnetocalórico, conforme reportado na seção 2.6.6.

Figura 4.7 – Imagem de MEV (240x) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .

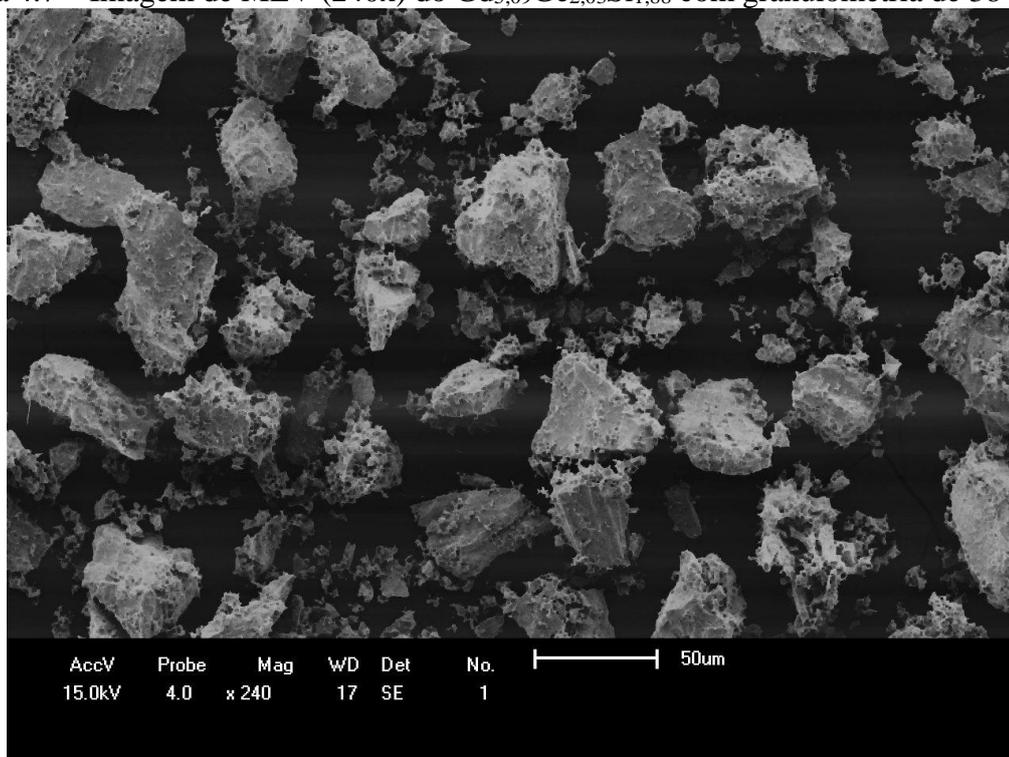
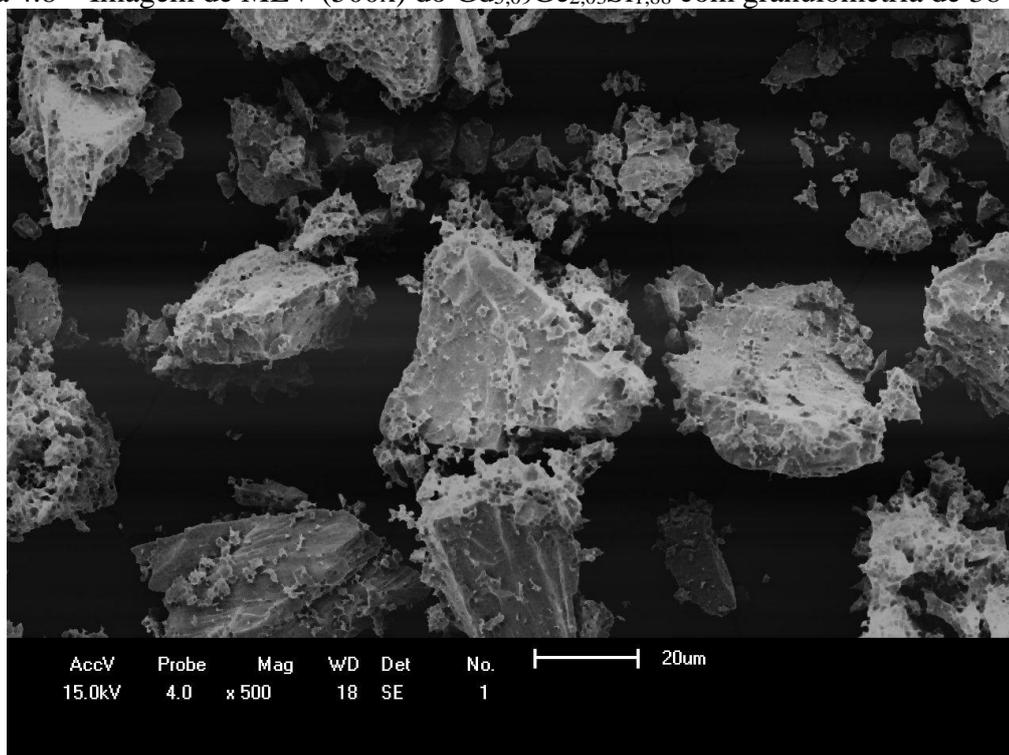


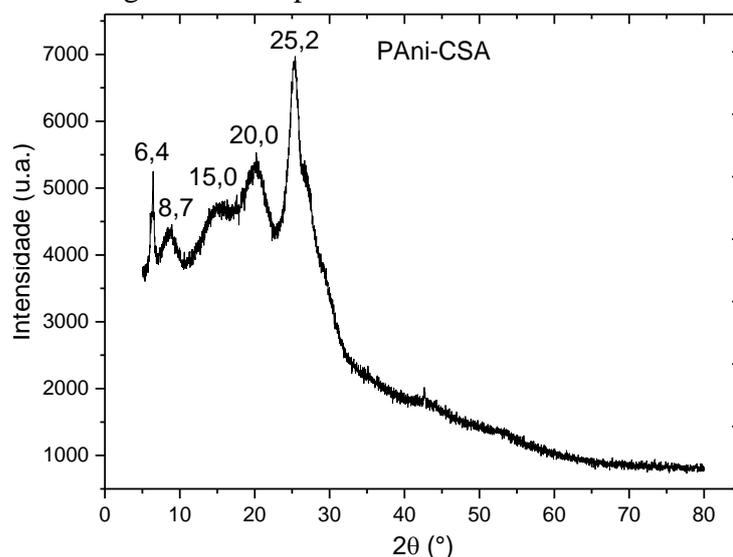
Figura 4.8 – Imagem de MEV (500x) do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm .



4.2 Aglomerante polimérico: PAni-CSA

A análise de DRX (Figura 4.9) mostrou uma PAni-CSA com características amorfa/nanocristalina e cristalina. O pico agudo em $2\theta \sim 6,4^\circ$ é atribuído à distância periódica entre o dopante CSA e o átomo de N das cadeias adjacentes da PAni¹¹⁹. O dopante CSA também refletiu na cristalinidade da PAni não a deixando amorfa/nanocristalina ($2\theta \sim 9^\circ$, $\sim 15^\circ$, $\sim 20^\circ$ e $\sim 25^\circ$)¹²⁰. Além disso, os picos em $2\theta \sim 15^\circ$ e $\sim 25^\circ$ podem representar a cristalinidade da PAni remanescente sem dopante, enquanto o pico em $2\theta \sim 20^\circ$, o caráter amorfo/nanocristalino da PAni remanescente sem dopante¹²⁰. O pico em $2\theta \sim 25^\circ$ também é reportado como uma característica da extensão da conjugação π na PAni¹¹⁹.

Figura 4.9 – Espectro de DRX da PAni-CSA.



A estabilidade térmica da PAni-CSA foi avaliada por TG (Figura 4.10) e DSC (Figura 4.11). Pelo TG, pôde-se perceber que até 200°C a PAni-CSA perdeu $\sim 10\%$ de massa, referentes à umidade e oligômeros; já a perda entre 250 e 320°C corresponde a degradação das bandas de CSA, representando $\sim 10\%$, sendo que a partir de 320°C houve degradação da PAni. Esses resultados estão de acordo com a literatura^{116, 121}. Além disso, confirmaram-se as transições térmicas em 100°C e 250°C pelo DSC.

Figura 4.10 – Curva de TG da PAni-CSA.

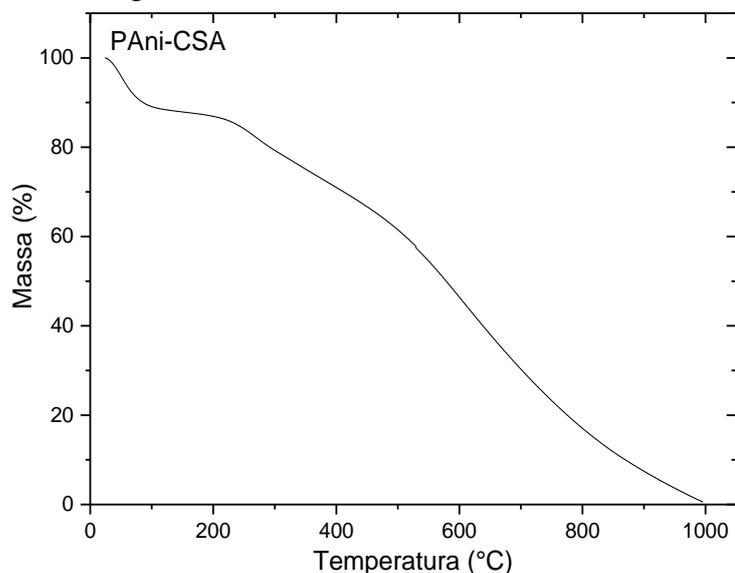
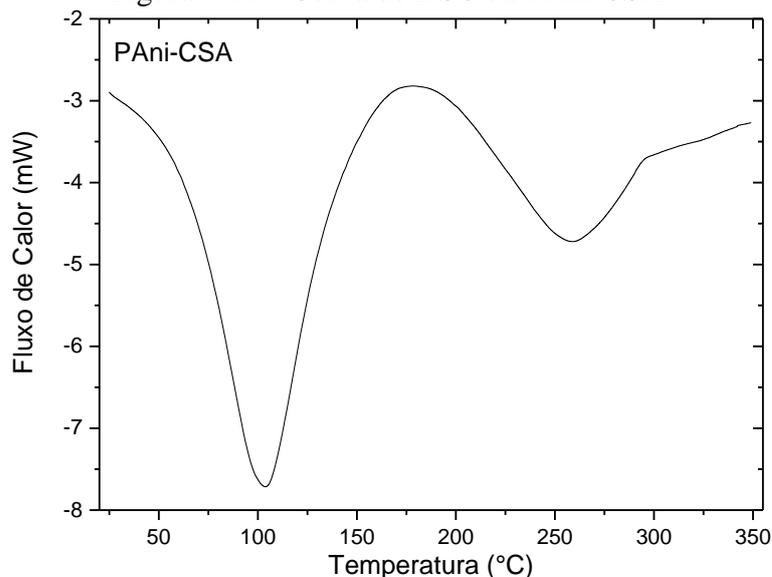


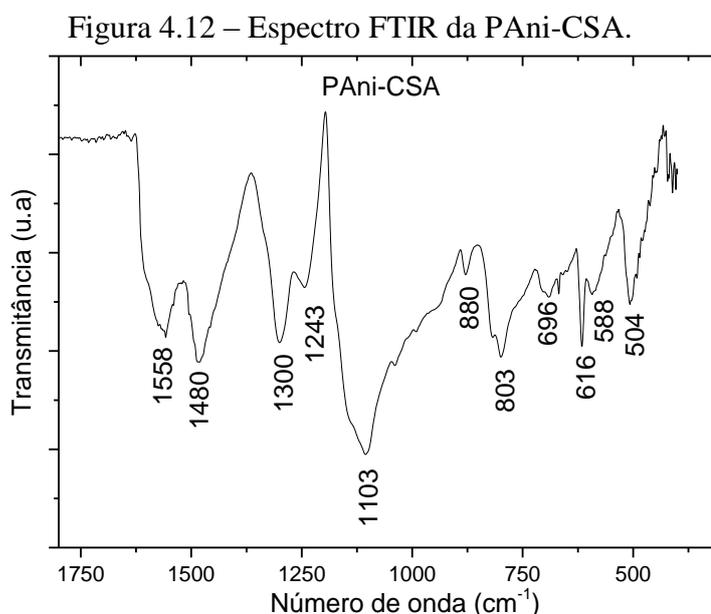
Figura 4.11 – Curva de DSC da PAni-CSA.



Não foi possível observar transição vítrea (T_V) pelo DSC. Apesar do DRX (Figura 4.9) ter apresentado uma PAni-CSA amorfa/nanocristalina e cristalina, Fraysse *et al.*¹²² argumentam que não há transição vítrea porque acontece a degradação do dopante CSA (~227 °C) e da própria PAni, ou porque a T_V da PAni-CSA é de difícil detecção por DSC, como reportam Lu *et al.*¹²¹

O estado de oxidação e protonação da PAni, gerando a PAni-CSA, foi caracterizado pelo espectro de FTIR (Figura 4.12). As bandas em 1558 e 1480 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=C e deformação C-H na estrutura semiquinona da base esmeraldina (EB), devido à oxidação da PAni^{123, 124, 125}, além da contribuição, respectivamente,

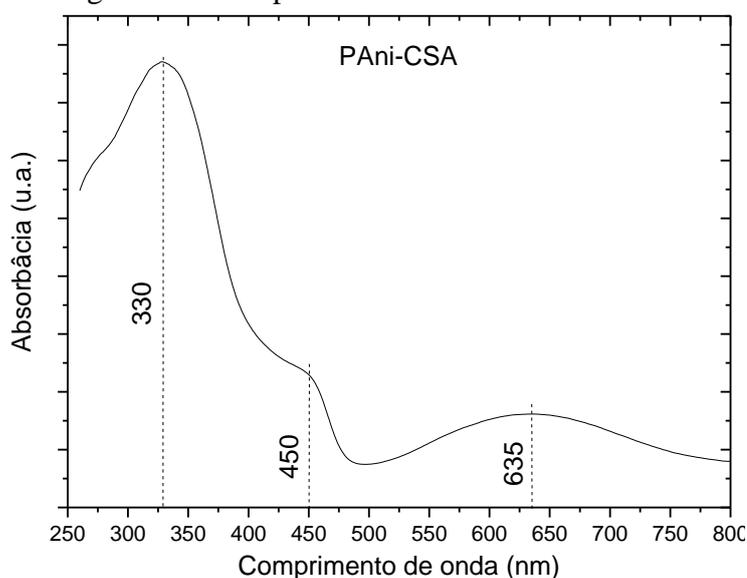
do estiramento C–C do anel quinoide (Q) e do anel aromático (A)¹²⁶. A banda em 1300 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C–N da amina aromática secundária (–N=) devido ao A ou deslocamento do elétron π induzido pela protonação^{125, 126}. A banda em 1243 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C–N⁺ ou C=N⁺ da estrutura polaron, indicando que a PAni-CSA está em seu estado dopado^{125, 126}. As bandas em 1103, 696 e 616 cm⁻¹ evidenciam a sulfonação do grupo SO₃⁻ ligado ao A¹²⁴, sendo que as bandas em 696 e 616 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, ao estiramento S–O e S–C, e a banda 1103 cm⁻¹ é comentada como um estiramento do grupo SO₃⁻. A banda em 880 cm⁻¹ é atribuída à deformação C–H fora do plano do Q¹²⁷. A banda em 803 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento do grupo SO₃⁻, além da deformação fora do plano do C–H do A¹²⁶. A banda em 588 cm⁻¹ é atribuída à deformação C–C do A¹²⁷.



Nota: O eixo das ordenadas está em unidade arbitrária porque uma linha-base foi retirada para destacar os picos.

O espectro de absorção na região UV-Vis da PAni-CSA está ilustrado na Figura 4.13. Foi possível observar três picos distintos: (1) *ca.* 330 nm, das transições π - π^* dos anéis aromáticos¹²⁸; (2) *ca.* 450 nm, das transições polaron- π^* da PAni-CSA¹²⁸; (3) *ca.* 635 nm, das transições n- π^* , características da PAni em seu estado semicondutor devido a transições polarônicas dos anéis quinoídes¹²⁵.

Figura 4.13 – Espectro UV-Vis da PAni-CSA.



A condutividade elétrica (σ) foi estimada em $(1,20 \pm 0,43) \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, conforme a Equação 3.1 da EIE. A condutividade atingida de $(1,20 \pm 0,43) \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ é significativa quando se pensa que a polianilina pode alcançar uma faixa de 10^{-11} a $10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Stejskal *et al.*¹⁰⁶ comentam, por exemplo, que a condutividade elétrica da PAni dopada com 1,2 M de CSA à -50°C e 20°C é de $4,8 \cdot 10^2$ e $3,1 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente, porém uma deprotonação a 1 M de hidróxido de amônia reduz esses valores para $3,1 \cdot 10^{-6}$ e $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente. Assim, conclui-se que a PAni-CSA utilizada nessa dissertação está parcialmente dopada, podendo a condutividade elétrica ser melhorada a depender da reação de polimerização.

4.3 Compósito magnetocalórico: PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}

Na seção 4.3.1, apresentam-se os resultados e discussões dos pré-testes realizados que foram a base para as decisões dos parâmetros do planejamento fatorial. Já na seção 4.3.2, encontram-se os resultados preliminares do planejamento fatorial.

4.3.1 Amostras dos pré-testes

Para o acompanhamento das propriedades magnéticas e magnetocalóricas, foram produzidas 4 amostras de pré-teste, sendo elas com 30% m/m de PAni-CSA e apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Amostras do pré-teste para caracterização magnética e magnetocalórica.

Amostra	Diâmetro (mm)	Tempo de sinterização (h)	Massa antes da sinterização (g)	Massa após a sinterização (g)
AMpt01	5	0	0,410	–
AMpt02	10	0	0,488	–
AMpt03	5	10	0,465	0,458
AMpt04	10	5	0,475	0,468

Legenda: AMpt é abreviação de “amostra do pré-teste”.

Nota: Onde há traço é porque não houve sinterização.

A perda mássica das amostras sinterizadas foi devido à retirada de umidade. As propriedades magnéticas e magnetocalóricas foram organizadas na Figura 4.14 a Figura 4.29, sendo avaliadas na Tabela 4.2 e Tabela 4.3.

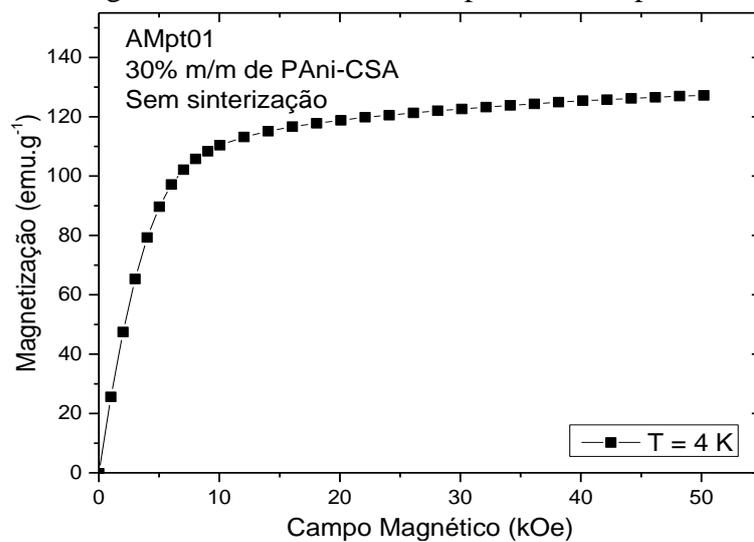
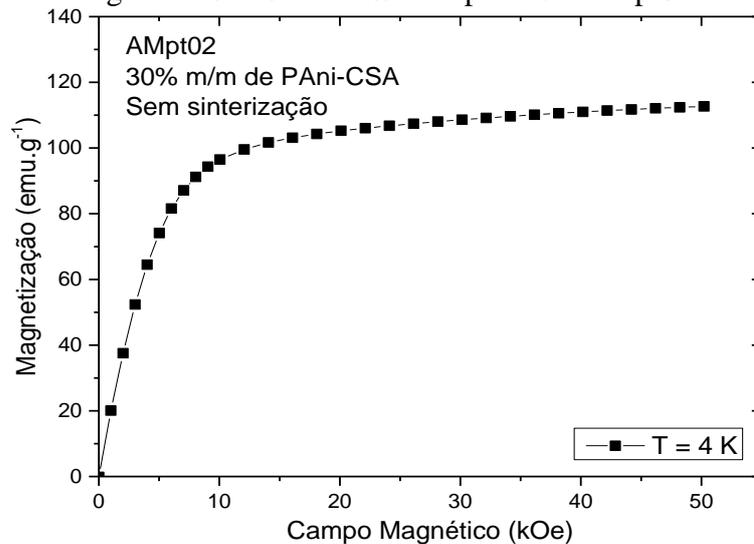
Figura 4.14 – Curva $M \times H$ do pré-teste AMpt01.Figura 4.15 – Curva $M \times H$ do pré-teste AMpt02.

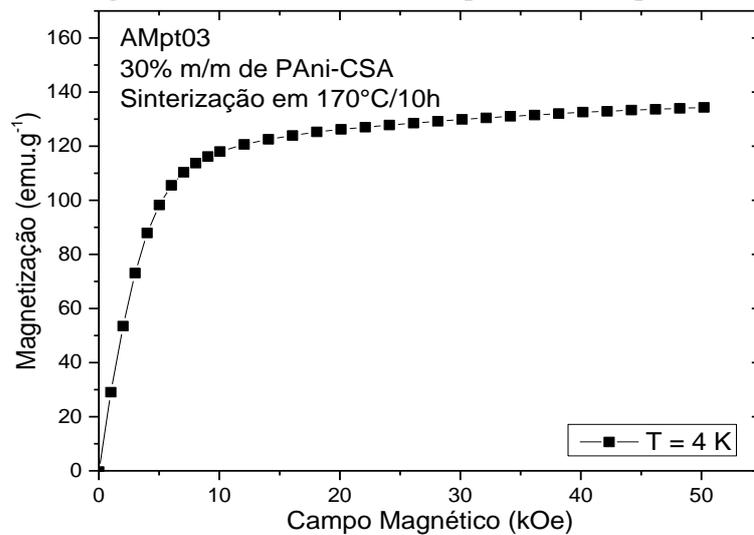
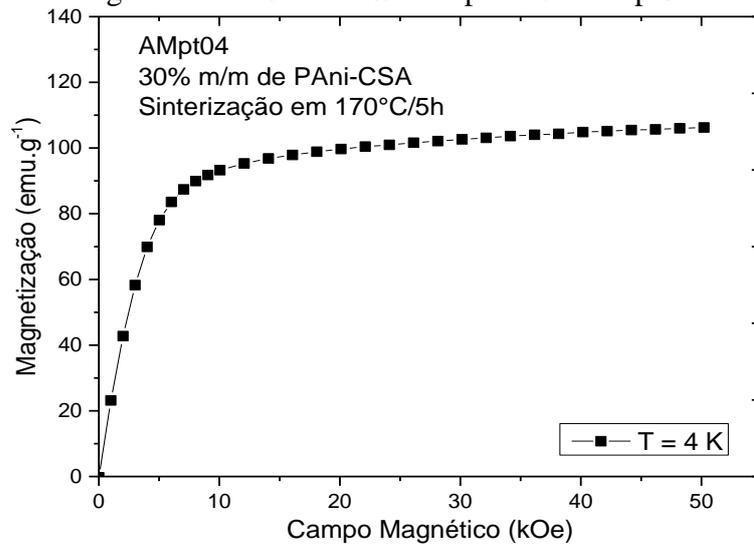
Figura 4.16 – Curva $M \times H$ do pré-teste AMpt03.Figura 4.17 – Curva $M \times H$ do pré-teste AMpt04.

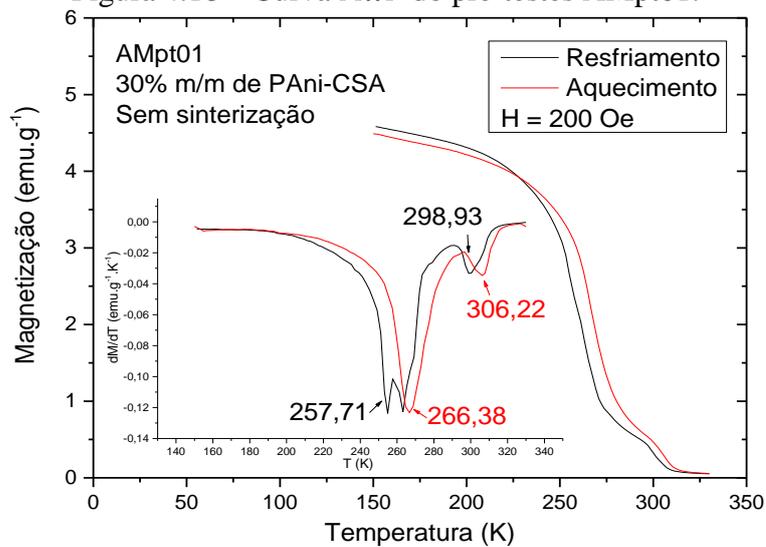
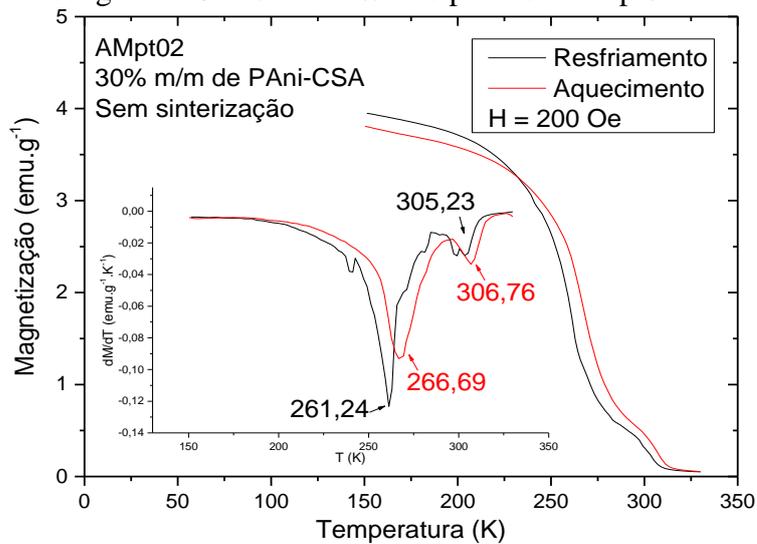
Figura 4.18 – Curva $M \times T$ do pré-testes AMpt01.Figura 4.19 – Curva $M \times T$ do pré-teste AMpt02.

Figura 4.20 – Curva $M \times T$ do pré-teste AMpt03.

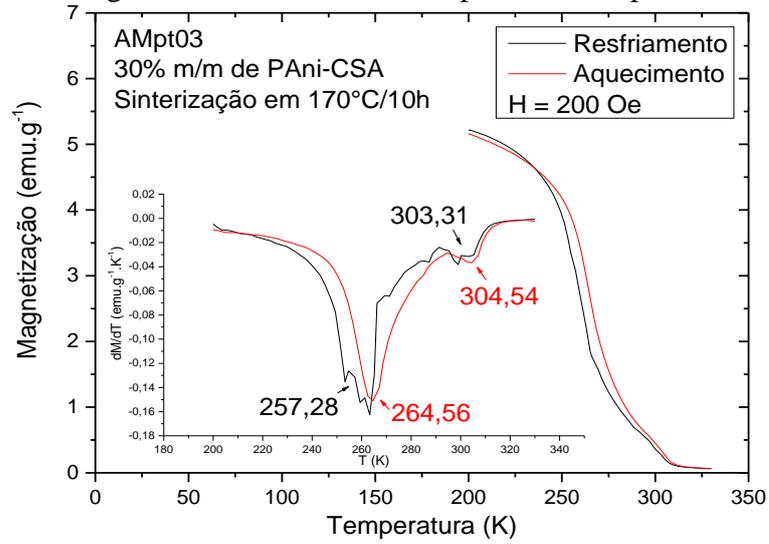


Figura 4.21 – Curva $M \times T$ do pré-teste AMpt04.

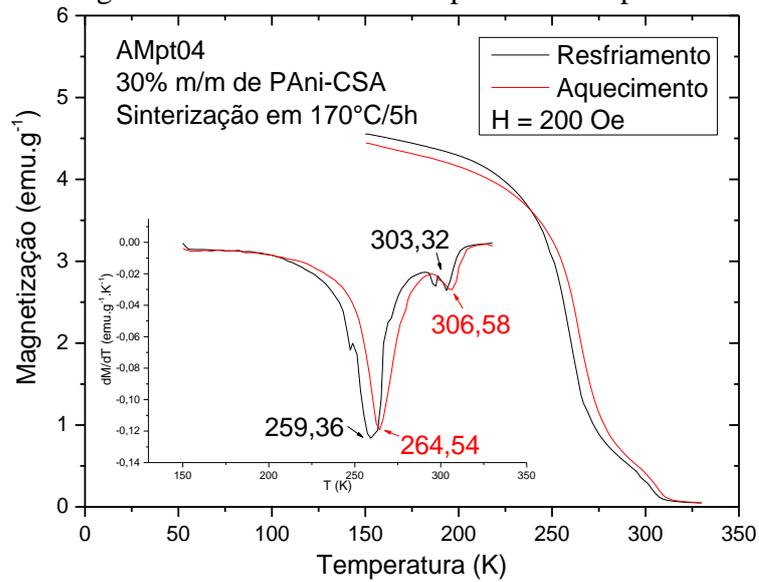


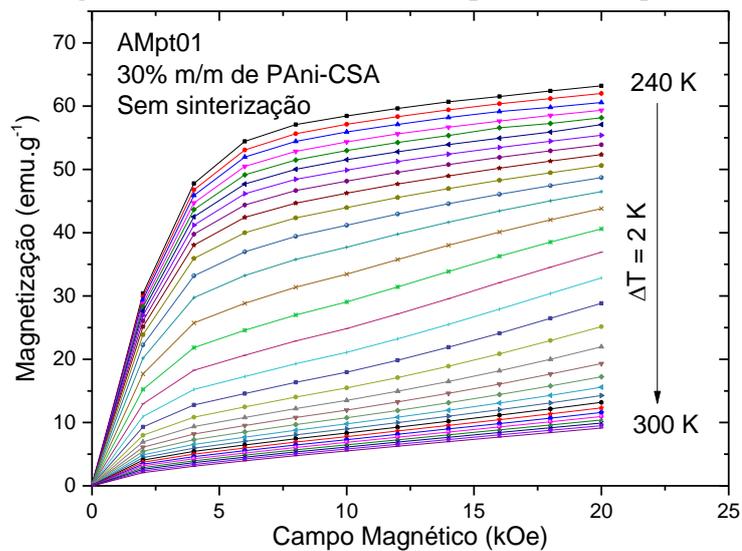
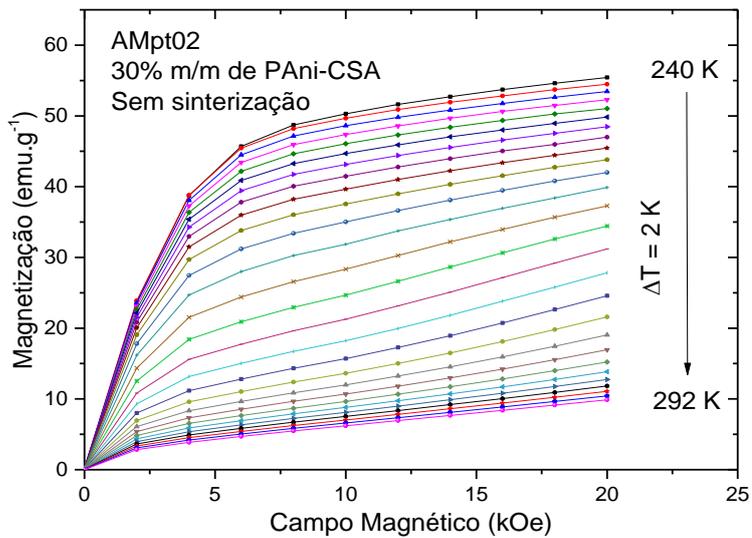
Figura 4.22 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt01.Figura 4.23 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt02.

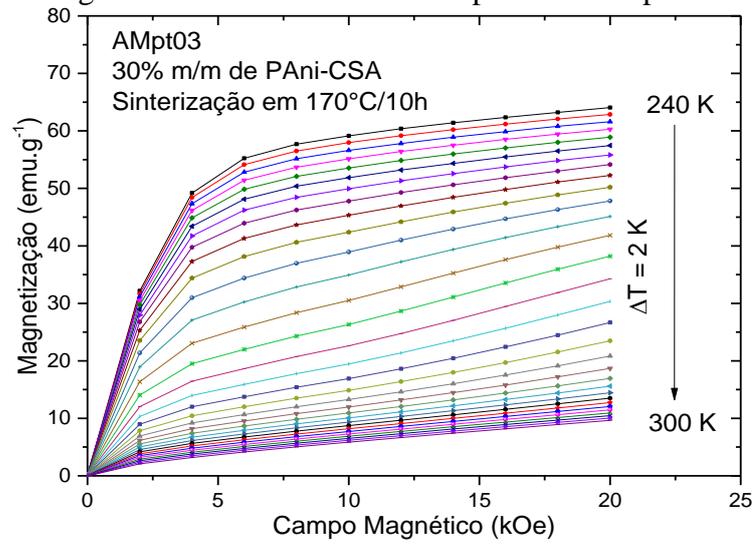
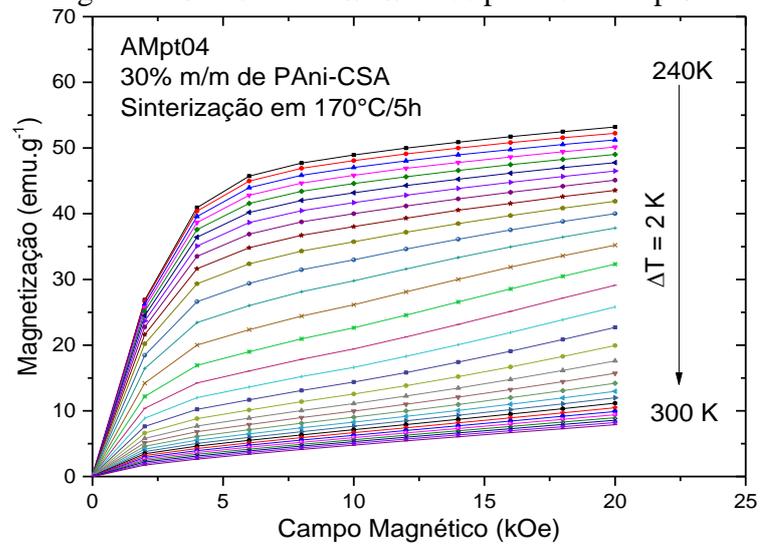
Figura 4.24 – Curva $MxHxT$ do pré-teste AMpt03.Figura 4.25 – Curva $MxHxT$ dos pré-teste AMpt04.

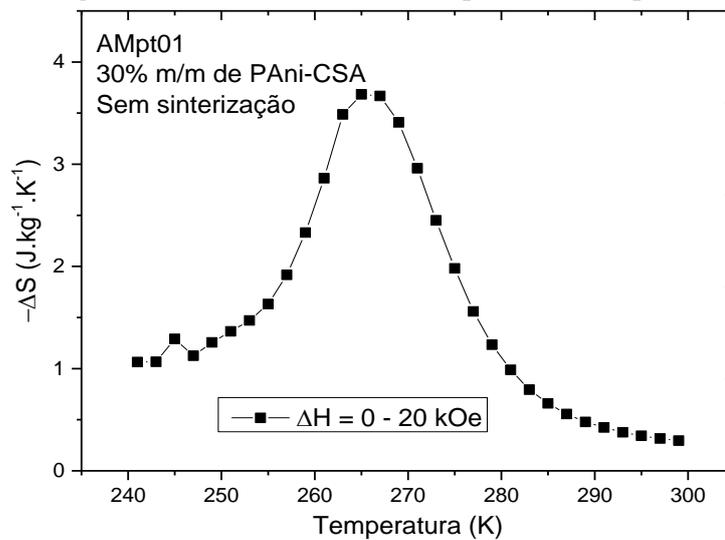
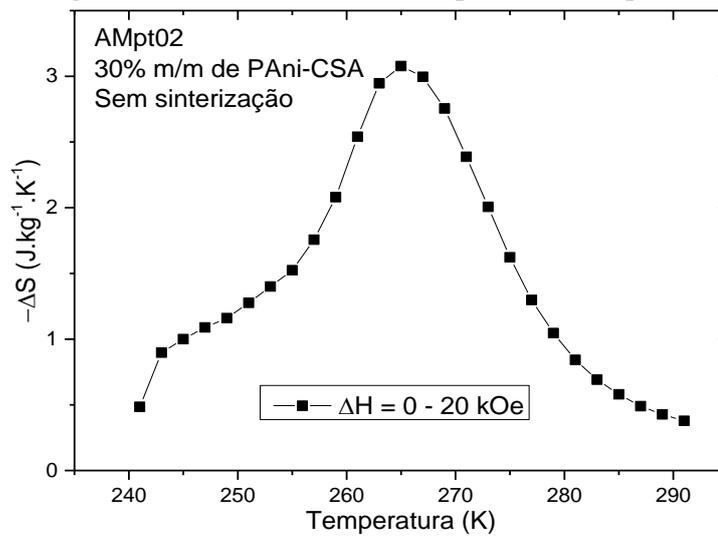
Figura 4.26 – Curva $-\Delta S \chi T$ do pré-teste AMpt01.Figura 4.27 – Curva $-\Delta S \chi T$ do pré-teste AMpt02.

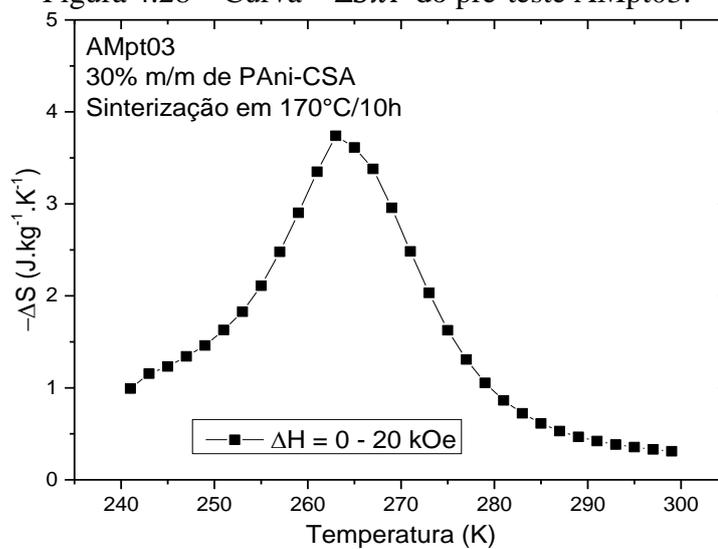
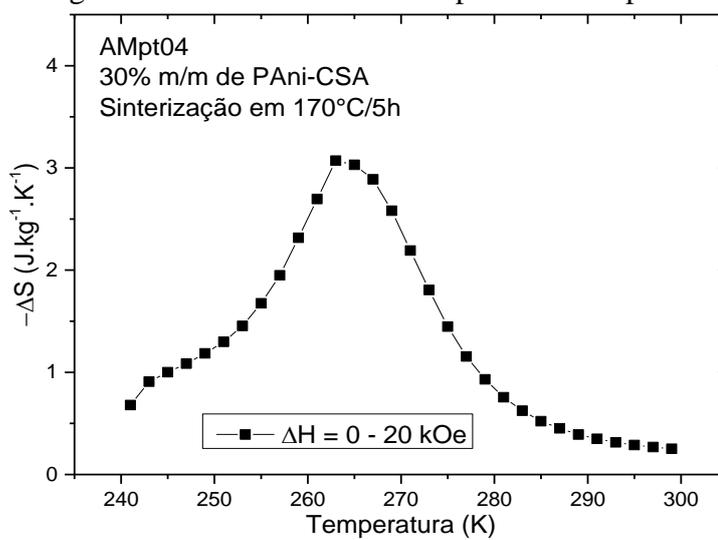
Figura 4.28 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt03.Figura 4.29 – Curva $-\Delta SxT$ do pré-teste AMpt04.

Tabela 4.2 – Propriedades magnéticas da liga-base (\overline{AMm}) e dos pré-testes (AMpt01 a AMpt04).

Amostra	M_S (emu.g ⁻¹)	H_S (kOe)	T_1 (aquec. resf.) (K)	ΔT_H (K)	T_2 (aquec. resf.) (K)
\overline{AMm}	~170	~10	268,78 263,28	5,5	305,55 305,55
AMpt01	~110	~10	266,38 257,71	8,7	306,22 298,93
AMpt02	~96	~10	266,69 261,24	5,5	306,76 305,23
AMpt03	~116	~9	264,56 257,28	7,3	304,54 303,31
AMpt04	~93	~10	264,54 259,36	5,2	306,58 303,32

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos; M_S : magnetização de saturação; H_S : campo magnético de saturação; T_1 : temperatura de transição de 1ª ordem, ΔT_H : histerese térmica; T_2 : temperatura de transição de 2ª ordem.

Nota: “aquec.” e “resf.” são abreviações de “aquecimento” e “resfriamento”, respectivamente.

Lembrete: AMpt01: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 5 mm, sem sinterização. AMpt02: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 10 mm, sem sinterização. AMpt03: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 5 mm, sinterização em 170 °C/10 h. AMpt04: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 10 mm, sinterização em 170 °C/5 h.

Primeiramente, M_S e H_S apresentaram-se independentes da sinterização. Quando M_S e H_S são comparados com os resultados do pó-base magnetocalórico, mostram uma redução de ~40% (acreditamos que 30% correspondem à contribuição não-magnética da PAni-CSA e 10% provavelmente da indução de transformação de fase devido à compactação). As amostras sem sinterização (*i.e.*, AMpt01-02), quando comparadas às sinterizadas (AMpt03-04) reduziram a T_1 em ~2 K, mostrando que a sinterização desloca T_1 . Além disso, AMpt01-02 reduziram a T_1 em ~2,5 K quando comparadas ao pó-base, induzindo uma provável influência modesta da compactação. A histerese térmica da transição de 1ª ordem mostrou-se presente nos pré-testes, porém foi de difícil comparação devido ao fato de as derivadas não serem “limpas” (ver os *insets* da Figura 4.18 a Figura 4.21). Por fim, a transição de 2ª ordem também mostrou-se presente, com T_2 na vizinhança de ~304 K, próxima à transição do pó-base (~306 K)

Na Tabela 4.3 estão reunidas as propriedades magnetocalóricas dos pré-testes AMpt01-04. A sinterização não influenciou significativamente no $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ e no $RCP(S)$, mas deslocou a T_C em ~2 K, como era previsto. Além disso, os pré-testes reduziram o $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ e $RCP(S)$ em ~45% quando comparado ao do pó-base (~8,1 J.kg⁻¹.K⁻¹ e ~126,6 J.kg⁻¹, respectivamente), também previsto pela contribuição de 30% m/m da PAni-CSA e 10% da compactação, sendo 5% erros acumulados durante os cálculos por meio indireto.

Tabela 4.3 – Propriedades magnetocalóricas da liga-base (\overline{AMm}) e dos pré-testes (AMpt01 a AMpt04).

Amostra	$ \Delta S _{máx}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	T_C (K)	δT_{FWHM} (K)	$RCP(S)$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
\overline{AMm}	8,07150	269	15,68804	126,6260
AMpt01	3,68369	265	19,18443	70,66949
AMpt02	3,07815	265	20,38841	62,75858
AMpt03	3,73960	263	20,49907	76,65832
AMpt04	3,07146	263	20,76835	63,78916

Lembrete: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos; AMpt01: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 5 mm, sem sinterização; AMpt02: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 10 mm, sem sinterização; AMpt03: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 5 mm, sinterização em 170 °C/10 h; AMpt04: 30% m/m PAni-CSA, diâmetro de 10 mm, sinterização em 170 °C/5 h.

A sinterização não contribuiu significativamente às propriedades magnetocalóricas, porém interferiu significativamente sobre as propriedades mecânicas finais do compósito.

Na tabela Tabela 4.4 estão reunidos os dados de microdureza Vickers das amostras AMpt01-04, além das amostras AMpt05-08 apenas como compactadas para avaliar o limite mínimo de PAni-CSA.

Tabela 4.4 – Dados de microdureza Vickers dos pré-testes AMpt01 a AMpt08.

Amostra	PAni-CSA (% m/m)	Sinterização em 170 °C (h)	Microdureza Vickers 300 g/ 30 s (HV)
AMpt01	30	0	17,74
AMpt02	30	0	16,75
AMpt03	30	10	23,73
AMpt04	30	5	22,60
AMpt05	10	0	28,19
AMpt06	5	0	23,20
AMpt07	3	0	31,08
AMpt08	1	0	–

Nota: AMpt08 já apresentava arestas frágeis e fraturou durante a primeira microindentação; a demais amostras suportaram todas as medidas.

As amostras sinterizadas (AMpt03-04) aumentaram a microdureza em ~33% quando comparadas às sem sinterização (AMpt01-02). Além disso, os tempos de sinterização (5 e 10

h) pouco influenciaram na microdureza (5%, por isso escolheu-se o tempo menor para o planejamento fatorial). Além disso, descobriu-se o limite mínimo de 3% m/m de PAni-CSA. Os pré-testes também foram analisados qualitativamente no limite máximo do equipamento (5 kg por 120 s) e resistiram – exceto a AMpt08, que fraturou na primeira microindentação.

4.3.2 Amostras do planejamento fatorial

Esta seção aborda os resultados e as discussões acerca do planejamento fatorial proposto na Tabela 3.4. A sequência expositiva foi: microdureza Vickers (seção 4.3.2.1), imagens de microscopia eletrônica de varredura (seção 4.3.2.2), magnetização de saturação (seção 4.3.2.3), curvas de MxT (seção 4.3.2.4), curvas de $MxHxT$ (seção 4.3.2.5), curvas de $-\Delta SxT$ (seção 4.3.2.6), temperatura de Curie (seção 4.3.2.7), módulo máximo da variação de entropia (seção 4.3.2.8), faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao módulo máximo da variação de entropia (seção 4.3.2.9) e capacidade relativa de refrigeração (seção 4.3.2.10).

4.3.2.1 Resposta 1 (R1): microdureza Vickers

Na Tabela 4.5, estão apresentados os valores da microdureza Vickers (resposta 1, R1) para as amostras realizadas do planejamento fatorial da Tabela 3.4.

Tabela 4.5 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: microdureza Vickers.

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R1
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	Microdureza (HV)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	35,26
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	35,11
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	28,02
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	28,43
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	43,87
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	44,31
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	31,39
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	33,42
AMcm09	(0) 9	(-1) não	23,81

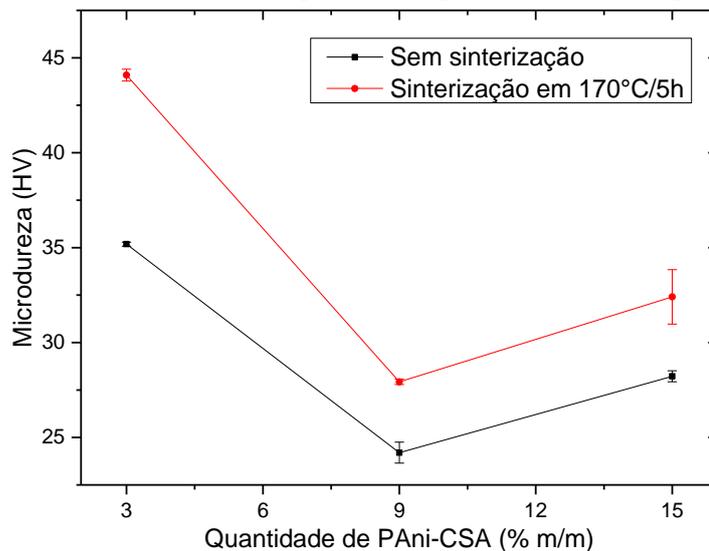
Tabela 4.5 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: microdureza Vickers.

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R1
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	Microdureza (HV)
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	28,03
AMcm11	(0) 9	(-1) não	24,59
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	27,83

Legenda: AMcm é abreviação de “amostra de compósito magnetocalórico”.

As propriedades de microdureza Vickers da Tabela 4.5 foram organizadas na Figura 4.30 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. A sinterização tendeu a aumentar os valores de microdureza Vickers quando comparados às amostras com mesma quantidade de PANi-CSA, porém sem sinterização. O mínimo-local que acontece em 9% m/m provavelmente advém da diferença entre as densidades da PANi-CSA e do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, e como cada parte interage uma com a outra.^(vi)

Figura 4.30 – Influência da quantidade de PANi-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de microdureza Vickers dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



(vi) Essa interação será detalhada nas imagens de MEV (ver seção 4.3.2.2). Basicamente, a PANi-CSA atua absorvendo a carga aplicada durante a compactação deixando os grãos intactos, e o mínimo-local seria um limite da contribuição (em volume) de cada parte, isto é, para concentrações menores do que 9% m/m de PANi-CSA, prevalece o $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$; porém para concentrações maiores, prevalece a PANi-CSA.

Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.5. Pela Análise de Variância (ANOVA), organizada na Tabela 4.6, observou-se que o modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativa.

Mostrou-se que os efeitos principais A (concentração de PAni-CSA) e B (sinterização) e o efeito de interação AB são todos estatisticamente significativos, pois apresentaram valor P (teste F) menor do que 0,05 – porque são estabelecidos como significativos os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi menor do que 0,05, o que é significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.6 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: microdureza Vickers.

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	279,23	3	93,08	216,73	<0,0001
A – Concentração	173,82	1	173,82	404,74	<0,0001
B – Sinterização	85,61	1	85,61	199,34	<0,0001
AB	11,16	1	11,16	25,99	0,0022
Curvatura	217,03	2	108,52	252,68	<0,0001
Erro puro	2,58	6	0,43		
Total	498,84	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para a microdureza Vickers foram organizados na Tabela 4.7. Foi possível perceber que o Fator B influencia positivamente, enquanto o Fator A e a interação AB influenciam negativamente, e todos estão fora do erro padrão ($\pm 0,23$).

O modelo da microdureza também foi indicado pela Equação 4.1. O modelo explica 98,63%, considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 99,09%, indica que o modelo pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, o modelo mostra-se significativo e bem-ajustado aos valores experimentais. Dessa forma, a Equação 4.1 pode ser utilizada para fins preditivos.

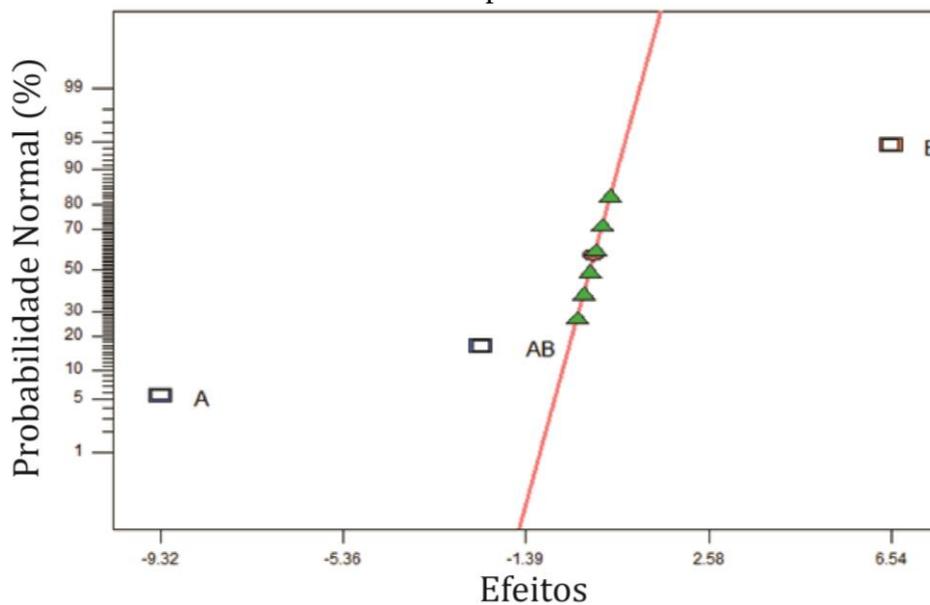
Tabela 4.7 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: Microdureza Vickers.

A	B	AB	Erro Padrão
-4,66	+3,27	-1,18	±0,23

$$HV = \begin{cases} 36,92500 - 0,58000 * A, & \text{sem sinterização} \\ 47,01125 - 0,97375 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.1)$$

A influência negativa do Fator A está relacionada com a maior ductilidade da PAni-CSA quando comparada à liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, ou seja, a concentração de PAni-CSA no compósito magnetocalórico é inversamente proporcional à microdureza Vickers. Já a influência positiva do Fator B confirmou o coalescimento da PAni-CSA por meio da sinterização, aumentando assim a microdureza Vickers. Além disso, a análise de significância do modelo para a microdureza Vickers (Equação 4.1) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.31), em que os efeitos estão distantes da reta normal e não se distribuem normalmente como ocorre com os erros aleatórios, sendo o Fator A e a interação AB à esquerda da reta normal, ou seja, de influência negativa, enquanto o Fator B à direita, ou seja, de influência positiva.

Figura 4.31 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2²: microdureza Vickers.



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor azul em AB e A é de influência negativa; a cor laranja em B é de influência positiva.

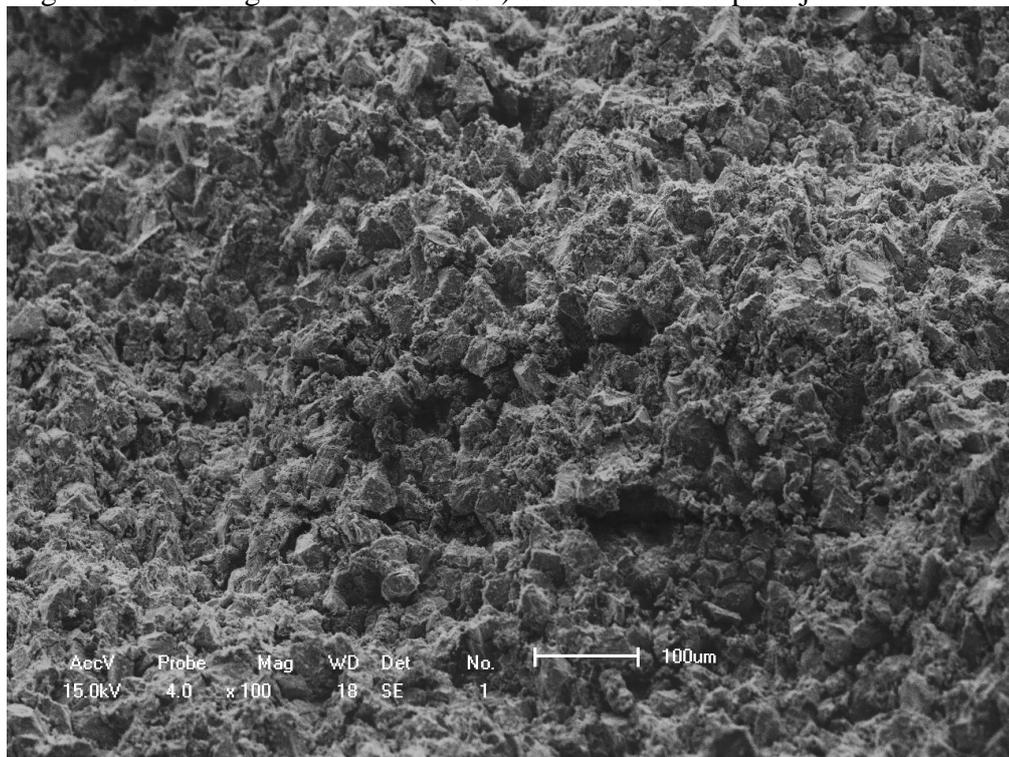
4.3.2.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.32 a Figura 4.37, estão organizadas as imagens de MEV com ampliação de 100x de seis amostras do planejamento fatorial – AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10 –, tal que cada uma delas representa um caso do Fator A e do Fator B, isto é, todas as combinações de 3, 9 e 15% m/m de PAni-CSA com ou sem sinterização.

À primeira vista, teve-se a impressão de que as amostras tivessem alta porosidade. Essa hipótese foi descartada porque, quando se avalia a quantidade de vazios, tem-se ~50/50 de matéria e vazios no interior de todas as amostras, o que é absurdo dada a superfície lisa das amostras antes da fratura para se observar o interior delas. A hipótese defendida é que os grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ se acomodam durante a compactação e a PAni-CSA age como aglomerante também absorvendo a carga aplicada, uma vez que, comparando os grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ aos grãos antes da compactação (Figura 4.7 e Figura 4.8), observou-se que eles ainda estavam na mesma faixa granulométrica. Sendo assim, esses pseudoporos são provenientes do momento de fratura da amostra, em que a fragilização se dá de forma intergranular, gerando uma superfície irregular devido aos espaços vazios de grãos que ali se acomodavam.

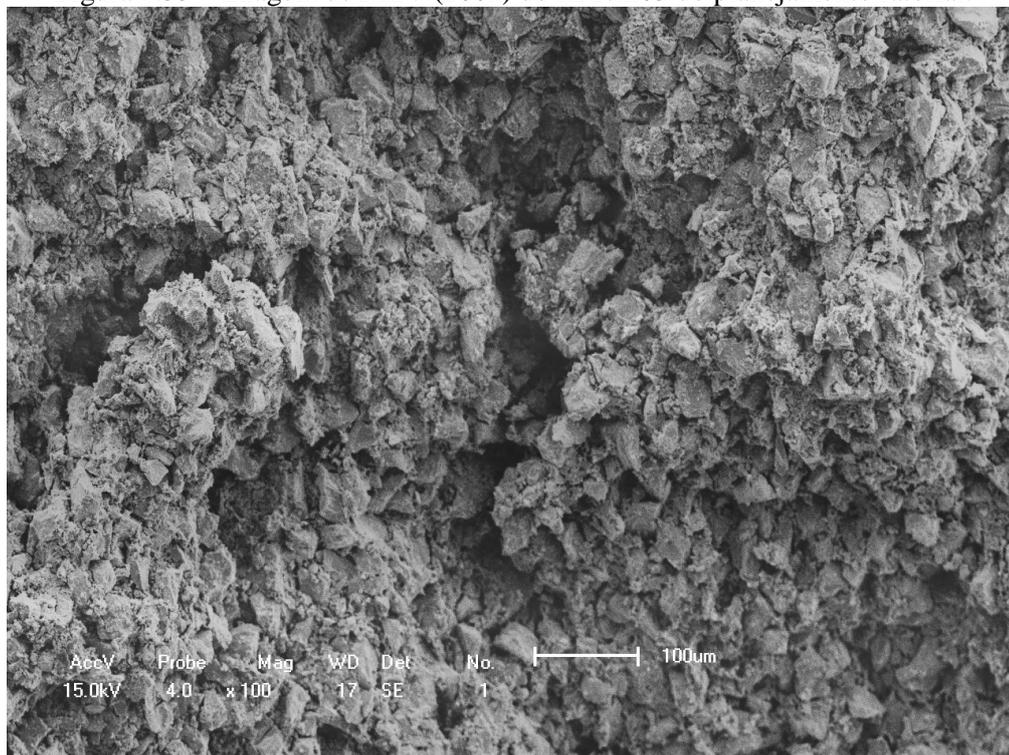
Esse tipo de fratura é semelhante à dos compósitos fibrosos em que há o arrancamento (*pull out*) das fibras, por não haver adesão entre as fases. Além disso, também foi possível observar uma homogeneidade na distribuição de PAni-CSA nos grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, sendo eles mais bem recobertos nas amostras AMcm03 e AMcm07, que possuem 15% m/m de PAni-CSA, sem e com sinterização em 170 °C/5 h, respectivamente, deixando a superfície menos pseudoporosa.

Figura 4.32 – Imagem de MEV (100x) do AMcm01 do planejamento fatorial.



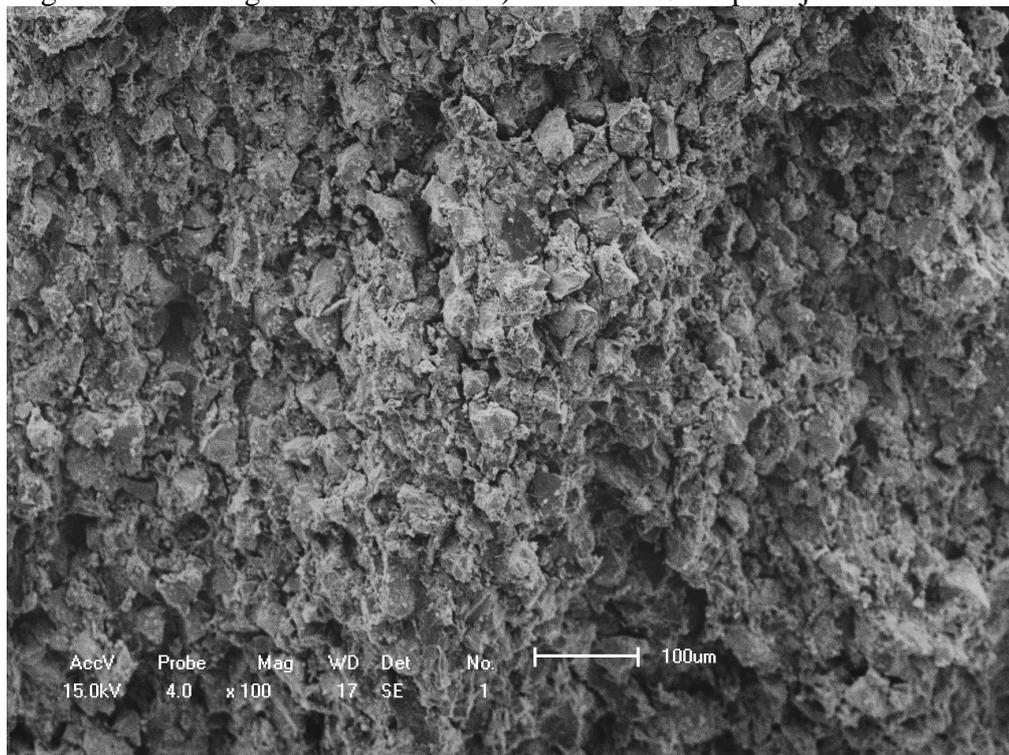
Lembrete: AMcm01: 3% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.33 – Imagem de MEV (100x) do AMcm05 do planejamento fatorial.



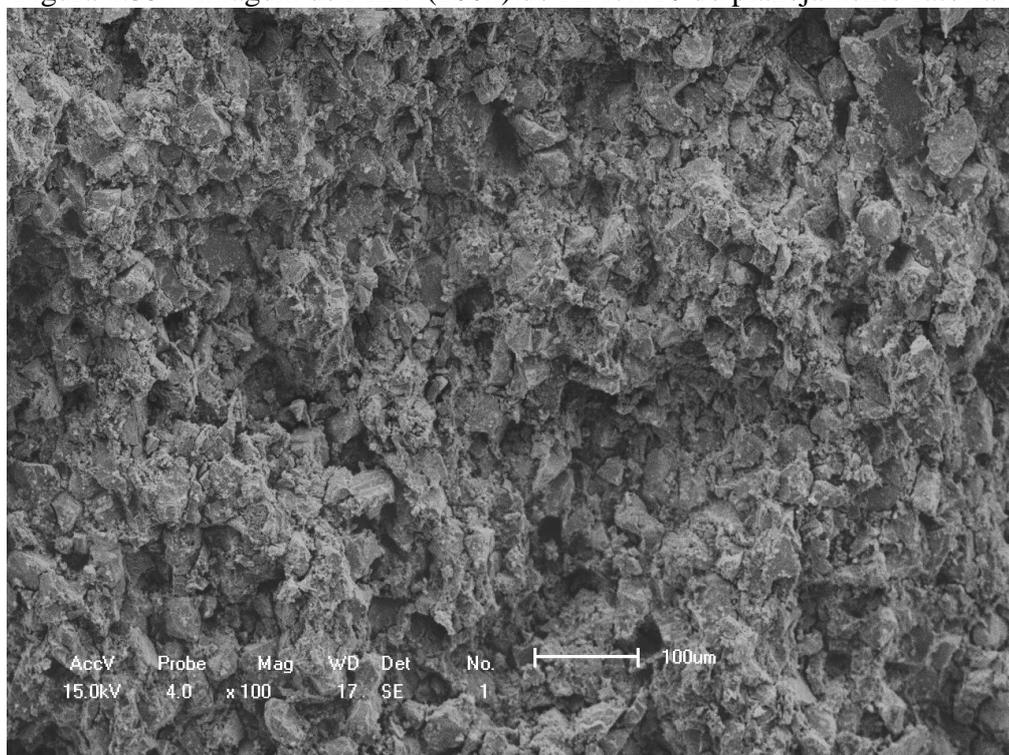
Lembrete: AMcm05: 3% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.34 – Imagem de MEV (100x) do AMcm09 do planejamento fatorial.



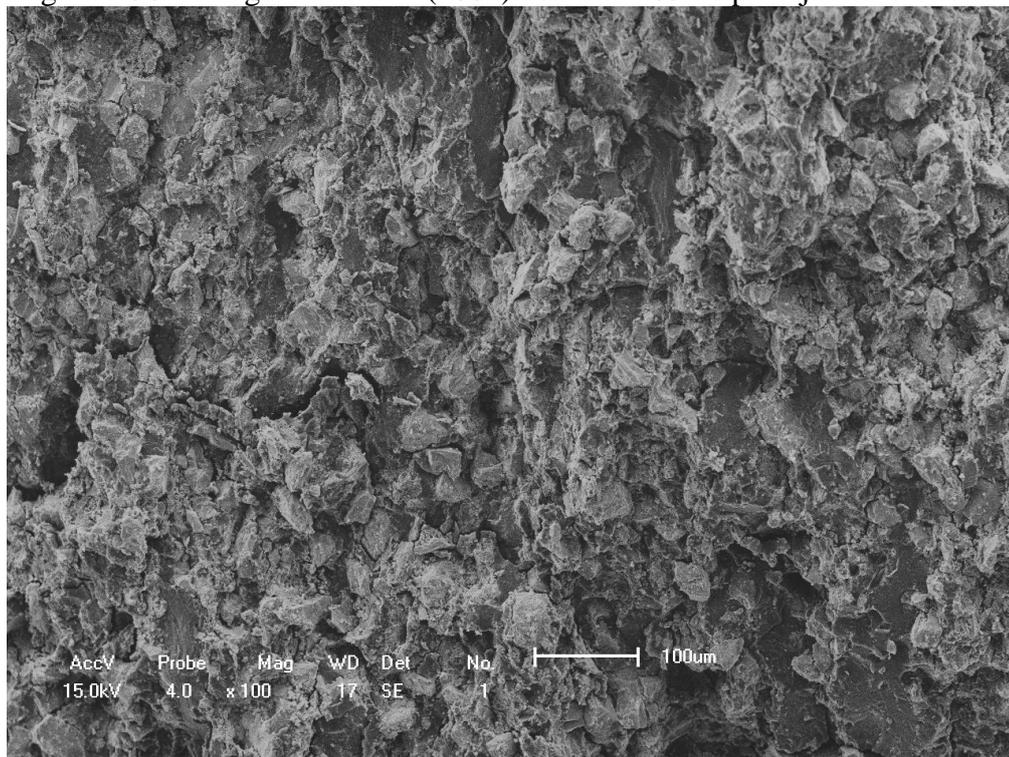
Lembrete: AMcm09: 9% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.35 – Imagem de MEV (100x) do AMcm10 do planejamento fatorial.



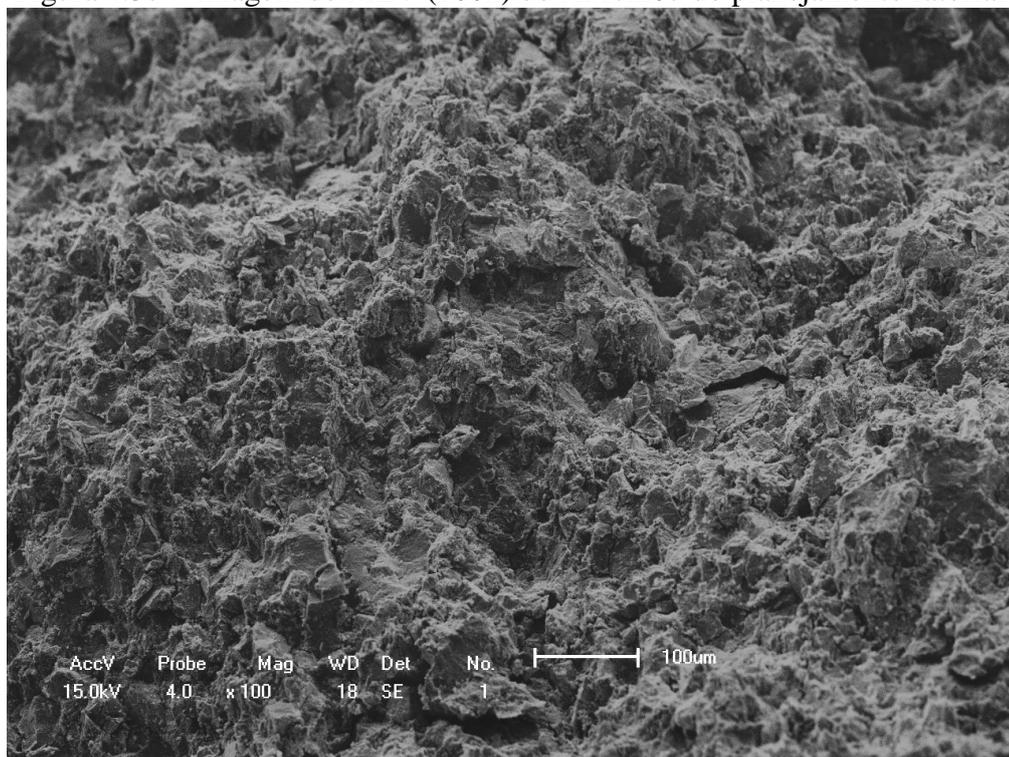
Lembrete: AMcm10: 9% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.36 – Imagem de MEV (100x) do AMcm03 do planejamento fatorial.



Lembrete: AMcm03: 15% m/m PAni-CSA, sem sinterização.

Figura 4.37 – Imagem de MEV (100x) do AMcm07 do planejamento fatorial.

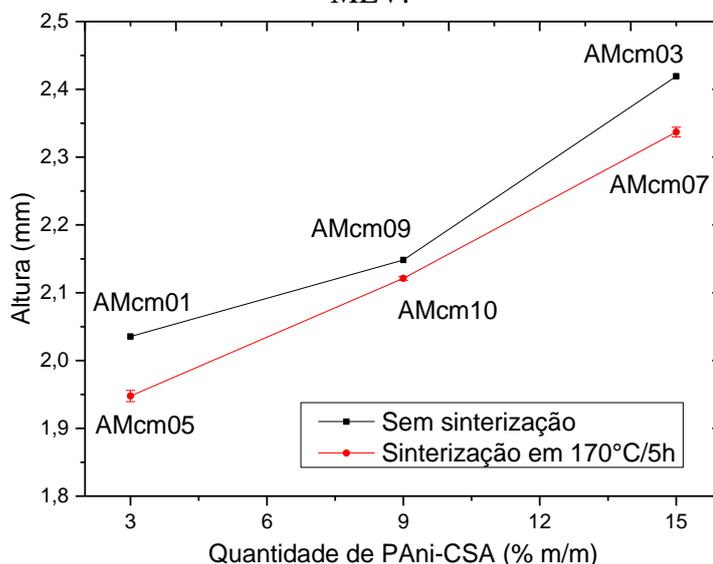


Lembrete: AMcm07: 15% m/m PAni-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Na Figura 4.39 a Figura 4.44, estão apresentadas as imagens de MEV com ampliação de 40x das seis amostras do planejamento fatorial: AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10.

Como todas as amostras foram confeccionadas para terem 200 mg de massa total para a compactação (ver metodologia na seção 3.3.3), foi possível perceber, primeiramente, a influência da diferença entre a densidade da PANi-CSA e a do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$. A altura das amostras tendeu a aumentar conforme se aumentou a quantidade de PANi-CSA, ao passo que a sinterização contribuiu à redução da altura (Figura 4.38).

Figura 4.38 – Influência da quantidade de PANi-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h das amostras AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10 analisadas por MEV.



Lembrete: AMcm01: 3% m/m PANi-CSA, sem sinterização. AMcm05: 3% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h. AMcm09: 9% m/m PANi-CSA, sem sinterização. AMcm10: 9% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h. AMcm03: 15% m/m PANi-CSA, sem sinterização. AMcm07: 15% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

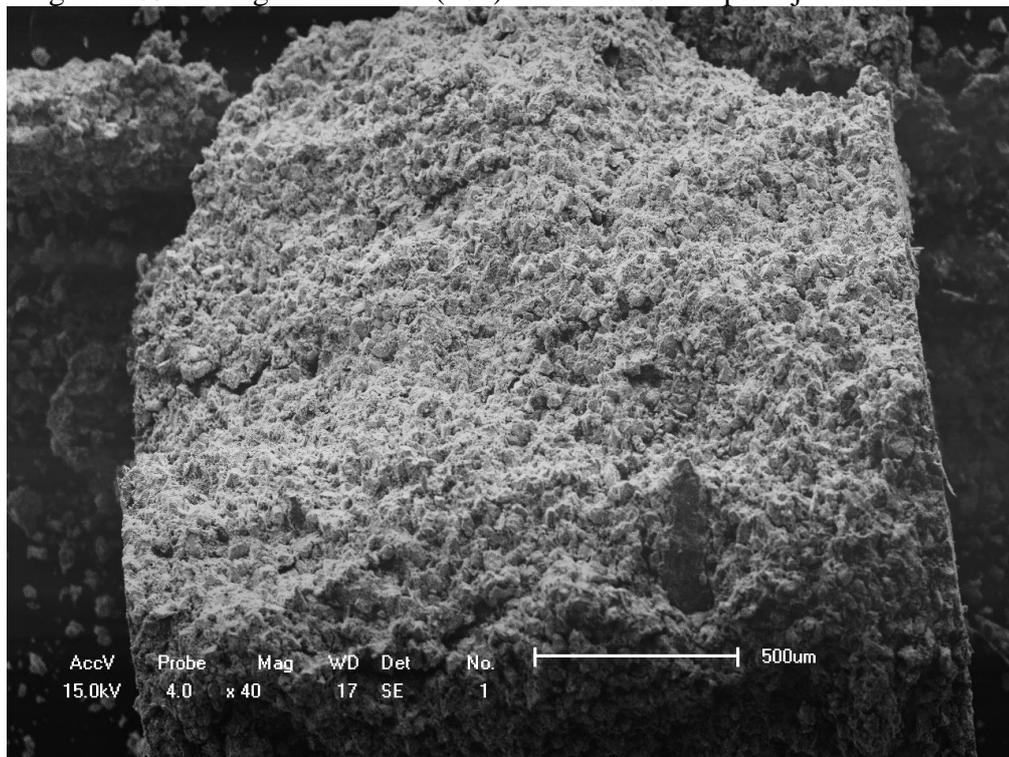
A redução da altura devido à sinterização em 170 °C/5 h é explicada pela coalescência da PANi-CSA e eliminação de vazios e outros defeitos, análogo ao que acontece com peças produzidas por metalurgia do pó.

Também foi possível perceber a influência da quantidade de PANi-CSA para com a capacidade de se obter uma geometria definida. Apesar da AMcm01 e AMcm05, referentes à 3% m/m de PANi-CSA, sem e com sinterização, respectivamente, apresentarem-se manuseáveis, as imagens de MEV (Figura 4.39 e Figura 4.40) mostraram mais defeitos de trinca e caráter frágil.

Como mencionado na seção 3.3.4, todas essas amostras destinadas ao MEV foram fraturadas no mesmo dia, manualmente com uma lâmina de estilete. Foi interessante perceber como o aumento da quantidade de PAni-CSA ia dificultando a fratura das amostras, e como duas amostras com a mesma quantidade – porém ora sinterizada, ora não – também apresentava mais dificuldade quando sinterizada. As amostras AMcm03 e AMcm07, por exemplo, foram as mais de difícil fratura porque apresentavam 15% m/m de PAni-CSA, sendo a AMcm07 sinterizada em 170 °C/5 h. É possível perceber no MEV da AMcm07 um risco linear com profundidade bem-definida. Esse risco foi oriundo da lâmina de estilete utilizada, mostrando uma plasticidade dúctil da coalescência entre os grãos de PAni-CSA.

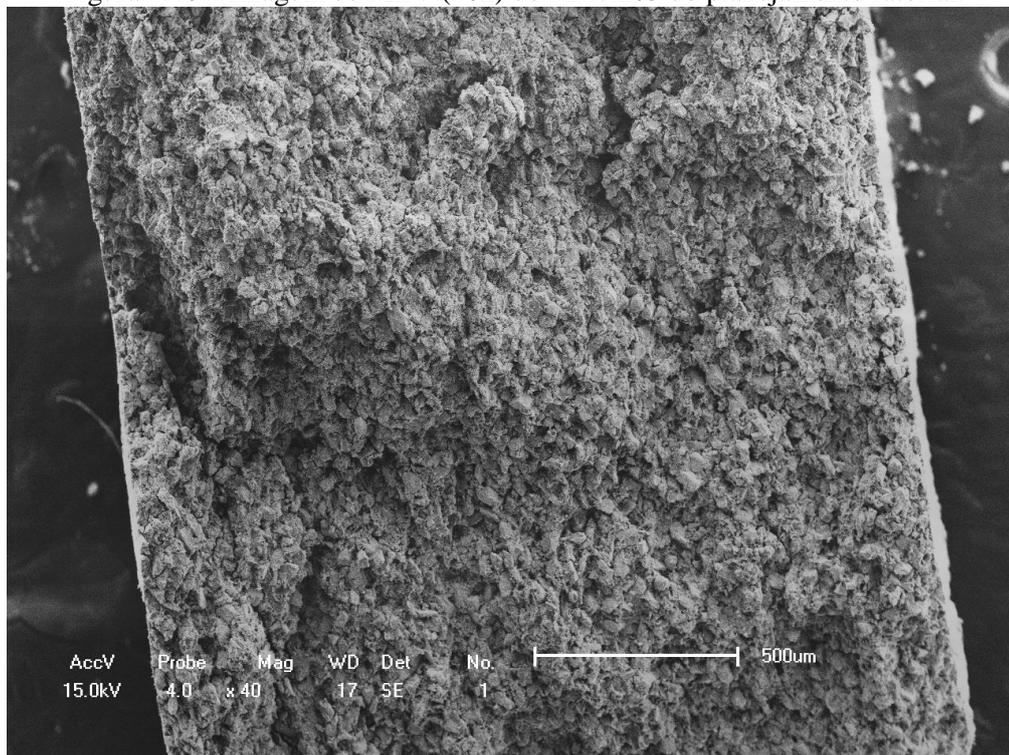
Também é importante observar nas amostras com 15% m/m de PAni-CSA (AMcm03 – Figura 4.36; e AMcm07 – Figura 4.37) que há áreas mais planas, provavelmente advindas da aglutinação da PAni-CSA durante a absorção da carga aplicada na confecção dos compósitos.

Figura 4.39 – Imagem de MEV (40x) do AMcm01 do planejamento fatorial.



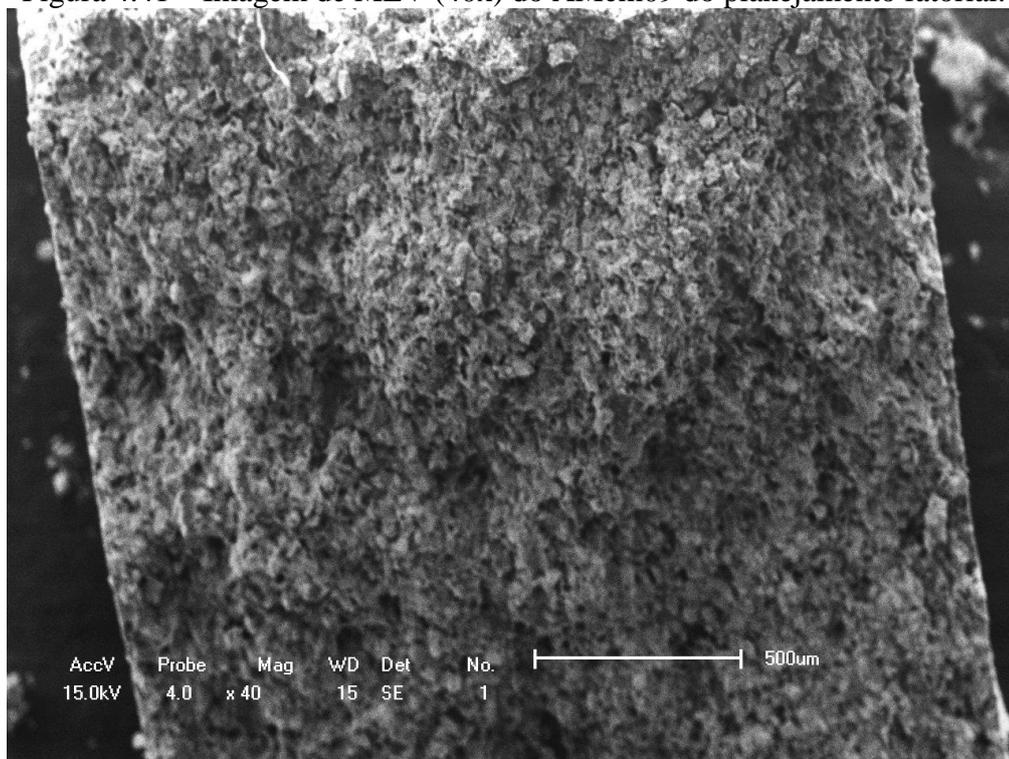
Lembrete: AMcm01: 3% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.40 – Imagem de MEV (40x) do AMcm05 do planejamento fatorial.



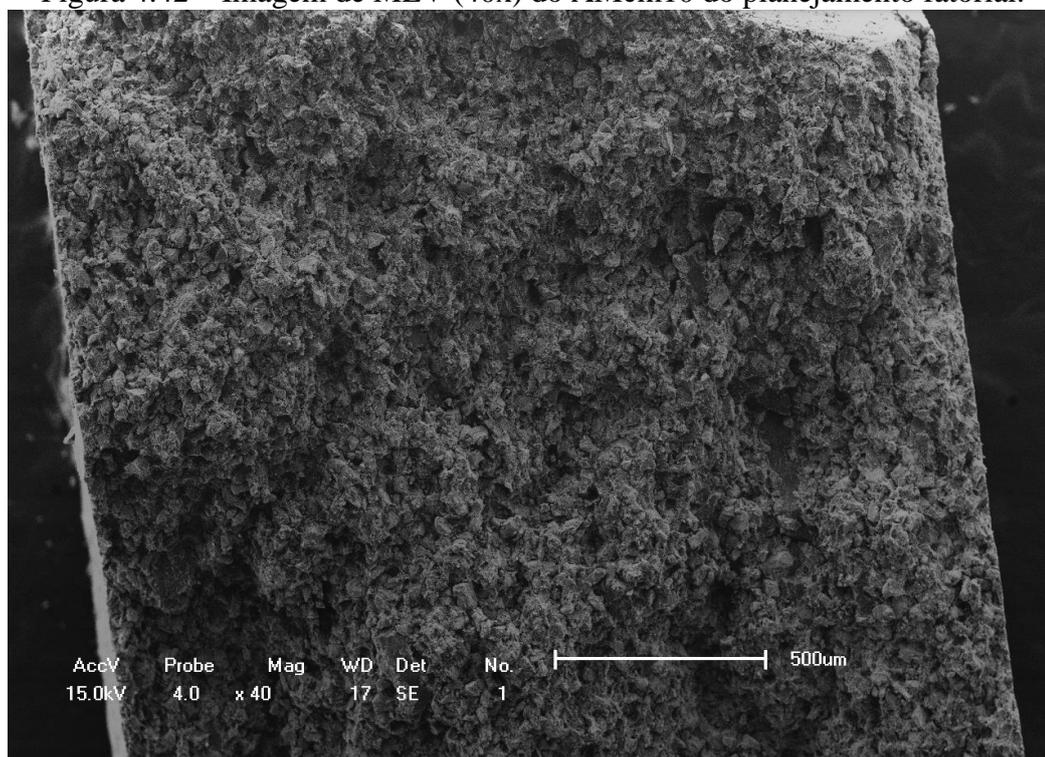
Lembrete: AMcm05: 3% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.41 – Imagem de MEV (40x) do AMcm09 do planejamento fatorial.



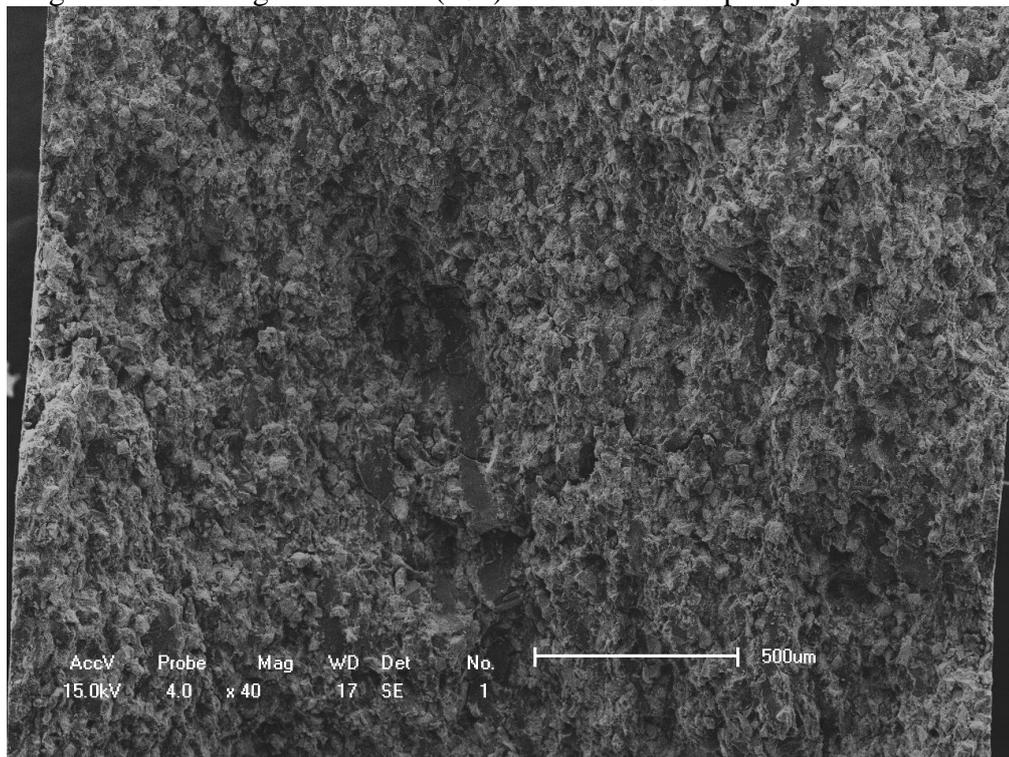
Lembrete: AMcm09: 9% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.42 – Imagem de MEV (40x) do AMcm10 do planejamento fatorial.



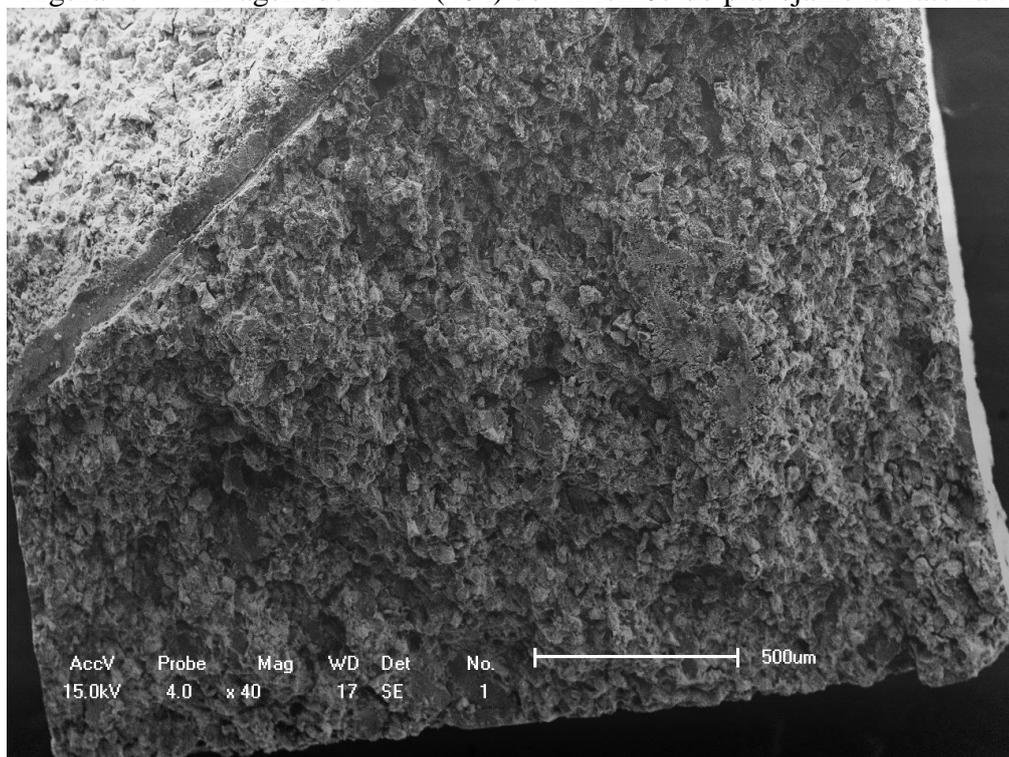
Lembrete: AMcm10: 9% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.43 – Imagem de MEV (40x) do AMcm03 do planejamento fatorial.



Lembrete: AMcm03: 15% m/m PAni-CSA, sem sinterização.

Figura 4.44 – Imagem de MEV (40x) do AMcm07 do planejamento fatorial.



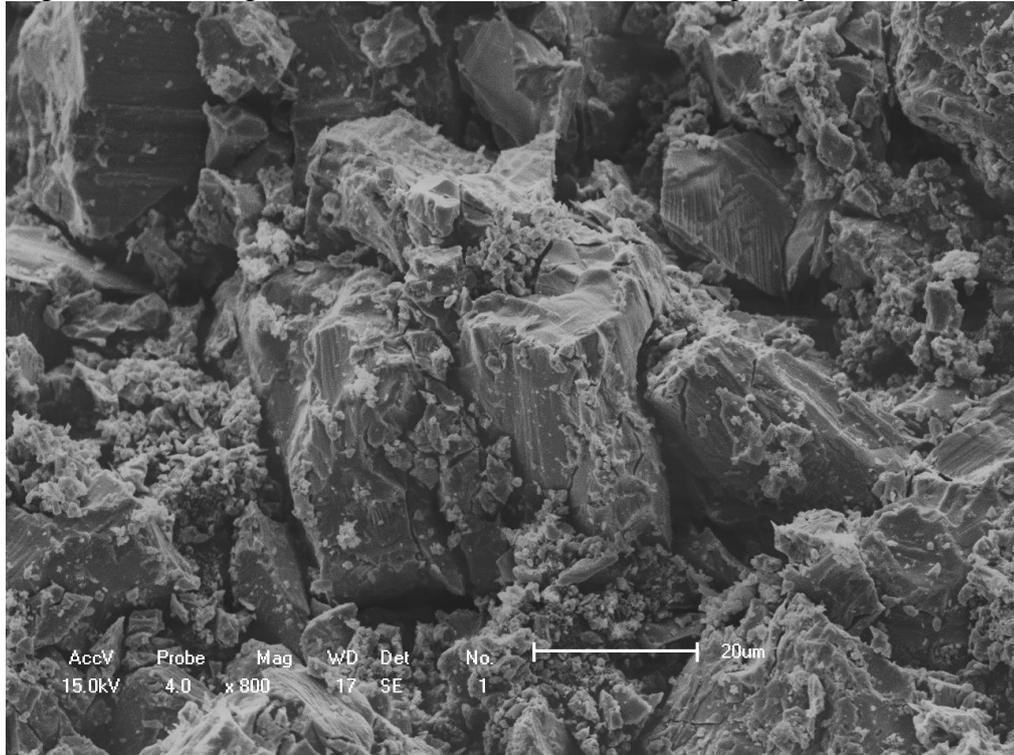
Lembrete: AMcm07: 15% m/m PAni-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Na Figura 4.45 a Figura 4.50, estão apresentadas as imagens de MEV com ampliação de 800x das seis amostras do planejamento fatorial: AMcm01, AMcm03, AMcm05, AMcm07, AMcm09 e AMcm10.

Em todas as amostras, foi possível observar a permanência da característica original de fratura frágil dos grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ oriundos da maceração, ou seja, as características de gume afiado e marcas de lascados não foram perdidas com a compactação e a sinterização, pois estão similares às imagens de MEV do $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com granulometria de 38-45 μm (Figura 4.7 e Figura 4.8).

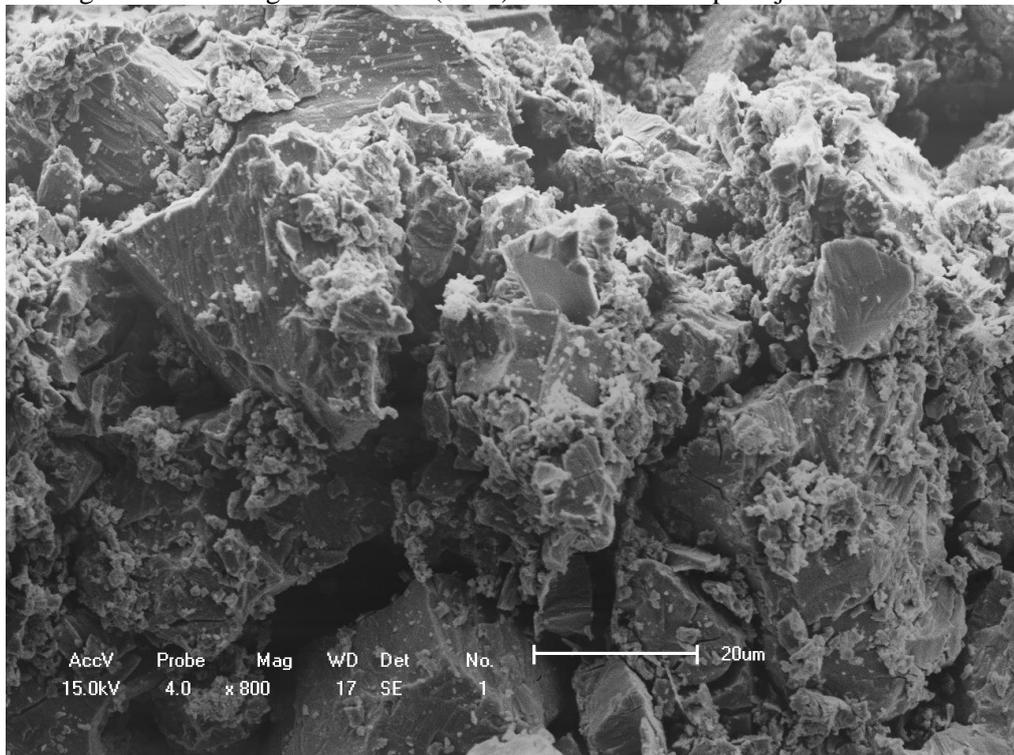
Essas constatações dos gumes afiados e marcas de lascados nos compósitos confirmaram que a temperatura de sinterização, principalmente, e o tempo não tornaram essa geometria arredondada, nem contribuíram à coalescência dos grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$. Ao contrário disso, a PANi-CSA foi coalescida, como é possível observar mais nitidamente no MEV do AMcm07 –15% de PANi-CSA e sinterizada em 170 °C/5 h (Figura 4.50) –, além de mostrar a aglutinação achatada e mais dúctil oriunda da absorção da carga aplicada durante à confecção dos compósitos, ou mesmo da sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.45 – Imagem de MEV (800x) do AMcm01 do planejamento fatorial.



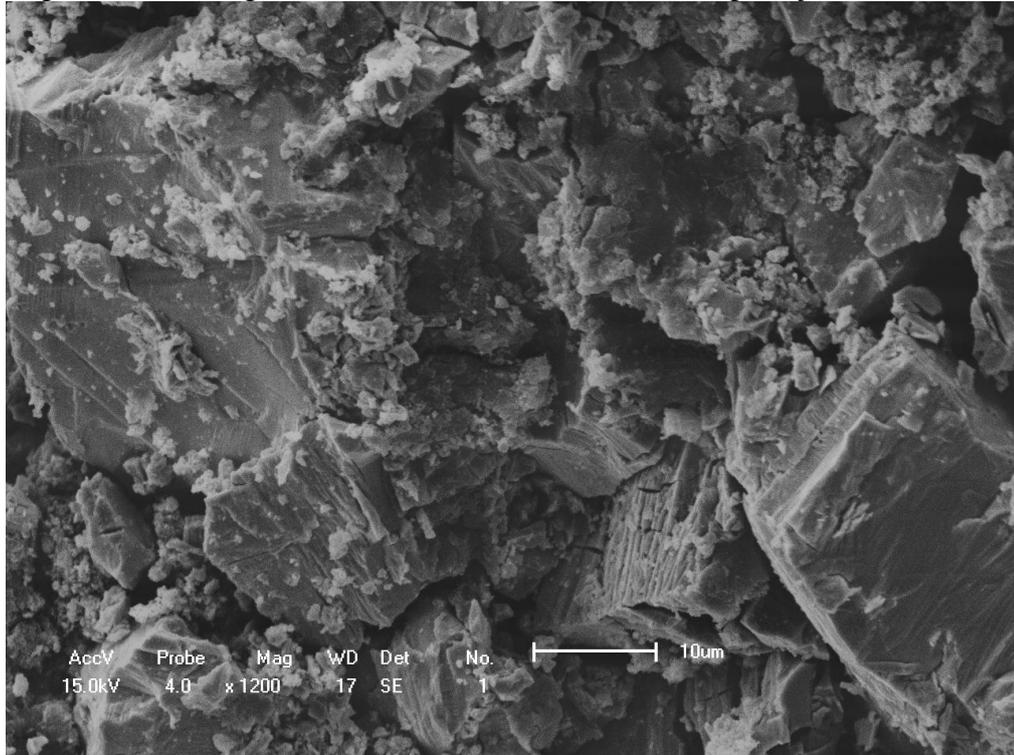
Lembrete: AMcm01: 3% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.46 – Imagem de MEV (800x) do AMcm05 do planejamento fatorial.



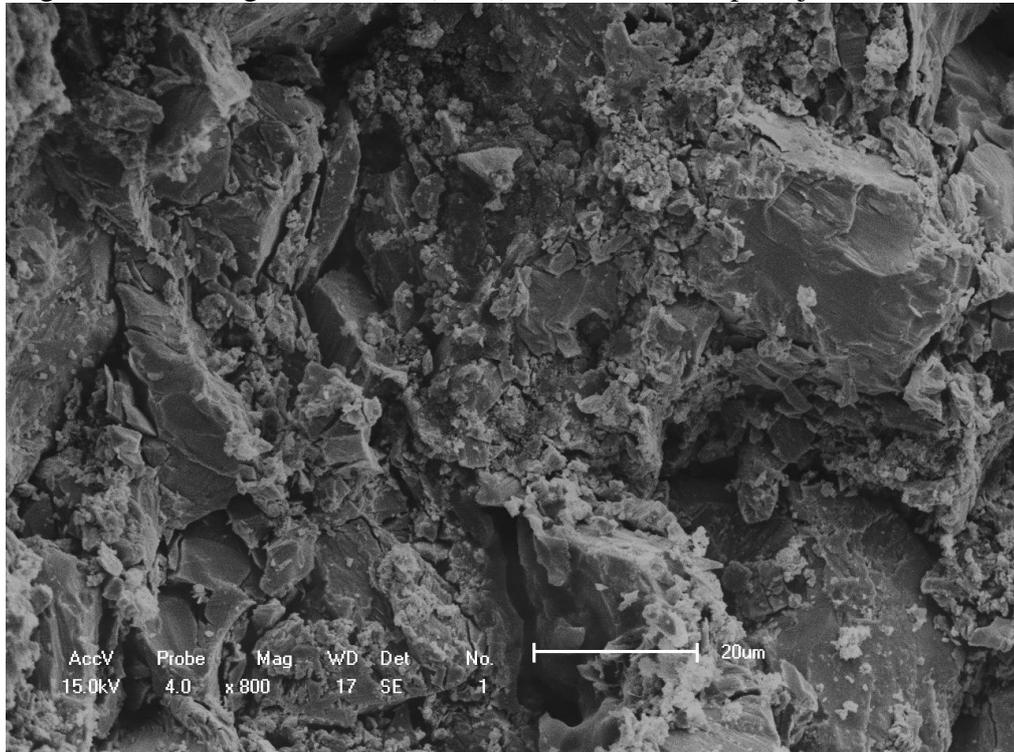
Lembrete: AMcm05: 3% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.47 – Imagem de MEV (800x) do AMcm09 do planejamento fatorial.



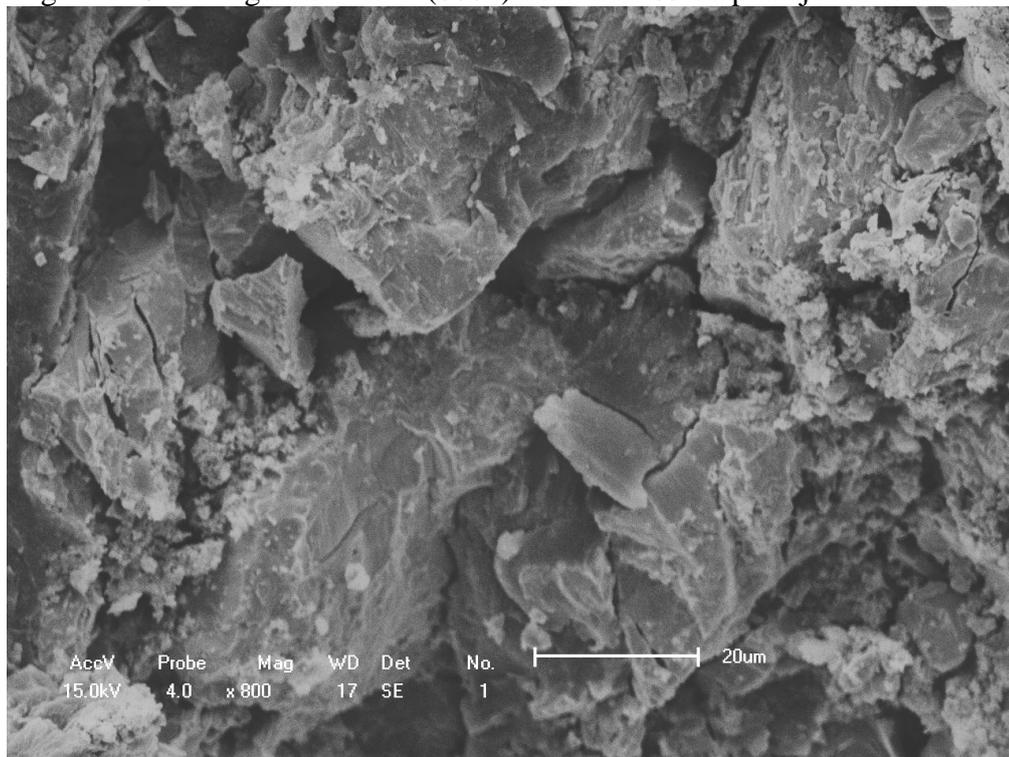
Lembrete: AMcm09: 9% m/m PANi-CSA, sem sinterização.

Figura 4.48 – Imagem de MEV (800x) do AMcm10 do planejamento fatorial.



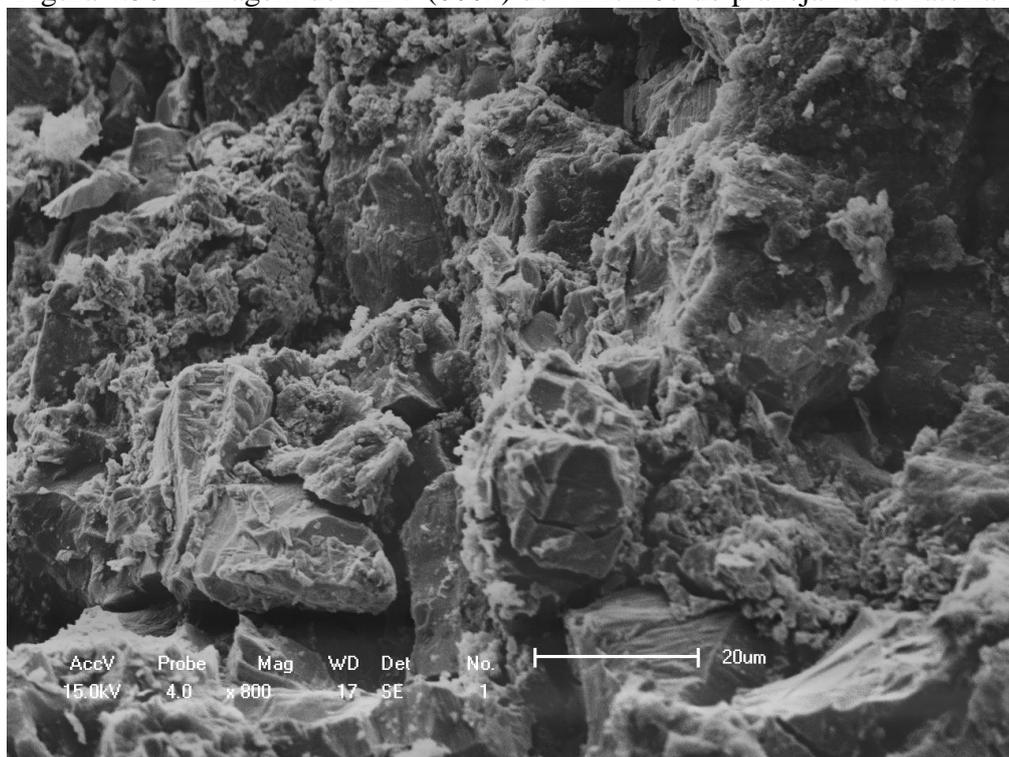
Lembrete: AMcm10: 9% m/m PANi-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

Figura 4.49 – Imagem de MEV (800x) do AMcm03 do planejamento fatorial.



Lembrete: AMcm03: 15% m/m PAni-CSA, sem sinterização.

Figura 4.50 – Imagem de MEV (800x) do AMcm07 do planejamento fatorial.



Lembrete: AMcm07: 15% m/m PAni-CSA, sinterização em 170 °C/5 h.

4.3.2.3 Resposta 2 (R2): magnetização de saturação

A Figura 4.53 até a Figura 4.64 são mostradas para avaliação de como a magnetização varia com o campo aplicado na isoterma de 4 K, para as amostras realizadas do planejamento fatorial da Tabela 3.4. Já na Tabela 4.8, estão apresentados os respectivos valores da magnetização de saturação (M_S) (resposta 2, R2) de cada amostra.

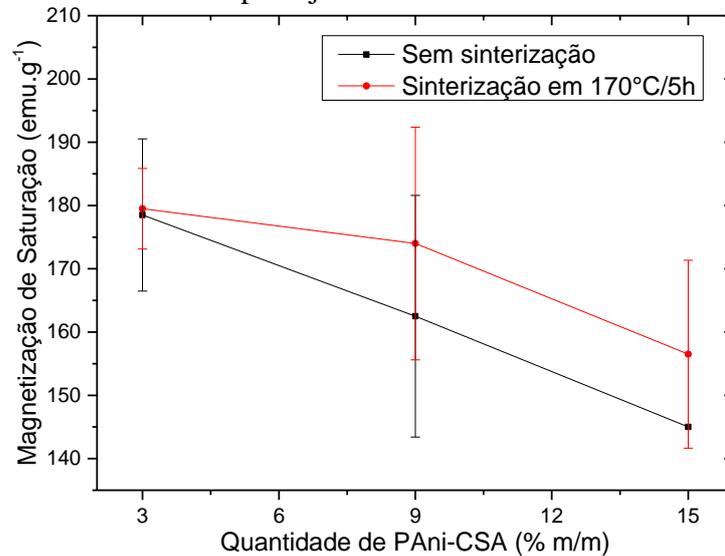
Tabela 4.8 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: magnetização de saturação (M_S).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R2
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	M_S (emu.g ⁻¹)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	~187
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	~170
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	~145
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	~145
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	~184
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	~175
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	~167
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	~146
AMcm09	(0) 9	(-1) não	~176
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	~161
AMcm11	(0) 9	(-1) não	~149
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	~187
\overline{AMm}			~170

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos.

As propriedades de magnetização de saturação (M_S) da Tabela 4.8 foram organizadas na Figura 4.51 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. O M_S tendeu a diminuir quando se aumentava a quantidade de PAni-CSA, o que era esperado devido à contribuição não-magnética da PAni-CSA, mas foi difícil comparar a influência da sinterização devido à variação entre os valores de M_S das duplicatas.

Figura 4.51 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de magnetização de saturação (M_S) dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.8. Pela ANOVA, organizada na Tabela 4.9, observou-se que o modelo não se ajusta bem aos dados experimentais, apresentando falta de ajuste significativo.

Mostrou-se que o efeito principal A (concentração de PAni-CSA) é estatisticamente significativo, porém o efeito principal B (sinterização) e o efeito de interação AB não são estatisticamente significativos. O Fator A apresentou valor (teste F) menor do que 0,05, mas o Fator B e o efeito de interação AB apresentaram valor P (teste F) maior do que 0,05, os quais caracterizam termos não-significativos – porque é estabelecido como significativo os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi maior do que 0,05, o qual é não-significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.9 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: magnetização de saturação (M_S).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	1843,25	3	614,42	3,33	0,0980
A – Concentração	1596,13	1	1596,13	8,64	0,0259
B – Sinterização	78,12	1	78,12	0,42	0,5395

Tabela 4.9 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: magnetização de saturação (M_S).

Fonte		Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
	AB	55,13	1	55,13	0,30	0,6045
Curvatura		48,75	2	24,38	0,13	0,8788
Erro puro		1108,00	6	184,67		
Total		3000,00	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para o M_S foram organizados na Tabela 4.10. Foi possível perceber que o Fator A influencia negativamente, enquanto o Fator B e a interação AB são estatisticamente insignificativos porque estão dentro do erro padrão ($\pm 4,80$).

O modelo do M_S , apesar de não-significativo, foi indicado pela Equação 4.2. O modelo explica apenas 43,68%, considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 62,46%, indica que não pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, o modelo mostra-se insignificativo e sem-ajuste aos valores experimentais, não podendo ser utilizado para fins preditivos.

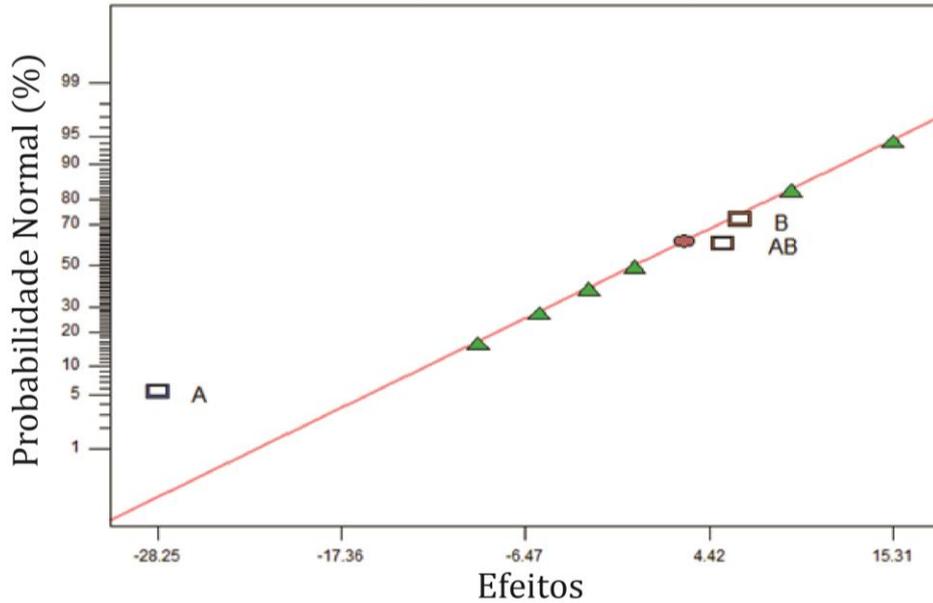
Tabela 4.10 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: magnetização de saturação (M_S).

A	B	AB	Erro Padrão
-14,13	+3,12	-2,63	$\pm 4,80$

$$M_S = \begin{cases} 186,87500 - 2,79167 * A, & \text{sem sinterização} \\ 185,25000 - 1,91667 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.2)$$

A influência negativa do Fator A está relacionada com o caráter não-magnético da PANi-CSA quando comparado ao caráter magnético da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, ou seja, a concentração de PANi-CSA no compósito magnetocalórico é inversamente proporcional ao M_S porque a unidade do M_S é normalizada em relação à massa, isto é, $emu \cdot g^{-1}$. Já a não-significância do Fator B e da interação AB está relacionada à variação entre os valores de M_S das duplicatas. Além disso, a análise de insignificância do modelo para o M_S (Equação 4.2) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.52) em que o efeito A está distante e à esquerda da reta normal, ou seja, de influência negativa; enquanto o efeito B e a interação AB se distribuem normalmente entre os erros aleatórios, ou seja, de influência não-significativa.

Figura 4.52 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2^2 : magnetização de saturação (M_S).



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor azul em A é de influência negativa; a cor laranja em B e AB seria de influência positiva, porém são insignificantes porque se encontram distribuídos entre os erros aleatórios.

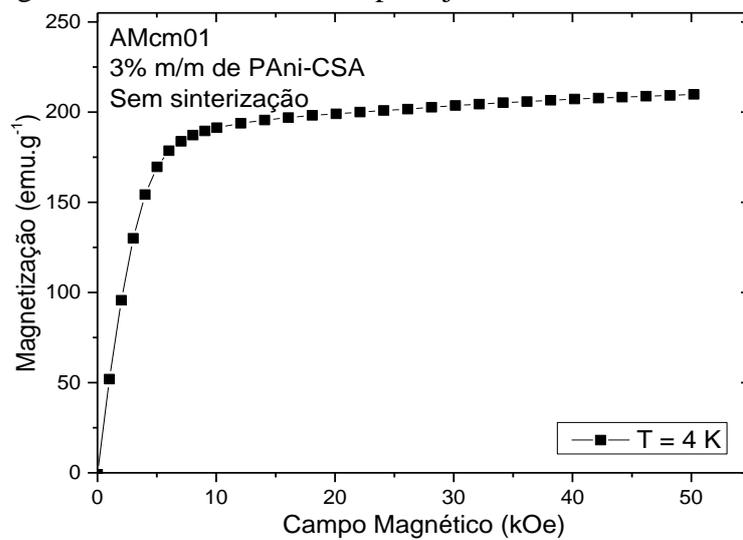
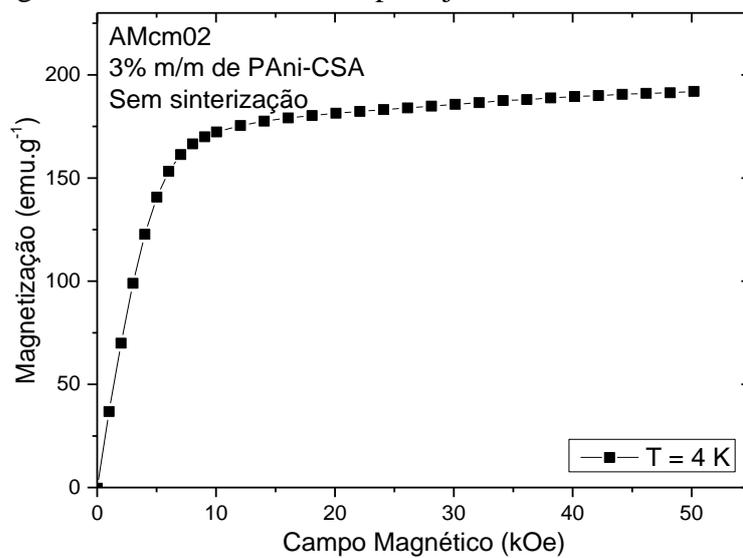
Figura 4.53 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm01.Figura 4.54 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm02.

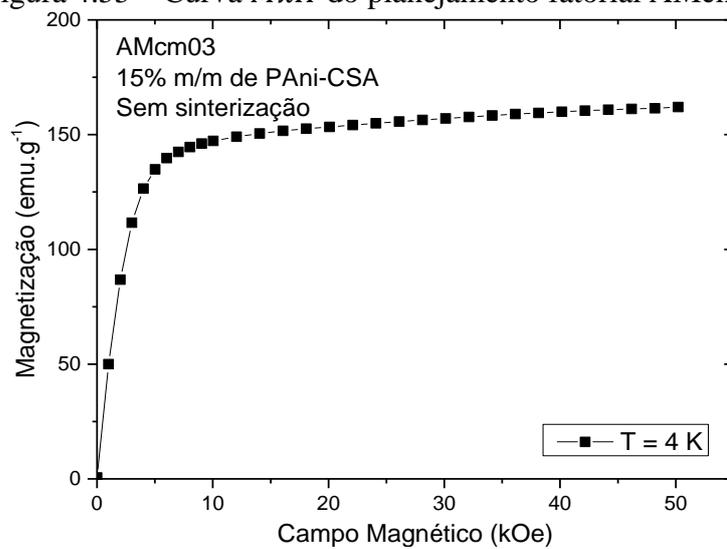
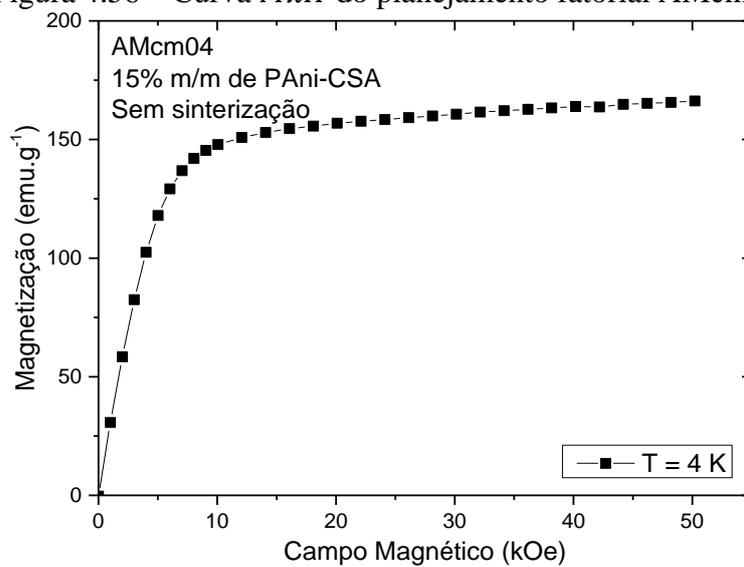
Figura 4.55 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm03.Figura 4.56 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm04.

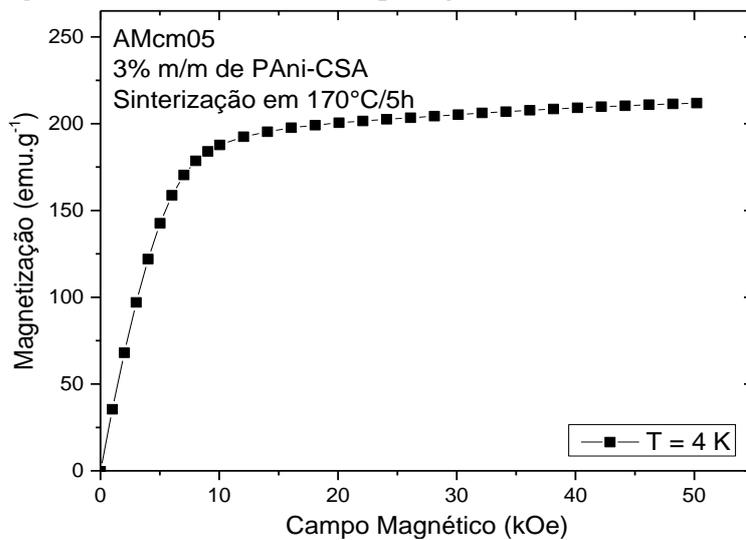
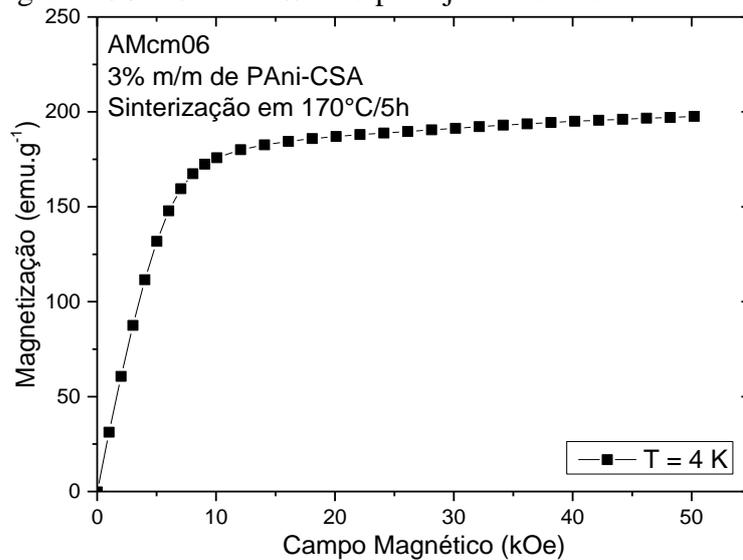
Figura 4.57 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm05.Figura 4.58 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm06.

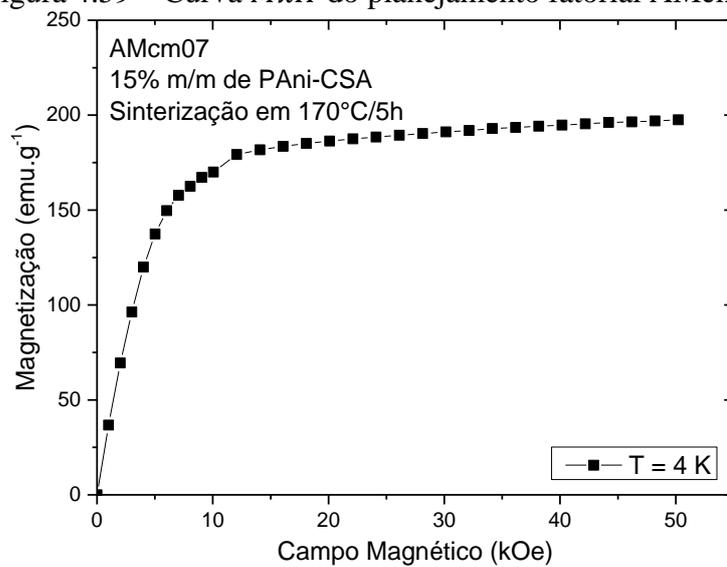
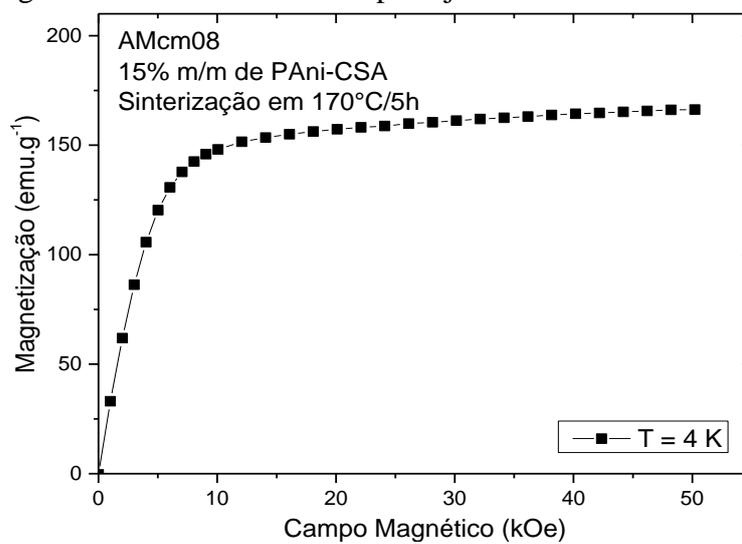
Figura 4.59 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm07.Figura 4.60 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm08.

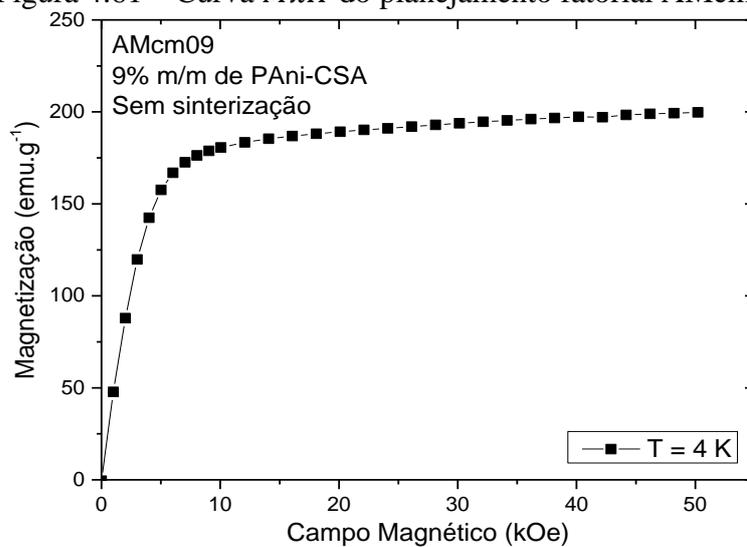
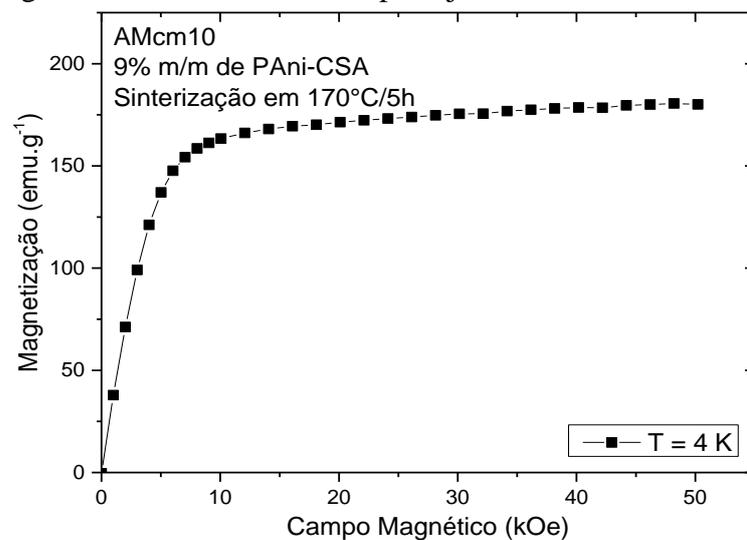
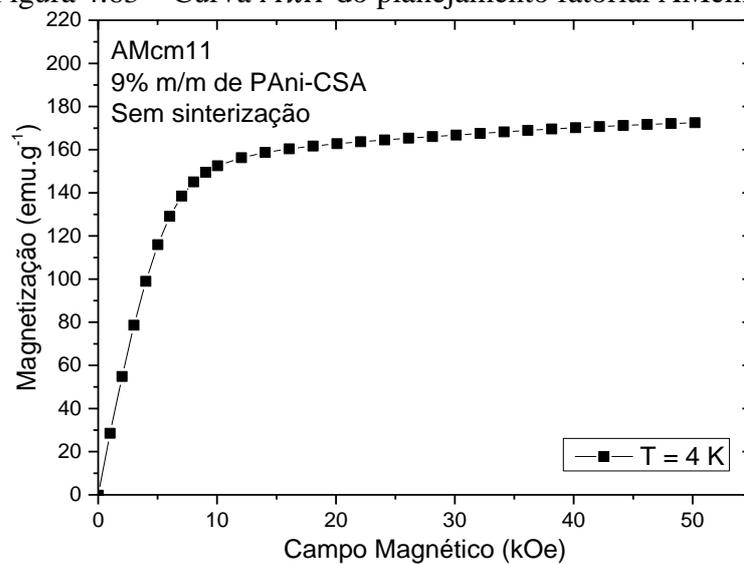
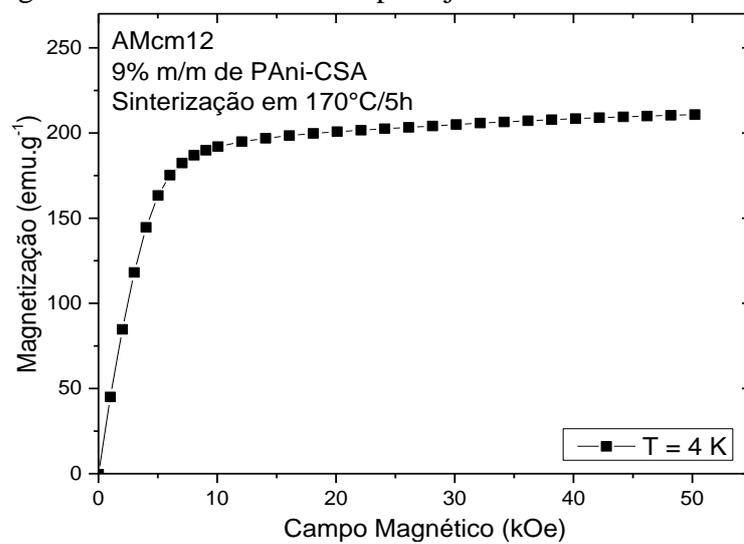
Figura 4.61 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm09.Figura 4.62 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm10.

Figura 4.63 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm11.Figura 4.64 – Curva $M \times H$ do planejamento fatorial AMcm12.

4.3.2.4 Curvas de $M \times T$

As curvas de $M \times T$ (Figura 4.65 até a Figura 4.76) são mostradas para avaliação de como a magnetização varia com a temperatura para um dado campo aplicado de 200 Oe, para as amostras realizadas do planejamento fatorial da Tabela 3.4.

Foi possível perceber que, em todas essas curvas, os compósitos magnetocalóricos apresentaram transição de primeira e segunda ordem, sendo a temperatura de transição de primeira ordem sempre menor que a temperatura de transição de segunda ordem.

Também foi possível observar que em todas as amostras do planejamento fatorial houve histerese térmica – um comportamento característico da liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$. Sendo assim, a compactação a 250 MPa e sinterização em 170 °C/5 h não desfavoreceram completamente a transição magnetoestrutural de interesse (*i.e.*, a transição de primeira ordem) presente na carga magnetocalórica utilizada para confecção dos compósitos.

Apesar de algumas amostras apresentaram, à primeira vista, uma histerese térmica na transição de segunda ordem, esse comportamento pode ser descartado como uma característica advinda dos processos de confecção dos compósitos, mas sim é um comportamento inerente da instabilidade da derivada de primeira ordem (dM/dT) das curvas de $M \times T$. Isso pode ser observado nos *insets* apresentados, mais especificamente nas regiões próximas às “setas” da segunda ordem de cada curva $dM/dT \times T$.

No mais, as temperaturas de transição não foram analisadas pela ANOVA por causa dessas instabilidades e porque as transições são propostas e mais estáveis nas curvas de $-\Delta S \times T$ (Figura 4.89 até a Figura 4.100).

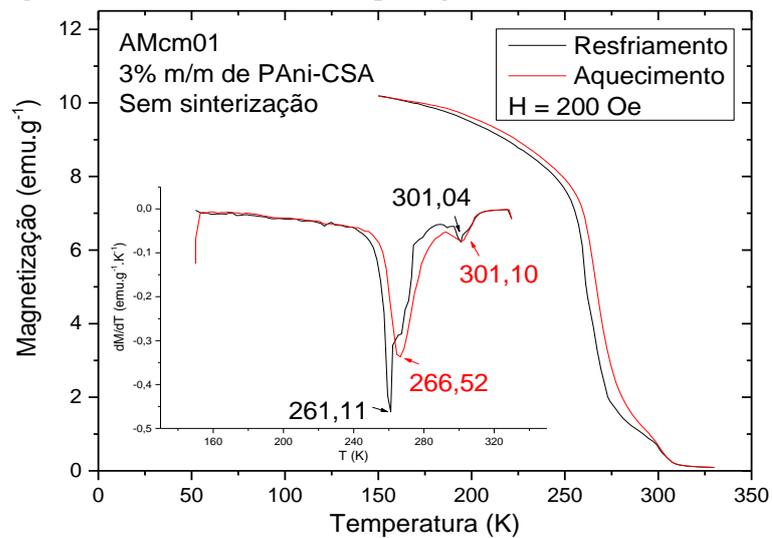
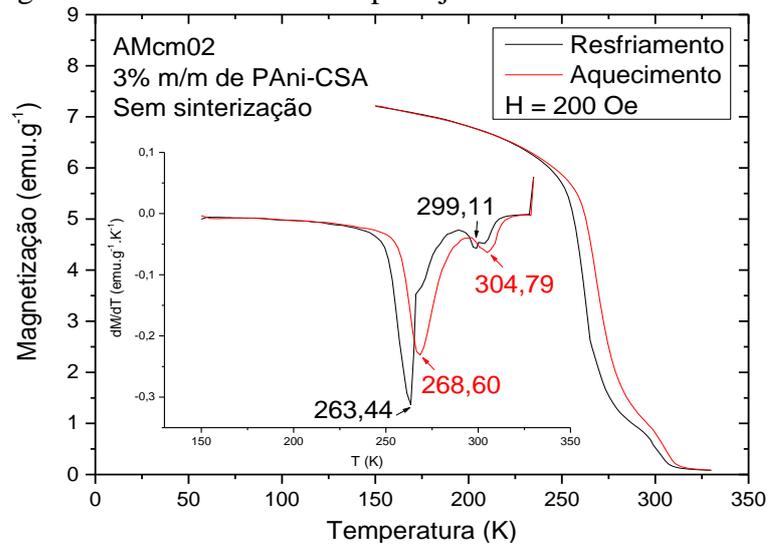
Figura 4.65 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm01.Figura 4.66 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm02.

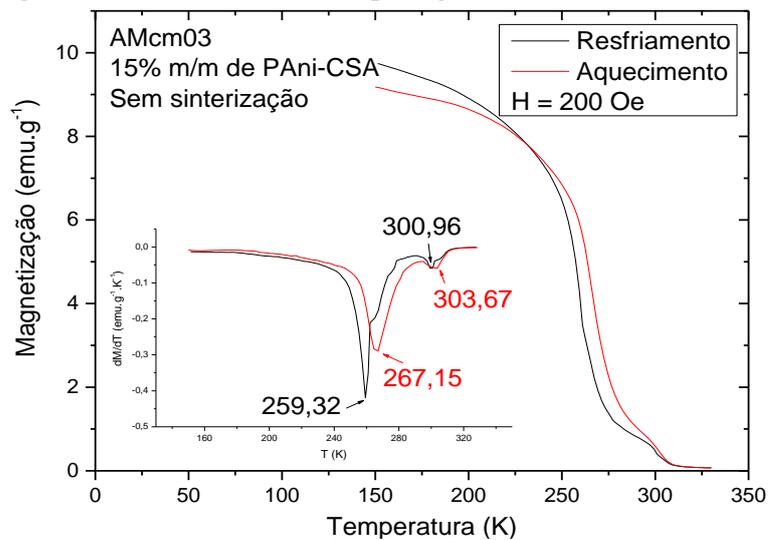
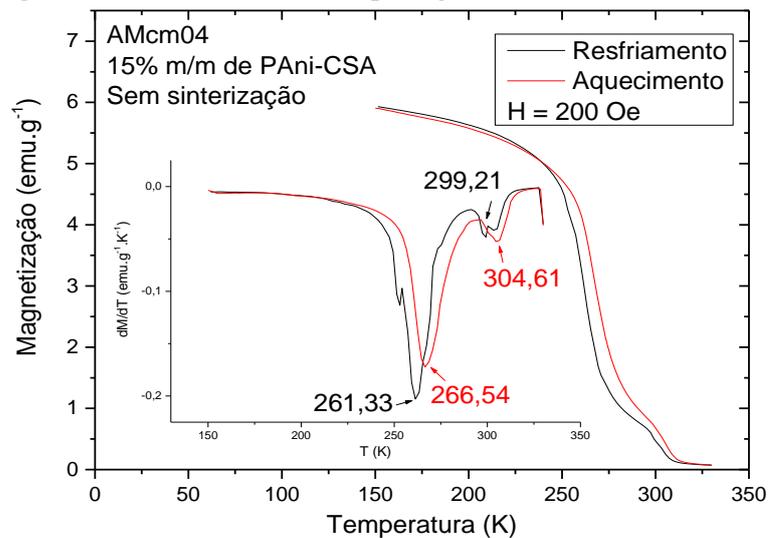
Figura 4.67 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm03.Figura 4.68 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm04.

Figura 4.69 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm05.

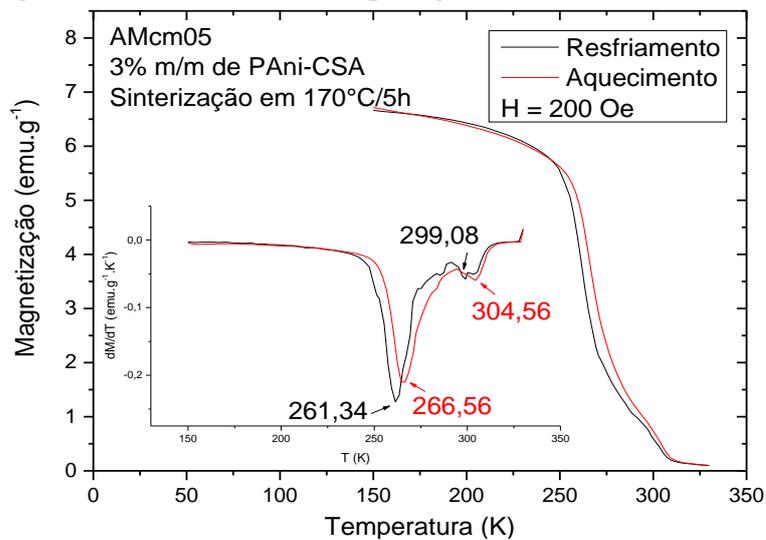


Figura 4.70 – Curva MxT do planejamento fatorial AMcm06.

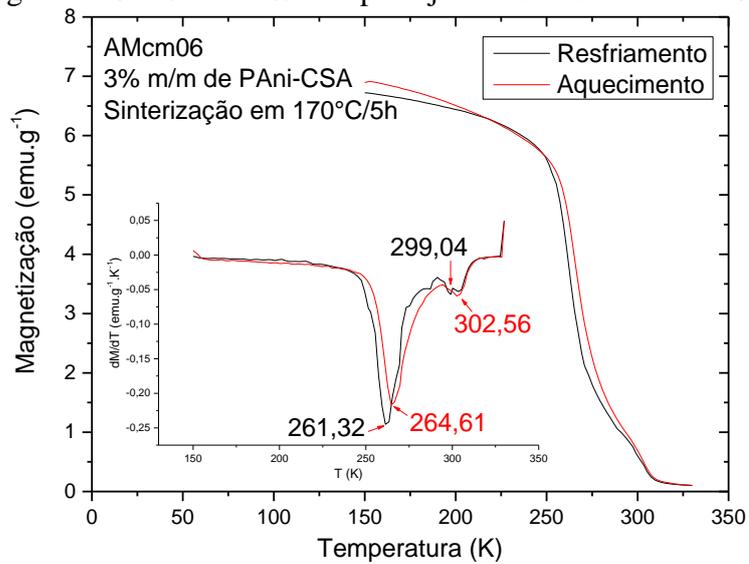


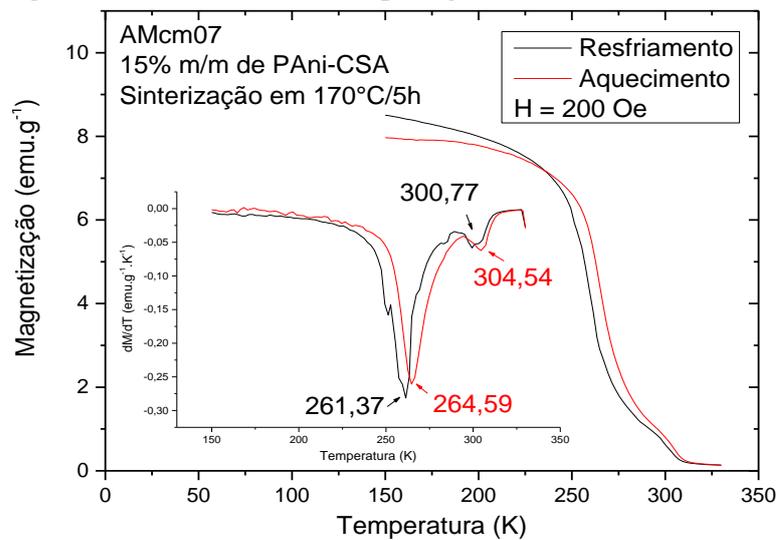
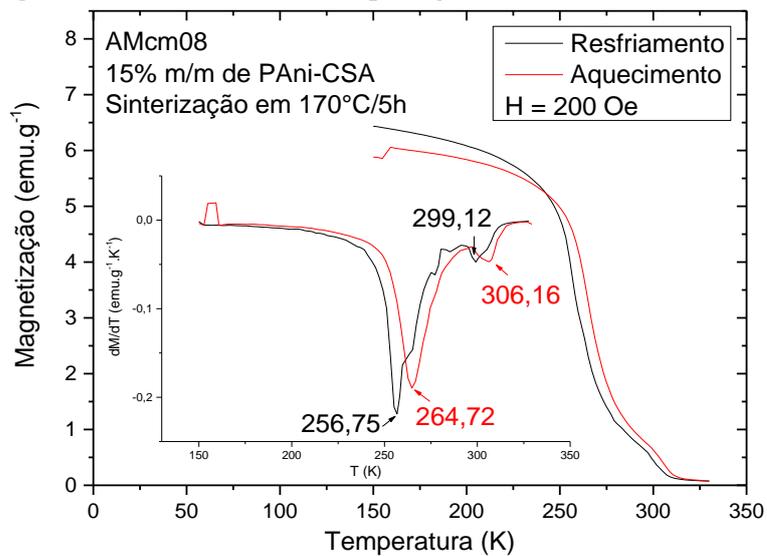
Figura 4.71 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm07.Figura 4.72 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm08.

Figura 4.73 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm09.

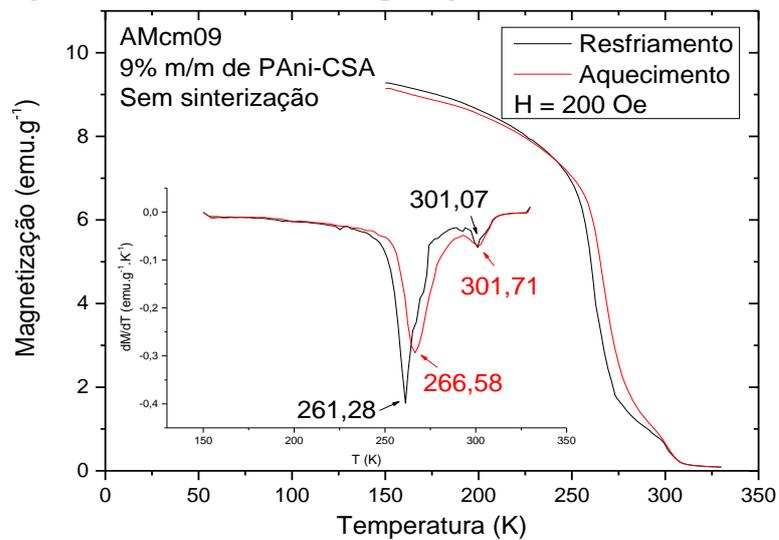


Figura 4.74 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm10.

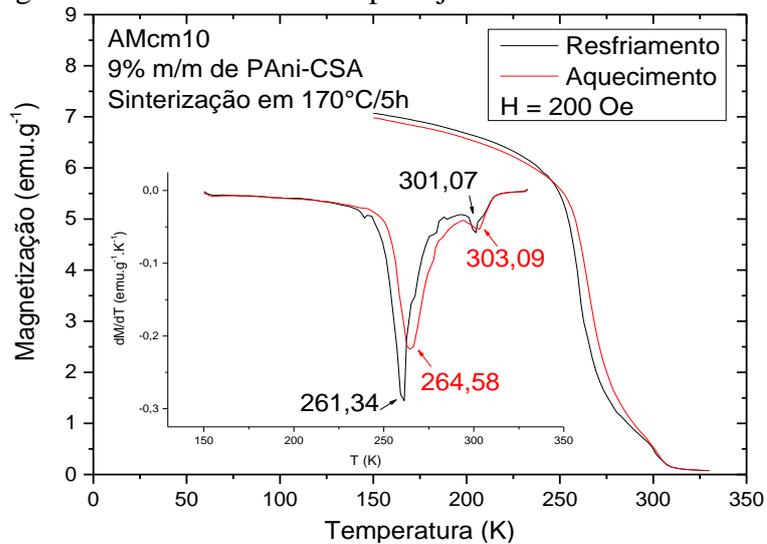
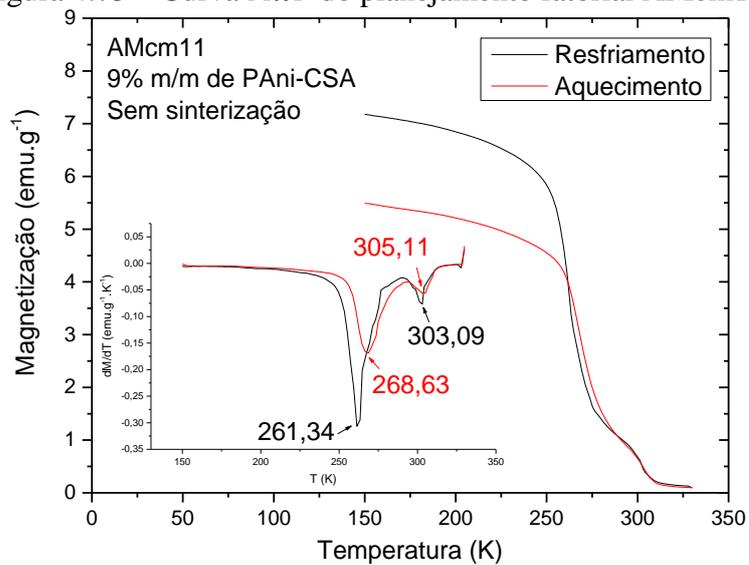
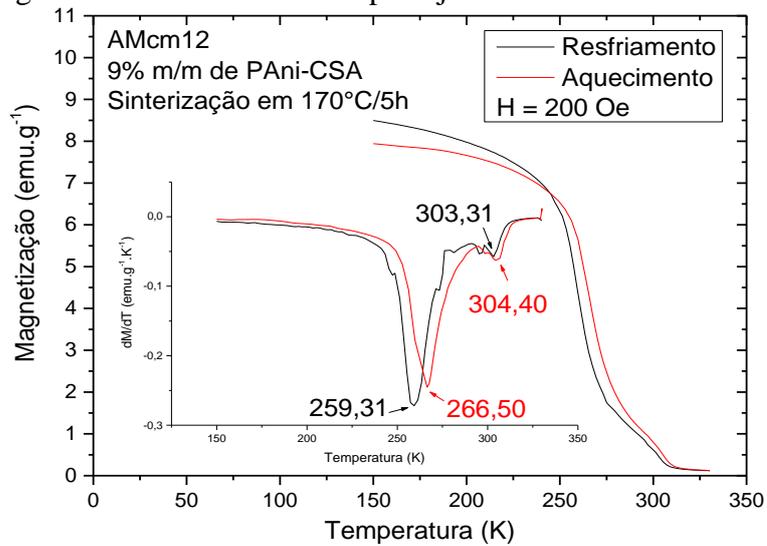


Figura 4.75 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm11.Figura 4.76 – Curva $M \times T$ do planejamento fatorial AMcm12.

4.3.2.5 Curvas de $M \times H \times T$

A Figura 4.77 até a Figura 4.88 são mostradas curvas para a magnetização variando com o campo aplicado em diferentes isothermas. É entre as isothermas com áreas maiores que se tem o EMC mais pronunciado. Quantitativamente, cada ΔS do EMC foi calculado pela Equação 2.61 e apresentado na seção 4.3.2.6.

Figura 4.77 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm01.

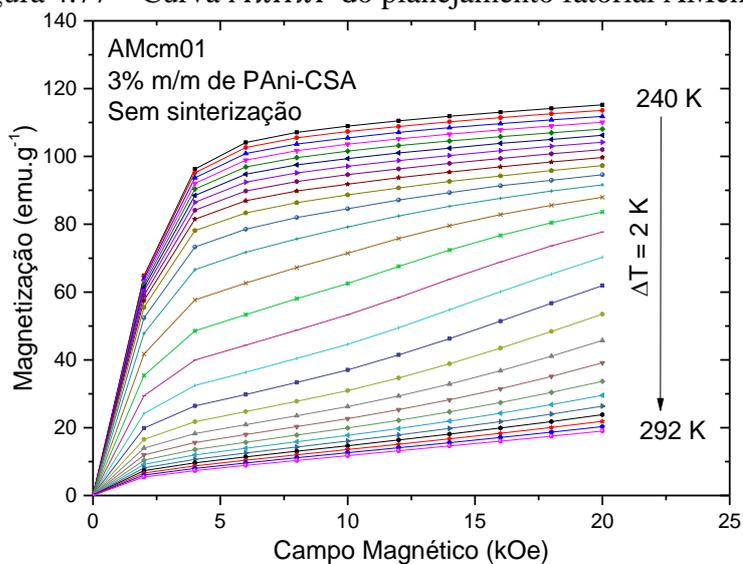


Figura 4.78 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm02.

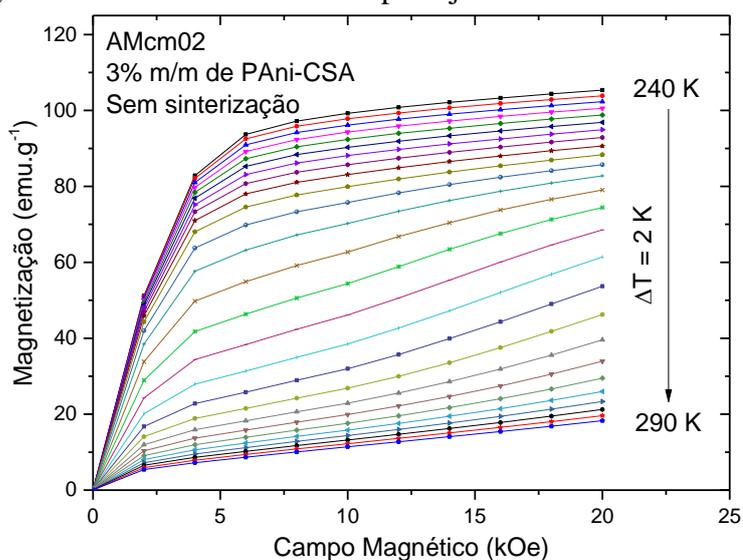


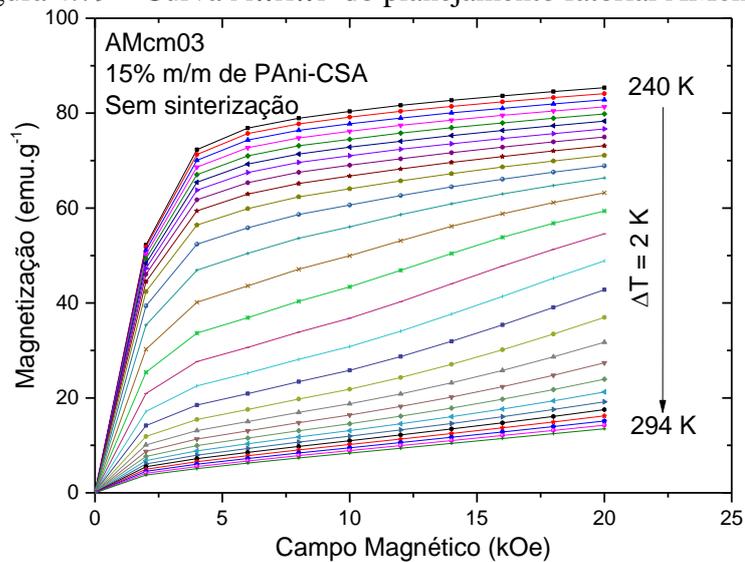
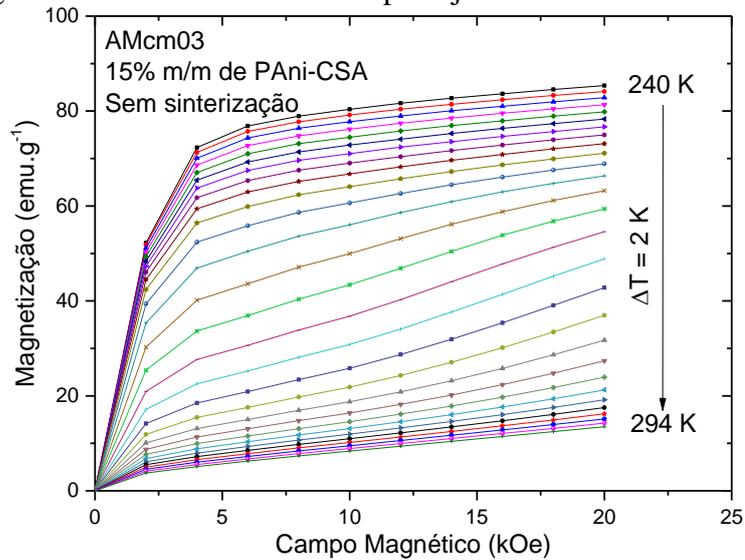
Figura 4.79 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm03.Figura 4.80 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm04.

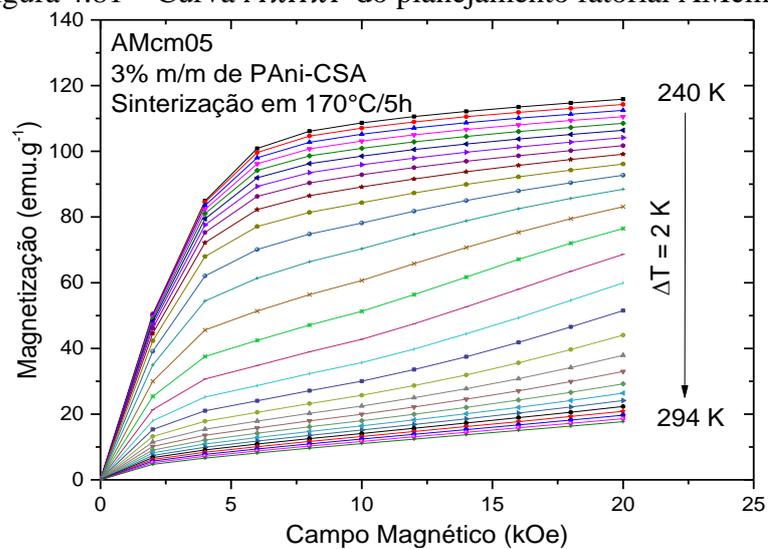
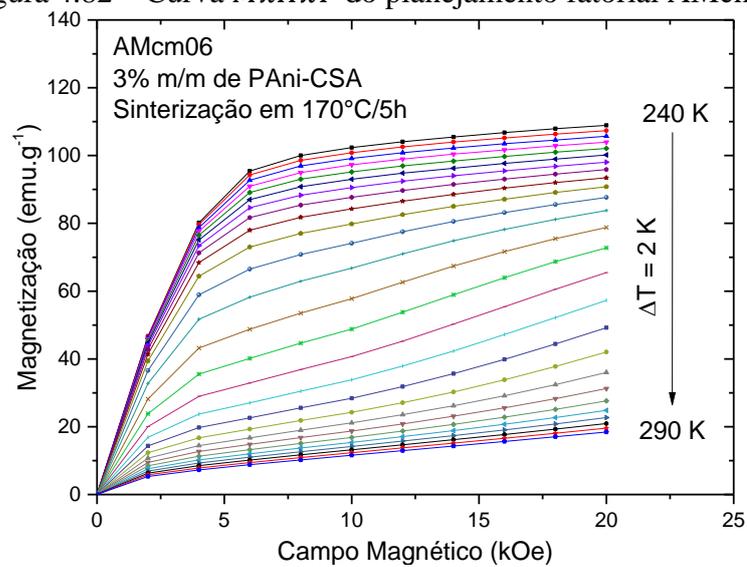
Figura 4.81 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm05.Figura 4.82 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm06.

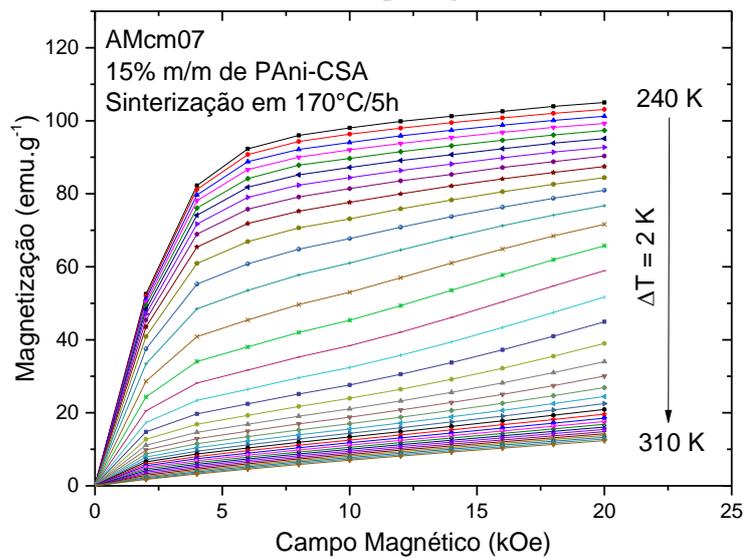
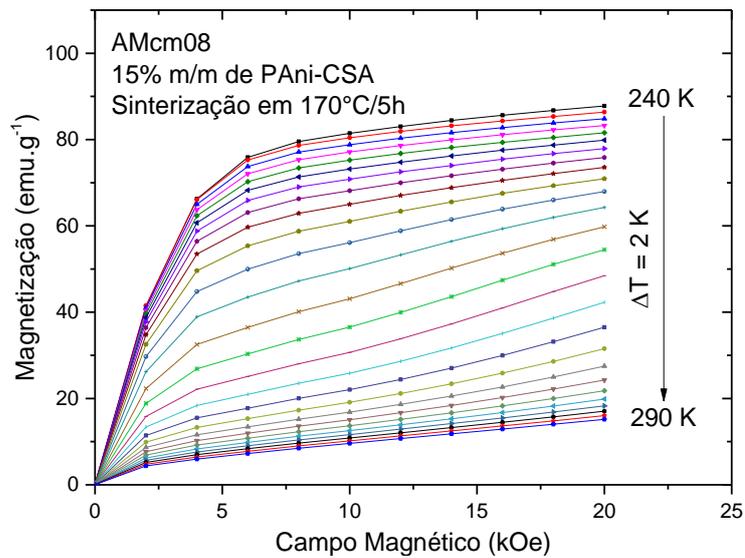
Figura 4.83 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm07.Figura 4.84 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm08.

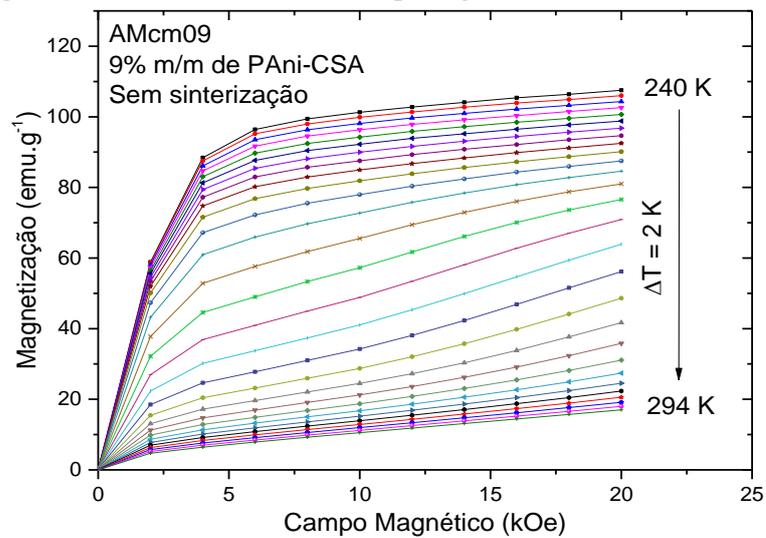
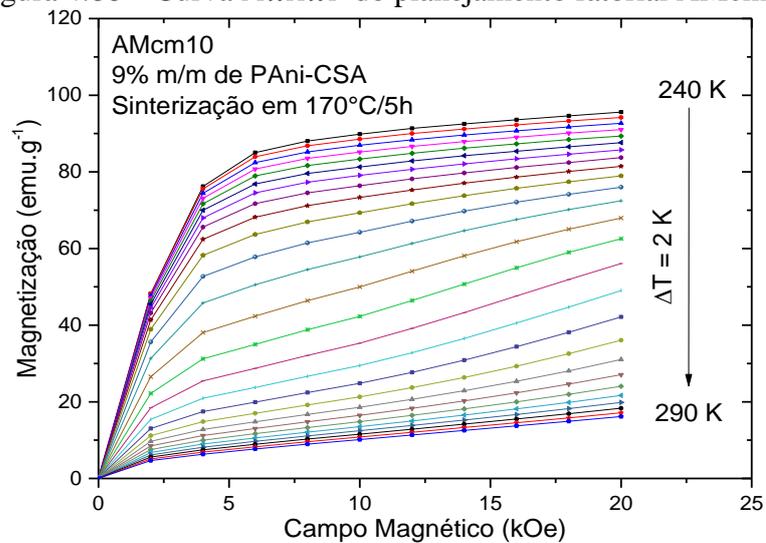
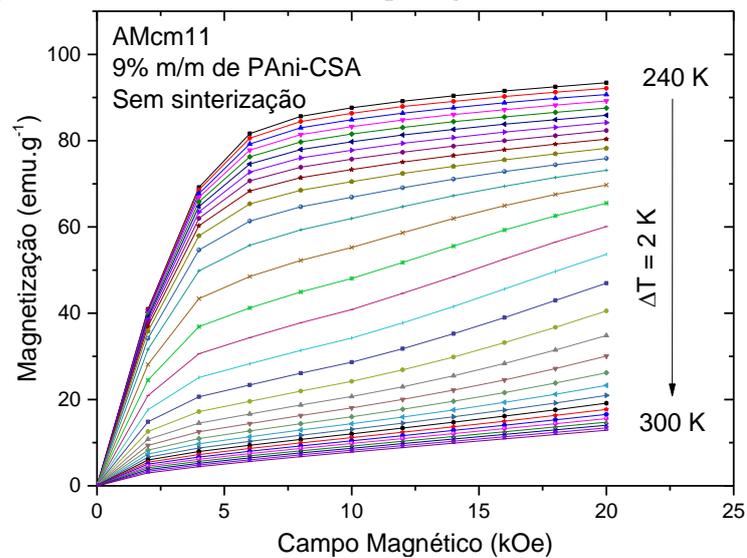
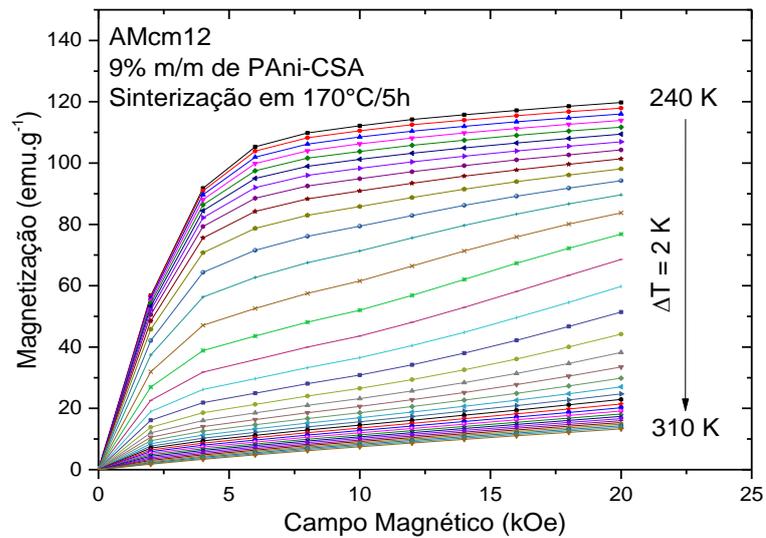
Figura 4.85 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm09.Figura 4.86 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm10.

Figura 4.87 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm11.Figura 4.88 – Curva $M \times H \times T$ do planejamento fatorial AMcm12.

4.3.2.6 Curvas de $-\Delta SxT$

As curvas de $-\Delta SxT$ (Figura 4.89 até a Figura 4.100) são mostradas para a avaliação da temperatura de Curie (T_C), do módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$), da faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}) e da capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$), das amostras realizadas do planejamento fatorial da Tabela 3.4.

Figura 4.89 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm01.

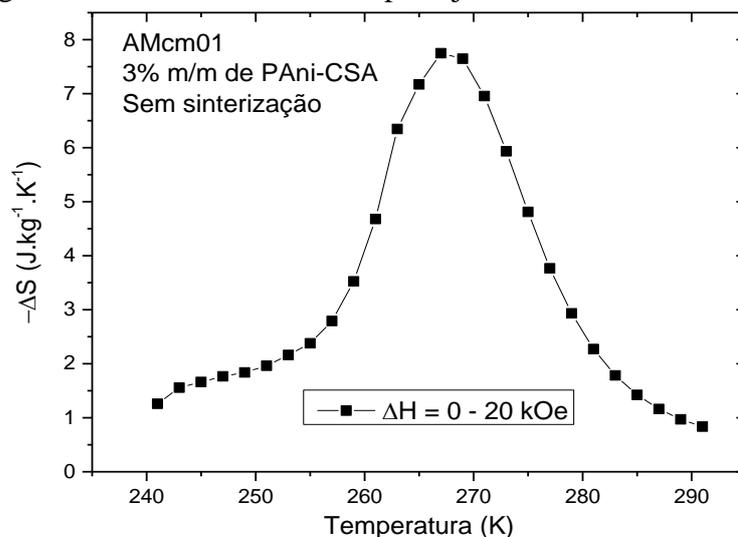


Figura 4.90 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm02.

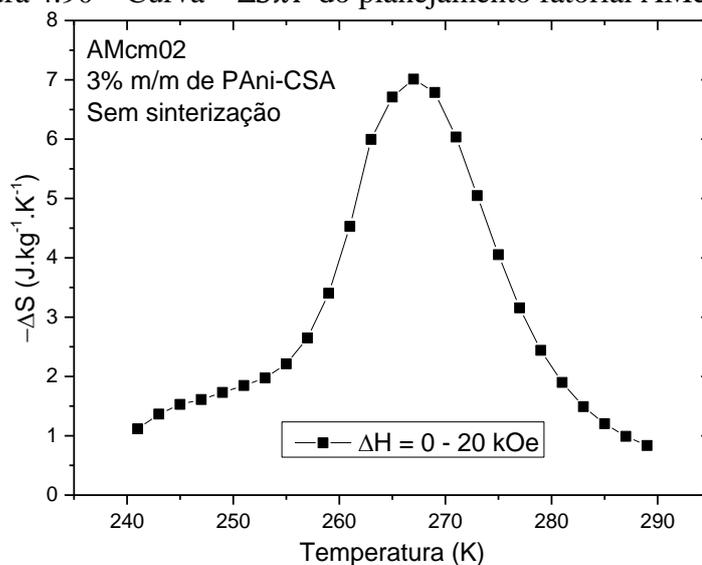


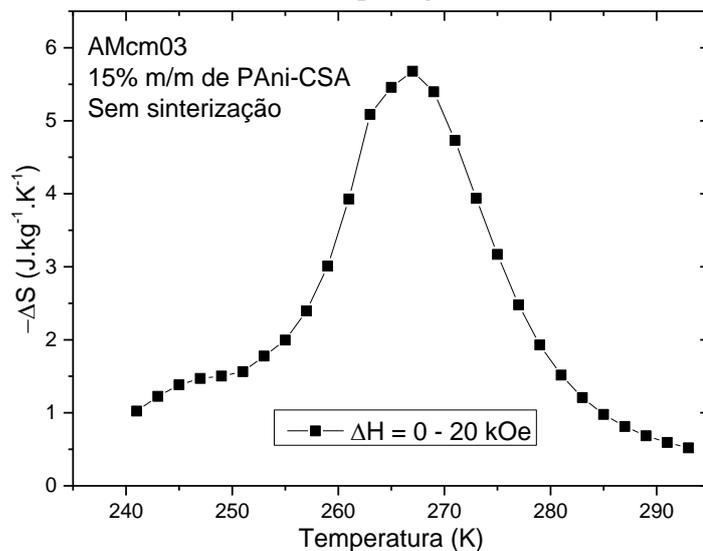
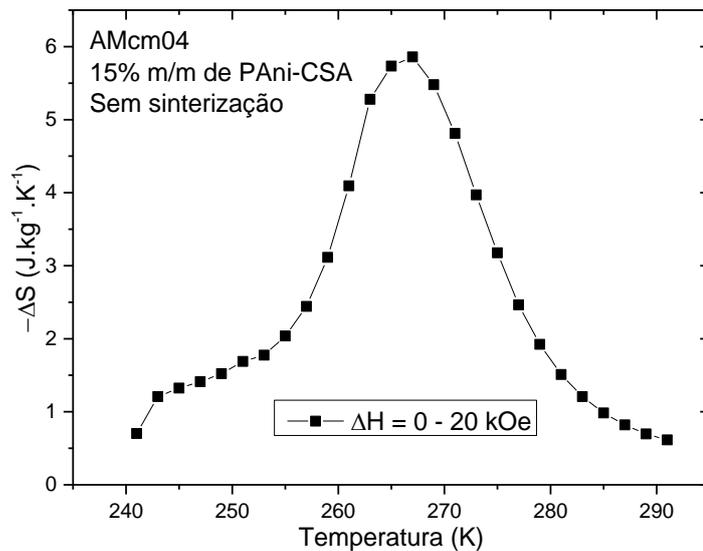
Figura 4.91 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm03.Figura 4.92 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm04.

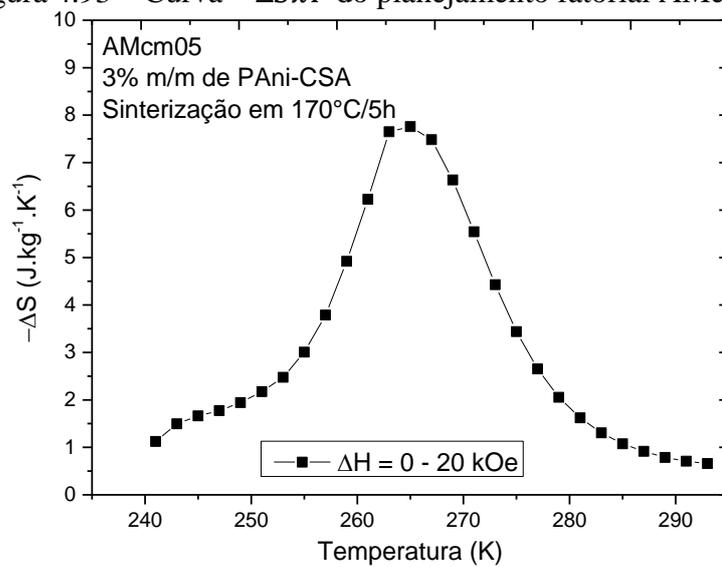
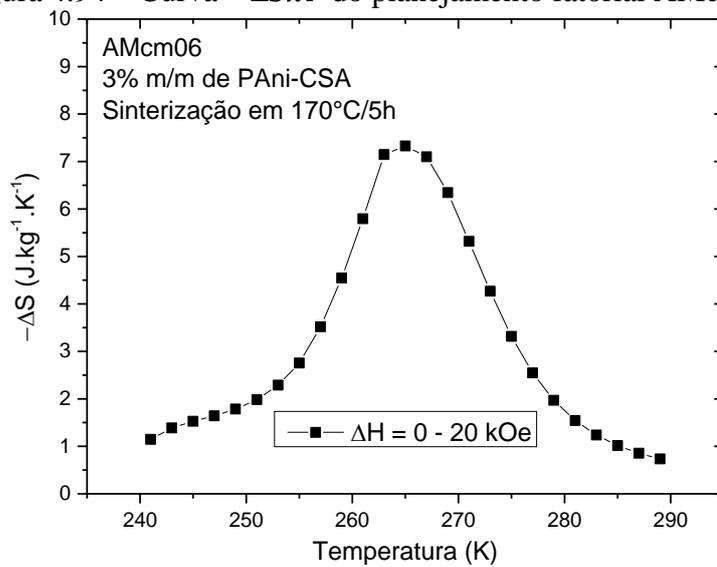
Figura 4.93 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm05.Figura 4.94 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm06.

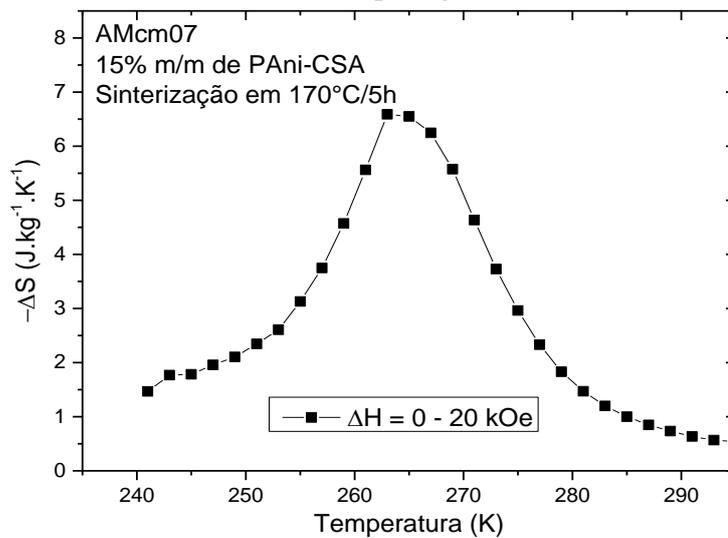
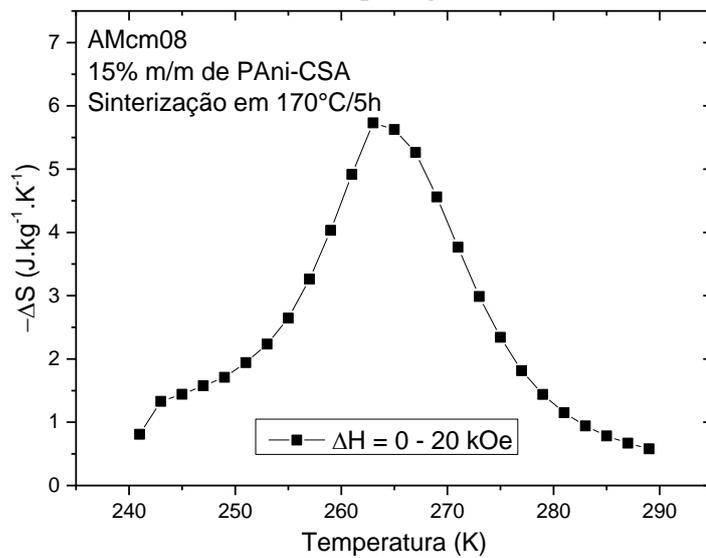
Figura 4.95 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm07.Figura 4.96 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm08.

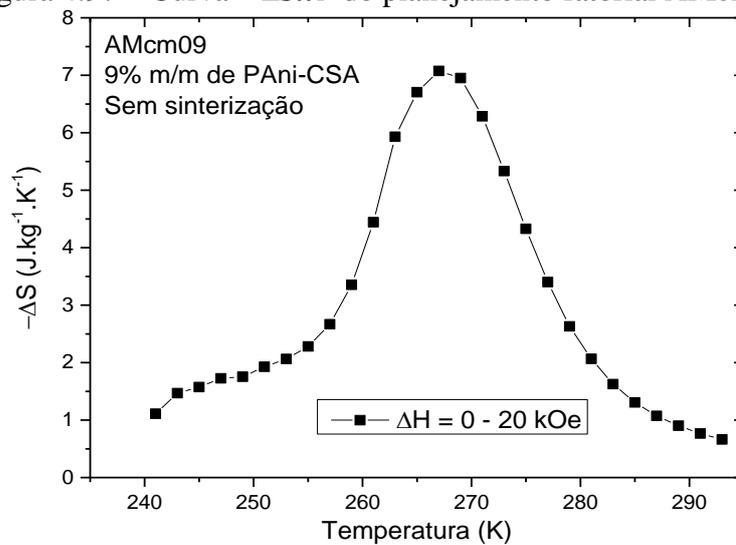
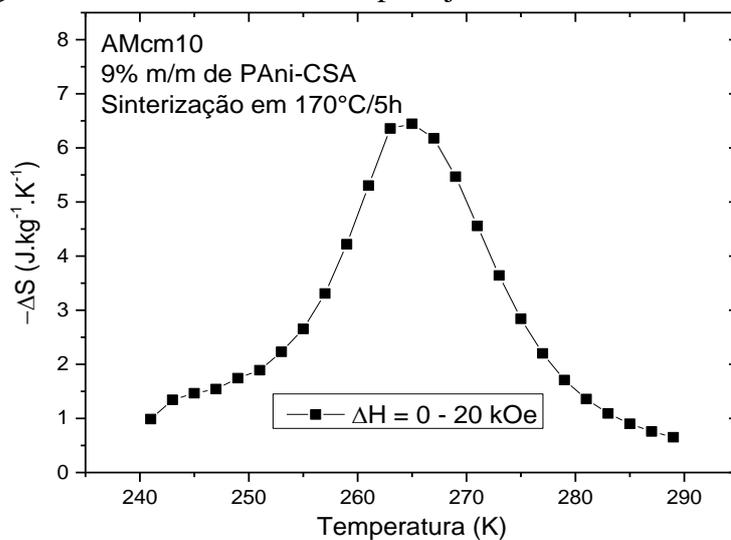
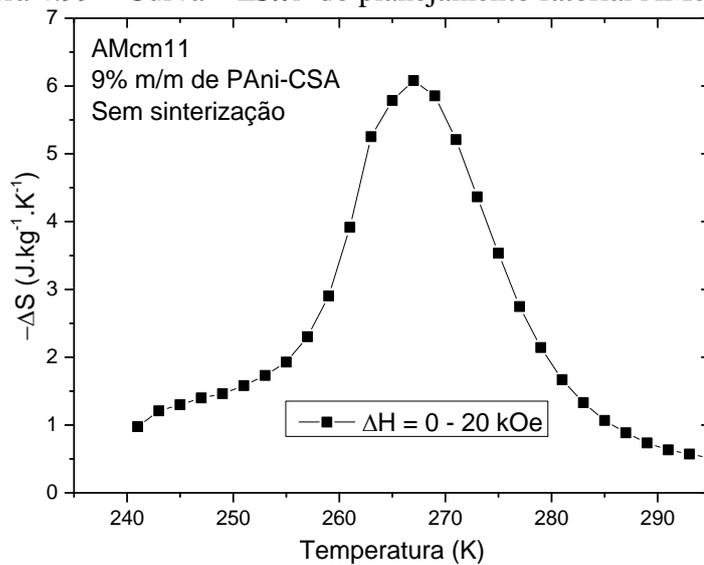
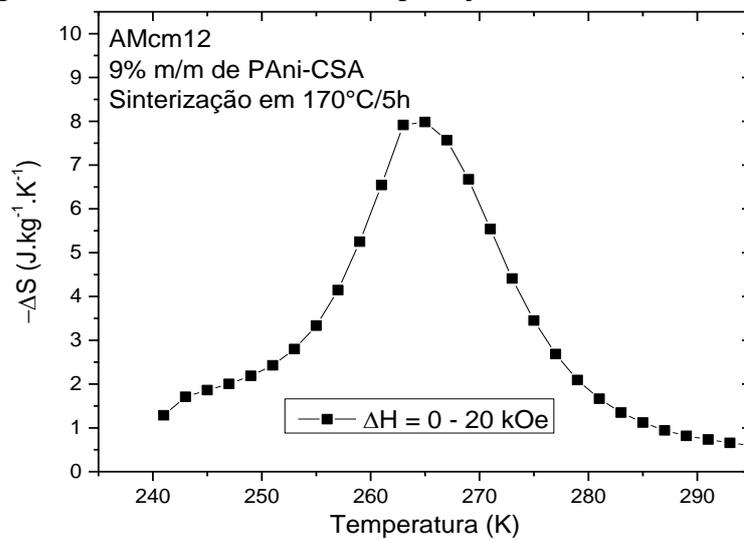
Figura 4.97 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm09.Figura 4.98 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm10.

Figura 4.99 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm11.Figura 4.100 – Curva $-\Delta SxT$ do planejamento fatorial AMcm12.

4.3.2.7 Resposta 3 (R3): temperatura de Curie

Na Tabela 4.11, estão apresentados os respectivos valores da temperatura de Curie (T_C) (resposta 3, R3) obtidos pelas curvas de $-\Delta SxT$ de cada amostra (ver seção 4.3.2.6).

Tabela 4.11 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: temperatura de Curie (T_C).

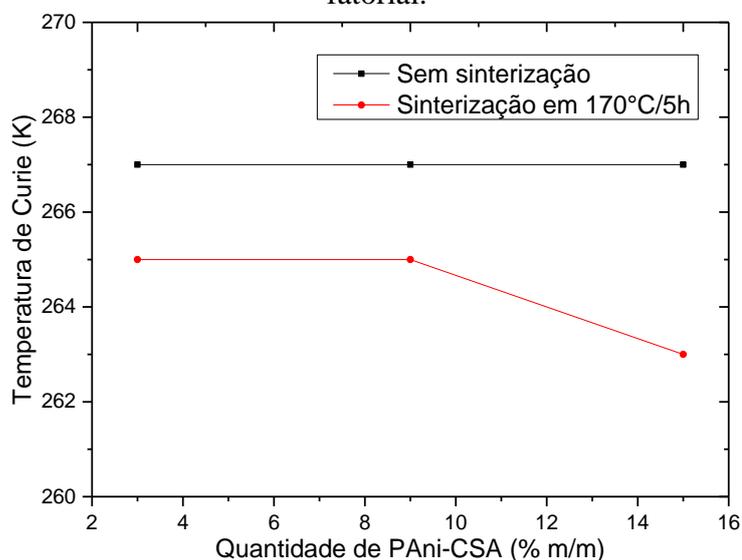
Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R3
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	T_C (K)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	267
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	267
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	267
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	267
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	265
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	265
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	263
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	263
AMcm09	(0) 9	(-1) não	267
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	265
AMcm11	(0) 9	(-1) não	267
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	265
\overline{AMm}			269

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos.

As propriedades de T_C da Tabela 4.11 foram organizadas na Figura 4.101 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. A sinterização tendeu a reduzir os valores da T_C , porém a quantidade de PAni-CSA não influenciou. Apesar de as amostras com 15% m/m de PAni-CSA sinterizadas em 170 °C/5 h ($T_C = 263$ K) apresentarem uma redução de 2 K quando comparadas ao T_C das amostras com 3 e 9% m/m de PAni-CSA também sinterizadas ($T_C = 265$ K), essa redução é explicável. Se se observar a curva de $-\Delta SxT$ do AMcm07 (Figura 4.95) e a do AMcm08 (Figura 4.96), é possível perceber que o valor do $|\Delta S|$ em 265 K é muito próximo ao valor do $|\Delta S|_{máx}$, ou seja, os pontos estão quase paralelos ao

eixo-x. Esse comportamento quase-paralelo também ocorre em algumas outras amostras (*i.e.*, AMcm01 – Figura 4.89, AMcm05 – Figura 4.93, AMcm06 – Figura 4.94 e AMcm09 – Figura 4.97, AMcm10 – Figura 4.98, AMcm12 – Figura 4.100), porém a posição da T_C com seus entornos não vai contra a constatação de que a sinterização influencia na redução da T_C , porque as amostras sinterizadas (AMcm05 – Figura 4.93, AMcm06 – Figura 4.94, AMcm10 – Figura 4.98, AMcm12 – Figura 4.100) apresentam proximidades deslocadas para a esquerda, ao contrário das não-sinterizadas (AMcm01 – Figura 4.89 e AMcm09 – Figura 4.97) que apresentam proximidades deslocadas para a direita.

Figura 4.101 – Influência da quantidade de PANi-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores da temperatura de Curie (T_C) dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.11. Pela ANOVA, organizada na Tabela 4.12, observou-se que o modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativa.

Mostrou-se que os efeitos principais A (concentração de PANi-CSA) e B (sinterização) e o efeito de interação AB são todos estatisticamente significativos, pois apresentaram valor P (teste F) menor do que 0,05 – porque é estabelecido como significativo os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi menor do que 0,05, o qual é significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.12 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: temperatura de Curie (T_C).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	25,33	3	8,44	$6,366 \cdot 10^7$	<0,0001
A – Concentração	2,00	1	2,00	$6,366 \cdot 10^7$	<0,0001
B – Sinterização	18,00	1	18,00	$6,366 \cdot 10^7$	<0,0001
AB	2,00	1	2,00	$6,366 \cdot 10^7$	<0,0001
Curvatura	1,33	2	0,67	$6,366 \cdot 10^7$	<0,0001
Erro puro	0,000	6	0,000		
Total	26,67	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para a T_C foram organizados na Tabela 4.13. Foi possível perceber que os fatores A e B e a interação AB influenciam negativamente, e todos são fora do erro padrão ($\pm 0,00$).

O modelo da T_C também foi indicado pela Equação 4.3. O modelo explica 100% considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 100%, indica que o modelo pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Apesar de o modelo mostrar-se significativo e bem-ajustado aos valores experimentais, há uma ressalva para utilização da Equação 4.3 para fins preditivos.

Tabela 4.13 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: temperatura de Curie (T_C).

A	B	AB	Erro Padrão
-0,50	-1,50	-0,50	0,00

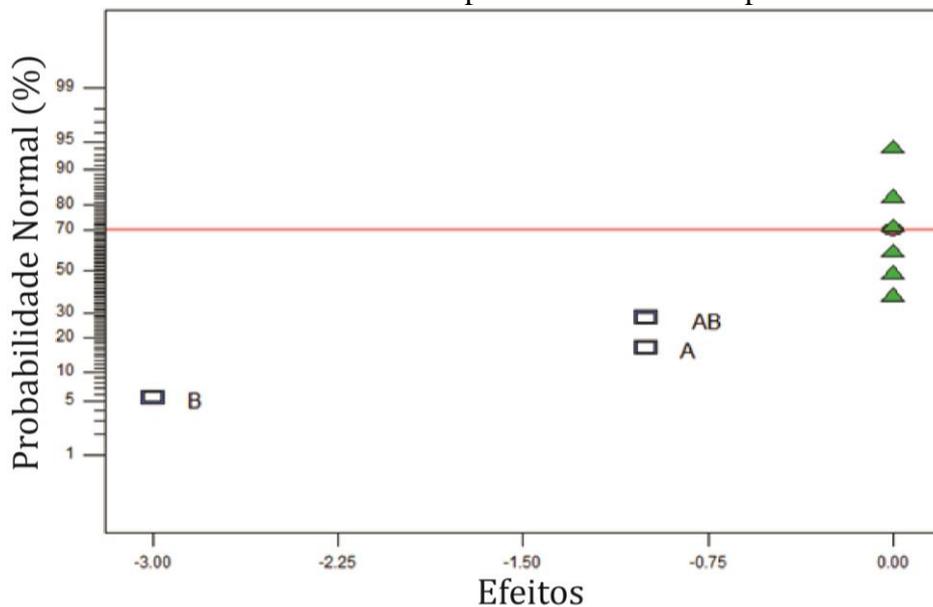
$$T_C = \begin{cases} 267,00000 + 0,00000 * A, & \text{sem sinterização} \\ 265,50000 + 0,16667 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.3)$$

A influência negativa do Fator B pode ser entendida, hipoteticamente, como uma possível transformação metaestável induzida à liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ pela temperatura de sinterização, em que alguma parte da fase de interesse possa ter se transformado em fases de desinteresse, e

que isso, então, responderia a uma diminuição da T_C ^(vii). Sobre a ressalva para com o modelo, a influência negativa do Fator A provavelmente é erroneamente advinda do que foi discutido na Figura 4.101, isto é, advinda do comportamento dos pontos quase-paralelos ao eixo-x no entorno do $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ ^(viii).

Apesar disso, a análise de significância do modelo para a T_C (Equação 4.3) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.102), em que os efeitos estão distantes da reta normal e não se distribuem normalmente como ocorre com os erros aleatórios.

Figura 4.102 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2^2 : temperatura de Curie (T_C).



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor azul em A, B e AB são de influência negativa e não se encontram distribuídos entre os erros aleatórios.

4.3.2.8 Resposta 4 (R4): módulo máximo da variação de entropia

Na Tabela 4.14, estão apresentados os valores do módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$) (resposta 4, R4) obtidos pelas curvas de $-\Delta SxT$ de cada amostra (ver seção 4.3.2.6).

(vii) Esta hipótese só pode ser comprovada por meios de tratamentos térmicos em baixas temperaturas sob a liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$.

(viii) Até o momento, não houve outra explicação que pudesse justificar a real influência do Fator A sob a T_C das amostras sinterizadas em 170 °C/5 h. O ideal seria entender a T_C das amostras sinterizadas como 265 K, independentemente da quantidade de PAni-CSA.

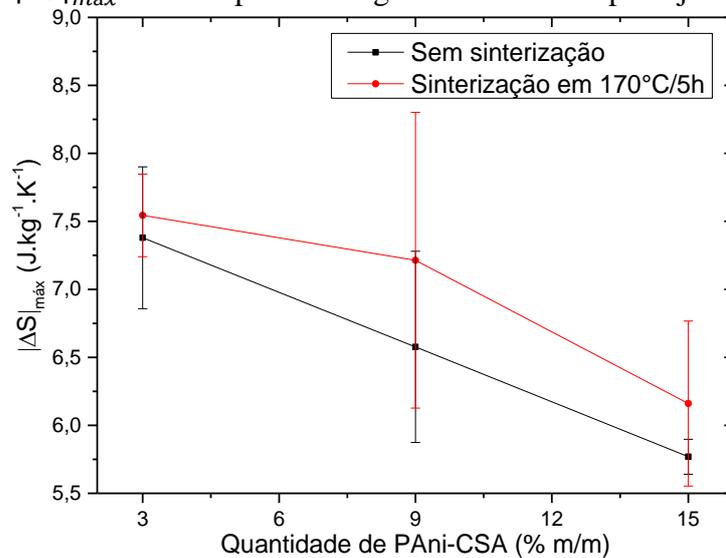
Tabela 4.14 – Planejamento fatorial completo 2², em duplicata, com ponto central: módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R4
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	$ \Delta S _{m\acute{a}x}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	7,74850
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	7,01130
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	5,67820
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	5,85959
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	7,75902
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	7,32919
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	6,58961
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	5,73089
AMcm09	(0) 9	(-1) não	7,07395
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	6,44533
AMcm11	(0) 9	(-1) não	6,07990
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	7,98274
\overline{AMm}			8,07150

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos.

As propriedades de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ da Tabela 4.14 foram organizadas na Figura 4.103 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. O $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ tendeu a diminuir quando se aumentava a quantidade de PAni-CSA, o que era esperado devido à contribuição não-magnética da PAni-CSA, mas foi difícil comparar a influência da sinterização devido à variação entre os valores de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ das duplicatas.

Figura 4.103 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.14. Pela ANOVA, organizada na Tabela 4.15, observou-se que o modelo não se ajusta bem aos dados experimentais, apresentando falta de ajuste significativa.

Mostrou-se que o efeito principal A (concentração de PAni-CSA) é estatisticamente significativo, porém o efeito principal B (sinterização) e o efeito de interação AB não são estatisticamente significativos. O Fator A apresentou valor (teste F) menor do que 0,05, mas o Fator B e o efeito de interação AB apresentaram valor P (teste F) maior do que 0,05, os quais caracterizam termos não-significativos – porque é estabelecido como significativo os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi maior do que 0,05, o qual é não-significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.15 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	4,98	3	1,66	4,11	0,0666
A – Concentração	4,48	1	4,48	11,10	0,0158

Tabela 4.15 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
B – Sinterização	0,15	1	0,15	0,38	0,5593
AB	0,026	1	0,026	0,064	0,8090
Curvatura	0,17	2	0,087	0,22	0,8118
Erro puro	2,43	6	0,40		
Total	7,58	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para o $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ foram organizados na Tabela 4.16. Foi possível perceber que o Fator A influencia negativamente, enquanto o Fator B e a interação AB são estatisticamente insignificativos porque estão dentro do erro padrão ($\pm 0,22$).

O modelo de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$, apesar de não-significativo, foi indicado pela Equação 4.4. O modelo explica apenas 50,91%, considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 67,27%, indica que não pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, o modelo mostra-se insignificativo e sem-ajuste aos valores experimentais, não podendo ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 4.16 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$).

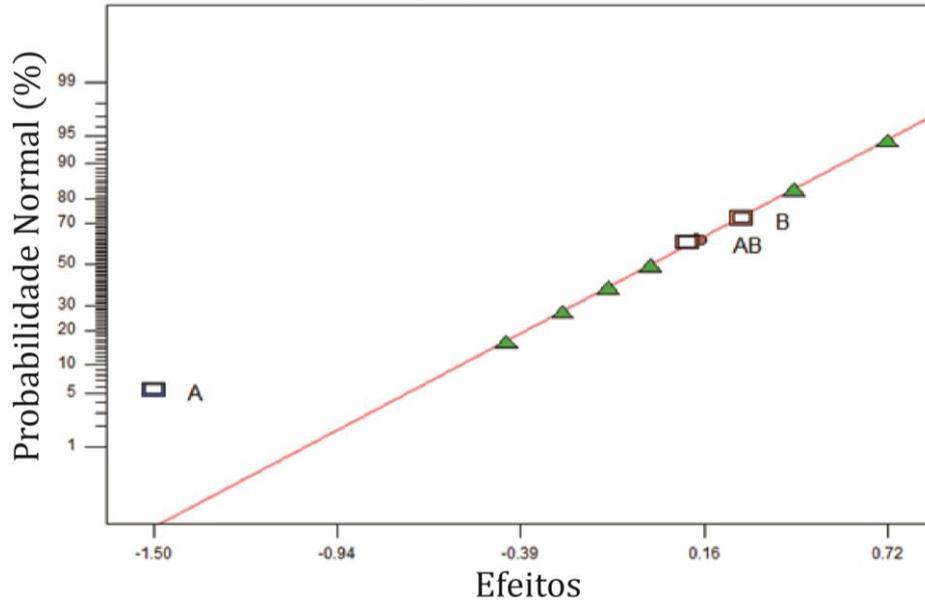
A	B	AB	Erro Padrão
-0,75	+0,14	+0,057	$\pm 0,22$

$$|\Delta S|_{m\acute{a}x} = \begin{cases} 7,78265 - 0,13425 * A, & \text{sem sinterização} \\ 7,89007 - 0,11532 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.4)$$

A influência negativa do Fator A está relacionada com o caráter não-magnético da PAni-CSA quando comparado ao caráter magnético da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, ou seja, a concentração de PAni-CSA no compósito magnetocalórico é inversamente proporcional ao $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ porque a unidade do $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ é normalizada em relação à massa, isto é, $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Já a não-significância do Fator B está relacionada à variação entre os valores de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ das duplicatas. Além disso, a análise de insignificância do modelo para o $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ (Equação 4.4) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.104) em que o efeito A está distante e à esquerda da

reta normal, ou seja, de influência negativa; enquanto o efeito B e a interação AB se distribuem normalmente entre os erros aleatórios, ou seja, de influência não-significativa.

Figura 4.104 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2^2 : módulo máximo da variação de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$).



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor azul em A é de influência negativa; a cor laranja em B e AB seria de influência positiva, porém são insignificantes porque se encontram distribuídos entre os erros aleatórios.

4.3.2.9 Resposta 5 (R5): faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao módulo máximo da variação de entropia

Na Tabela 4.17, estão apresentados os valores da faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}) (resposta 5, R5) obtidos pelas curvas de $-\Delta S_x T$ de cada amostra (ver seção 4.3.2.6).

Tabela 4.17 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R5
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	δT_{FWHM} (K)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	17,18690
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	17,03673
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	17,51104

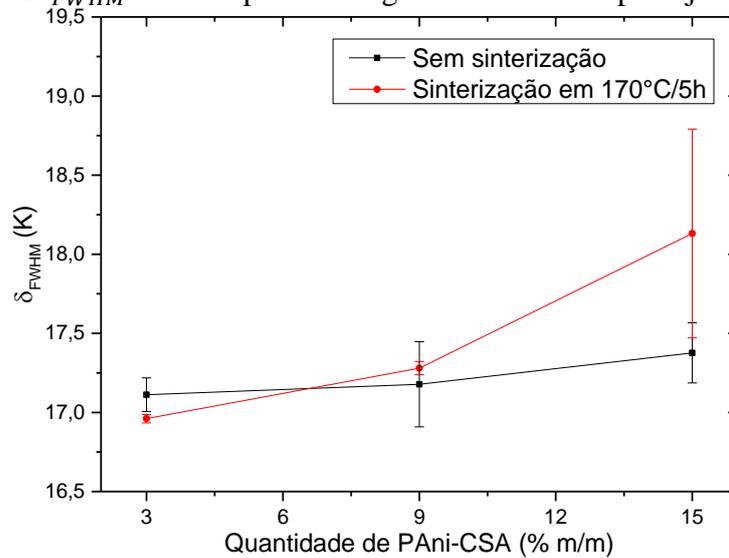
Tabela 4.17 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R5
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	δT_{FWHM} (K)
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	17,24202
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	16,94175
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	16,97935
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	18,59823
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	17,66407
AMcm09	(0) 9	(-1) não	17,36873
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	17,30950
AMcm11	(0) 9	(-1) não	16,98765
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	17,25053
\overline{AMm}			15,68804

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos.

As propriedades de δT_{FWHM} da Tabela 4.17 foram organizadas na Figura 4.105 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. A quantidade de PANi-CSA tendeu a aumentar os valores de δT_{FWHM} quando comparados às amostras com mesma quantidade de PANi-CSA porém sem sinterização, mas foi difícil comparar a influência da sinterização devido à variação entre os valores de δT_{FWHM} das duplicatas com 9 e 15% m/m de PANi-CSA.

Figura 4.105 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de δT_{FWHM} dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.17. Pela ANOVA, organizada na Tabela 4.18, observou-se que o modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativa.

Mostrou-se que o efeito principal A (concentração de PAni-CSA) é estatisticamente significativo, porém o efeito principal B (sinterização) e o efeito de interação AB não são estatisticamente significativos. O Fator A apresentou valor (teste F) menor do que 0,05, mas o Fator B e o efeito de interação AB apresentaram valor P (teste F) maior do que 0,05, os quais caracterizam termos não-significativos – porque é estabelecido como significativo os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi menor do que 0,05, o que é significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.18 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	1,61	3	0,54	5,75	0,0338
A – Concentração	1,03	1	1,03	11,06	0,0159
B – Sinterização	0,18	1	0,18	1,95	0,2116

Tabela 4.18 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x} (\delta T_{FWHM})$.

Fonte		Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
	AB	0,41	1	0,41	4,41	0,0806
Curvatura		0,10	2	0,050	0,54	0,6102
Erro puro		0,56	6	0,093		
Total		2,27	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para o δT_{FWHM} foram organizados na Tabela 4.19. Foi possível perceber que o Fator A influencia positivamente, enquanto o Fator B e a interação AB são estatisticamente insignificativos porque estão estatisticamente próximos do erro padrão ($\pm 0,11$).

O modelo do δT_{FWHM} também foi indicado pela Equação 4.5. O modelo explica 61,28%, considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 74,19%, indica que o modelo pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Apesar de o modelo mostrar-se significativo e bem-ajustado aos valores experimentais, aqui também há uma ressalva para utilização da Equação 4.5 para fins preditivos.

Tabela 4.19 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x} (\delta T_{FWHM})$.

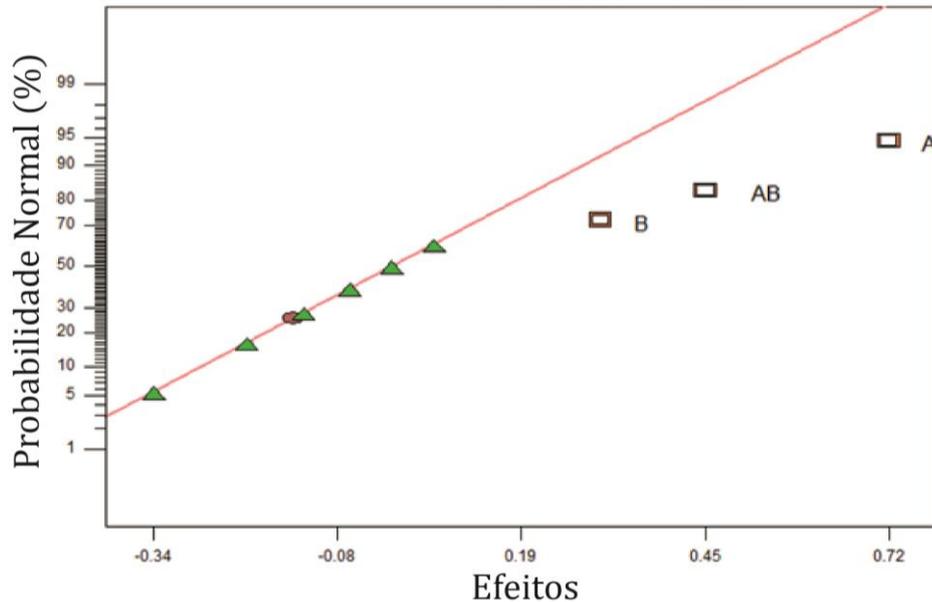
A	B	AB	Erro Padrão
+0,36	+0,15	+0,23	$\pm 0,11$

$$\delta T_{FWHM} = \begin{cases} 17,04564 + 0,022060 * A, & \text{sem sinterização} \\ 16,66790 + 0,097550 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.5)$$

Sobre a ressalva para com o modelo, a influência positiva do Fator A ainda não foi entendida – e talvez até não faça sentido físico, apesar de estatisticamente válido.

Apesar disso, a análise de significância do modelo para o δT_{FWHM} (Equação 4.5) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.30), em que o efeito A está distante e à direita da reta normal, ou seja, de influência positiva; enquanto o efeito B e a interação AB estão estatisticamente próximos dos erros aleatórios, ou seja, de influência não-significativa.

Figura 4.106 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2^2 : faixa de temperatura da largura à meia altura referente ao $|\Delta S_M|_{m\acute{a}x}$ (δT_{FWHM}).



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor laranja em A, B e AB são de influência positiva, porém B e AB estão estatisticamente próximos dos erros aleatórios.

4.3.2.10 Resposta 6 (R6): capacidade relativa de refrigeração

Na Tabela 4.20, estão apresentados os valores da capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$) (resposta 6, R6) obtidos pelas curvas de $-\Delta SxT$ de cada amostra (ver seção 4.3.2.6) através da Equação 2.63.

Tabela 4.20 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R6
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	$RCP(S)$ (J.kg ⁻¹)
AMcm01	(-1) 3	(-1) não	133,1726947
AMcm02	(-1) 3	(-1) não	119,4496250
AMcm03	(+1) 15	(-1) não	99,43118733
AMcm04	(+1) 15	(-1) não	101,0311680
AMcm05	(-1) 3	(+1) sim	131,4513771
AMcm06	(-1) 3	(+1) sim	124,4448822

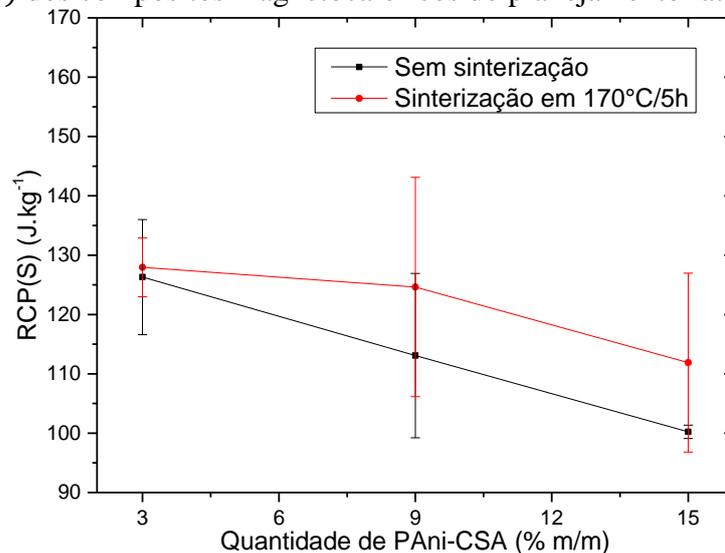
Tabela 4.20 – Planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, com ponto central: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).

Amostras	Fatores		Resposta
	A	B	R6
	Concentração (% m/m)	Sinterização (170 °C/5 h)	$RCP(S)$ (J.kg ⁻¹)
AMcm07	(+1) 15	(+1) sim	122,5550824
AMcm08	(+1) 15	(+1) sim	101,2308421
AMcm09	(0) 9	(-1) não	122,8655276
AMcm10	(0) 9	(+1) sim	111,5654396
AMcm11	(0) 9	(-1) não	103,2832132
AMcm12	(0) 9	(+1) sim	137,7064959
\overline{AMm}			126,626015

Legenda: \overline{AMm} : liga-base destinada a ser a carga magnetocalórica dos compósitos magnetocalóricos.

As propriedades de $RCP(S)$ da Tabela 4.20 foram organizadas na Figura 4.107 para se acompanhar qualitativamente a influência das duas variáveis. O $RCP(S)$ tendeu a diminuir quando se aumentava a quantidade de PAni-CSA, o que era esperado devido à contribuição não-magnética da PAni-CSA, mas foi difícil comparar a influência da sinterização devido à variação entre os valores de $RCP(S)$ das duplicatas.

Figura 4.107 – Influência da quantidade de PAni-CSA e da sinterização em 170 °C/5 h nos valores de $RCP(S)$ dos compósitos magnetocalóricos do planejamento fatorial.



Para tanto, foi possível avaliar quantitativamente os valores dos efeitos principais, de interação e de análise de variância da Tabela 4.20. Pela ANOVA, organizada na Tabela 4.21, observou-se que o modelo não se ajusta bem aos dados experimentais, apresentando falta de ajuste significativa.

Mostrou-se que o efeito principal A (concentração de PAni-CSA) é estatisticamente significativo, porém o Fator B (sinterização) e o efeito de interação AB não são estatisticamente significativos. O Fator A apresentou valor (teste F) menor do que 0,05, mas o Fator B e o efeito de interação AB apresentaram valor P (teste F) maior do que 0,05, os quais caracterizam termos não-significativos – porque é estabelecido como significativo os termos menores do que 0,05.

Para o modelo, o valor P (teste F) foi maior do que 0,05, o que é não-significativo – porque é estabelecido um valor P (teste F) menor do que 0,05 ao modelo para que haja uma probabilidade menor do que 5% para que a hipótese nula seja verdadeira.

Tabela 4.21 – Tabela de resultados ANOVA para o fatorial 2²: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	1143,95	3	381,32	2,60	0,1475
A – Concentração	887,69	1	887,69	6,05	0,0492
B – Sinterização	88,43	1	88,43	0,60	0,4671
AB	50,25	1	50,25	0,34	0,5798
Curvatura	29,70	2	11,85	0,10	0,9053
Erro puro	880,76	6	146,79		
Total	2054,40	11			

Os valores dos efeitos principais e de interação para o $RCP(S)$ foram organizados na Tabela 4.22. Foi possível perceber que o Fator A influencia negativamente, enquanto o Fator B e a interação AB são estatisticamente insignificativos porque estão dentro do erro padrão ($\pm 4,28$).

O modelo do $RCP(S)$, apesar de não-significativo, foi indicado pela Equação 4.6. O modelo explica apenas 34,75%, considerando a variação total, que comparada com a porcentagem de variação explicável, 56,50%, indica que não pode ser usado para prever resultados dentro do intervalo estudado. Assim, o modelo mostra-se insignificativo e sem-ajuste aos valores experimentais, não podendo ser utilizado para fins preditivos.

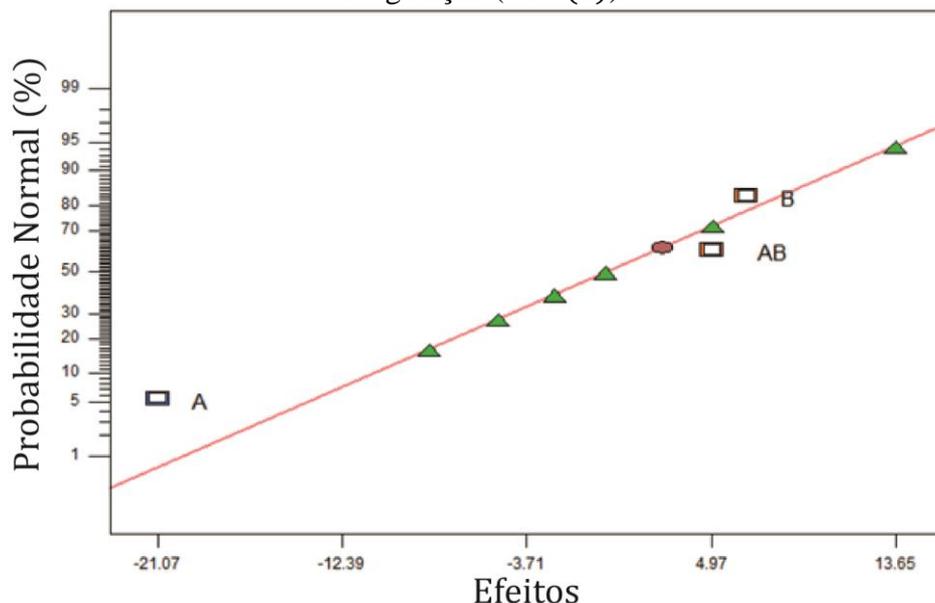
Tabela 4.22 – Valores dos efeitos principais e de interação para o fatorial completo 2²: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).

A	B	AB	Erro Padrão
-10,53	+3,32	+2,51	±4,28

$$RCP(S) = \begin{cases} 132,83116 - 2,17333 * A, & \text{sem sinterização} \\ 131,96192 - 1,33793 * A, & \text{com sinterização} \end{cases} \quad (4.6)$$

A influência negativa do Fator A está relacionada com o caráter não-magnético da PAni-CSA quando comparado ao caráter magnético da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, ou seja, a concentração de PAni-CSA no compósito magnetocalórico é inversamente proporcional ao $RCP(S)$ porque a unidade do $RCP(S)$ é normalizada em relação à massa, isto é, $J.kg^{-1}$. Já a não-significância do Fator B está relacionada à variação entre os valores de $RCP(S)$ das duplicatas. Além disso, a análise de insignificância do modelo para o $RCP(S)$ (Equação 4.6) pôde ser confirmada pelo gráfico de probabilidade normal (Figura 4.108) em que o efeito A está distante e à esquerda da reta normal, ou seja, de influência negativa; enquanto o efeito B e a interação AB se distribuem normalmente entre os erros aleatórios, ou seja, de influência não-significativa.

Figura 4.108 – Gráfico normal dos efeitos para o fatorial 2²: capacidade relativa de refrigeração ($RCP(S)$).



Legenda: Os triângulos verdes são os erros aleatórios; a reta vermelha é a reta normal; a cor azul em A é de influência negativa; a cor laranja em B e AB seria de influência positiva, porém são insignificantes porque se encontram distribuídos entre os erros aleatórios.

4.4 Análise crítica dos resultados obtidos

Uma vez que os compósitos PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} possam ser empregados na fabricação de refrigeradores magnéticos em larga escala, há de se garantir a manutenção – e a reprodutibilidade – de boas propriedades mecânicas, condutoras e magnetocalóricas no produto final obtido, em comparação com as apresentadas pela liga como fundida.

Ainda mais, se levarmos em consideração que a maior redução de $RCP(S)$ foi de ~21% (AMcm03: 15% m/m PAni-CSA, sem sinterização), esse resultado é interessante quando comparado aos de Bocca *et al.*¹⁰⁷, porque o melhor resultado deles apresenta redução de ~30%, e redução de ~60% no pior resultado; ou seja, só aqui o compósito de PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} já se mostra mais viável ao composto Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} impregnado de Sn. Os compósitos de PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} também apresentaram propriedades mecânicas superiores às encontrados na dissertação de Bocca¹⁰⁸, e nesse aspecto há um salto de qualidade atingido.

Quando decidimos por fazer várias amostras de Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}, macerá-las e obter um pó-base de granulometria de 38-45 µm, isso foi pensado para reduzir qualquer variável quanto à origem da carga magnetocalórica. Se retornarmos novamente aos trabalhos de Bocca *et al.*¹⁰⁷ e Bocca¹⁰⁸, percebemos que suas amostras-base de Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} que deram origem aos compósitos com Sn não apresentam repetitividade (tanto que, para efeito de comparação, foi necessário normalizar os resultados com cada amostra-base).

Diante disso, ainda não consegui concluir as origens da falta de repetitividade das duplicadas realizadas nessa dissertação. Pensei em algumas variáveis que poderiam influenciar nos resultados. Por exemplo, o intervalo de medição entre uma amostra e sua duplicada. Quando os doze compósitos de PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} foram realizados e fraturados para caracterização na Unicamp, enfrentei atrasos para receber as medidas. Os motivos desses atrasos se concentraram, basicamente, em o *SQUID* ser muito solicitado, e as amostras ficarem numa fila de espera, não sendo possível realizar todas as caracterizações em uma única sessão de medidas. Também houve problemas técnicos de fornecimento de He líquido, e as caracterizações pararam. Assim, entre a primeira medida e a última, tive que esperar vários dias; mais especificamente, 152 dias. Pensei que esse intervalo poderia ter influenciado nos resultados (*e.g.*, por oxidação), mas não encontrei coerência quando organizei as datas de cada duplicada e comparei os desvios-padrão. Duplicadas realizadas na mesma semana, por exemplo, apresentaram desvio-padrão maior do que duplicatas realizadas com hiato de tempo

entre uma medida e sua duplicata, ou seja, não foi possível confirmar, pelo menos por estes dados, que as amostras se oxidaram durante esses 152 dias.

Tentei pensar em outra explicação e cogitei a influência da massa utilizada para fazer as caracterizações. Quando pensei nisso, imaginei que massas menores poderiam dar uma falsa representação do compósito como um todo^(ix), análogo ao que acontece com o tamanho de uma amostra para se fazer inferências estatísticas^(x), ou mesmo análogo ao limite crítico de volume utilizado para calcular o volume específico da matéria diante da hipótese do contínuo^(xi). Imaginei isso porque houve duplicata produzida com massa bem diferente uma da outra (*e.g.*, 6,6 e 11 mg, ou 15,1 e 29,9 mg), porém outras com massas bem próximas (*e.g.*, 16,8 e 17,4 mg, ou 9,1 e 9,2 mg). Aqui, novamente, não houve coerência entre os desvios-padrão, isto é, massas grandes ora apresentavam desvio-padrão com valores altos, ora com valores pequenos, não sendo possível estabelecer qualquer relação com as massas menores utilizadas não representando o todo.

Uma outra hipótese, então, foi desconfiar da homogeneidade durante a distribuição da PANi-CSA nos entornos dos grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$. Por mais que as imagens de MEV tendam a mostrar uma homogeneização até que adequada, não há como garantir que os pedaços utilizados no *SQUID* também apresentem essa homogeneização; basicamente porque as amostras utilizadas no MEV foram muito maiores do que as utilizadas no *SQUID*. A saber, as superfícies analisadas no MEV foram referentes a aproximadamente um quarto de cada pastilha, isto é, ~50 mg, enquanto as massas para o *SQUID* foram menores por motivos do tamanho do porta-amostra. Assim, fica difícil concluir se, para um dado compósito, o pedaço utilizado no *SQUID*, de fato, representa o todo. Ainda mais, se existe alguma possibilidade da distribuição de PANi-CSA se mostrar diferente no interior e na superfície, porque as imagens de MEV foram referentes apenas ao interior.

A última hipótese foi desconfiar do processo de compactação utilizado na confecção dos compósitos (ver seção 3.3.3). A compactação de materiais granulares, especialmente os casos

(ix) Quando digo “todo”, é no sentido de “a pastilha total”; não é “todo” para “todas as amostras feitas”. A ideia foi responder “será que massas menores representam o todo?”, isto é, quando seleciono um pedaço para medir, posso dizer que esse pedaço representa meu compósito (o todo)? Para isso, conferi os desvios das amostras do planejamento fatorial e concluí que não foi possível estabelecer qualquer relação, ou seja, a falta de homogeneidade não foi por causa das massas menores utilizadas.

(x) O tamanho de uma amostra garante, com certo erro amostral, a representação do todo através de métodos probabilísticos.

(xi) O volume específico é calculado sob a hipótese do contínuo, isto é, do comportamento da matéria por descrição ser conforme resultados medidos. No caso do volume específico, há um volume mínimo (V') para que a razão $\rho = m/V$ faça sentido: $\rho = \lim_{V \rightarrow V'} (m/V)$.

em que se utiliza pressão uniaxial, deve controlar os movimentos dos pós, a acomodação deles e o gradiente de pressão desenvolvido no interior do compactado-verde. No caso do processo utilizando nessa dissertação, os únicos parâmetros controlados com confiança foram a pressão final (250 MPa) avaliada no visor do sensor e o tempo de alívio da pressão (30 s), ou seja, os movimentos dos pós, a acomodação deles e o gradiente de pressão certamente apresentaram variações entre uma amostra e outra, resultando em duplicatas diferentes.

5 CONCLUSÕES

Esta paisagem existe? Não existe. Existe espaço
vacante, a semear
da paisagem retrospectiva

(Carlos Drummond de Andrade¹²⁹)

A rota de processamento do primeiro compósito magnetocalórico com polímero condutor, PANi-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}, foi desenvolvida satisfatoriamente, mediante pré-testes e planejamento fatorial. As conclusões estão divididas em: aglomerante polimérico (PANi-CSA) e liga magnetocalórica (Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}) – seção 5.1; pré-testes – seção 5.2; planejamento fatorial – seção 5.3; e os prospectos gerais dessa dissertação – seção 5.4.

5.1 Liga magnetocalórica (Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}) e aglomerante polimérico (PANi-CSA)

Sobre o pó-base de Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} – de cuja granulometria obtida por moagem manual foi 38-45 μm, com áreas facetadas de gume afiado e marcas de lascados conforme as imagens de MEV – utilizado como carga ao compósito magnetocalórico, constatou-se M_S de ~170 emu.g⁻¹, a partir de ~10 kOe. Mantiveram-se presentes a transição de primeira ordem (~269 K no aquecimento) e de segunda (~306 K). Mediu-se o EMC em $|\Delta S|_{máx}$ de ~8,1 J.kg⁻¹.K⁻¹, na vizinhança de ~269 K, com $RCP(S)$ de ~126,6 J.kg⁻¹. O DRX também confirmou a fase de interesse monoclinica tipo-Gd₅Ge₂Si₂ e fases minoritárias.

Sobre a PANi-CSA utilizada como aglomerante polimérico ao compósito magnetocalórico, constatou-se por DRX seu caráter amorfo/nanocristalino e cristalino. A estabilidade térmica por TG e DSC mostraram ~10% em perda de umidade e oligômeros até 200 °C, e degradação do CSA a partir de 250 °C. O FTIR mostrou as bandas da PANi e as bandas do grupo SO₃⁻ (devido à dopagem por CSA). A dopagem por CSA também foi confirmada por UV-Vis, porém a condutividade elétrica (σ) foi de (1,20±0,43).10⁻³ S.m⁻¹, devendo ser melhorada com uma dopagem maior ou mais eficiente.

5.2 Pré-testes

Os pré-testes foram essenciais para determinar os parâmetros do planejamento fatorial. Mostrou-se através dos pré-testes que a sinterização não influenciou nas propriedades magnéticas (exceto por um deslocamento de ~2 K na T_C). No entanto, a sinterização melhorou as propriedades mecânicas de microdureza Vickers em ~33% do compósito com 30% m/m de PANi-CSA, mostrando-se independente do tempo de sinterização utilizados (5 e 10 h). Adotou-

se um limite máximo de 15% m/m de PAni-CSA devido à diferença entre as densidades da razão aglomerante/liga-magnetocalórica e a necessidade de não se perder EMC pela contribuição não-magnética da PAni-CSA. Outros pré-testes determinaram um limite mínimo de PAni-CSA em 3% m/m. Além disso, os pré-testes mostraram que o processo de compactação influenciou na redução em ~10% do EMC.

5.3 Planejamento fatorial

Os Fatores principais avaliados nos modelos foram: (A) concentração de PAni-CSA, e (B) sinterização.

O modelo de microdureza Vickers apresentou-se significativo, com o Fator principal B influenciando positivamente, enquanto o Fator principal A e o Fator de interação AB influenciando negativamente.

As imagens de MEV mostraram uma distribuição homogênea de PAni-CSA, que funciona também como absorvedora da carga de compactação, mantendo-se os grãos de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ com característica de gume afiado e marcas de lascados. O aspecto da superfície de fratura foi pseudoporosa e irregular devido à fratura intergranular.

O modelo de magnetização de saturação (M_S) apresentou-se não-significante, porém o Fator principal A influenciou negativamente, enquanto o Fator principal B e o de Fator de interação AB não foram estatisticamente significativos devido à variação entre os valores de M_S das duplicatas.

Todas as amostras do planejamento fatorial apresentaram transição de primeira e segunda ordem.

O modelo de temperatura de Curie (T_C) apresentou-se significativo, com o Fator B influenciando negativamente, reduzindo a T_C de 267 para 265 K, e o Fator principal A e o Fator de interação AB, apesar de apresentarem influência negativa, foram desconsiderados para esse modelo.

O modelo de variação máxima de entropia ($|\Delta S|_{m\acute{a}x}$) apresentou-se não-significante, porém o Fator principal A influenciou negativamente, enquanto o Fator principal B e o Fator de interação AB não foram estatisticamente significativos devido à variação entre os valores de $|\Delta S|_{m\acute{a}x}$ das duplicatas.

O modelo de largura à meia altura (δ_{FWHM}) apresentou-se significativo, com o Fator principal A influenciando positivamente, fato sem explicação até o momento; enquanto o Fator

principal B e o Fator de interação AB não foram estatisticamente significativos devido à variação entre os valores de δ_{FWHM} das duplicatas.

Por fim, o modelo de $RCP(S)$ apresentou-se não-significante, porém o Fator principal A influenciou negativamente, enquanto o Fator principal B e o Fator de interação AB não foram estatisticamente significativos devido à variação entre os valores de $RCP(S)$ das duplicatas.

5.4 Prospecto geral

Conforme o resumo na seção 5.3, houve dificuldade para se validar alguns dos modelos propostos pelo planejamento fatorial devido à variação entre algumas duplicatas. Sobre a variação encontrada nas duplicatas, foram levantadas quatro hipóteses: (1) oxidação; (2) quantidade de massa utilizada no *SQUID*; (3) homogeneidade dos compósitos; e (4) falta de controle do processo de compactação –, conforme detalhes na seção 4.4. Em suma, as hipóteses (1) e (2) mostraram-se inconsistentes e foram descartadas, enquanto as hipóteses (3) e (4) mostraram-se consistentes, porém não foram testadas.

Apesar disso, os resultados não foram desanimadores porque superaram significativamente os da literatura de então – principalmente por assegurar adequada propriedade mecânica e por propor uma rota de processamento que eliminou resinas isolantes e termoplásticos, porque essas são condições de boa propriedade mecânica, e a ausência de isolantes e termoplásticos são desejáveis quando se pensa na aplicação às tecnologias de refrigeração magnética.

Por fim, é com muita satisfação, então, que posso destacar que consegui desenvolver uma rota de processamento ao compósito PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}. O compósito PAni-CSA/Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} foi o primeiro compósito magnetocalórico com polímero condutor – em que a carga de material magnetocalórico foi a liga frágil de Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} e o aglomerante dúctil foi o polímero condutor de polianilina canforsulfônica (PAni-CSA) –, resultando em um material que combina propriedades mecânicas, condutoras e magnetocalóricas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

e começo aqui e meço aqui este
começo e recomeço e remeço e arremesso
e aqui me meço quando se vive sob a
espécie da viagem o que importa não é a
viagem mas o começo da

(Haroldo de Campos¹³⁰)

Como sugestão para trabalhos futuros, deixo três tópicos:

- Alterar para melhor a rota proposta (*e.g.*, utilizar uma polianilina mais condutora, controlar o processo de compactação, e minimizar o tempo e a temperatura de sinterização);
- Investigar rotas análogas para outros materiais magnetocalóricos (*e.g.*, La(Fe,Si)_{13} e MnAs) com outros polímeros condutores (*e.g.*, polipirrol e poliacetileno);
- Propor uma rota de polimerização *in situ*, para envolver os grãos magnetocalóricos de forma mais homogênea e eliminar o processo de mistura mecânica das partes matriz-carga.

REFERÊNCIAS

- ¹ LIVELLI, K. Rare earth elements: Not so rare after all. **CBS News**, Nova Iorque, 22 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.cbsnews.com/news/rare-earth-elements-not-so-rare-after-all/>>. Acesso em: 22 mar. 2015.
- ² KITANOVSKI, A. *et al.* Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. **International Journal of Refrigeration**, v. 57, p. 288-298, 2015.
- ³ KARLE, A. The thermomagnetic Curie-motor for the conversion of heat into mechanical energy. **International Journal of Thermal Science**, v. 40, n. 9, p. 834-842, 2001.
- ⁴ ANDREEVSKIĬ, K. N. *et al.* Investigation of the thermodynamic and physical characteristics of a thermomagnetic engine with a gadolinium working element. **Technical Physics**, v. 43, n. 9, p. 1115-1118, 1998.
- ⁵ ALVES, C. S. *et al.* Numerical simulation and design of a thermomagnetic motor. **Applied Thermal Engineering**, v. 61, n. 2, p. 616-622, 2013.
- ⁶ ALVES, C. S. *et al.* Simulation of solar Curie Wheel using NiFe alloy and Gd. **International Journal of Refrigeration**, v. 37, p. 215-222, 2014.
- ⁷ TESLA, N. Thermo magnetic motor, **US Patent**, nº 396.121, 1889.
- ⁸ EDISON, T.A. Pyro-magnetic generator. **US Patent**, nº 476,983, 1892.
- ⁹ TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. Recent progress in magnetocaloric effect: Mechanisms and potential applications. **International Journal of Refrigeration**, v. 37, p. 223-229, 2014.
- ¹⁰ CONGRESSIONAL RESEARCH SERVICE. **Rare Earth Elements in National Defense: Background, Oversight Issues, and Options for Congress**. 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <<https://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41744.pdf>>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- ¹¹ U.S. DEPARTMENT OF DEFENSE. **Procedures to Ensure Sufficient Rare Earth Elements for the Defense Industrial Base Need Improvement**. 03 de julho de 2014. Disponível em: <http://www.cbsnews.com/htdocs/pdf/00_2015/DODIG-2014-091.pdf>. Acesso em: 03 de mar. 2015.
- ¹² THE NEW YORK TIMES. **Block on Minerals Called Threat to Japan's Economy**. 28 de setembro de 2010. Disponível em: <http://www.nytimes.com/2010/09/29/business/global/29rare.html?_r=0>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- ¹³ FORBES. **Chinese rare earth glut triggers a price collapse and environmental crisis**. 15 de maio de 2015. Disponível em: <<http://www.forbes.com/sites/timtreadgold/2015/05/15/chinese-rare-earth-glut-triggers-a-price-collapse-and-environmental-crisis/>>. Acesso em: 16 maio 2015.

- ¹⁴ CBS NEWS. **Modern life's devices under China's grip?** 22 março de 2015. Disponível em: <<http://www.cbsnews.com/news/rare-earth-elements-china-monopoly-60-minutes-lesley-stahl/>>. Acesso em: 24 mar. 2015.
- ¹⁵ BRASÍLIA. **Câmara dos Deputados**. Projeto de Lei do Senado PL 8325/2014. Altera o Projeto de Lei do Senado nº 529, de 2013, da Comissão de Ciência, Tecnologia, Inovação, Comunicação e Informática para instituir o Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico dos Minerais de Elementos Terras-Raras e à Criação de Cadeia Produtiva (PADETR). Disponível em: <http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1295276&filename=PL+8325/2014>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- ¹⁶ ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Minerais Estratégicos e Terras-raras, Centro de Estudos e Debates Estratégicos, **Estudos Estratégicos**, n. 3, Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudos/pdf/minerais-estrategicos-e-terras-raras>>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- ¹⁷ BRASÍLIA. **Câmara dos Deputados**. Parecer do relator Deputado Roberto Alves sobre o PL-8325/2014. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1363415&filename=Tramitacao-PL+8325/2014>. Acesso em: 17 jul. 2015.
- ¹⁸ SKOKOV, K. P. *et al.* Heat exchangers made of polymer-bonded La(Fe,Si)₁₃. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 17A941(1-3), 2014.
- ¹⁹ OZAYDIN, M. F; LIANG, H. Multi-energy conversion of Gd₅(Si₂Ge₂)-poly(vinylidene fluoride), a hybrid material. **Applied Physics Letters**, v. 105, p. 062903(1-5), 2014.
- ²⁰ ZHANG, H. *et al.* Mechanical properties and magnetocaloric effects in La(Fe,Si)₁₃ hydrides bonded with different epoxy resins. **Journal of Applied Physics**, v. 117, p. 063902(1-4), 2015.
- ²¹ SPEKTOR, R. Reading time with pickle. Intérprete: Regina Spektor. In: **Songs**. Nova Iorque: Gravação independente de 2001 no Antenna Studios, lançamento em 2002. 1 CD. Faixa 4.
- ²² SMITH, A. *et al.* Material challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. **Advanced Energy Materials**, v. 2, p. 1288-1318, 2012.
- ²³ WARBURG, E. Ueber einige Wirkungen der Coërcitivkraft, **Annalen der Physik** (Leipzig), 3a sér., t. XIII, p. 141-164, 1881.
- ²⁴ WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnétocalorique. **Journal de Physique Théorique et Appliquée** (Paris), 5a sér., t. VII, p. 103-109, 1917.
- ²⁵ WEISS, P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences**, t. CLXVI, p. 352-354, 1918.
- ²⁶ WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnéto-calorique. **Journal de Physique et le Radium** (Paris), 6a sér., t. II, p. 161-182, 1921.
- ²⁷ SMITH, A. Who discovered the magnetocaloric effect? **The European Physical Journal H**, v. 38, p. 507-507, 2013.

- ²⁸ FARADAY, M. Experimental researches in electricity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A** (Londres), v. 122, p. 125-162, 1832.
- ²⁹ JOULE, J. P. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat. **Philosophical Magazine**, 3a sér., t. XXIII, p. 263-276, 1843.
- ³⁰ CAZIN, M. A. Mémoire sur les effets thermiques du magnétisme. **Annales de Chimie et de Physique**, 3a sér, t. VI, p. 493-554, 1875.
- ³¹ HERWIG, H. Ueber Wärmeentwicklung durch Drehen von Molculärmagneten. **Annalen der Physik** (Leipzig), t. IV, p. 177-187, 1878.
- ³² THERMO-MAGNETISM. In: NICHOL, J. P. **Cyclopædia of the Physical Sciences**. 2a ed., Richard Green and Company, London and Glasgow, p. 838-838, 1860.
- ³³ THOMSON, W (Lord Kelvin). On the thermoelastic, termomagnetic, and pyroelectric properties of matter. **Philosophical Magazine**, 5a sér., p. 4-27, 1878.
- ³⁴ POTTER, H. H. The magneto-caloric effect and other magnetic phenomena in iron. **Proceedings of the Royal Society A** (Londres), v. 146, p. 362-387, 1934.
- ³⁵ FARADAY, M. Experimental researches in electricity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A** (Londres), v. 146, p. 159-180, 1856.
- ³⁶ MYERS, H. P.; SUCKSMITH, W. The spontaneous magnetization of cobalt. **Proceedings of the Royal Society A** (Londres), v. 207, p. 427-446, 1951.
- ³⁷ EMIL-WARBURG-STIFTUNG (**Fundação Emil Warburg**). Disponível em <http://www.neu.uni-bayreuth.de/de/Uni_Bayreuth/Startseite/foerderer-und-partner/emil-warburg-st/index.html>. Acesso em: 26 jul. 2014.
- ³⁸ EWING, J. A. On effects of retentiveness in the magnetization of iron and steel. **Proceedings of the Royal Society A** (Londres). v. 24, p. 39-45, 1882.
- ³⁹ WARBURG, E.; HÖNIG, L. Ueber die Wärme, welche durch periodisch wechselnde Kräfte im Eisen erzeugt wird. **Annalen der Physik** (Leipzig), 3a sér, t. XX, p. 814-835, 1882.
- ⁴⁰ EWING, J. A. Experimental researches in magnetism **Philosophical Transactions of the Royal Society A** (Londres), v. 176, p. 523-640, 1885.
- ⁴¹ DELERE, H. Über die Wärmeentwicklung bei cyclischer Magnetisierung von Eisenkerner. **Dissertação de Mestrado**, Westfälischen Vereinsdruckerei, Münster i. Westfälischen, p. 21-30, 1905.
- ⁴² WARBURG, E. Bemerkung zu der Arbeit dês Hrn. Delere über die Wärmeentwicklung bei cyclischer Magnetisierung von Eisenkerner. **Annalen der Physik** (Leipzig), 4a sér, t. XVIII, p. 643-644, 1906.

- ⁴³ HEYDWEILLER, A. Über die Thomsonsche Magnetisierungswärme; Entgegnung auf eine Bemerkung des Hrn. E. Warburg. **Annalen der Physik** (Leipzig), 4a sér., t. XX, p. 207-208, 1906.
- ⁴⁴ BATES, L. F. The thermal effects associated with magnetization process. **Journal de Physique et le Radium** (Paris), v. 12, p. 459-470, 1951.
- ⁴⁵ BATES, L. F.; SHERRY, N. P. R. The direct separation of the reversible and irreversible components of the magnetothermal effect. **Proceedings of the Royal Society B** (Londres), v. 68, p. 642-648, 1955.
- ⁴⁶ TISHIN, A. M. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields. **Cryogenics**, v. 30, p. 127-136, 1990.
- ⁴⁷ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p. 44-56, 1999.
- ⁴⁸ PECHARSKY, V. K. *et al.* Thermodynamics of the magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 64, p. 144406(1-13), 2001.
- ⁴⁹ TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications**. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
- ⁵⁰ GÓMEZ, J. R. *et al.* Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 74-83, 2013.
- ⁵¹ IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**. 2a ed. Organizado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. p. 1094. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2014.
- ⁵² BJØRK, R. *et al.* Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, v. 33, p. 437-448, 2010.
- ⁵³ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494-4497, 1997.
- ⁵⁴ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic for magnetic refrigeration from 20 to 290 K. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 24, p. 3299-3301, 1997.
- ⁵⁵ AMARAL, J. S.; AMARAL, V. S. On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 1552-1557, 2010.
- ⁵⁶ SPICHKIN, Y. I.; GIMAEV, R. R. Experimental methods of the magnetocaloric effect studies. **International Journal of Refrigeration**, v. 37, p. 230-236, 2014.
- ⁵⁷ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Magnetocaloric material. **Annual Review of Materials Research**, v. 30, p. 387-429, 2000.

- ⁵⁸ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565-575, 1999.
- ⁵⁹ FÖLDEÀKI, M.; CHAHINE, R.; BOSE, T. K. Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design. **Journal of Applied Physics**, v. 77, p. 3528-3537, 1995.
- ⁶⁰ ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 64-69, 1976.
- ⁶¹ OTOWSKI, W.; GLORIEUX, C.; HOFMAN, R.; THOEN, J. New acoustic detection technique for magnetocaloric effect. **Thermochimica Acta**, v. 218, p. 123-133, 1993.
- ⁶² SZPAK, W. **Detecção acústica do efeito magnetocalóricos**: Parâmetros que influenciam na ciclagem térmica. Tese (Doutorado em Física), 186 f., Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, Maringá-PR, 2014.
- ⁶³ XIONG, C. M. *et al.* Relation between magnetic entropy and resistivity in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41, n. 1, p. 122-124, 2005.
- ⁶⁴ YU, B. F. *et al.* Review on research of room temperature magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, p. 622-636, 2003.
- ⁶⁵ CARVALHO, A. M. G. **Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si**. Tese (Doutorado em Física), 190 f., Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas-SP, 2006.
- ⁶⁶ MENDES, M. A. B. **Propriedades magnéticas da liga $\text{Gd}_{5,08}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ sinterizadas em fase líquida de Sn**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 121 f., Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maringá-PR, 2008.
- ⁶⁷ HOLTZBERG, F.; GAMBINO, R. J.; MCGUIRE, T. R. New ferromagnetic 5:4 compounds in the rare earth silicon and germanium systems. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 28, p. 2283-2289, 1967.
- ⁶⁸ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-Gd}_5\text{Ge}_4$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 260, p. 98-106, 1997.
- ⁶⁹ MORELLON, L. *et al.* Nature of the first-order antiferromagnetic-ferromagnetic transition in the Ge-rich magnetocaloric compounds $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. **Physical Review B**, v. 62, n. 2, p. 1022-1026, 2000.
- ⁷⁰ GSCHNEIDNER, K. A. *et al.* The nonpareil $\text{R}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303-304, p. 214-222, 2000.
- ⁷¹ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$: An extremum material. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 683-686, 2001.

- ⁷² PECHARSKY, A. O. *et al.* The room temperature metastable/ stable phase relationships in the pseudo-binary GdSi–GdGe system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 338, p. 126-135, 2002.
- ⁷³ GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, p. 1479–1539, 2005.
- ⁷⁴ ZHUANG, Y. H. *et al.* Isothermal section of the Gd-Ge-Si ternary system at 900 °C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 414, p. 78-81, 2006.
- ⁷⁵ LEVIN, E. M. *et al.* Electrical resistivity, electronic heat capacity, and electronic structure of Gd₅Ge₄. **Physical Review B**, v. 64, p. 235103-235111, 2001.
- ⁷⁶ MAGEN, C. *et al.* Pressure-induced three-dimensional ferromagnetic correlations in the giant magnetocaloric compound Gd₅Ge₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 2389-23932003.
- ⁷⁷ PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A. Magnetic refrigeration materials (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 5365-5368, 1999.
- ⁷⁸ PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared Gd₅Si₂Ge₂, **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 8, p. 4722-4728, 2003.
- ⁷⁹ ALVES, C. S. *et al.* Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂) alloy with low purity Gd. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 535-538, 2004.
- ⁸⁰ WEI, W.; DINGWEI, L. Study on Gd-Ge-Si alloys using domestic Gd. **Journal of Rare Earths**, n. 5, v. 22, p. 654-657, 2004.
- ⁸¹ FU, H. *et al.* Phase analysis of Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ alloys prepared from different purity Gd with x = 0.475 and 0.43. **Acta Materialia**, v. 53, p. 2377-2383, 2005.
- ⁸² ZHANG, T. *et al.* The structure and magnetocaloric effect of rapidly quenched Gd₅Si₂Ge₂ alloy with low-purity gadolinium. **Materials Letters**, v. 61, p. 440–443, 2007.
- ⁸³ PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the Gd₅Si_xGe_{4-x} alloys for 1.4 ≤ x ≤ 2.2. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 267, p. 60-68, 2003.
- ⁸⁴ YAN, A. *et al.* Effect of composition and cooling rate on the structure and magnetic entropy change in Gd₅Si_xGe_{4-x}. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p.7064-7066, 2004.
- ⁸⁵ FU, H. *et al.* Structure and phase transformation of melt-spun Gd₅Si₂Ge₂. **Thermochimica Acta**, v. 445, p. 53-56, 2006.
- ⁸⁶ PEREIRA, A. M. *et al.* Preparation of Gd₅Ge₂Si₂ compounds using RF-induction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 5292-5294, 2008.

- ⁸⁷ MORELLON, L. *et al.* Pressure effects in the giant magnetocaloric compounds $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 9, p. 1623-1630, 2004.
- ⁸⁸ MAGEN, C. *et al.* Hydrostatic pressure control of the magnetostructural phase transition in $Gd_5Si_2Ge_2$ single crystals. **Physical Review B**, v. 72, p. 024416(1-7), 2005.
- ⁸⁹ CARVALHO, A. M. G. *et al.* The magnetic and magnetocaloric properties of $Gd_5Ge_2Si_2$ compound under hydrostatic pressure. **Journal of Applied Physics**, n. 97, p. 10M320(1-3), 2005.
- ⁹⁰ ALVES, C. S. *et al.* Influence of hydrogen on the magnetic behaviour of $Gd_5Ge_2Si_2H_x$, $0.1 \leq x \leq 2.5$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 2391-2392, 2004.
- ⁹¹ CARVALHO, A. M. G. *et al.* Effect of hydrogen on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the $Gd_5Ge_{2.1}Si_{1.9}$ compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, p. 11-14, 2007.
- ⁹² GAMA, S. *et al.* On the determination of the phase composition of $Gd_5Ge_2Si_2$ alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 848-849, 2004.
- ⁹³ PIRES, M.J.M. *et al.* Electron spin resonance and magnetic characterization of the $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$. **Physical Review B**, v. 72, p. 224435(1-5), 2005.
- ⁹⁴ TREVIZOLI, P. V. *et al.* Powder metallurgy influences on the magnetic properties of $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 1582-1585, 2008.
- ⁹⁵ RAJKUMAR, D. M. *et al.* Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled $Gd_5Si_2Ge_2$ and $Gd_5Si_2Ge_2$ -Fe nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 1476-1484, 2008.
- ⁹⁶ COUTO, G. G. *et al.* Bulk and high-energy ball-milled $Gd_5Si_2Ge_2$: Comparative study of magnetic and magnetocaloric properties. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 209-215, 2011.
- ⁹⁷ PIRES, A. L. *et al.* Influence of short time milling in $R_5(Si,Ge)_4$, $R = Gd$ and Tb , magnetocaloric materials. **Materials and Design**, v. 85, p. 32-38, 2015.
- ⁹⁸ SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. L.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. L. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene $(CH)_x$. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, p.578-580, 1977.
- ⁹⁹ NOBEL PRIZE. **The Nobel Prize in Chemistry 2000**. The Official Web Site of the Nobel Prize. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>. Acesso em: 23 maio 2014.
- ¹⁰⁰ MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymer. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317-332, 1989.

- ¹⁰¹ FAEZ, R. *et al.* Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.
- ¹⁰² RATHEESH, R.; VISWANATHAN, K. Chemical polymerization of aniline using para-toluene sulphonic acid. **IOSR Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 1, ver. 2, p. 1-9, 2014.
- ¹⁰³ NALWA, H. S. **Advanced functional molecules and polymers**: Eletronic and photonic properties: Volume 3. Los Angeles, Gordon and Breach Science Publisher, 2001.
- ¹⁰⁴ SYED, A.; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline – A novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, n.8, p. 815-837, 1991.
- ¹⁰⁵ STEJSKAL, J. *et al.* Solid-state protonation and electrical conductivity of polyaniline. **Macromolecules**, v. 31, p. 2218-2222, 1998.
- ¹⁰⁶ STEJSKAL, J. *et al.* Polyaniline prepared in the presence of various acids: A conductivity study. **Polymer International**, v. 53, p. 294-300, 2004.
- ¹⁰⁷ BOCCA, J. R. *et al.* Efeito magnetocalórico da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ impregnada de estanho. **Revista Tecnológica**, no prelo, 2016.
- ¹⁰⁸ BOCCA, J. R. **Processamento de ligas do tipo Gd(Ge,Si) aglomeradas com estanho**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 102 f., Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Maringá-PR, 2014.
- ¹⁰⁹ YUE, M. *et al.* Magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2/Gd$ composite materials. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 08Q104(1-3), 2006.
- ¹¹⁰ YUE, M. *et al.* Magnetocaloric effect in layer structural $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4/Gd$. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 09C520(1-3), 2007.
- ¹¹¹ OZAYDIN, M. F.; LIANG, H. Multi-energy conversion of $Gd_5(Si_2Ge_2)$ -poly (vinylidene fluoride), a hybrid material. **Applied Physics Letters**, v. 105, p. 062903(1-5), 2015.
- ¹¹² MÁRQUEZ, G. G. **Cem anos de solidão**. 92a ed. Rio de Janeiro: Record, 2015.
- ¹¹³ MENDES, M. A. B. **Eu, William Imamura, fundindo uma liga de $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$** [Fotografia e mensagem pessoal]. Fotografia realiza em 24 out. 2014. Mensagem recebida por <marcio.andreato@gmail.com> em 27 out. 2014. Fotografia editada e nomeada por mim em 28 out. 2014.
- ¹¹⁴ ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 117, p. 1-47, 2013.
- ¹¹⁵ GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Impedância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.
- ¹¹⁶ ABELL, L. *et al.* Thermal studies of doped polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 127-128, 1997.

- ¹¹⁷ ABELL, L.; ADAMS, P. N.; MONKMAN, A. P. Electrical conductivity enhancement of predoped polyaniline by stretch orientation. **Polymer Communications**, v. 37, n. 26, p. 5927-5931, 1996.
- ¹¹⁸ CAMPILHO, M. Notícias escrevinhadas na beira da estrada. In: **Jóquei**. 2a ed. São Paulo: Editora 34, 2015.
- ¹¹⁹ AMRITHESH, M. *et al.* Polyaniline doped with orthophosphoric acid — A material with prospects for optoelectronic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 532-535, 2008.
- ¹²⁰ CHEN, S. A.; LEE, H. T. Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: Structure and doping behavior. **Macromolecules**, v. 26, p. 3254-3261, 1993.
- ¹²¹ LU, J. *et al.* High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. **Polymer**, v. 48, p. 1510-1516, 2007.
- ¹²² FRAYSSE, J. *et al.* Thermomechanical studies of poly(aniline)/poly(methyl methacrylate) blends: Relationship with conducting properties. **Macromolecules**, v. 34, p. 8143-8148, 2001.
- ¹²³ BOYER, M. I. *et al.* Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 7382-7392, 1998.
- ¹²⁴ TRCHOVÁ, M. *et al.* Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 9461-9468, 2006.
- ¹²⁵ ARENAS, M. C. *et al.* Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N,N-dimethylformamide media. **Applied Physics A**, v. 106, n. 4, p. 901-908, 2012.
- ¹²⁶ BABU, V. J.; VEMPATI, S.; RAMAKRISHNA, S. Conducting polyaniline-electrical charge transportation. **Materials Sciences ad Applications**, v. 4, p. 1-10, 2013.
- ¹²⁷ TRCHOVÁ, M. STEJSKAL, J.; PROKEŠ, J. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 840-841, 1999.
- ¹²⁸ ABDULRAZZAQ, O. *et al.* Tuning the work function of polyaniline via camphorsulfonic acid: An X-ray photoelectron spectroscopy investigation. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 33-40, 2015.
- ¹²⁹ ANDRADE, C. D. Paisagem: Como se faz. In: **Nova Reunião: 23 livros de poesia**. 1a ed. São Paulo: Companhia das Letras, 2015.
- ¹³⁰ CAMPOS, H. **Galáxias**. 3a ed. São Paulo: Editora 34, 2011. Inclui o CD “Isto não é um livro de viagem”.

APÊNDICE

A) Programa adaptado do escrito por Alexandre Magnus Gomes Carvalho⁶⁵, na plataforma *Mathematica*, para utilização da Equação 2.61.

(* Cálculo do ΔS a partir das curvas de $M \times H$ *)

(* Dados iniciais *)

```
Clear[dT1,dT2,dT3,temp,temp1,temp2,temp3,dH,campo,tempinicial,tempfinal]
```

```
massa=0.0066;
```

(* Em gramas; se já estiver por massa, colocar valor 1 *)

```
dT1=2; dT2=2; dT3=2;
```

```
temp1=Table[j,{j,240,242,dT1}];
```

```
temp2=Table[k,{k,244,246,dT2}];
```

```
temp3=Table[m,{m,248,300,dT3}];
```

```
temp=Flatten[{temp1,temp2,temp3}];
```

```
dH=2000;
```

```
campo=Table[i,{i,0,20000,dH}];
```

```
tempinicial=temp[[1]];

```

```
tempfinal=temp[[Dimensions[temp][[1]]];
```

```
Dimensions[campo];
```

```
Dimensions[temp];
```

```
Clear[ler,medidas,Mag,a,u,v,i];
```

```
ler=Import["C:\\Users\\WILLIAM\\Dropbox\\Will\\Amostras\\BH-PANI\\SQuID\\BH-
PAni\\Planejamento Fatorial\\WI23\\WI23_6.6mg_MxHisoT1.dat","Table"];

```

```
a=Flatten[ler]/massa;
```

```
b=Dimensions[campo][[1]];

```

```
TempisoT=Flatten[{Campo@Oe,temp1 K,temp2 K,temp3 K}]

```

```
PorM=a;
```

```
c=Join[campo,PorM];
```

```
d=Transpose[Partition[c,Dimensions[campo]]];

```

```
isoT=Partition[Join[Flatten[TempisoT],Flatten[d]],Dimensions[TempisoT]];

```

```
Export["C:\\Users\\WILLIAM\\Dropbox\\Will\\Amostras\\BH-PANI\\SQuID\\BH-
PAni\\Planejamento Fatorial\\WI23\\WI23_6.6mg_MxHisoT2.dat",isoT,"CSV"];

```

(* Lista dos momentos magnéticos para cada isoterma(dados iniciais) *)

```

Do[
  Mag[v]=Table[a[[u]],{u,(b*v)-(b-1),b*v};
  ,{v,1,Dimensions[a][[1]]/b};

temper=Table[(temp[[i+1]]+temp[[i]])/2//N,{i,1,Dimensions[temp][[1]]-1};

(* Somatório dos momentos magnéticos entre duas temperaturas diferentes, para todo o
intervalo de campo considerado *)

Clear[p,deltaH,soma1a,soma1b,soma2a,soma2b,soma3a,soma3b]
deltaH=Table[p,{p,0,20000,dH};
Clear[i,n]
Do[
  soma1a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-1};
  ,{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma1b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
  ,{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1}
Do[
  soma2a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-1};
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}
Do[
  soma2b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]-1}
Do[
  soma3a[n]=Sum[Mag[n+1][[i]]-Mag[n][[i]],{i,1,Dimensions[deltaH][[1]]-1};
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]],Dimensions[temp][[1]]-1}
Do[
  soma3b[n]=Mag[n+1][[Dimensions[deltaH][[1]]]]-Mag[n][[Dimensions[deltaH][[1]]]];
  ,{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]],Dimensions[temp][[1]]-1}

soma1=Table[soma1a[n]+(soma1b[n]/2),{n,1,Dimensions[temp1][[1]]-1};
soma2=Table[soma2a[n]+(soma2b[n]/2),{n,Dimensions[temp1][[1]],Dimensions[temp1][[1]]
+Dimensions[temp2][[1]]-1};
soma3=Table[soma3a[n]+(soma3b[n]/2),{n,Dimensions[temp1][[1]]+Dimensions[temp2][[1]]
,Dimensions[temp][[1]]-1};

Clear[t,i,n,DS]

DS=Table[{10^(-4)*(-dH/dT1)*soma1,10^(-4)*(-dH/dT2)*soma2,10^(-4)*(-
dH/dT3)*soma3};
DS2=Flatten[DS];
DSfinal=Table[{temper[[i]],DS2[[i]]},{i,1,Dimensions[temper][[1]]};

listafinal=Transpose[DSfinal];

Export["C:\\Users\\WILLIAM\\Dropbox\\Will\\Amostras\\BH-PANI\\SQuID\\BH-
PAni\\Planejamento
Fatorial\\WI23\\WI23_6.6mg_MxHisoT3.dat",Transpose[listafinal],"Table"];

```

