

Efecto Magnetocalórico, qué es y cuáles son los materiales EMC

Magnetocaloric effect, what is it and what are the EMC materials?

María Guadalupe Fuentes Zamarrón^{1*}, Jesús Emilio Camporredondo Saucedo¹, Eduardo Macías Avila², Laura G. Castruita Avila³

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas
Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés
Saltillo, Coahuila, México C.P. 25280

² Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial
Alianza Sur No. 203. Autopista al Aeropuerto km 10
Apodaca, Nuevo León, México C.P. 66629

³ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U. A. de Coahuila
Barranquilla S/N Monclova, Coahuila, México C.P. 25750

*m-fuentes@uadec.edu.mx, <https://orcid.org/0000-0001-5045-1481>

Resumen

El efecto magnetocalórico (EMC) que presentan algunos materiales ha hecho posible el desarrollo en prototipos de una tecnología alternativa de refrigeración, la cual permitirá en un futuro reemplazar el funcionamiento de los dispositivos refrigerantes. Las unidades de refrigeración actuales utilizan gases que contribuyen al deterioro ambiental, aún cuando algunos de estos gases han sido sustituidos por otros que no contribuyen al efecto invernadero. Varios materiales EMC en desarrollo, han sido evaluados con resultados promisorios; el presente artículo pretende explicar el comportamiento EMC, el concepto de refrigeración magnética, así como los materiales o familias que poseen dicha característica. Se incluyen las aplicaciones previstas, así como las ventajas y desventajas del uso de la técnica de refrigeración magnética.

Palabras clave: Magnetización, Refrigeración magnética, Efecto magnetocalórico, Materiales EMC

Abstract

The magnetocaloric effect (MCE) presented by some materials has made possible the development in prototypes of an alternative refrigeration technique, which in the future will replace the operation of refrigeration devices. Current refrigeration units use gases that contribute to environmental deterioration, even though some of these gases have been replaced by others that do not contribute to the greenhouse effect. Several EMC materials under study have been evaluated with promising results; this article aims to explain the EMC behavior, the concept of magnetic refrigeration and materials or families that possess this feature. Intended applications are included, as well as the advantages and disadvantages of using the magnetic refrigeration technique.

Keywords: Magnetization, Magnetic refrigeration, Magnetocaloric effect, EMC materials.

1. Introducción

A nivel mundial la mayoría de los hogares dispone al menos de una unidad de refrigeración para guardar y/o conservar los alimentos habituales según la región. La refrigeración tiene variadas aplicaciones, como es en farmacias, hospitales, restaurantes, vehículos automotores, climas industriales o residenciales, etc., es decir, en cualquier lugar que sea necesario mantener sustancias perecederas tales como vacunas, medicamentos, materias primas o similares o bien mantener una temperatura en condiciones controladas (Belman-Flores y col., 2015).

Los dispositivos actuales de refrigeración al igual que otros aparatos facilitan la vida diaria, pero también tienen efectos adversos que normalmente no se mencionan. Estos dispositivos utilizan para su función un refrigerante gaseoso, dos de los cuales en mayor proporción son el R134a (Hidrofluorocarbono o HFC) o bien el R600a (Isobutano). El primero es un contaminante debido a su potencial de calentamiento atmosférico y su larga permanencia en la atmósfera, lo cual contribuye al efecto invernadero. Adicionalmente distintos aparatos e instalaciones que utilizan gases fluorados pueden emitir dichos gases ya sea durante su fabricación, funcionamiento, montaje o primera carga y al final de su vida útil. El segundo es un gas inflamable que ha sido mantenido en control debido a que se usa en pequeñas cantidades en cada artículo refrigerante y no conlleva residuos tóxicos.

Existe una alternativa potencialmente viable para sustituir los gases referidos, eliminando así las consecuencias para el medio ambiente. Esta metodología denominada refrigeración magnética pretende no solo sustituir los refrigerantes actuales sino eliminar los compresores ruidosos y por ende reducir el tamaño de las unidades. El dispositivo propuesto se basa en la física de un fenómeno conocido como efecto magnetocalórico (EMC), (Yu y col., 2010).

El EMC se basa en el calor asociado a algunos cambios que manifiestan determinadas sustancias al someterse a la acción de un campo magnético.

Normalmente se emplean sólidos magnéticos, los cuales en vez de ciclos de compresión-expansión del gas, trabajan con base a los ciclos de imanación-desimanación del material EMC, la refrigeración magnética para utilizarse en modo continuo con materiales de EMC ha sido introducida por Heer y col. (1954). La figura 1 ilustra la diferencia principal entre la refrigeración convencional y la refrigeración magnética.

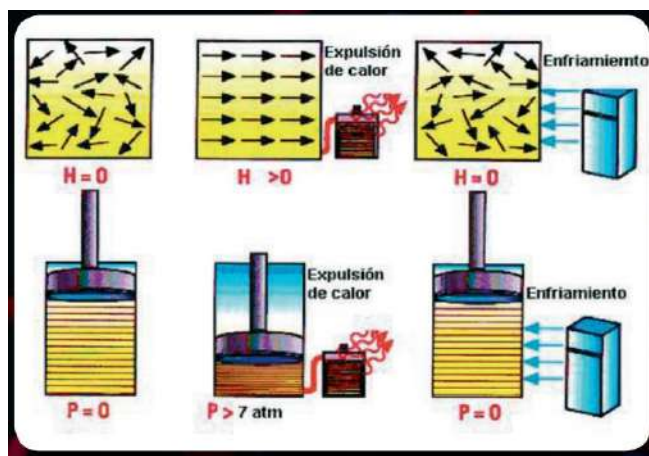


Figura 1. Imagen que ilustra la comparación entre la refrigeración tradicional y la refrigeración magnética. Imagen tomada del folleto "Refrigeración Magnética" emitido por el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

2. Magnetización de los materiales.

La magnetización (M) es una magnitud física que cuantifica el momento magnético por unidad de masa de cualquier material cuando le aplicamos un campo magnético externo. En el Sistema internacional (SI), la unidad de medición se denomina Tesla (T). La magnitud que mide la fortaleza del comportamiento de un material al aplicarle un campo magnético externo es la relación que hay entre la magnetización que presenta y el campo aplicado, que se denomina susceptibilidad magnética (χ). Al aplicar un campo magnético externo, los materiales tienen diferentes comportamientos y, por tanto, se clasifican en 5 grupos de acuerdo con su

respuesta en: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

2.1. Diamagnetismo

Propiedad de algunos materiales, la cual consiste en una magnetización débil en sentido opuesto a la aplicación de un campo magnético. En otras palabras, un material diamagnético es repelido por un imán. Poseen una susceptibilidad magnética pequeña y negativa ($\chi \approx -10^{-5} - 10^{-6}$). En su arreglo atómico, los átomos tienen sus capas de electrones (e^-) llenas y la χ es independiente de la temperatura. El resultado de poseer capas de e^- completas, cuando se aplica un campo magnético induce un cambio en la cinética orbital de los e^- , lo que resulta en un momento magnético opuesto a la dirección del campo. Este efecto es débil, y al retirarse el campo externo, el momento magnético inducido desaparece. Es necesario aclarar que todos los materiales cuentan con un cierto nivel de diamagnetismo. Algunos ejemplos de sustancias diamagnéticas son el cloruro de sodio (NaCl), el óxido de cobre (CuO) y el Bismuto (Bi); ejemplos de materiales diamagnéticos son: agua, bismuto metálico, hidrógeno, helio y los demás gases nobles, cobre, oro, silicio, germanio, grafito, bronce y azufre. Se resalta que algunos de los mencionados no tienen número par de electrones.

2.2. Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos se caracterizan porque son materiales atraídos por imanes, ya que poseen mayor permeabilidad magnética que el vacío, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados. En dichos materiales se puede hacer referencia al estado magnético de sus átomos que posee uno o más electrones no apareados, por lo tanto, los electrones que no están apareados son atraídos por un campo magnético. La mecánica de estos momentos magnéticos es alinearse paralelamente al campo aplicado y en el mismo sentido que este, por lo que se obtienen valores de χ positivos, pero de orden menor, entre

10^{-5} y 10^{-3} . La orientación es débil, por estar contrarrestada y del mismo orden de magnitud de las fluctuaciones térmicas. El parámetro χ es constante con la aplicación de un campo magnético externo a una temperatura fija, pero varía con la temperatura, teniendo mayores valores a menores temperaturas. Cuando se retira el campo magnético, los momentos de un material paramagnético vuelven a orientarse aleatoriamente. Algunos ejemplos de estos materiales son Al, Pt, Ti, Mn, Mg, W, V y aire.

2.3 Ferromagnetismo

Fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de un material, en la misma dirección y en el mismo sentido. Es el ordenamiento en donde todos los momentos magnéticos están orientados entre sí a nivel atómico según en una misma dirección. Los valores de la susceptibilidad magnética (χ) varían en el rango de 1.0 y 10^3 o superior y la curva de magnetización (M) respecto al campo magnético es no lineal. Al retirar el campo magnético, el material queda con cierta magnetización remanente (M_r), sin embargo, este fenómeno es dependiente de la temperatura, ya que, a determinada temperatura, conocida como temperatura de Curie (T_c), el material cambia de comportamiento ferromagnético a paramagnético (FM-PM). Ejemplos típicos de materiales son el Fe, Co y Ni, además de estos podemos mencionar al Gadolinio, Disproseo, Permalloy, Awaruita y Wairakita.

Estos materiales a su vez se clasifican dependiendo de la coercitividad que poseen, es decir, de la intensidad del campo magnético necesario para sean desmagnetizados, pueden ser blandos o duros. Los materiales ferromagnéticos blandos: se magnetizan y desmagnetizan con suma facilidad y tienen la capacidad de aumentar la inducción magnética. Estos materiales se emplean en la construcción de máquinas eléctricas, así como en generadores y motores. Los materiales ferromagnéticos duros: tienen la particularidad de que una vez

magnetizados se convierten en imanes permanentes, disponen de una elevada coercitividad, por lo que normalmente se emplean como imanes permanentes. Estos imanes se utilizan para timbres de teléfonos y altavoces.

2.4 Antiferromagnetismo

Son materiales que presentan un estado natural en el cual los momentos magnéticos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo. Consiste en el ordenamiento de todos los momentos magnéticos atómicos antiparalelamente a nivel microscópico. Este ordenamiento forma en el caso más simple dos “subredes” orientadas en sentido antiparalelo, en donde ambas están compensadas en magnitud. Dicho ordenamiento es dependiente de la temperatura en relación inversa, pues se va debilitando en la medida que ésta aumenta y a cierto valor, denominado temperatura de Néel (T_N , temperatura en la que el material comienza a desaparecer el efecto de las propiedades características del antiferromagnetismo), el material experimenta una transición magnética pasando al estado paramagnético. A temperatura constante, presentan valores de χ similares a los paramagnéticos, no obstante, al variar su temperatura, χ presenta un valor máximo a $T = T_N$ (Kotnala y Shah, 2015). En los materiales antiferromagnéticos, al retirar el campo ($\mu_0 H = 0$) la magnetización regresa a cero. Algunos ejemplos de materiales son el Fluoruro de manganeso II (MnF_2), Cr, óxido ferroso, fluoruro de níquel y óxido de manganeso.

2.5 Ferrimagnetismo

Fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento magnético de los momentos magnéticos del material de tal modo que todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección, pero no en el mismo sentido. Este comportamiento es similar al de los materiales antiferromagnéticos, a diferencia de que la magnitud de los momentos magnéticos atómicos en sus subredes no está compensada una respecto a la otra. En otras palabras, la

magnetización resultante es distinta de cero. En referencia a la relación de sus valores de χ y la dependencia de M versus $\mu_0 H$, es similar a los de los materiales ferromagnéticos. Al retirarles el campo magnético permanece alguna magnetización remanente. Ejemplos de estos materiales son las ferritas (Kotnala y Shah, 2015).

3. Efecto magnetocalórico (EMC o MCE en inglés).

3.1 Concepto

El efecto magnetocalórico (EMC), en palabras simples, no es más que el cambio en la temperatura de un material que se encuentra en condiciones adiabáticas cuando se aplica o retira un campo magnético externo. Explicado en términos medibles, puede ser cuantificado como el cambio reversible adiabático de temperatura (ΔT_{ad}), o de otra manera como el cambio reversible de la entropía magnética (ΔS_M) si la intensidad del campo varía isotérmicamente. Esto debido a la interacción entre el campo magnético y los grados de libertad magnéticos y de la red (Gshneidner Jr y Pecharsky, 1999). El EMC es el principio básico del método de enfriamiento conocido como desimanación adiabática.

En la Figura 2 se muestra gráficamente un ciclo de refrigeración magnética al usar un material EMC.

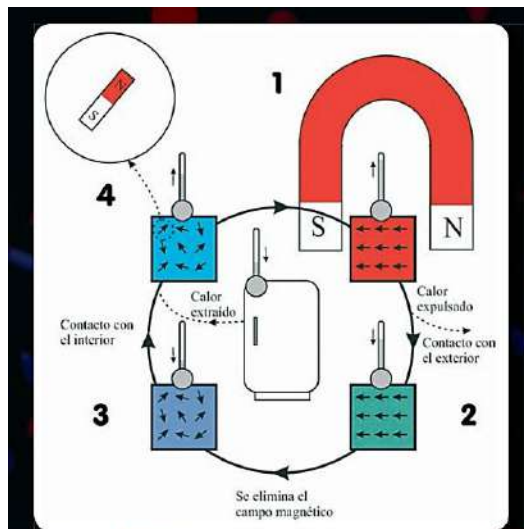


Figura 2. Diagrama esquemático del funcionamiento de un ciclo de refrigeración magnética. Imagen tomada del folleto “Refrigeración Magnética” emitido por el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

El efecto magnetocalórico en los materiales magnéticos sólidos produce un calentamiento-enfriamiento (ΔT) al remover un campo magnético, este fenómeno físico es el principio básico del ciclo de la refrigeración magnética regenerativa activa.

Esta propiedad de algunos materiales fue descubierta por el físico alemán Emil Warburg en 1881 al notar que una pieza de hierro se calentaba al colocarla cerca de un imán potente, asimismo fue observado por primera vez por los físicos francés Weiss y suizo Piccard en 1917.

Toda la materia está compuesta por átomos y, algunos materiales se comportan como pequeños imanes, por lo que se deduce que poseen un momento magnético asociado dependiente del número de electrones desapareados. Normalmente éstos se encuentran orientados al azar, lo que se conoce como paramagnetismo, dicho comportamiento cambia cuando se aplica un campo magnético suficiente para vencer la agitación térmica, entonces los momentos se alinean y existe una

transición a otro orden magnético conocido como ferromagnetismo. Esta transición conlleva un aumento del orden interno lo cual está asociado a una variación de energía la cual se manifiesta en forma de calor liberado. En algunos materiales esto se logra incluso sin la presencia de un campo externo por debajo de una temperatura crítica denominada temperatura de Curie (T_c , donde la magnetización se hace igual a cero, es la temperatura por encima de la cual los materiales ferromagnéticos se vuelven paramagnéticos, perdiendo sustancialmente todas sus propiedades magnéticas permanentes).

Giauque y MacDougall (1933), fueron los primeros en demostrar una aplicación práctica del efecto magnetocalórico, mediante la desmagnetización adiabática de una sal paramagnética, el sulfato de gadolinio octahidratado, lograron alcanzar temperaturas de unas dos décimas de Kelvin.

En cierta parte del ciclo de refrigeración, una disminución en la intensidad del campo magnético aplicado externamente permite que los dominios magnéticos de un material magnetocalórico se desorienten por la agitación magnética de las vibraciones cuánticas en las redes cristalinas del material. Cuando existe aislamiento en el material de forma que no permita la entrada de energía desde el exterior durante dicha desorganización, la temperatura desciende como consecuencia de la absorción de calor por dichos dominios. La forma que se encuentran aleatorizados los dominios es similar a la que se da en la temperatura de Curie (T_c) de materiales ferromagnéticos, excepto en que los dipolos magnéticos prevalecen sobre un campo magnético externo de intensidad menor, mientras que la energía total del sistema permanece constante, en vez de darse la disrupción de dominios magnéticos por ferromagnetismo interno conforme se añade más energía (Wohlfarth, 1980).

3.2. Propiedades de los refrigerantes magnéticos.

Para determinar si un material es idóneo como refrigerante magnético, se deben considerarse las propiedades magnéticas y no magnéticas. Junto con la evaluación

de las propiedades específicas de los materiales, es igualmente importante la valoración de las ventajas económicas y medioambientales (costes de los precursores/materiales, costes de fabricación, posibles riesgos para la salud). Influyen también su fácil conformabilidad, poder de enfriamiento, que no sea corrosivo, que sus propiedades no sean dependientes del tiempo, entre otros parámetros importantes que permitan su uso a escala industrial.

3.3.- Eficiencia de la refrigeración

Los métodos de refrigeración convencionales que utilizan refrigeradores de compresión de vapor que resultan ser voluminosos, pesados e ineficientes desde el punto de vista energético. Recientemente, el uso de la desmagnetización adiabática (el llamado efecto magnetocalórico, EMC) para la refrigeración a temperatura ambiente ha demostrado tener una eficacia energética $\approx 30\%$ mayor que las técnicas de refrigeración por compresión de vapor (Gutfleisch y col., 2011), sin los gases refrigerantes perjudiciales para el medio ambiente (Gschneidner y col., 2005).

Los avances en los materiales MCE permitirán que las tecnologías de estado sólido mejoren las capacidades y eficiencias de refrigeración.

Para justificar el cambio tecnológico de la compresión de vapor a la refrigeración magnética, hay que demostrar un rendimiento cada vez mayor de los dispositivos de refrigeración magnética. Por tal razón se prefiere un material con un alto EMC en el refrigerante magnético como requisito previo para poder de ser capaz de proporcionar una gran potencia de refrigeración y una alta eficiencia.

3.4.- Rango de temperatura de funcionamiento

Para superar la limitación de un estrecho margen de temperatura (ΔT_{span}) y la correspondiente menor potencia de refrigeración relativa ($RCP > 2K$), proporcionado por el uso de un único material magnetocalórico, se ha creado una combinación de materiales con diferente T_c en un lecho regenerador (Russek y col., 2010). La

variación de la composición del o los materiales con el objetivo de ajustar T_c debe preferentemente realizarse de forma que permita conservar la gran capacidad de refrigeración (Lyubina, 2017).

3.5.- Histéresis

El concepto de transición de primer orden se presenta cuando el parámetro de orden, por ejemplo, la magnetización en el caso de los materiales magnetocalóricos, cambia discontinuamente con la temperatura (Fujita y col., 1999), mientras que un cambio continuo implica una transición de segundo orden (Dan'kov y col., 1998; Law y col., 2018). Este último es, el caso de una transición magnética pura entre una fase paramagnética y ferromagnética alrededor de la temperatura de Curie (T_c). El material ejemplo ideal es el elemento gadolinio con su T_c cerca de la temperatura ambiente.

Los materiales que presentan transiciones de segundo orden tienen como ventaja, respecto a los de primer orden, con relación al efecto magnetocalórico que no poseen ni histéresis térmica ni magnética considerable, por lo cual, por un lado, es reversible, y, por otro, su capacidad refrigerante no se ve afectada (Zhang y col., 2013).

La histéresis presente en las transiciones de primer orden es perjudicial para el funcionamiento del refrigerador.

4.- Materiales EMC

Los materiales EMC han sido clasificados en 14 familias, algunas de las cuales se describen o mencionan brevemente a continuación:

4.1.- Gadolinio (Gd)

Es el único elemento que tiene una transición de ferro a paramagnético cerca de la temperatura ambiente. La T_c del Gd depende de su homogeneidad y pureza, se sitúa en 294K en un solo cristal (Cable y Wollan, 1968; Dan'kov y col., 1998; Lyubina

y col., 2011). La transición próxima a la temperatura ambiente del Gd es la razón principal de que se le haya considerado como el primer material tipo EMC por Brown en 1976. El Gd se utiliza desde entonces como referencia para valorar el rendimiento de los refrigerantes magnéticos. En virtud de la transición de segundo orden, no se observa ninguna histéresis y el cambio de entropía (ΔS) es moderado. Sin embargo, la capacidad calorífica del Gd es significativamente menor comparada con la de los materiales de varios componentes, en consecuencia, el Gd tiene una ΔT_{ad} (es decir un cambio adiabático, no pierde ni gana calor) considerable. Por su alta ductilidad, el Gd puede ser moldeado en placas y láminas delgadas, no obstante, hay que tener en cuenta que la deformación plástica (severa) puede cambiar la microestructura y reducir el EMC (Taskaev y col., 2013). La formación de soluciones sólidas con otros elementos de tierras raras permite el ajuste de la T_c (Gschneidner y col., 2005). Sin embargo, a pesar de todas las características favorables del Gd, este material no es atractivo para su aplicación idónea, esto es, en sistemas de refrigeración a gran escala ya sea uso doméstico, residencial y/o industrial; principalmente por su elevado costo, ya que el Gd pertenece a las tierras raras pesadas que son significativamente menos abundantes en comparación con, por ejemplo, el Ce, La y Nd.

4.2.- Compuestos de Gadolinio

Como una alternativa factible para reducir el costo es emplear mezclas o compuestos de Gd y otros elementos, que también presentan el efecto magnetocalórico (Gottschall y col., 2019). La evaluación de la criticidad de los compuestos se basa en un modelo que tiene en cuenta la disponibilidad geológica, la situación geopolítica, la reciclabilidad y la sostenibilidad (Glöser y col., 2015).

Los compuestos intermetálicos ternarios $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ con $T_c = 295-335K$ y el compuesto $Gd_5Si_2Ge_2$ fueron descubiertos por Holtzberg y col., (1967). Pecharsky y Gschneidner en 1997 encontraron un efecto magnetocalórico gigante (GMCE) en el $Gd_5Si_2Ge_2$. Esta clase de material exhibe una fuerte transición de primer orden

para $\chi \leq 0,5$; el cambio de la transición a segundo orden ocurre abruptamente a un contenido de Si de $\chi > 0,5$ (Pecharsky y Gschneidner, 2001). Lo anterior se debe a una transformación magnetoestructural de monoclinica paramagnética a la fase ferromagnética ortorrómbica.

4.3. Compuestos de Lantano

En 1984, Oesterreicher observó el efecto magnetocalórico en los compuestos de metales de transición de tierras raras, detectó que sus temperaturas de Curie están cerca de la temperatura ambiente y sugirió que es posible que la serie de serie de compuestos $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ y $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ni}_x$ sean refrigerantes magnéticos a temperatura ambiente (Oesterreicher y Parker, 1984). Posteriormente, se demostró que algunos otros compuestos de metales de transición de tierras raras, también presentan un enorme cambio de entropía magnética, y sus temperaturas de Curie pueden ser fácilmente ajustadas mediante dopaje iónico. Otra investigación indicó que el ΔT_{ad} máximo en las series de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ y $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ni}_x$ ($x=0,3-2,0$) son de 4,75 y 4,51 K (en un campo magnético de 2 T), y sus correspondientes valores de temperatura de Curie son 294,2 K y 293,5 K, respectivamente, cercano al Gd metálico, pero mucho menos caros que el Gd (Wang y col., 2000).

4.4. $\text{MnFeSi}_x\text{P}_{1-x}$

Existen varias familias de materiales que muestran EMC razonables en campos magnéticos de 2T, en temperaturas cercanas al ambiente. Por ejemplo, Mn-Fe-P-Si y La (Fe, Mn, Si)₁₃H y pueden competir con Gd en términos de ΔT_{ad} , pero su correspondiente ΔS (entropía (S), magnitud termodinámica definida originalmente como criterio para predecir la evolución de los sistemas termodinámicos), es varias veces mayor debido a la naturaleza de primer orden de la transición. Lo anterior significa que son capaces de bombear mucho más calor en un solo ciclo de enfriamiento. En estos compuestos se pueden obtener cambios de temperatura adiabáticos reversibles aún mayores que en el Gd utilizando FeRh o Gd-Si-Ge. Una

de las razones es que ambos materiales muestran un fuerte carácter de primer orden y, por lo tanto, el desplazamiento de la fuerza motriz del efecto magnetocalórico es grande (GMCE). Sin embargo, esto tiene el precio de una histéresis térmica bastante grande (Gottschall y col., 2019).

4.5 Aleaciones tipo Heusler

En 1903 el científico alemán Friedrich Heusler estudió este tipo de aleaciones conformadas por cobre, manganeso y aluminio (Bradley y Rodgers, 1934). Presentan características notables de propiedades magnéticas resultantes de la composición de sus elementos. El ordenamiento de las estructuras cristalinas en las aleaciones puede presentarse en dos formas: (1.) cúbica centrada en las caras y (2.) una combinación de cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo (Srivastava y Bhatti, 2012). Las aleaciones tipo Heusler están compuestas por X_2YZ , en donde X y Y son metales de transición y Z elementos del grupo III-V las cuales muestran características de materiales ferromagnéticos.

4.6 Manganitas $R_{1-x}A_xMnO_3$

Las manganitas u óxidos de manganeso, cuya fórmula general es $R_{1-x}A_xMnO_3$, donde R significa los elementos de tierras raras trivalentes tales como el La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc., y “A” es un ion divalente como, por ejemplo: Ca, Sr, Ba o Pb. Esta familia es conocida por sus propiedades magneto resistivas colosales, y también muestran grandes valores para el cambio de la entropía magnética máxima (ΔSM_{max}), en comparación con otros óxidos de metales de transición (Koubaa y col., 2011; Gandara, 2015). Ciertos óxidos de perovskita de manganeso exhiben una variación discontinua en el volumen de la red y un cambio brusco en la magnetización en la transición ferromagnética.

Estudios recientes han sido enfocados en determinar si existe un efecto GMCE en ciertos materiales tales como compuestos $MnAs_{1-x}P_x$ (Aliev y col, 2021).

5.0.- Aplicaciones, Ventajas y Desventajas

El uso de refrigeración magnética es viable en los siguientes dispositivos o componentes:

- Refrigerador al vacío o Licuadora de hidrógeno
- Dispositivos de enfriamiento para computadoras de alta velocidad
- Sistemas de aire acondicionados tipo residencial e industrial
- Sistemas de aire acondicionado para vehículos
- Unidades de Refrigeración doméstico, empresarial e industriales

Las ventajas más relevantes de usar refrigeración magnética son:

- Reducido riesgo de contaminación ambiental
- Alta eficiencia comparado con el ciclo convencional usado actualmente
- Incremento considerable en la vida útil del dispositivo
- Dispositivos reducidos en tamaño y por ende en peso
- Enfriar y congelar diversas sustancias (agua, aire, productos químicos) con procesos más ágiles.

Es necesario mencionar que este tipo de refrigeración tiene ciertas desventajas como son:

- Necesidad de incluir un blindaje de la fuente magnética
- El alto costo y la baja disponibilidad de materiales con efecto magnetocalórico
- Reducido rango de temperaturas para los ciclos de enfriamiento

La fabricación prototipos o dispositivo para proporcionar refrigeración magnética son una realidad a baja escala, ejemplo de ellos es el denominado “enfriador de vino magnético”, el cuál es un claro ejemplo de la aplicación de materiales EMC (Nakashima y col., 2021).

6.0. Conclusiones

Aunque el EMC presente en varios materiales es un fenómeno físico viable y muy prometedor para uso en la técnica de refrigeración magnética, aún no ha sido posible disponer de un material que cumpla todos los requisitos indispensables para su aplicación a escala industrial.

Los avances son bastante apreciables, pero hasta el momento solo han sido contruidos prototipos con resultados relevantes. Es por tanto necesario continuar las investigaciones acerca de materiales EMC ya sea variando sus composiciones, explorando nuevas técnicas de síntesis o de procesamiento para su obtención y/o procesos tecnológicos de manufactura que potencializan el efecto MC.

“Para futuros estudios, deben calcularse las figuras de mérito dependientes del ciclo, ya que las figuras de mérito relevantes para los refrigerantes (W_{ref} , I , η) no pueden separarse del ciclo considerado. Esto abre la posibilidad de optimizar el rendimiento de refrigeración para un material GMCE eligiendo cuidadosamente el ciclo $T-H$ ” (Brown, 2020).

Referencias bibliográficas

- Aliev, A. M., Khanov, L. N., Gamzatov, A. G., Batdalov, A. B., Kurbanova, D. R., Yanushkevich, K. I., & Govor, G. A. (2021). Giant magnetocaloric effect in $MnAs_{1-x}Px$ in a cyclic magnetic field: Lattice and magnetic contributions and degradation of the effect. *Applied Physics Letters*, 118(7): 072404.
- Aprea, C., Greco, A., Maiorino, A., & Masselli, C. (2015, October). Magnetic refrigeration: an eco-friendly technology for the refrigeration at room temperature. *In Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 655, No. 1: 012026). IOP Publishing.
- Belman-Flores, J. M., Barroso-Maldonado, J. M., Rodríguez-Muñoz, A. P., & Camacho-Vázquez, G. (2015). Enhancements in domestic refrigeration, approaching a sustainable refrigerator—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51: 955-968.
- Benke, D., Fries, M., Specht, M., Wortmann, J., Pabst, M., Gottschall, T., ... & Gutfleisch, O. (2020). Magnetic refrigeration with recycled permanent magnets and free rare-earth magnetocaloric La-Fe-Si. *Energy Technology*, 8(7): 1901025.

- Bhobe, P. A., Priolkar, K. R., & Nigam, A. K. (2007). Room temperature magnetocaloric effect in Ni–Mn–In *Applied Physics Letters*, 91(24): 242503.
- Bolaji, B. O., & Huan, Z. (2013). Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18: 49-54.
- Bradley A. J. and Rodgers J. W., "The Crystal Structure of the Heusler Alloys," Proceedings of the Royal Society of London. *A Mathematical. Physical. Engineering Sciences*, vol. 144, no. 852: 340–359, 1934.
- Brown, T. D., Chen, J. H., Braham, E. J., Stadler, S., & Shamberger, P. J. (2020). Dynamic re-equilibration controlled multi-step transformations in (Mn, Fe) 2 (P, Si) alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(20): 205303.
- Brown, G. V. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8): 3673-3680.
- Brück, E., Tegus, O., Thanh, D. C., & Buschow, K. H. J. (2007). Magnetocaloric refrigeration near room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2): 2793-2799.
- Cable, J. W., & Wollan, E. O. (1968). Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium. *Physical Review*, 165(2): 733.
- Dan'Kov, S. Y., Tishin, A. M., Pecharsky, V. K., & Gschneidner, K. A. (1998). Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, 57(6): 3478.
- Debye, P. (1926). Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*, 386(25) :1154-1160.
- E Habiba, U., Khattak, K. S., Ali, S., & Khan, Z. H. (2020). MnAs and MnFeP1– xAsx-based magnetic refrigerants: a review. *Materials Research Express*, 7(4), 046106.
- Foner, S., 1956. Vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 27(7): 548-548.
- Franco, V., Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, 93: 112-232.
- Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B., & Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42: 305-342.
- Fujita, A., Akamatsu, Y., & Fukamichi, K. (1999). Itinerant electron metamagnetic transition in La (Fe x Si 1– x) 13 intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, 85(8): 4756-4758.
- Gandara, L. A. B. (2015). Propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase en manganitas y aleaciones de SmCoFe. *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*.

Giauque, W. F. and MacDougall, D. P Attainment of temperatures below 1° Absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Physical Review*, 43 (1933): 768.

Giauque, W. F. (1927). A thermodynamic treatment of certain magnetic effect. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute, *Journal of the American Chemical Society*, 49(8): 1864-1870.

Glöser, S., Espinoza, L. T., Gandenberger, C., Faulstich, M. *Resource Policy* 2015, 44: 35.

Goetzler, W., Goffri, S., Jasinski, S., Legett, R., Lisle, H., Marantan, A. & Zogg, R. (2009). Energy savings potential and R&D opportunities for commercial refrigeration. *US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy Building Technologies Program*, 23.

Gottschall, T., Kuz'Min, M. D., Skokov, K. P., Skourski, Y., Fries, M., Gutfleisch, O., & Wosnitza, J. (2019). Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields. *Physical Review B*, 99(13): 134429.

Gottschall, T., Skokov, K. P., Fries, M., Taubel, A., Radulov, I., Scheibel, F., Benke, D., Riegg, S., Gutfleisch, O. (2019). Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration. *Advanced Energy Materials*, 9(34), 1901322.

Gschneidner, K. A., Pecharsky, V. K., & Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on progress in physics*, 68(6): 1479.

Gshneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. (1999). Magnetic refrigeration material. *Journal of Applied Physics*, 85: 5365-5368.

Gutfleisch, Oliver & Willard; Matthew & Brück, E. & Chen; Christina & Sankar; Sury & Liu, J.P. (2011). Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*, 23(7): 821-842.

Heer, C. V., Barnes, C. B., & Daunt, J. G. (1954). The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1 K. *Review of Scientific Instruments*, 25(11): 1088-1098.

Holtzberg, F., Gambino, R. J., & McGuire, T. R. (1967). New ferromagnetic 5: 4 compounds in the rare earth silicon and germanium systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(11): 2283-2289.

Ibarra, P. J., Sánchez, C. F., Sánchez, J. L., Álvarez, P., Gorria, P., & Blanco, J. A. (2013). Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi_2 ribbons. *Applied Physics Letters*, 103(15), 152401

Law, J. Y., Franco, V., Moreno-Ramírez, L. M., Conde, A., Karpenkov, D. Y., Radulov, I., ... & Gutfleisch, O. (2018). A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nature communications*, 9(1): 2680.

Kotnala, R. K., & Shah, J. (2015). Ferrite materials: nano to spintronics regime. *Handbook of magnetic materials* (Vol. 23: 291-379). Elsevier.

Koubaa M., Regaieg Y., Chei Khrouhou W., 2011. Magnetic and magnetocaloric properties of Lanthanum manganites with monovalent elements doping at A-site. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 323(2): 252-257.

Lai, J. W., Zheng, Z. G., Huang, B. W., Yu, H. Y., Qiu, Z. G., Mao, Y. L., ... & Brück, E. (2018). Microstructure formation and magnetocaloric effect of the Fe₂P-type phase in (Mn, Fe) 2 (P, Si, B) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 735: 2567-2573.

Li, L., Nishimura, K., & Yamane, H. (2009). Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo₂B₂ compound. *Applied Physical Letters*, 94(10), 102509.

Luo, Q., Zhao, D. Q., Pan, M. X., & Wang, W. H. (2006). Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Applied Physical Letters*, 89(8), 081914.

Lubell, M. S., & Venturino, A. S. (1960). Vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 31(2): 207-208.

Lyubina, J. (2017). Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(5), 053002.

Lyubina, J., Kuz'min, M. D., Nenkov, K., Gutfleisch, O., Richter, M., Schlagel, D. L., ... & Gschneidner Jr, K. A. (2011). Magnetic field dependence of the maximum magnetic entropy change. *Physical Review B*, 83(1), 012403.

Nakashima, A. T., Fortkamp, F. P., de Sá, N. M., dos Santos, V. M., Hoffmann, G., Peixer, G. F., & Barbosa Jr, J. R. (2021). A magnetic wine cooler prototype. *International Journal of Refrigeration*, 122: 110-121.

Osterreicher H., Parker FT. (1984). Magnetic cooling near Curie temperature above 300K. *Journal of Applied Physics*, 55: 4334-8

Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (2001). Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials. *Journal of Applied Physics*, 90(9): 4614-4622.

Pecharsky, V. K., Gshneidner Jr., K. A. (1997). Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂), *Physical review letters*, 78 (23): 4494-4497.

Russek, S., Auringer, J., Boeder, A., Chell, J., Jacobs, S., & Zimm, C. (2010, August). Proceed. 4th Intern. In Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp., Baotou, Inner Mongolia, China.

Srivastava V., and Bhatti, K. P. (2012). Ferromagnetic Shape Memory Heusler Alloys. *In Solid State Phenomena* Vol. 189: 189-208. Trans Tech Publications Ltd.

Taskaev, S. V., Buchelnikov, V. D., Pellenen, A. P., Kuz'min, M. D., Skokov, K. P., Karpenkov, D. Y., ... & Gutfleisch, O. (2013). Influence of thermal treatment on magnetocaloric properties of Gd cold rolled ribbons. *Journal of Applied Physics*, 113(17): 17A933.

Tegus, O., Brück, E., Buschow, K. H. J., Boer, F. R. (2002). Transition-metal based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature* 415(6868): 150-152.

Wang, Y., Zhang, H., Long, K., Xing, C., Xiao, Y., Su L., & Long, Y. (2018). Rotating magnetocaloric effect in textured polycrystalline Tb_3NiGe_2 compound with successive magnetic transitions. *Intermetallics*, 100: 175-180.

Wang BZ., Cao XM., Wen, M. (2000). The researching for property of cooling by magnetic cycling about Re_2Fe_{17} type rare earth metal compounds. *Journal of Hebei University of Technology*, 29(5): 87–91.

Weiss, Pierre., Piccard, Auguste. (1917). Le phénomène magnétocalorique. *Journal of Physics Theory Applied*, 7(1): 103-109.

Wohlfarth, E P. (1980). *Handbook of Magnetic Materials* vol 1, ed: 47. North-Holland.

Wu, M., Zhang, H., Long, K., Tao, K., Wang, Y., Xing, C., & Long, Y. (2017). Magnetocaloric effect in textured polycrystalline Ho_2GdAl_2 . *Materials Letters*, 205: 40-43.

You, X., Maschek, M., van Dijk, N. H. H., & Brück, E. (2021). Magnetic Phase Diagram of the $Mn_xFe_{2-x}P_{1-y}Si_y$ System. *Entropy*, 24(1): 2.

Yu, B., Liu, M., Egolf, P. W., & Kitanovski, A. (2010). A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. *International Journal of Refrigeration*, 33(6): 1029-1060.

Zhang, Y., Wu, J., He, J., Wang, K., & Yu, G. (2021). Solutions to obstacles in the commercialization of room-temperature magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143: 110933.

Zhang, H., Sun, Y. J., Niu, E., Yang, L. H., Shen, J., Hu, F. X., and Shen, B. G. (2013). Large magnetocaloric effects of $RFeSi$ ($R= Tb$ and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction. *Applied Physics Letters*, 103(20): 202412.

Zhong, W., Au, C. T., & Du, Y. W. (2013). Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides. *Chinese Physics B*, 22(5): 057501.

Yu, B. F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X. Z., & Chen, Z. (2003). Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 26(6): 622-636.

Zimm, C., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V., Gschneidner, K., Osborne, M., & Anderson, I. (1998). Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. In: Kittel, P. (eds) *Advances in Cryogenic Engineering*. Advances in Cryogenic Engineering, vol 43. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9047-4_222