



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da Lei no 5.152, 21/10/1966 - São Luís-MA
Centro de Ciências de Imperatriz (CCIm)
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM)



EDUARDO SOUSA ALVES

**SAIS DE TUTTON TRIPLOS $CM_2CD(SO_4)_2(H_2O)_6$ ($CM = K^+, Rb^+, NH_4^+$; $CD = Mg^{2+}, Co^{2+}$ e Ni^{2+}) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS TERMOQUÍMICOS:
SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS.**

Imperatriz – MA, 2026

EDUARDO SOUSA ALVES

**SAIS DE TUTTON TRIPLOS $CM_2CD(SO_4)_2(H_2O)_6$ ($CM = K^+, Rb^+, NH_4^+$; $CD = Mg^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS TERMOQUÍMICOS:
SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. João Gomes de Oliveira Neto

Co-orientador: Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz – MA, 2026

EDUARDO SOUSA ALVES

**SAIS DE TUTTON TRIPLOS $CM_2CD(SO_4)_2(H_2O)_6$ ($CM = K^+, Rb^+, NH_4^+$; $CD = Mg^{2+}, Co^{2+}$ e Ni^{2+}) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS TERMOQUÍMICOS:
SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS.**

Membros da banca examinadora da defesa de dissertação do aluno Eduardo Sousa Alves, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz – MA, 24/06/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Gomes de Oliveira Neto (Orientador, PPGCM-UFMA)

Prof. Dr. Adenilson Olivera dos Santos (Avaliador interno, PPGCM-UFMA)

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz (Avaliador externo, PFI-UEM)

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Sousa Alves, Eduardo.

Sais de Tutton triplos $\text{CM}_2\text{CD}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ CM = K^+ , Rb^+ , NH_4^+ ; CD = Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para aplicações em dispositivos termoquímicos : síntese, estrutura e propriedades térmicas/ Eduardo Sousa Alves. - 2026.

90 f.

Coorientador(a): Adenilson Oliveira dos Santos.

Orientador(a): João Gomes de Oliveira Neto.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2026.

1. Crescimento de Cristais. 2. Sais de Tutton Triplos. 3. Difração de Raios X No Pó. 4. Espectroscopia Raman. 5. Propriedades Termoquímicas. I. Gomes de Oliveira Neto, João. II. Oliveira dos Santos, Adenilson.

Àquela que sempre e para sempre amarei, minha mãe,
Maria Raimunda da Costa Sousa (*In memoriam*).
Aquele que, com ações, me ensinou sobre o mais verdadeiro amor, meu pai,
Raimundo Alves de Sousa.
Aos meus irmãos, pelo apoio irrestrito e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua infinita bondade e companhia incessante durante toda a minha vida, me guiando em cada nova jornada e por ter me permitido viver coisas que jamais imaginei.

À minha família, pelo apoio irrestrito desde que me dediquei fielmente à vida acadêmica, por acreditarem em mim e sempre serem a minha maior inspiração. Em especial, aos meus pais, a quem amo e verdadeiramente amarei para sempre.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Gomes de Oliveira Neto, a quem carinhosamente nomeei *John* (em meu Whatsapp), pelos ensinamentos, respeito e dedicação durante todo esse período. Em todas as línguas existentes, não há palavras que consigam descrever o quanto sou grato. Certamente, hoje o considero um ótimo amigo.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pelo suporte integral durante toda a etapa do mestrado e pelo incentivo constante.

À minha melhor amiga, Jacy, por todo apoio desde a graduação e por ter cativado o meu mais verdadeiro amor. Sua amizade sempre foi e sempre será um dos maiores presentes.

Aos meus amigos Carlin e Rayara, pela amizade desde o início da graduação e pela companhia também dos novos desafios do mestrado. Criamos memórias inesquecíveis, vocês sempre terão um lugar especial em meu coração.

Ao meu amigo Sebastião, pela companhia diária desde o início do mestrado, por ter aceitado que dividíssemos um apartamento e fizéssemos dele um lar. Não tenho dúvidas de que sua amizade é uma dádiva.

Ao meu amigo Anderson, pela companhia durante os momentos de trabalho e principalmente de lazer, por ser especial para mim simplesmente por ser quem é.

A todos os meus colegas e amigos do Laboratório de Difração de Raios X, em especial, Kety e Ronilson, pelo apoio desde o início do mestrado. Certamente, a acolhida amorosa e respeitosa fez toda a diferença durante essa etapa.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) e a todos os seus colaboradores, especialmente os professores, pela dedicação e seriedade com que tratam as pessoas e a pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Se você só fizer o que sabe, jamais será
mais do que é agora”.*

(Shifu, Kung Fu Panda)

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais para armazenamento de calor termoquímico (TCHS) é essencial para o aproveitamento de energia renovável intermitente. Embora os sais hidratados ofereçam altas densidades de energia, seu desempenho é frequentemente limitado por problemas como baixa ciclabilidade, sendo necessário, portanto, a produção e o estudo de novas composições. Este trabalho inaugura uma nova subclasse de sais de Tutton, onde três cátions divalentes distintos (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) ocupam simultaneamente um único sítio cristalográfico, com a fórmula geral $\text{CM}_2\text{CD}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{CM} = \text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+ ; $\text{CD} = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}). Esses materiais foram sintetizados pelo método da evaporação lenta do solvente e suas estruturas foram determinadas a partir de dados de difração de raios X no pó, confirmando a cristalização na simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$. A espectroscopia de fluorescência de raios X revelou a incorporação não equimolar dos cátions divalentes, indicando influência significativa do cátion monovalente na ocupação do sítio. Uma análise estrutural abrangente, incluindo superfícies de Hirshfeld e vazios cristalinos, demonstrou que o sal à base de NH_4^+ possui uma estrutura mais porosa, com canais de vazios alongados, contrastando com as estruturas compactas dos análogos de K^+ e Rb^+ . A espectroscopia Raman forneceu informações sobre o ambiente de coordenação local e a rede de ligações de hidrogênio. As análises térmicas revelaram temperaturas de desidratação ajustáveis (início entre 69 e 97 °C) e a liberação de todas as seis moléculas de água em uma única etapa. As entalpias de desidratação (ΔH) variaram de 299,64 a 426,83 kJ/mol, resultando em densidades volumétricas de armazenamento de energia promissoras de até 1,88 GJ/m³. O composto à base de Rb^+ emergiu como o candidato mais promissor para um material termoquímico (TCM), exibindo a maior ΔH e uma eficiência térmica teórica (η) de 42,83%. Dessa forma, este estudo estabelece os primeiros sais de Tutton triplos como compostos versáteis para ajustar as propriedades termoquímicas através da composição catiônica, abrindo caminho para materiais TCHS ajustáveis e de alto desempenho.

Palavras-chave: Crescimento de cristais; Sais de Tutton triplos; Difração de raios X no pó; Espectroscopia Raman; Propriedades termoquímicas.

ABSTRACT

The development of new materials for thermochemical heat storage (TCHS) is essential for harnessing intermittent renewable energy. Although hydrated salts offer high energy densities, their performance is often limited by issues such as poor cyclability, necessitating the production and study of new compositions. This work introduces a new subclass of Tutton's salts, in which three distinct divalent cations (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) simultaneously occupy a single crystallographic site, with the general formula $\text{CM}_2\text{CD}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{CM} = \text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+ ; $\text{CD} = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}). These materials were synthesized via slow solvent evaporation, and their structures were determined using powder X-ray diffraction data, confirming crystallization in monoclinic symmetry with space group $P2_1/a$ or $P2_1/c$. X-ray fluorescence spectroscopy revealed non-equimolar incorporation of the divalent cations, indicating a significant influence of the monovalent cation on site occupancy. Comprehensive structural analysis, including Hirshfeld surfaces and crystal voids, demonstrated that the NH_4^+ -based salt possesses a more porous structure with elongated void channels, contrasting with the compact structures of the K^+ and Rb^+ analogues. Raman spectroscopy provided insights into the local coordination environment and the hydrogen-bonding network. Thermal analyses revealed tunable dehydration temperatures (onset between 69 and 97 °C) and the release of all six water molecules in a single step. Dehydration enthalpies (ΔH) ranged from 299.64 to 426.83 kJ/mol, resulting in promising volumetric energy storage densities of up to 1.88 GJ/m³. The Rb^+ -based compound emerged as the most promising candidate for a thermochemical material (TCM), exhibiting the highest ΔH and a theoretical thermal efficiency (η) of 42.83%. Thus, this study establishes the first triple Tutton salts as versatile compounds for tuning thermochemical properties through cationic composition, paving the way for tunable, high-performance TCHS materials.

Keywords: Crystal growth; Triple Tutton salts; powder X-ray diffraction; Raman spectroscopy. Thermochemical properties.

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Artigos publicados

- ✚ Oliveira Neto, J.G., Alves, E.S., Sousa Júnior, M.A.R., Martinez, M.F.O., Ayala, A.P., Silva Neto, O.C., Ferreira, A.A., Souto, E.B., Silva, L.L.F., Lang, R., Santos, A.O. rom supramolecular framework to yellow-light generation: Structural and spectroscopic insights into a new mixed $\text{Rb}_2\text{Mn}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton crystal for optical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.116100>
- ✚ Alves, E.S., Marques, J.V., da Silva Neto, O.C., Ferreira, A.A., Campelo, C. da S.A., Souto, E.B., Lang, R., dos Santos, A.O., Oliveira Neto, J.G. Three Cations, One Site: Structural and Thermal Design of the First Triple Tutton Salts as Thermochemical Heat Storage Materials. *The Journal of Physical Chemistry*, 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c07116>

Artigos submetidos

- ✚ Silva Neto, O.S., Alves, E.S., Jucá, R.F., Silva, R.S., Olivier, L.S.A., Silva Filho, J.G., Lima Júnior, J.A., Souto, E.B., Lang, R., Santos, A.O., Oliveira Neto, J.G. Pressure-induced structural instabilities in $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt: an in situ Raman and DFPT investigation up to 6.5 GPa. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2026.
- ✚ Oliveira Neto, J.G., Alves, E.S., Santos, A.O., Silva Neto, O.S., Kiran, N.S., Prajapati, B.G., Maheshwari, R., Ferguson S., Souto, E.B. Liquid Biopsy for Detection and Monitoring of Ocular Malignancies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer*, 2026.

Capítulo de livro publicado

- ✚ Alves, E.S., Graça, M.P.F., Amaral, F.M.B., Macêdo, A.A.M. Biodegradable Fruit and Vegetable-Based Films: Preparation and Characterization. In: Jakka, S.K., Krishnapuram, P., Graça, M.P.F. (eds) Selected Articles of the 2nd International Conference on Spectroscopy in Materials Science. ICOSIMS-2024. *Springer Proceedings in Physics*, vol 422. Springer, Singapore, 2025. https://doi.org/10.1007/978-981-96-4035-5_6

Patente depositada

- ✚ Alves, E.S.; Santos, S.S. dos, Silva, R.G. da, Santos, A.O. dos, Silva Neto, O.C., Sousa Júnior, M.A.R., Oliveira Neto, J.G. *Sais de Tutton para uso em dispositivos termoquímicos* (BR 10 2026 011851 62026). Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). 14 mai. 2026.

Patentes submetidas

- ✚ Abreu, K.R.; Oliveira Neto, J.G.; Alves, E.S.; Simplicio, J.L.F.; Ayala, A.P.; Santos, A.O. dos. *Novo complexo de cobre(II) com 2,2'-bipiridina, L-arginina e nitrato*. 2026.

- ✚ [Alves, E.S.](#), Santos, S.S. dos, Silva, R.G. Santos, S.S. da, Oliveira, A.O. Santos, S.S. dos, Ferreira, A.A., Oliveira Neto, J.G. *Sais de Tutton mistos à base de vanádio para uso em dispositivos termoquímicos de calor*. 2025.
- ✚ Santos, S.S. dos, Simpício, J.L.F., Oliveira Neto, J.G., [Alves, E.S.](#), Santos, A.O. dos. *Filmes biopoliméricos à base de celulose e zinco para aplicação em sistemas de liberação controlada*. 2025.
- ✚ [Alves, E.S.](#), Santos, S.S. dos, Santos, R.S., Santos, A.O. dos, Oliveira Neto, J.G. de. *Sal de Tutton misto $K_2Mg_{1-x}Co_x(SO_4)_2(H_2O)_6$ para uso em dispositivos termoquímicos e ópticos*. 2025.

Participação em eventos científicos

- ✚ V Congresso Integrado de Química (CIQUI). Marabá-PA, 5 a 7 de novembro, 2025.
- ✚ VI Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (COBICET). Online, 25 a 29 de agosto, 2025.
- ✚ 1º Semana de Licenciaturas: desafios e Perspectivas do Uso da Inteligência Artificial na Formação e Atuação Docente. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Açailândia, 16 a 18 de junho, 2025.
- ✚ 5th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 5th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 5th Gleeble Users Workshop South America. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, 09 a 13 de junho, 2025.
- ✚ VI Semana de Estudos de Física e Matemática. Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL), Imperatriz, 12 a 16 de maio, 2025.

Apresentação de trabalhos em eventos científicos

Minicurso ministrado

- ✚ Santos, S.S. dos, [Alves, E.S.](#) *A Pesquisa na Formação Docente: um olhar sobre a Espectroscopia Raman*. In: 1º Semana das Licenciaturas - desafios e Perspectivas do Uso da Inteligência Artificial na Formação e Atuação Docente. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Açailândia, 2025.

Trabalhos completos

- ✚ Santos, F.M., Santos, R.S., [Alves, E.S.](#), Alves, K.E. da S., Oliveira Neto, J.G. de, Santos, A.O. dos. *Propriedades estruturais e térmicas do sal de Tutton misto $K_2Zn_{0,5}Mg_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$ para uso em dispositivos de armazenamento de calor termoquímico*. In: VI Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia. Online, 25 a 29 de agosto, 2025.
<https://publicacoes.even3.com.br/badge/doi?c=10.29327/27640582.1197245>

- ✚ **Alves, E.S.**, Santos, R.S., Santos, F.M. dos, Alves, K.E. da S., Santos, A.O. dos, Oliveira Neto, J.G. de. *Estudo das propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$* . In: 5th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 5th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 5th Gleeble Users Workshop South America. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, 2025. <https://doi.org/10.29327/9786527215745.1183653>
- ✚ Santos, J.C. dos, Oliveira Neto, J.G. de, Moreira, A.B.N., Souza Junior, M.V. de, **Alves, E.S.**, Viana, J.R., Santos, A.O. dos. *Tris (1,10- phenanthroline)-cobalt (III) triperchlorate dihydrate crystal: characterization by XRPD, DSC and Hirshfeld surface analysis*. In: 5th (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 5th (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 5th Gleeble Users Workshop South America. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, 2025. <https://doi.org/10.29327/9786527215745.1144647>
- ✚ **Alves, E.S.**, Silva, R.G., Silva, C.G.S da, Cortez, D. de S., Ibiapina, A.C., Coelho, I.P. *Importância da Abordagem Prática no Ensino de Física Para Jovens e Adultos*. In: VI Semana de Estudos de Física e Matemática. Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL), Imperatriz, 2025.

Resumos simples

- ✚ **Alves, E.S.**, Santos, R.S., Santos, S.S., Santos, A.O., Oliveira Neto, J.G. *Caracterização estrutural e estudo computacional do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$* . In: IV Simpósio de Química da Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL), Imperatriz, 14 de setembro, 2025.
- ✚ Santos, S.S., Vieira, F.H.C., **Alves, E.S.**, Sousa, O.M., Vinhal, J.O., Carvalho, J.O. *Desenvolvimento de metodologia de extração e determinação de ferro em amostras de combustíveis*. In: IV Simpósio de Química da Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL), Imperatriz, 14 de setembro, 2025.
- ✚ **Alves, E.S.**, Santos, S.S. dos, Silva, R.G. da, Santos, R.S., Santos, A.O. dos, Oliveira Neto, J.G. *Sais de Tutton mistos $\text{K}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{M} = \text{Ni}$ e Cu): avaliação para possível aplicação no armazenamento de calor termoquímico*. In: V Congresso Integrado de Química (CIQUI), Marabá-PA, 5 a 7 de novembro, 2025.
- ✚ Domingos, F.N.B., Oliveira Neto, J.G., **Alves, E.S.**, Ribeiro, F.D.C., Viana, J.R., Santos, A.O. dos. *Investigação das propriedades estruturais do cocristal teofilina-ácido ftálico por Difração de Raios X no Pó e superfícies de Hirshfeld*. In: V Congresso Integrado de Química (CIQUI), Marabá-PA, 5 a 7 de novembro, 2025.
- ✚ Silva, R.G. da, Santos, F.M. dos, **Alves, E.S.**, Oliveira Neto, J.G., Santos, A.O. dos. *Caracterização estrutural, térmica e estudos computacionais do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$* . In: V Congresso Integrado de Química (CIQUI), Marabá-PA, 5 a 7 de novembro, 2025.

- ✚ Santos, S.S. dos, Simplicio, J.L.F., Souza Junior, M.V. de, [Alves, E.S.](#), Oliveira Neto, J.G., Santos, A.O. dos. *Esponjas poliméricas inovadoras carregadas com óleo de andiroba: síntese, caracterização e teste anti-inflamatório*. In: V Congresso Integrado de Química (CIQUI), Marabá-PA, 5 a 7 de novembro, 2025.

Representação estudantil

- ✚ Discente representante dos alunos de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA)-Campus Bom Jesus, sendo membro efetivo do colegiado do programa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula unitária do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Adaptado do arquivo .CIF (ICSD: 90098 [56].	27
Figura 2. Monocristais de sais de Tutton: (a) $(\text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,14})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e (b) $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Adaptado das referências [43] e [68].	28
Figura 3. Destaque das zonas estável, metaestável e lábil, importantes no estudo de solubilidade-supersolubilidade de soluções. Adaptado da referência [74].	29
Figura 4. Produção de raios X em um tubo de raios catódicos. Adaptado da referência [87].	31
Figura 5. Ocorrência de difração de raios X em planos atômicos. Adaptado da referência [93].	32
Figura 6. Padrões DRXP: (a) cristal de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) galactomanana (polímero natural). Autoria própria, 2026.	33
Figura 7. Esquema representativo da emissão de fóton característico devido ao processo de fluorescência: (a) raio X incidente sobre o átomo do elemento químico presente no material, que (b) ejeta um elétron, causando uma vacância, (c) posteriormente ocupada por um elétron de camada mais externa, liberando fótons característicos nesse processo. Adaptado da referência [87].	35
Figura 8. Modos vibracionais normais: (a) estiramento de ligação, (b) deformação angular no plano e (c) deformação angular fora do plano. Adaptado da referência [111].	37
Figura 9. Espalhamentos (a) Rayleigh, (b) Stokes e (c) Anti-Stokes. Adaptado da referência [109].	38
Figura 10. Espectro Raman do CCl_4 . Adaptado da referência [114].	39
Figura 11. Esquema representativo do funcionamento de um equipamento de DTA. Adaptado da referência [121].	41
Figura 12. Termograma TG-DTA do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Adaptado da referência [19].	42
Figura 13. Principais tipos de equipamentos DSC: (a) DSC de fluxo de calor e (b) DSC de compensação de potência. Adaptado da referência [121].	43
Figura 14. Representação de um termograma DSC, com destaque para alguns processos térmicos que ele pode evidenciar. Adaptado da referência [127].	44

Figura 15. (a) Superfície de Hirshfeld gerada em função de d_{norm} , (b) gráfico de impressão digital e (c) vacâncias presentes na célula unitária do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Gerada no software CrystalExplorer 17.5 a partir do arquivo CIF ICSD:90098 [56].	46
Figura 16. Processo de síntese dos cristais utilizando o método de evaporação lenta do solvente.	47
Figura 17. Monocristais RbMgCoNiSOH , KMgCoNiSOH e NMgCoNiSOH , obtidos por evaporação lenta do solvente.	51
Figura 18. Estudo da solubilidade dos sais de Tutton triplos, realizado pelo método politérmico na faixa de temperatura de 30 a 50 °C.	52
Figura 19. Padrões DRXP dos sais de Tutton triplos refinados pelo método de Rietveld. I_{Exp} . – Intensidade experimental (círculos verde, dourado e rosa), I_{Calc} . – Intensidade calculada (linha preta) e Diferença – diferença entre as intensidades experimental e calculada (linha cinza).	54
Figura 20. Espectros Raman dos sais de Tutton triplos na faixa de 50–3500 cm^{-1} .	58
Figura 21. Células unitárias primitivas de (a) RbMgCoNiSOH , (b) NMgCoNiSOH e (c) KMgCoNiSOH . Mapeamentos da superfície de Hirshfeld baseados em d_{norm} para os sais: (d) RbMgCoNiSOH , (e) NMgCoNiSOH e (f) KMgCoNiSOH . Gráficos de impressão digital 2D cumulativos para: (g) RbMgCoNiSOH , (h) NMgCoNiSOH e (i) KMgCoNiSOH . (j) Distribuição percentual de contatos intermoleculares específicos derivados dos gráficos de impressão digital 2D para os três sais de Tutton.	63
Figura 22. Vazios cristalinos vistos ao longo do eixo b correspondentes à célula unitária dos sais: (a) RbMgCoNiSOH , (b) NMgCoNiSOH e (c) KMgCoNiSOH . (d) Distribuição dos valores calculados para os descritores: volume e área superficial do vazio cristalino. (e) Distribuição dos índices de globularidade e asfericidade.	66
Figura 23. Curvas TG-DTA dos sais de Tutton triplos: (a) KMgCoNiSOH , (b) NMgCoNiSOH e (c) RbMgCoNiSOH .	68
Figura 24. Curvas DSC dos sais de Tutton triplos: (a) KMgCoNiSOH , (b) NMgCoNiSOH e (c) RbMgCoNiSOH .	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Detalhes referentes às quantidades de reagentes utilizados na síntese dos cristais e suas composições.....	47
Tabela 2. Dados cristalográficos calculados pelo método de Rietveld para os sais de Tutton triplos.	55
Tabela 3. Dados geométricos obtidos a partir de estruturas resolvidas correspondentes aos sais de Tutton triplos.....	56
Tabela 4. Análises do modo Raman para os sais de Tutton triplos com base em sais de Tutton mistos e individuais relatados anteriormente.....	59
Tabela 5. Eventos térmicos registrados no termograma TG-DTA para os sais de Tutton triplos ^a	69
Tabela 6. Parâmetros termoquímicos dos sais de Tutton triplos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CD	Cátion divalente
CCDC	<i>Cambridge crystallographic data center</i> (Centro de dados cristalográficos de Cambridge)
CIF	<i>Crystallographic information file</i> (arquivo de informações cristalográficas)
CM	Cátion monovalente
DRX	Difração de raios X
DRXP	Difração de raios X no pó
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
LED	<i>Light emitting diode</i> (diodo emissor de luz)
LDRX	Laboratório de difração de raios X
TCM	<i>Thermochemical material</i> (material termoquímico)
pH	Potencial hidrogeniônico
TCHS	<i>Thermochemical heat storage</i> (armazenamento de calor termoquímico)
TG	Termogravimetria
TRL	<i>Technology readiness level</i> (nível de prontidão tecnológica)
UPCM	Unidade de preparação e caracterização de materiais
UFMA	Universidade Federal do Maranhão

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
d_{hkl}	Distância entre os planos atômicos
θ	Ângulo de difração
n	Ordem de difração
h, k, l	Índices de Miller
Å	Angstrom
ν_0	Frequência da radiação incidente
ν_e	Frequência da radiação espalhada
ν_m	Frequência da molécula
ν	Modo vibracional de estiramento
ν_{as}	Modo vibracional de estiramento antissimétrico
ν_s	Modo vibracional de estiramento simétrico
δ	Modo vibracional de deformação
δ_s	Modo vibracional de deformação simétrica
δ_{as}	Modo vibracional de deformação antissimétrica
T_{op}	Modo vibracional de translação fora de fase
τ	Modo vibracional de torção
tw	Modo vibracional <i>twisting</i>
wag	Modo vibracional <i>wagging</i>
sc	Modo vibracional <i>scissoring</i>
d_i	Distância da superfície de Hirshfeld ao átomo interno
d_e	Distância da superfície de Hirshfeld ao átomo externo
d_{norm}	Distância normalizada
I_{calc}	Intensidade calculada
I_{exp}	Intensidade experimental
R_p	R-perfil
R_{wp}	R-ponderado
R_{exp}	R-esperado
S, χ^2	<i>Good-of-fit</i> (qualidade do ajuste)
T	Temperatura

$T_{\text{carregamento}}$	Temperatura de carregamento
$T_{\text{início}}$	Temperatura de início
T_{pico}	Temperatura correspondente ao pico térmico
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
ΔH	Variação de entalpia de desidratação
ΔH_v	Densidade volumétrica de armazenamento de energia
ΔH_{net}	Densidade líquida de armazenamento de energia
$\Delta H_{\text{net}, v}$	Densidade volumétrica líquida de energia
η	Eficiência térmica teórica
cm	Centímetro
m^3	Metro cúbico
mA	Miliampere
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mW	Miliwatt
J	Joule
kJ	Quilojoule
kV	Quilovolt
kW	Quilowatt
GJ	Gigajoule
ρ	Densidade
V	Volume

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1)	32
Equação (2)	32
Equação (3)	33
Equação (4)	33
Equação (5)	34
Equação (6)	34
Equação (7)	34
Equação (8)	38
Equação (9)	39
Equação (10)	40
Equação (11)	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 Sais duplos hidratados	24
3.1.1 Sais de Tutton.....	25
3.2 Crescimento de cristais.....	27
3.3 Métodos experimentais e teóricos de análise de materiais.....	30
3.3.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld.....	30
3.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	34
3.3.3 Espectroscopia Raman	36
3.3.4 Análise térmica diferencial e termogravimetria	40
3.3.5 Calorimetria exploratória diferencial	42
3.3.6 Estudos computacionais	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Síntese dos cristais	46
4.2 Caracterização dos cristais	48
4.2.1 Estudo de solubilidade	48
4.2.2 Difração de raios X.....	48
4.2.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	49
4.2.4 Espectroscopia Raman	49
4.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimetria	49
4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial	50
4.2.7 Estudos computacionais	50

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Cristais obtidos	50
5.2 Estudo de solubilidade.....	51
5.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	53
5.4 Difração de raios X e refinamento Rietveld	53
5.5 Espectroscopia Raman	57
5.6 Estudos computacionais	61
5.7 Análise térmica diferencial e termogravimetria	67
5.8 Calorimetria exploratória diferencial.....	71
6 CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

A transição global rumo a uma matriz energética menos carbonizada constitui um dos desafios mais prementes da sociedade contemporânea, evidenciando a necessidade de desenvolver tecnologias de armazenamento de energia eficientes e confiáveis [1,2]. Apesar do crescimento expressivo da geração renovável, especialmente solar e eólica, nas últimas duas décadas, sua natureza intermitente gera um descompasso significativo entre oferta e demanda [3]. Soluções avançadas de armazenamento são, portanto, essenciais para viabilizar a integração plena dessas fontes variáveis à rede elétrica [4]. Dentre as alternativas em estudo, o armazenamento de calor termoquímico (*Thermochemical Heat Storage*, TCHS), baseado em reações reversíveis sólido-gás, destaca-se como uma opção altamente promissora [5].

Os sistemas TCHS oferecem densidades de armazenamento de energia superiores, frequentemente uma ordem de magnitude maior do que o armazenamento de calor sensível, e possuem a vantagem exclusiva de perdas térmicas mínimas ao longo de períodos prolongados, já que a energia é armazenada quimicamente, em vez de termicamente [6]. Isso permite o armazenamento sazonal, em que a energia solar do verão pode ser preservada para o aquecimento no inverno [7]. O núcleo de tal sistema reside no desempenho do material termoquímico (*Thermochemical Material*, TCM), cujas propriedades ditam diretamente a eficiência, a capacidade e a ciclabilidade do processo de armazenamento [8].

Uma classe proeminente de TCMs são os sais hidratados, que sofrem reações reversíveis de desidratação e hidratação [9]. A reação geral pode ser representada como $A \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \leftrightarrow A \cdot m\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + (n - m)\text{H}_2\text{O} (\text{g})$, onde A é a matriz do sal [10]. Esses materiais cristalinos são particularmente atraentes devido às suas altas densidades de armazenamento de energia, temperaturas de reação relativamente baixas, abundância e baixo custo [11]. O processo de desidratação, impulsionado pela entrada de energia térmica, armazena energia quebrando as ligações entre as moléculas de água e a rede cristalina do sal. Posteriormente, a reação exotérmica de hidratação libera a energia térmica armazenada ao ser exposta ao vapor de água [12,13]. Apesar dessas vantagens, muitos sais hidratados sofrem com desvantagens práticas, como higroscopicidade, aglomeração, cinética de reação lenta, e baixa estabilidade cíclica devido à segregação de fases ou amorfização, o que tem dificultado sua ampla aplicação comercial [14,15].

A adequação do hidrato de sal para TCHS é avaliada em relação a um conjunto de parâmetros termoquímicos chave. As densidades volumétrica e gravimétrica de armazenamento

de energia são as principais métricas, definindo a quantidade de calor que pode ser armazenada por unidade de volume ou massa do material, respectivamente. Valores altos são essenciais para sistemas compactos e econômicos [15,16]. A entalpia de reação (ΔH) é diretamente proporcional a essa densidade de armazenamento e deve ser suficientemente alta para tornar o processo energeticamente viável [17]. Além disso, o material deve apresentar estabilidade cíclica, mantendo sua capacidade de armazenamento e cinética ao longo dos ciclos de desidratação-hidratação sem degradação significativa. Outros parâmetros cruciais incluem a temperatura e a pressão de equilíbrio, que determinam as condições operacionais do sistema, e a cinética da reação, que influencia a potência de saída [18,19]. Um TCM bem-sucedido deve, portanto, apresentar um equilíbrio ideal dessas propriedades.

Dentro do diversificado panorama dos hidratos cristalinos inorgânicos [20,21], a família dos sais de Tutton, com a fórmula geral $CM_2CD(XO_4)_2(H_2O)_6$ (onde CM (cátion monovalente) = K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ ; CD (cátion divalente) = Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; $X = S$, Se), representa um sistema clássico e estruturalmente bem caracterizado [22–24]. Esses sais cristalizam na simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$ (alguns pesquisadores escolhem essa notação quando trocam os parâmetros cristalográficos a e c) e apresentam octaedros isolados $[CD(H_2O)_6]^{2+}$ e tetraedros $[XO_4]$, com os cátions monovalentes e moléculas de H_2O de cristalização ocupando sítios intersticiais [25,26].

As seis moléculas de H_2O coordenadas ao cátion divalente são parte integrante da rede cristalina e participam de uma extensa rede de ligações de hidrogênio, o que é crucial para a estabilidade estrutural e a via de desidratação [27,28]. Embora sais de Tutton individuais tenham sido estudados para diversas aplicações, incluindo luminescência e magnetismo, sua investigação sistemática como TCMs é relativamente recente [29–32]. Suas estruturas cristalinas bem definidas e robustas sugerem um potencial para boa estabilidade cíclica, e a desidratação das seis moléculas de H_2O coordenadas implica uma densidade de armazenamento de energia teórica significativa [10].

Apesar da existência conhecida de numerosos sais de Tutton com um ou dois cátions, ainda existe uma lacuna significativa na exploração do seu espaço composicional [33,34], particularmente no que diz respeito ao sítio do cátion divalente. Até o momento, a pesquisa tem se concentrado principalmente em sais contendo um $(K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ [26], $K_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_6$ [19] e $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ [28]) ou dois tipos diferentes de cátions divalentes $((NH_4)_2Fe_{0,11}Ni_{0,89}(SO_4)_2(H_2O)_6$ [24], $K_2Mn_{0,03}Ni_{0,97}(SO_4)_2(H_2O)_6$ e $K_2Mn_{0,15}Co_{0,85}(SO_4)_2(H_2O)_6$ [25]). A possibilidade de sintetizar e estabilizar um sal de Tutton

triplo, onde três cátions divalentes distintos coexistem em uma única fase cristalina com a fórmula $CM_2(CD^I CD^II CD^III)(XO_4)_2(H_2O)_6$, permanece inexplorada. Isso representa uma fronteira científica crítica.

As questões fundamentais sobre se uma rede multicatiônica tão complexa pode se formar, como os três cátions diferentes se ordenam e influenciam a estrutura cristalina e, mais importante, como essa heterogeneidade catiônica afeta a rede de ligações de hidrogênio, a termodinâmica da desidratação e o desempenho geral como um TCM, permanecem sem resposta. Investigar essa nova subclasse de materiais pode abrir novos caminhos para o ajuste de propriedades, já que a combinação específica de cátions com diferentes raios iônicos e polarizabilidades pode permitir um controle preciso sobre a estabilidade, a entalpia e a cinética da reação de desidratação.

Nesse contexto, a justificativa para esta pesquisa reside na busca por TCMs de próxima geração com propriedades personalizadas. O estado da arte em TCMs de hidratos de sal está indo além de sais simples rumo a soluções sólidas e sistemas de cátions mistos, que demonstraram estabilidade superior e temperaturas de desidratação ajustáveis em comparação com seus equivalentes de cátion único [35,36]. Por exemplo, alúmens ou boratos de cátions mistos mostraram-se promissores na mitigação de reações indesejáveis [37,38]. A família dos sais de Tutton é ideal para essa abordagem de engenharia de cristais devido à sua flexibilidade estrutural e ao papel fundamental dos cátions divalentes na modulação da energia da rede cristalina e do ambiente de ligação de hidrogênio.

Sendo assim, a síntese de um sal triplo de Tutton representaria um avanço significativo no projeto estrutural de estado sólido de materiais energéticos, ampliando os limites da complexidade composicional em hidratos cristalinos. Oferece um modelo único para estudar a interação entre desordem catiônica, estrutura supramolecular (interações intermoleculares) e funcionalidade termoquímica, conhecimento que é transferível para outras classes de materiais. Portanto, este trabalho apresenta a síntese, elucidação estrutural abrangente e caracterização termoquímica de três novos sais de Tutton triplos com a fórmula geral $K_2(Mg_{0,41}Co_{0,36}Ni_{0,23})(SO_4)_2(H_2O)_6$, $Rb_2(Mg_{0,19}Co_{0,38}Ni_{0,43})(SO_4)_2(H_2O)_6$ e $(NH_4)_2(Mg_{0,42}Co_{0,28}Ni_{0,30})(SO_4)_2(H_2O)_6$.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar a síntese, elucidação estrutural abrangente e caracterização termoquímica de três novos sais de Tutton triplos com a fórmula geral $K_2(Mg_{0,41}Co_{0,36}Ni_{0,23})(SO_4)_2(H_2O)_6$, $Rb_2(Mg_{0,19}Co_{0,38}Ni_{0,43})(SO_4)_2(H_2O)_6$ e $(NH_4)_2(Mg_{0,42}Co_{0,28}Ni_{0,30})(SO_4)_2(H_2O)_6$.

2.2 Objetivos específicos

- ✚ Sintetizar os sais triplos pelo método de evaporação lenta do solvente;
- ✚ Determinar as estruturas dos sais usando dados da difração de raios X no pó (DRXP);
- ✚ Confirmar a composição elementar e as proporções de metais divalentes por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), a fim de avaliar a influência da distribuição única de três cátions nos parâmetros da rede e na estrutura cristalina geral;
- ✚ Realizar análise vibracional por espectroscopia Raman para investigar o ambiente de coordenação local e confirmar a incorporação bem-sucedida dos três cátions distintos na rede cristalina;
- ✚ Realizar o refinamento de Rietveld dos padrões DRXP para a obtenção dos parâmetros de rede, e outros dados cristalográficos dos sais triplos;
- ✚ Realizar um estudo teórico, por meio da análise de superfície de Hirshfeld e da análise de vacâncias na célula unitária primitiva, visando compreender as interações intermoleculares na célula unitária e avaliar o efeito da ocupação tripla simultânea sobre a rede de ligações de hidrogênio e demais contatos não covalentes entre as camadas moleculares;
- ✚ Examinar minuciosamente o comportamento térmico dos sais por meio de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar parâmetros termoquímicos chave, como entalpia de desidratação e densidade de armazenamento de energia, visando sua aplicação em dispositivos TCHS.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Sais duplos hidratados

Os sais duplos hidratados constituem uma classe interessante de compostos inorgânicos. Esses compostos são formados pela combinação bem definida de dois sais simples e moléculas de água que cristalizam em fase sólida, com ordenação periódica, o que os distingue de simples misturas físicas. A formação desses hidratos depende da combinação favorável de parâmetros como temperatura, pH, concentração iônica e taxa de evaporação da solução precursora. As moléculas de água presentes na estrutura contribuem para a estabilização da estrutura cristalina, atuando nas interações moleculares entre os íons constituintes [39].

Em geral, a estrutura desses sais contém diferentes cátions (como Na^+ e Cu^{2+} , ou Na^+ e Mg^{2+}) combinados com ânions poliatômicos ($[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{SeO}_4]^{2-}$) e moléculas de água. A unidade estrutural básica é formada pela alternância de camadas poliédricas, normalmente geometrias tetraédricas formadas pelo íon de alto estado de oxidação, como $[\text{SO}_4]^{2-}$, e unidades octaédricas formadas por $[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n = número de moléculas de água), que se conectam por seus vértices ou arestas. Essas alternâncias geram camadas tridimensionais, estabilizadas por ligações de hidrogênio presentes na rede cristalina [40].

Além disso, alguns desses sais apresentam crescente interesse para aplicações tecnológicas, em virtude de sua diversidade estrutural, estabilidade térmica e propriedades físico-químicas ajustáveis. A capacidade que alguns desses sais têm de sofrer processos de hidratação e desidratação reversíveis, com significativa variação de entalpia, os tornam alvos de pesquisas para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia termoquímica [41–43]. Ademais, algumas de suas propriedades (como as ópticas e dielétricas) podem ser aprimoradas via processos de dopagem com íons metálicos de transição ou terras raras, possibilitando aplicações em novos âmbitos, como a óptica [44].

Adicionalmente, o grau de hidratação é um fator que pode influenciar na estrutura desses materiais. Dessa forma, dependendo do número de moléculas de água, diferentes tipos de estruturas podem se originar. Estrutura do tipo Kröhnkite ($n = 1$ ou 2) [45], Blöditite ($n = 4$) [46], Konyaite ($n = 5$), sal de Tutton ($n = 6$) [47], Löweite ($n = 15$) [48], e outros. A seguir são relatados mais aspectos específicos sobre a família dos sais de Tutton.

3.1.1 Sais de Tutton

No final do século XIX, o químico britânico Alfred Edwin Howard Tutton (1864 – 1938) dedicou-se a estudar cristalografia em suas horas vagas. Sua dedicação à área lhe permitiu integrar a renomada sociedade científica e academia nacional de ciências do Reino Unido,

Royal Society, em 1899 [49]. Seus esforços permitiram a identificação e caracterização de diversos sais duplos, às vezes chamados picromeritas (em homenagem ao mineral $K_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$), mas que, devido aos estudos de Tutton, passaram a ser conhecidos como sais de Tutton [50].

Inicialmente, Tutton investigou os compostos sulfatados e selenatados que continham elementos como potássio, amônio, rubídio, cério e tálio. Posteriormente, foram estudados os sais duplos contendo outros metais, como magnésio, ferro, zinco, níquel, cobalto, manganês, cobre e cádmio, os quais formam cristais de diferentes colorações. Foram estudados um total de noventa sais, cujas investigações levaram à publicação de aproximadamente cinquenta trabalhos científicos em um período de quase 40 anos (1890 a 1929) [49].

Os estudos minuciosos de Tutton foram essenciais para a compreensão abrangente acerca da estrutura e das propriedades dos sais duplos. Graças ao seu pioneirismo e investigações posteriores, hoje sabe-se que a família dos sais de Tutton é composta por sais duplos hexahidratados de fórmula geral $CM_2CD(XO_4)_2(H_2O)_6$, na qual CM é um cátion monovalente (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ ou Cs^+), CD é um cátion divalente, geralmente de metal alcalino-terroso ou metal de transição (Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) e X representa um íon de alto estado de oxidação, geralmente, S^{6+} ou Se^{6+} [51,52].

Esses sais cristalizam com estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$ e apresentam duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$). Sua estrutura é formada por unidades octaédricas $[CD(H_2O)_6]^{2+}$ e tetraédricas $[XO_4]^{2-}$, cuja combinação forma camadas que originam a estrutura tridimensional do sal. Os octaedros podem apresentar leves distorções decorrentes do efeito Jahn-Teller, causado pelo abaixamento de simetria durante a remoção de possíveis degenerescências [53,54]. Na [Figura 1](#), são destacadas as unidades $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ e $[SO_4]^{2-}$ presentes na célula unitária do sal de Tutton de amônio e zinco.

Na [Figura 1](#), é possível notar a presença dos fragmentos estruturais formados pelo cátion divalente, com seis moléculas de água coordenadas, posicionadas nas extremidades dos octaedros. Essas moléculas são responsáveis pelos principais contatos intermoleculares ($H\cdots O/O\cdots H$) entre os fragmentos CD_2 e $[XO_4]^{2-}$, auxiliando na estabilidade estrutural e térmica desses compostos [54,55].

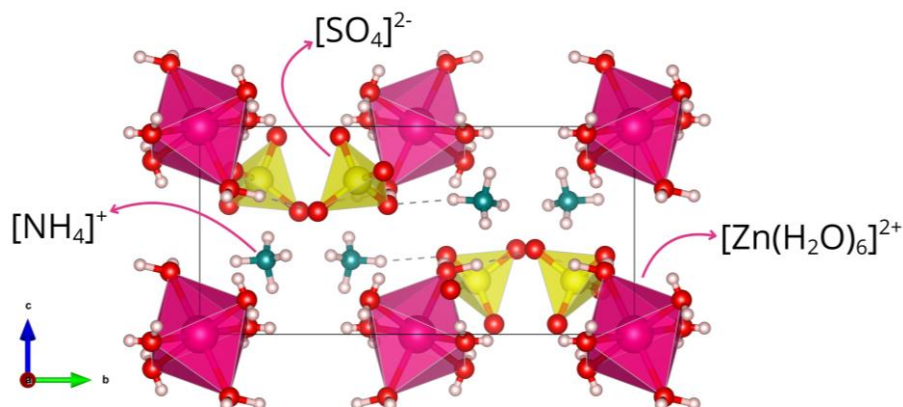


Figura 1. Célula unitária do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Adaptado do arquivo .CIF (ICSD: 90098 [56].

Compostos como $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [28], $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [34] e $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [19] são considerados sais de Tutton individuais ou simples. No entanto, a literatura relata vários outros sais, nos quais a composição química é modificada para obtenção de propriedades específicas. A partir desse processo surgem os sais de Tutton mistos, uma nova subclasse de materiais formados pela inserção simultânea de cátions em um mesmo sítio cristalográfico (*CM* ou *CD*) até que este sítio contenha um total de um mol desses cátions [57]. Exemplos dessa subclasse incluem $(\text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,14})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [43] $\text{K}_2\text{Mn}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [58] e $\text{K}_2\text{V}_{1-x}\text{M}'_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, onde $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn [59].

No que tange às aplicações, os sais de Tutton têm sido utilizados especialmente para fins ópticos e termoquímicos. Isso ocorre devido à capacidade de alguns desses materiais de emitir radiação em certas faixas do espectro eletromagnético quando irradiados [60] e possuírem alta entalpia de desidratação. Dessa forma, aplicações em dispositivos *solar-blind* [61], diodos emissores de luz (LEDs) [60] e tecnologias para TCHS [62,63] são comumente mencionadas. O método TCHS possui um nível de prontidão tecnológica (do inglês *Technology Readiness Level*, TRL) em crescimento (TRL: 1-4) em virtude do desenvolvimento de novas tecnologias que busquem mitigar a crise climática, especialmente por meio de processos que utilizem o calor residual, considerado a principal causa do aquecimento global atual [64,65].

3.2 Crescimento de cristais

A regularidade na qual os átomos ou íons se arranjam dentro de um determinado material define como cada um deles pode ser classificado. Desse modo, se um material possui arranjos atômicos periodicamente ou repetitivamente organizados ao longo de grandes distâncias

atômicas, tem-se um material cristalino. Isso ocorre, pois há ordenamento atômico a longo alcance, periodicidade no posicionamento atômico, formando uma rede cristalina tridimensional [66].

Nessa perspectiva, pode-se definir um cristal como um material sólido cujo arranjo atômico é periódico e repetitivo e se estende por toda a amostra. Quando esse arranjo é perfeito e ininterrupto, formando um único material sólido sem contorno de grão na escala macroscópica [67], tem-se um monocristal (Figura 2(a) e 2(b)). Monocristais podem ser encontrados na sua forma mineral ou sintetizados em laboratório, mas a maioria dos sólidos cristalinos são compostos conjuntos de pequenos cristais, sendo chamados, portanto, de policristalinos [66]. A Figura 2 mostra monocristais dos sais de Tutton (a) $(K_{0,86}Na_{0,14})_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ e (b) $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$.

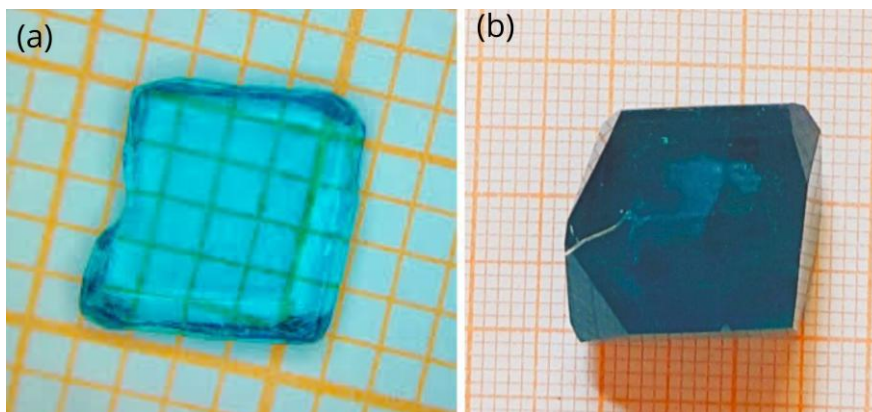


Figura 2. Monocristais de sais de Tutton: (a) $(K_{0,86}Na_{0,14})_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ e (b) $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$. Adaptado das referências [43] e [68].

No processo de crescimento de cristais, uma substância passa das fases gasosa, líquida ou sólida para uma estrutura cristalina, sob condições físico-químicas específicas [67]. Em condições favoráveis, um cristal pode crescer apresentando superfícies externas formadas por faces planas. Contudo, o desenvolvimento relativo dessas faces pode variar entre cristais de mesma composição, dependendo das condições termodinâmicas e cinéticas do crescimento. A aparência externa de um cristal é denominada hábito cristalino [69], podendo assumir diferentes formas, como lamelar, tabular, equidimensional, colunar, prismática ou acicular, as quais refletem o desenvolvimento relativo das faces cristalinas que compõem sua morfologia [70].

O crescimento de cristais é essencialmente guiado pelo desequilíbrio termodinâmico, tendo a supersaturação como força motriz fundamental, expressa pela diferença de potencial químico entre a fase-mãe e a fase sólida [71]. A supersaturação pode ser obtida por resfriamento,

evaporação, variação de pressão ou adição de soluto. Em seguida, ocorre a nucleação, na qual agregados atômicos ou moleculares atingem um tamanho crítico e se tornam estáveis[67,72].

A [Figura 3](#) destaca três zonas distintas (estável, metaestável e lábil ou instável) importantes no estudo de solubilidade-supersolubilidade de soluções. Essas zonas determinam o comportamento da solução e, conseqüentemente, os mecanismos de nucleação. Na zona estável, a solução encontra-se insaturada, sendo totalmente improvável a ocorrência de quaisquer processos de nucleação. Portanto, nessa zona não ocorre a formação de cristais. Na zona metaestável, a solução já superou o limite de solubilidade e encontra-se em estado de supersaturação. Nessa zona, no entanto, a nucleação (secundária) só ocorre se houver a introdução de alguma impureza, como um cristal semente, por exemplo [73,74].

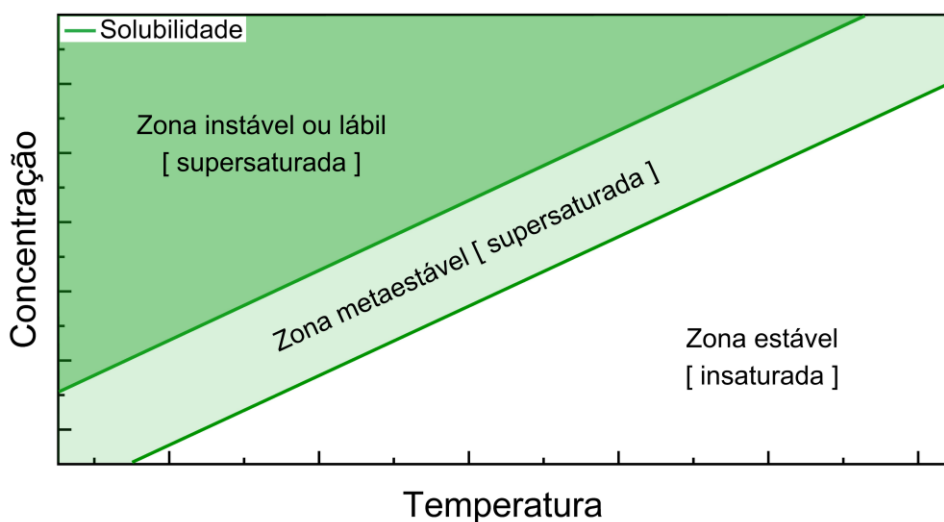


Figura 3. Destaque das zonas estável, metaestável e lábil, importantes no estudo de solubilidade-supersolubilidade de soluções. Adaptado da referência [74].

Na zona instável ou lábil, a solução já atingiu o ápice da supersaturação, o que possibilita o crescimento espontâneo de cristais devido à ocorrência da nucleação primária. Essa nucleação exige alto nível de supersaturação, pois é preciso superar a barreira energética para a formação dos primeiros núcleos estáveis. Pode ser dividida em nucleação primária homogênea e heterogênea. A homogênea ocorre espontaneamente na solução no ápice da supersolubilidade. A heterogênea, embora ocorra na mesma etapa, necessita da presença de alguma impureza [74].

Após a nucleação, o crescimento do cristal é controlado por mecanismos cinéticos dependentes da estrutura da superfície. Em superfícies planas, esse processo ocorre por avanço de degraus, enquanto em superfícies rugosas a incorporação das espécies é contínua. A morfologia final resulta da interação entre energia superficial, cinética de crescimento e

condições externas, sendo fortemente influenciada por impurezas e gradientes térmicos, cujo controle é essencial para a obtenção de cristais com propriedades adequadas [72,75].

Diferentes métodos podem ser usados para o crescimento de cristais, dentre os quais cabe destacar-se o crescimento por evaporação lenta de solução aquosa ou evaporação lenta do solvente [76–78]. Neste método, uma solução é deixada repousar sob condições controladas de temperatura e sem perturbações, permitindo que a supersaturação aumente gradualmente e promova a formação de cristais únicos ou estruturas policristalinas. Esse procedimento tem sido utilizado em diferentes trabalhos sobre sais de Tutton [58,59,79], Kröhnkites [21,45] e complexos de coordenação [80–82], devido à sua simplicidade e baixo custo, o que tem facilitado o desenvolvimento de novas pesquisas na área de ciência dos materiais.

3.3 Métodos experimentais e teóricos de análise de materiais

3.3.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld

Em novembro de 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923) descobriu uma nova forma de radiação, enquanto realizava experimentos com tubos de raios catódicos em seu laboratório [83]. Em seus experimentos, ele percebeu que uma tela fluorescente próxima ao tubo emitia luminosidade mesmo quando o aparelho estava envolto por materiais opacos, o que indicava a emissão de um algum tipo de radiação [84]. Ao investigar o fenômeno, Röntgen constatou que essa radiação possuía alto poder de penetração, sendo capaz de atravessar diferentes objetos e até partes do corpo humano. Como a natureza dessa radiação era desconhecida, ele a denominou raios X. Por sua descoberta, Röntgen foi o primeiro cientista a receber o Prêmio Nobel de Física, em 1901 [85].

Posteriormente, descobriu-se que os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda que variam de 0,01 a 10 nm [66]. São gerados quando elétrons de alta energia, emitidos por um cátodo aquecido, são acelerados por uma elevada diferença de potencial em direção a um alvo metálico (ânodo), tipicamente de tungstênio [86], conforme ilustra a [Figura 4](#). Ao colidirem com o alvo, esses elétrons desaceleram e interagem com os átomos do material, convertendo parte de sua energia cinética em raios X [87]. Esse processo ocorre por dois mecanismos principais: a radiação de freamento (*Bremsstrahlung*), produzida pela desaceleração dos elétrons no campo elétrico dos núcleos atômicos, resultando em um espectro contínuo, e a radiação característica, originada por um processo fluorescente que ocorre quando os elétrons incidentes ejetam elétrons de camadas internas dos átomos do cátodo

e, em seguida, elétrons mais externos ocupam as vacâncias deixadas, liberando energia em forma de calor e raios X característicos [88].

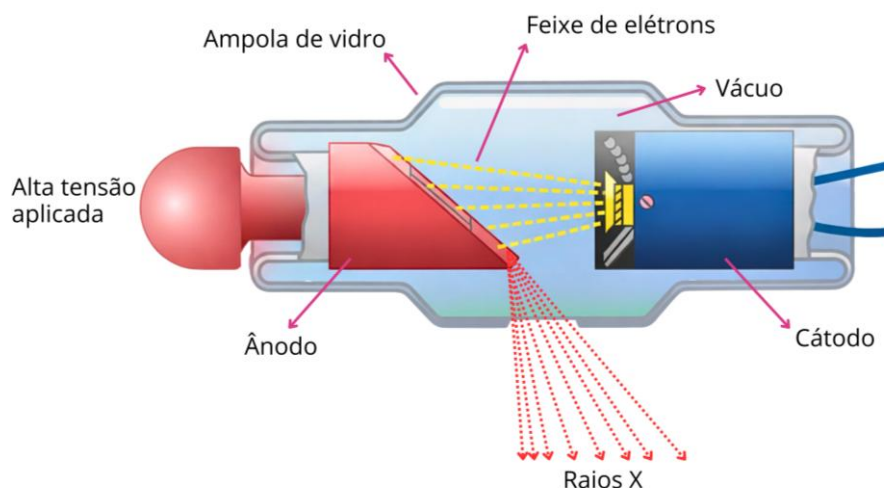


Figura 4. Produção de raios X em um tubo de raios catódicos. Adaptado da referência [87].

Assim como as outras formas de radiação eletromagnética, os raios X podem sofrer difração, fenômeno físico no qual uma onda é dispersa em múltiplas ondas secundárias devido à sua incidência em obstáculos ou aberturas regularmente espaçados, cujas dimensões são comparáveis ao seu comprimento de onda [89]. O padrão resultante depende das relações de fase entre as ondas dispersas, de modo que a diferença de percurso pode corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda (interferência construtiva), reforçando as amplitudes e formando feixes difratados. Em outro caso, a diferença equivale a meios comprimentos de onda (interferência destrutiva), ocasionando o cancelamento da onda resultante [90].

A difração de raios X (DRX) é uma técnica comum para análise de materiais [91], tendo em vista que os raios X possuem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico. Dessa forma, a incidência desses raios nos planos atômicos ocasiona seu espalhamento em todas as direções do material. Alguns dos primeiros cientistas a perceberem a ocorrência de DRX em cristais foram os físicos alemães William Lawrence Bragg e seu pai, William Henry Bragg em 1912, estabelecendo então, uma lei matemática, que ficou conhecida como Lei de Bragg (Equação (2)) [92]. Essa lei relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ), a distância entre os planos atômicos da amostra (d_{hkl}) e o ângulo de difração (θ) para uma interferência construtiva.

A [Figura 5](#) mostra raios X interagindo com dois planos atômicos paralelos $a-a'$ e $b-b'$, que possuem índices de Miller h, k, l e encontram-se separados por uma distância d_{hkl} . Nota-se que, quando um feixe de raios X coerente incide nesses dois planos sob um ângulo θ , os átomos A e C dispersam os raios r_1 e r_2 . Se a diferença de caminho entre as trajetórias r_1-A-r_1' e r_2-C-r_2' ([Equação \(1\)](#)) for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (n), também ocorrerá a interferência construtiva dos raios r_1' e r_2' segundo o ângulo θ . Portanto, a condição para a difração é dada pelas [Equações \(1\) e \(2\)](#) [66,93].

$$\overline{BC} + \overline{CD} = n\lambda \quad (1)$$

$$d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \rightarrow 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

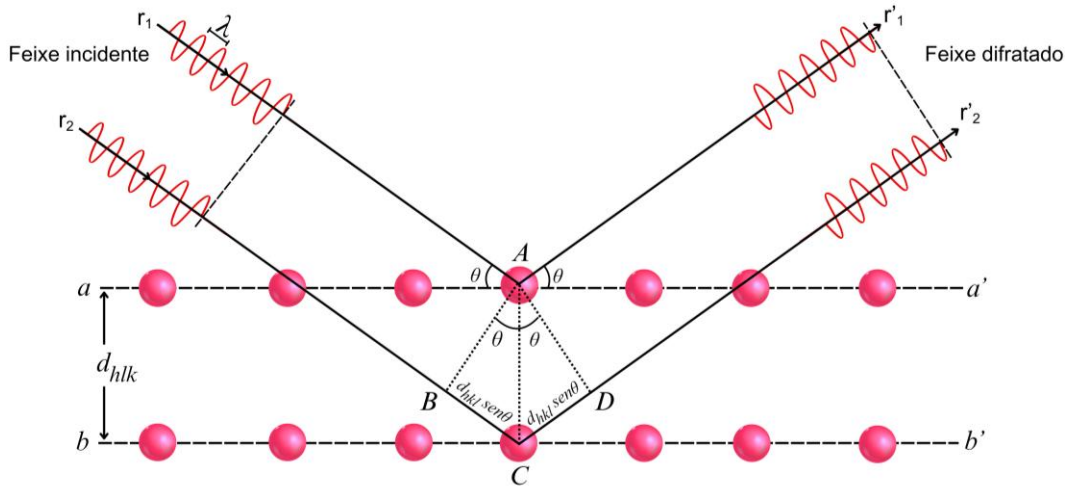


Figura 5. Ocorrência de difração de raios X em planos atômicos. Adaptado da referência [93].

Na técnica de difração de raios X no pó (DRXP) [47,59,94,95], analisa-se uma amostra pulverizada em equipamentos chamados difratômetros. Dessa forma, é possível descobrir, dentre outras informações, se o material possui estrutura amorfa ou cristalina. As amostras cristalinas apresentam padrões de difração distintos e bem definidos, cujo espectro possui picos nítidos em posições específicas, como mostra a [Figura 6\(a\)](#). Por outro lado, amostras amorfas são caracterizadas pela ausência de padrões de difração característicos, resultando em um espectro com padrão difuso e sem picos bem definidos ([Figura 6\(b\)](#)). A técnica permite determinar a estrutura da rede cristalina, como tamanho e forma da célula unitária e o arranjo atômico do material [66].

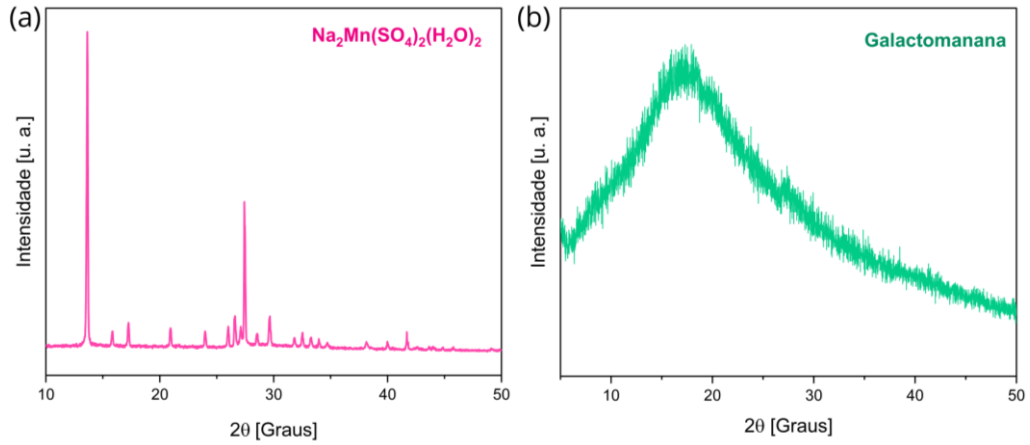


Figura 6. Padrões DRXP: (a) cristal de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) galactomanana (polímero natural). Autoria própria, 2026.

A partir dos padrões DRXP, torna-se possível aplicar métodos quantitativos de análise estrutural, entre os quais se destaca o refinamento pelo método Rietveld, desenvolvido pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld [96]. A partir desse método é possível fazer o ajuste de um modelo cristalográfico teórico ao difratograma experimental, por meio da minimização da diferença entre as intensidades observadas e calculadas [97]. O refinamento usa o método dos mínimos quadrados para que se tenha uma diferença mínima (diferença ponderada, S_y) entre as intensidades dos difratogramas experimental (y_{obs}) e calculado (y_{calc}) no i -ésimo passo, conforme a [Equação \(3\)](#):

$$S_y = \sum_i \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2, \quad (3)$$

Do ponto de vista gráfico, um refinamento satisfatório é alcançado quando o difratograma calculado se sobrepõe adequadamente ao difratograma observado, resultando em uma diferença próxima de uma linha horizontal ao longo de todo o intervalo angular analisado. A avaliação da qualidade do refinamento é realizada por meio de parâmetros estatísticos conhecidos como fatores de confiabilidade (*R-factors*), sendo os principais: R-perfil (R_p), R-ponderado (R_{wp}), R-esperado (R_{exp}) e *Good-of-fit* (GOF, χ^2 ou S), dados pelas [Equações \(4\)](#) a [\(7\)](#):

$$R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}}, \quad (4)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{cal})^2}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}}, \quad (5)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{i_{obs}})^2}}, \quad (6)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (7)$$

Na Equação (6), N corresponde ao número total de pontos experimentais considerados no difratograma e P representa a quantidade de parâmetros ajustados durante o refinamento. Entre os parâmetros empregados, R_{wp} é o mais relevante, pois reflete diretamente a evolução do refinamento e deve ser progressivamente reduzido à medida que o ajuste converge. Valores de R_{wp} inferiores a 10% são indicativos de refinamentos de boa qualidade. Para S , valores até 4 são aceitos na literatura, de modo que $S \approx 1$ indica ótimos refinamentos e valores de S entre 1 e 1,5 indicam refinamentos satisfatórios [98].

3.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A fluorescência é um processo luminescente no qual a emissão de luz ocorre a partir de estados eletrônicos excitados de multiplicidade de *spin* do tipo singlete. Nesse caso, após a absorção de energia, um elétron é promovido para um orbital excitado mantendo o emparelhamento de *spin* em relação ao elétron remanescente no orbital do estado fundamental. Como a transição de volta ao estado fundamental é permitida por *spin*, o decaimento radiativo ocorre muito rápido (10^8 s^{-1}), resultando em tempos de vida característicos de 10 ns ($10 \cdot 10^{-9} \text{ s}$). O tempo de vida desse processo corresponde ao intervalo médio entre a excitação do fluoróforo e a emissão do fóton, sendo frequentemente inferior a 1 ns [99].

O processo de fluorescência é a base para a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Essa técnica se fundamenta na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pela amostra quando parte da radiação (de alta energia) incidente sobre ela é absorvida. Após esse processo de absorção, elétrons das camadas eletrônicas mais internas podem ser ejetados, desencadeando transições eletrônicas de camadas externas para camadas

mais internas, o que resulta na emissão de fótons de raios X com energias características de cada elemento químico presente no material estudado [100]. Dessa forma, a FRX permite a identificação qualitativa e a determinação quantitativa da composição química de diferentes materiais [101,102].

Pode-se destacar três etapas principais a partir das quais é possível compreender o processo de FRX: (i) irradiação da amostra por uma fonte coerente de raios X, (ii) a excitação dos átomos dos elementos presentes e (iii) a detecção dos fótons de raios X característicos emitidos durante a relaxação eletrônica. Os raios X incidentes interagem inicialmente com um elétron de uma camada interna, como a camada K (Figura 7 (a)), transferindo-lhe energia suficiente para ejetá-lo do átomo, gerando uma vacância (Figura 7 (b)). Para manter a estabilidade, um elétron de uma camada mais externa ocupa o espaço vazio deixado, liberando a diferença de energia entre os níveis eletrônicos na forma de um fóton de raio X característico (Figura 7(c)) [103].

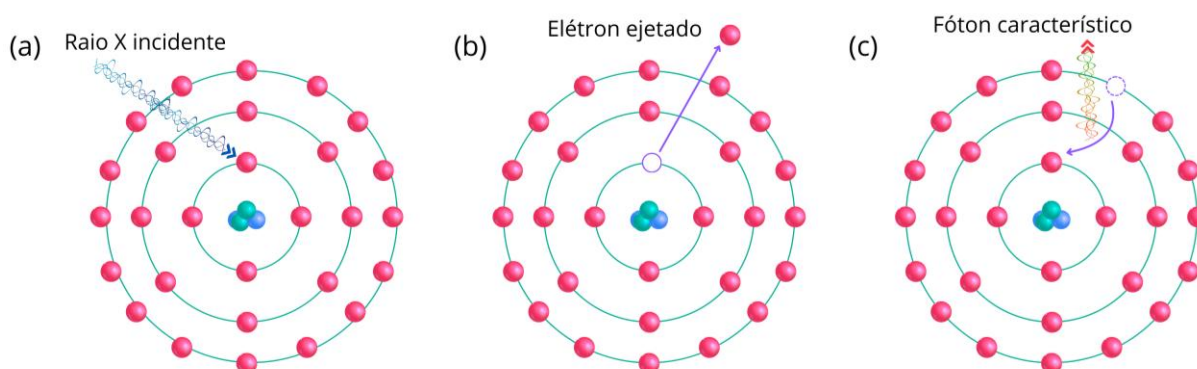


Figura 7. Esquema representativo da emissão de fóton característico devido ao processo de fluorescência: (a) raio X incidente sobre o átomo do elemento químico presente no material, que (b) ejeta um elétron, causando uma vacância, (c) posteriormente ocupada por um elétron de camada mais externa, liberando fótons característicos nesse processo. Adaptado da referência [87].

Elementos de baixo número atômico apresentam energias de emissão reduzidas, o que dificulta sua detecção por FRX. Por isso, embora alguns equipamentos mais otimizados possam detectar a partir do Berílio ($Z = 4$) [104], geralmente são detectáveis apenas elementos mais pesados que o sódio ($Z = 11$) [105]. Os espectros de FRX podem ser obtidos por dispersão em comprimento de onda ou por dispersão em energia (EDFRX), sendo esta última baseada na detecção dos fótons emitidos em função de sua energia. Na EDFRX, detectores semicondutores, geralmente de silício, convertem os raios X característicos em pulsos eletrônicos, gerando um espectro no qual as intensidades dos picos estão diretamente relacionadas às concentrações dos

elementos presentes na amostra, permitindo determinações quantitativas tipicamente na faixa de dezenas a centenas de partes por milhão [106].

3.3.3 Espectroscopia Raman

Uma molécula composta por N átomos possui $3N$ graus de liberdade, correspondentes às possíveis movimentações de seus átomos nas três direções do espaço (x, y, z). Esses graus de liberdade se distribuem em movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais. Os movimentos vibracionais correspondem aos graus de liberdade internos remanescentes, totalizando $3N - 6$ modos vibracionais (o número 6 representa a soma de três translações e três rotações ao longo dos eixos x, y e z ortogonais) para moléculas não lineares e $3N - 5$ para moléculas lineares [107,108].

Cada modo vibracional normal representa um movimento coletivo e independente dos átomos. Esses modos podem ser classificados em dois tipos fundamentais: vibrações de estiramento e vibrações de deformação angular. As vibrações de estiramento correspondem à variação do comprimento das ligações químicas e podem ocorrer de forma simétrica ou antissimétrica (Figura 8(a)), enquanto as de deformação angular envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações. Estas últimas podem ser subdivididas em modos que ocorrem no plano molecular (*rocking* e *scissoring*) e fora do plano molecular (*wagging* e *twisting*) [107,109], como apresentado na Figura 8(b) e 8(c).

A incidência de radiação sobre um determinado material é um método eficaz para o estudo de seu comportamento vibracional a nível molecular. Essa interação da radiação com a matéria ocasiona diferentes situações, de modo que a radiação pode ser refletida, transmitida, absorvida ou espalhada pela amostra. O espalhamento pode ser elástico ou inelástico. No espalhamento elástico, a frequência das radiações incidente e espalhada é a mesma. No inelástico, todavia, essas frequências são distintas, de modo que, se a frequência da radiação incidente for maior, tem-se um espalhamento *Stokes* e, se ocorrer o inverso, o espalhamento é *Anti-Stokes* [108,110].

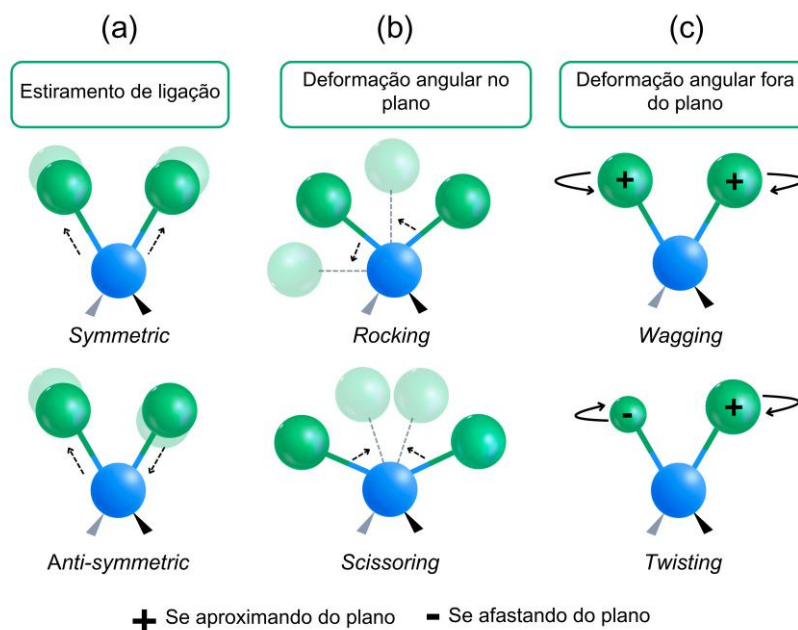


Figura 8. Modos vibracionais normais: (a) estiramento de ligação, (b) deformação angular no plano e (c) deformação angular fora do plano. Adaptado da referência [111].

O espalhamento elástico é denominado espalhamento *Rayleigh* em homenagem ao seu descobridor, o matemático inglês John William Strutt (1842–1919), conhecido como Lord *Rayleigh*. De modo análogo, o espalhamento inelástico é chamado de efeito ou espalhamento Raman [112], pois sua descoberta é atribuída principalmente aos trabalhos experimentais do físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888–1970) em 1928, embora estudos anteriores, do físico austríaco Adolf Smekal (1895–1959), por volta de 1923, já descrevessem teoricamente esse fenômeno [109].

Na [Figura 9](#), é possível ver as formas de espalhamento mencionadas. Inicialmente, uma molécula que se encontra no estado eletrônico fundamental, E_0 , é irradiada por uma radiação de energia $E_{v_0} = h\nu_0$, o que causa sua excitação até um estado virtual de energia. Em seguida, no caso do espalhamento *Rayleigh*, a molécula decai para o mesmo estado eletrônico em que estava, resultando em uma radiação espalhada, E_e , com energia igual a da incidente, $E_{v_0} = E_e = h\nu_0$. No espalhamento *Stokes*, a molécula retorna em um estado E_1 , dessa forma a energia da radiação espalhada ($h\nu_e$) será menor que a da radiação incidente, $h\nu_e = h\nu_0 - h\nu_m$. Por outro lado, se a molécula for excitada ao estado virtual a partir do nível E_1 e decair até o nível fundamental, a energia $h\nu_e$ será maior, isto é $h\nu_e = h\nu_0 + h\nu_m$.

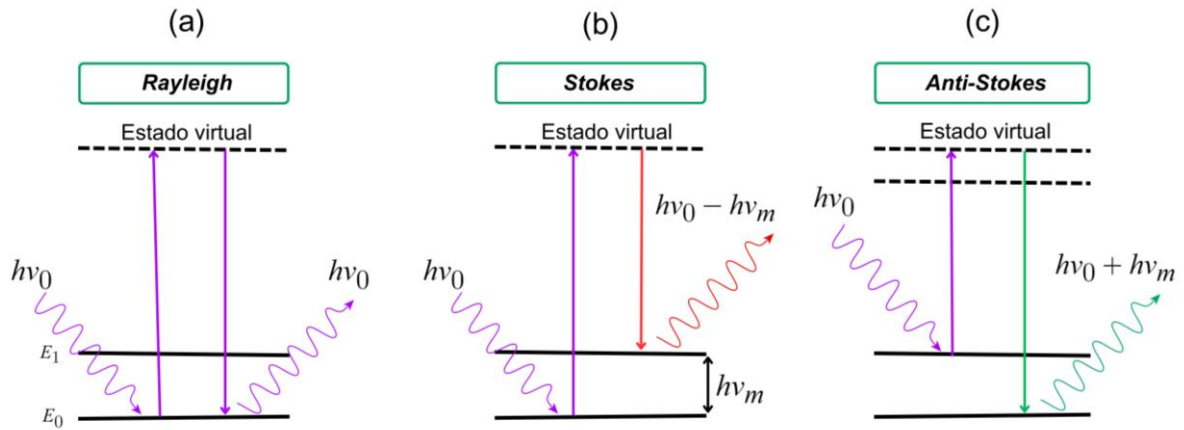


Figura 9. Espalhamentos (a) *Rayleigh*, (b) *Stokes* e (c) *Anti-Stokes*. Adaptado da referência [109].

A [Equação \(8\)](#) descreve os processos energéticos que ocorrem no espalhamento Raman, com base no princípio da conservação da energia. Ela relaciona as frequências da radiação espalhada (ν_e), da radiação incidente (ν_0) e da vibração da molécula (ν_m), de modo que a energia da radiação espalhada (E_e) pode ser maior ou menor que a energia da radiação incidente (E_{ν_0}), a depender se a energia vibracional da molécula ($\Delta E = E_m$) é subtraída ou somada na equação. No espalhamento *Stokes*, a energia vibracional da molécula (correspondente à diferença entre os estados E_1 e E_0 , $E_m = h\nu_m$) será subtraída de E_{ν_0} e, no *Anti-Stokes*, E_m será somada a E_{ν_0} [113].

$$E_e = E_{\nu_0} \pm E_m \Rightarrow h\nu_e = h(\nu_0 \pm \nu_m). \quad (8)$$

O espalhamento Raman é a base para a técnica de espectroscopia Raman, na qual utiliza-se um espectrômetro com um feixe de radiação monocromática focalizado na amostra. Dessa forma, os raios de luz espalhados inelasticamente pela amostra são coletados e passados para um monocromador que é usado para separar os comprimentos de onda de luz coletados. Os diferentes comprimentos de onda são então focados em um detector, que determina a intensidade da radiação em cada comprimento de onda. Os valores de intensidade em função do comprimento de onda são transmitidos a um computador que processa os dados e constrói um espectro de intensidade da luz espalhada. Cada banda no espectro Raman é uma manifestação direta dos diferentes modos vibracionais moleculares que causam o espalhamento inelástico da luz [113].

A [Figura 10](#) apresenta o espectro Raman do tetracloreto de carbono (CCl_4), destacando o valor numérico correspondente ao número de onda referente a cada banda espectral. Percebe-se a presença de três bandas para ambos os tipos de espalhamento Raman (*Stokes* e *Anti-Stokes*). Essas bandas possuem um padrão de deslocamento idêntico em relação às linhas *Rayleigh*, sendo as bandas *Stokes* notoriamente mais intensas que as *Anti-Stokes*.

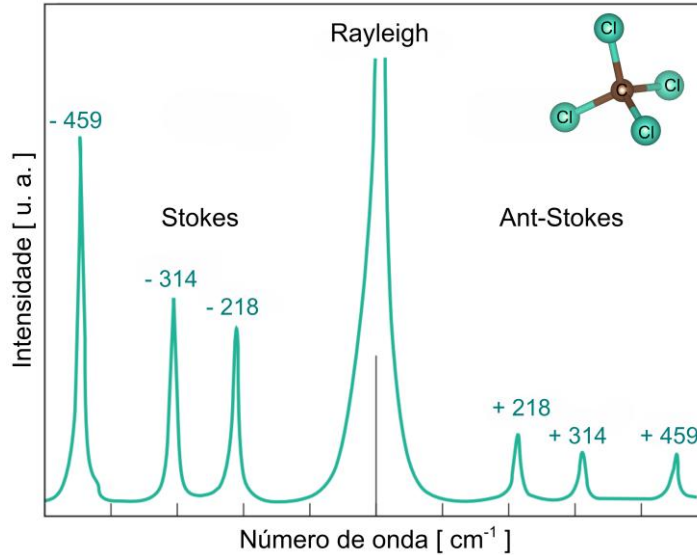


Figura 10. Espectro Raman do CCl_4 . Adaptado da referência [114].

A diferença entre as intensidade das bandas *Stokes* e *Anti-Stokes* é explicada pela distribuição de Boltzman, que descreve a população relativa dos estados vibracionais de energia no equilíbrio térmico. Considerando o sistema molecular representado na [Figura 9](#), com dois estados vibracionais (fundamental (E_0) e primeiro estado excitado (E_1)), separados por uma energia $\Delta E = h\nu_m$, a razão entre as populações de moléculas desses estados é dada pela [Equação \(9\)](#) [114]:

$$\frac{N_{E_1}}{N_{E_0}} = e^{\frac{-h\nu_m}{k_B T}}, \quad (9)$$

onde k_B é a constante de Boltzman ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) e T é a temperatura absoluta. À temperatura ambiente ($T \approx 300 \text{ K}$), ΔE para modos vibracionais típicos (ex.: $1000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) é muito maior que $k_B T$ ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), resultando em $N_{E_1} \ll N_{E_0}$. Assim, a grande maioria de moléculas encontra-se no estado fundamental.

Dessa forma, como a probabilidade de espalhamento é proporcional à população do estado inicial, a intensidade das bandas *Stokes* (I_S) é maior que a das bandas *Anti-Stokes* (I_{AS}) para a maioria das temperaturas. A relação exata é dada pela [Equação \(10\)](#) [115].

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{v_0 - v_m}{v_0 + v_m} \cdot e^{\frac{hv_m}{k_B T}}. \quad (10)$$

Consequentemente, na espectroscopia Raman convencional, apenas as bandas Stokes são utilizadas nos gráficos. As bandas Anti-Stokes são mais fracas e, embora possam ser consideradas em estudos de temperatura, são geralmente desconsideradas na análise qualitativa e quantitativa que normalmente é realizada.

3.3.4 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Muitas décadas já se passaram desde a implementação das análises térmicas. A partir de então várias técnicas foram desenvolvidas e utilizadas em diferentes campos científicos, na análise de minerais, substâncias orgânicas e inorgânicas, polímeros, produtos farmacêuticos, alimentos e organismos biológicos. Diferentes técnicas de análise térmica são apresentadas na literatura, dentre as quais cabe destacar a análise térmica diferencial (DTA), a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) [116,117].

A DTA mede a diferença de temperatura (ΔT) entre uma amostra e um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um mesmo programa de aquecimento ou resfriamento. O princípio fundamental da técnica baseia-se no fato de que, quando a amostra sofre um processo físico ou químico, como transições de fase, fusão, cristalização ou reações endotérmicas e exotérmicas, sua temperatura passa a diferir da referência, gerando um sinal diferencial detectável [118].

Historicamente, a DTA foi introduzida em 1899, a partir do método da curva de aquecimento, com a inovação do uso de uma substância de referência. Inicialmente, a técnica tinha caráter essencialmente qualitativo. Com o avanço dos estudos teóricos, especialmente a partir da década de 1940, buscou-se a quantificação de efeitos térmicos. Todavia, na configuração convencional da DTA, a amostra atua simultaneamente como fonte de calor e barreira térmica, o que torna o coeficiente de proporcionalidade entre a área do pico e o efeito

térmico dependente das propriedades da própria amostra (condutividade térmica, empacotamento, massa), limitando a quantificação rigorosa [116].

Essas limitações levaram ao desenvolvimento de configurações aprimoradas, que deram origem ao conceito de DTA quantitativa, posteriormente consolidado como calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor (DSC de fluxo de calor), na qual a separação entre a função de detecção de fluxo térmico e a amostra permite medições calorimétricas confiáveis [116,119,120]. Na DTA, a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida ao longo de um ciclo térmico previamente programado. Os termopares da amostra e da referência encontram-se posicionados abaixo de seus respectivos recipientes, inseridos em um forno aquecido eletricamente. O termopar da amostra é utilizado pelo sistema de controle para regular a temperatura do forno, assegurando que a amostra seja aquecida de forma linear [121], conforme mostra a [Figura 11](#).

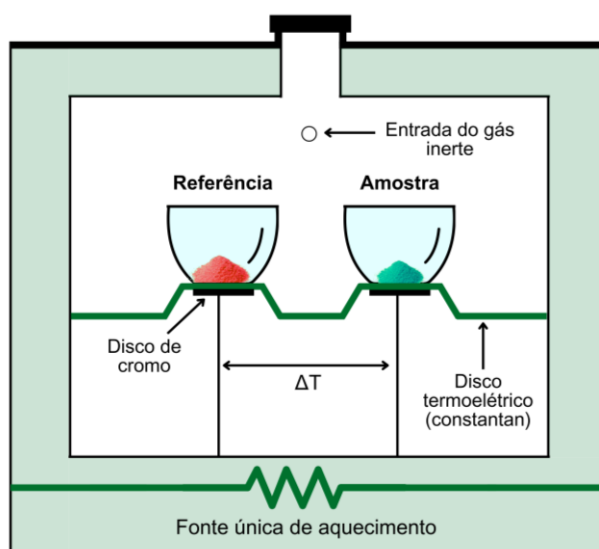


Figura 11. Esquema representativo do funcionamento de um equipamento de DTA. Adaptado da referência [121].

A TG foi inventada em 1915 e permite o monitoramento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada. Baseia-se no uso de uma termobalança, capaz de registrar continuamente perdas ou ganhos de massa associados a processos como decomposição térmica, desidratação, oxidação, redução ou volatilização de espécies. Diferentemente da DTA, a TG fornece uma informação direta e quantitativa, já que a massa é uma grandeza mensurável de forma absoluta [117,118,122]. A partir das curvas TG e DTG, é possível identificar etapas sucessivas de transformação e estudar

mecanismos e parâmetros cinéticos [116]. A [Figura 12](#) apresenta o exemplo de um termograma TG-DTA para o caso do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

A partir da [Figura 12](#), Oliveira Neto *et al.* [19] concluíram que o material é termicamente estável até $\sim 57^\circ\text{C}$ e, entre 58 e 110°C , apresenta uma perda de massa de 16,51%, atribuída à liberação de quatro moléculas de H_2O fracamente coordenadas. Na faixa $110\text{--}175^\circ\text{C}$, ocorre uma perda adicional de 8,09%, associada à liberação das duas moléculas de H_2O mais fortemente ligadas, exigindo maior energia.

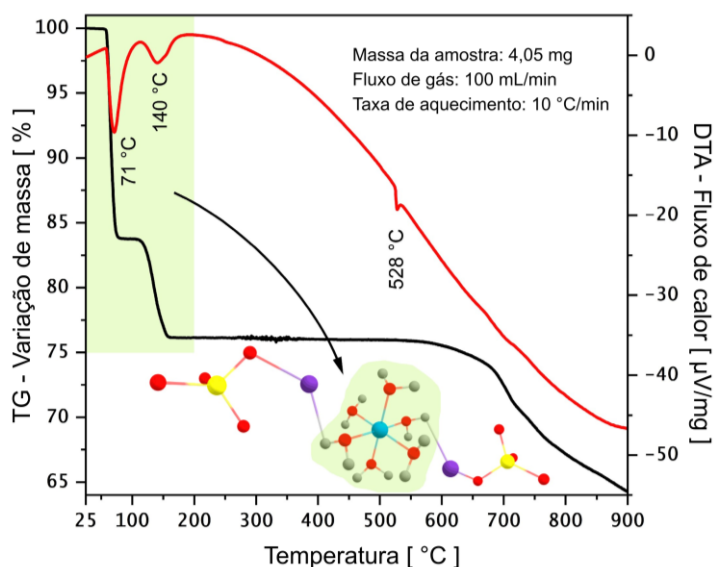


Figura 12. Termograma TG-DTA do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Adaptado da referência [19].

Essas análises são fundamentais para investigar o comportamento térmico de diferentes materiais. Para os sais de Tutton, em especial, elas são essencialmente importantes para avaliar a estabilidade térmica durante processos de liberação ou absorção de calor, já que uma das aplicações mais requeridas para esses materiais é como dispositivos de armazenamento de energia térmica.

3.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada no estudo térmico de materiais sólidos e líquidos. Ela mede a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e um material referência termicamente inerte, ambos submetidos a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento [123]. As variações observadas no fluxo de calor refletem diretamente a

ocorrência de processos endotérmicos ou exotérmicos, o que possibilita a caracterização quantitativa de fenômenos associados à estabilidade térmica dos materiais.

A DSC diferencia-se da DTA principalmente por medir diretamente as diferenças de energia, e não somente variações de temperatura. Dessa forma, obtém-se maior precisão na determinação de parâmetros termodinâmicos, como entalpias de transição. Os equipamentos DSC podem operar segundo dois arranjos principais, DSC de compensação de potência e DSC de fluxo de calor (Figura 13). No primeiro, ambos os compartimentos compartilham um único forno, e a diferença de fluxo de calor é inferida a partir do gradiente térmico estabelecido entre amostra e referência por meio de sensores termoeletricos (Figura 13(a)). No segundo caso, amostra e referência são mantidas sob a mesma temperatura por fornos independentes, sendo registrada a diferença de potência necessária para esse equilíbrio térmico (Figura 13(b)) [121,124,125].

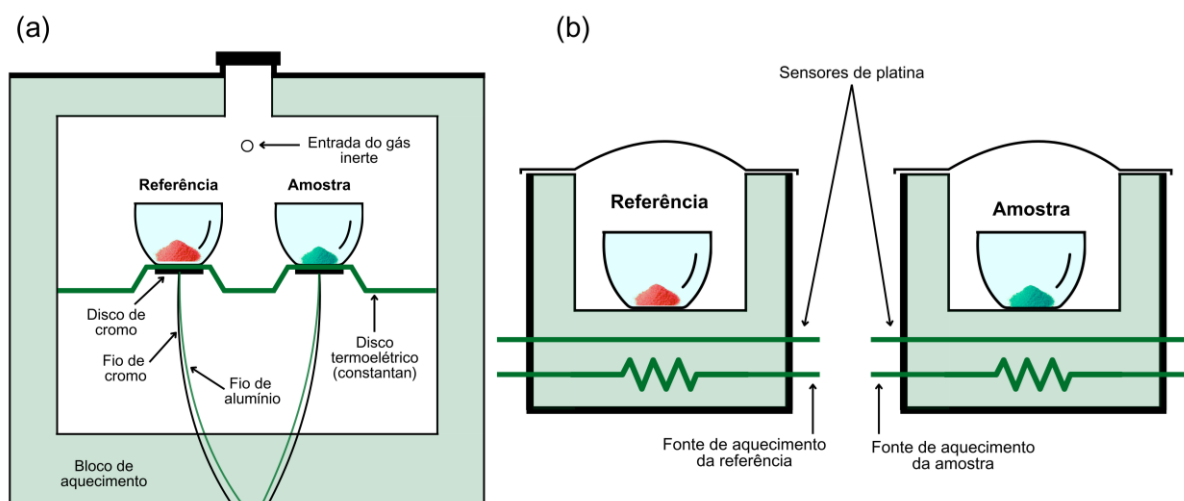


Figura 13. Principais tipos de equipamentos DSC: (a) DSC de fluxo de calor e (b) DSC de compensação de potência. Adaptado da referência [121].

A técnica convencional de DSC permite a identificação clara de transições de primeira ordem, como fusão e cristalização, que se manifestam como picos bem definidos no termograma DSC (Figura 14). Além disso, essa técnica é bastante eficaz na detecção de transições de segunda ordem, como a transição vítrea, que se caracteriza por uma mudança no nível da linha de base associada à variação da capacidade calorífica do material [126].

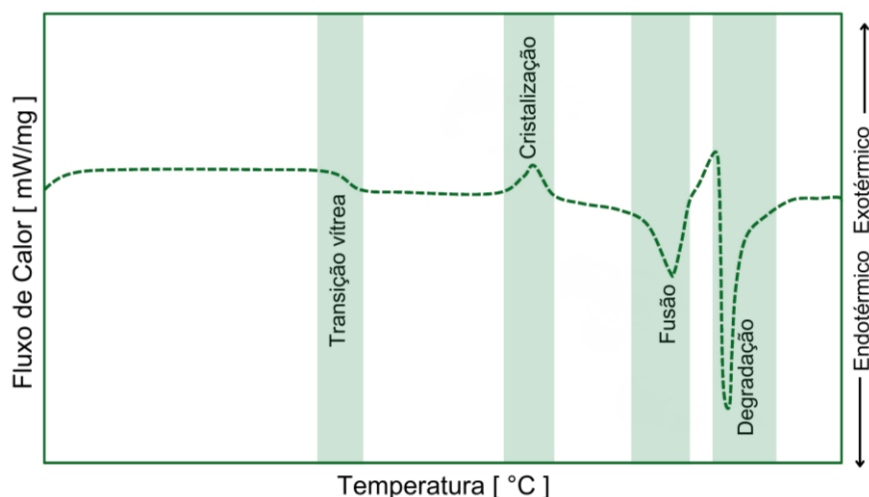


Figura 14. Representação de um termograma DSC, com destaque para alguns processos térmicos que ele pode evidenciar. Adaptado da referência [127].

A confiabilidade dos resultados obtidos por DSC depende do controle das condições experimentais. Fatores como massa da amostra, tipo de cadinho, taxa de aquecimento, tipo de gás inerte utilizado e procedimentos de calibração, influenciam diretamente na forma e na posição dos eventos térmicos registrados [128,129]. O uso de padrões de calibração adequados e preparo cuidadoso das amostras são, portanto, necessários para obter resultados válidos.

A DSC é aplicada na caracterização de diferentes materiais, com destaque para sua utilização no desenvolvimento e controle de qualidade de produtos farmacêuticos [130]. A técnica permite a determinação precisa de temperaturas e entalpias de fusão, avaliação de pureza, identificação de polimorfismo, quantificação do grau de cristalinidade e estudo de sais hidratados. Também é usada em estudos de estabilidade térmica e cinética de decomposição, bem como na avaliação de compatibilidade entre componentes em sistemas multicomponentes [127].

No caso dos sais de Tutton, é importante para a determinação da entalpia de desidratação, parâmetro diretamente relacionado à densidade de energia armazenável no material [130,131]. A literatura mostra que a desidratação desses sais ocorre, em geral, em múltiplas etapas endotérmicas, associadas a diferentes ambientes estruturais das moléculas de água na rede cristalina. A DSC possibilita identificar essas etapas, a partir das quais, é possível determinar a energia envolvida em cada uma delas, auxiliando no estudo da estabilidade térmica e da influência da composição catiônica na energia de hidratação [132,133].

Usando a entalpia de desidratação do sal (ΔH_{desi}), é possível calcular sua densidade volumétrica de armazenamento de energia (ΔH_V), a partir da [Equação \(11\)](#):

$$\Delta H_V = \frac{\Delta H_{desi}}{MM_{Sal}} \cdot \rho_{Sal}, \quad (11)$$

na qual MM_{Sal} e ρ_{Sal} são, respectivamente, a massa molar e a densidade do sal estudado [134,135].

3.3.6 Estudos computacionais

O progresso tecnológico alavancou o desenvolvimento de pesquisas que combinam análises experimentais com estudos computacionais. No estudo de materiais cristalinos, uma das principais ferramentas complementares para a análise de interações intermoleculares é a Análise de Superfícies de Hirshfeld. Essa técnica foi originalmente proposta como uma forma de partição da densidade eletrônica de um cristal em fragmentos moleculares, de modo que cada ponto da superfície é definido pelo limiar em que a densidade eletrônica atribuível à molécula de interesse iguala a soma das densidades das moléculas vizinhas. Dessa forma, é possível quantificar e comparar a contribuição relativa de diferentes tipos de interações (como ligações de hidrogênio, e contatos H...H), facilitando a interpretação da estabilidade e organização supramolecular em materiais cristalinos [136].

Uma das principais características da Análise de Superfícies de Hirshfeld é a geração de contornos tridimensionais (3D) da superfície molecular (Figura 15(a)), bem como de gráficos de impressão digital bidimensionais (2D) codificados por cores (Figura 15(b)). Nessas representações, contatos menores, próximos ou maiores que a soma dos raios de van der Waals são representados, respectivamente, por regiões em vermelho, branco e azul. Essas representações definem uma superfície de van der Waals em torno da molécula, descrevendo o volume efetivamente ocupado por ela no interior da estrutura cristalina. As distâncias de contato dos pontos dessa superfície em relação aos átomos localizados no interior (d_i) e no exterior (d_e) da superfície são calculadas com base nos respectivos raios de van der Waals dos átomos envolvidos, podendo ser posteriormente normalizadas por meio do parâmetro d_{norm} [137,138].

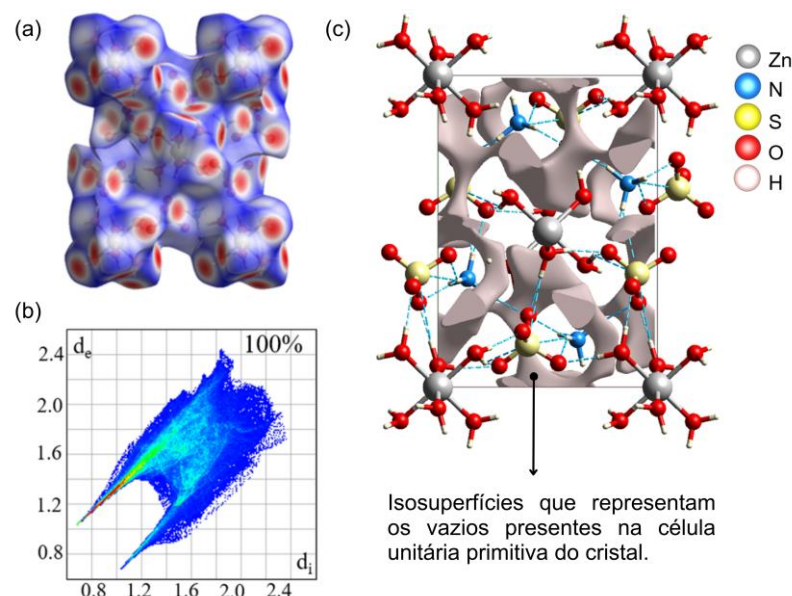


Figura 15. (a) Superfície de Hirshfeld gerada em função de d_{norm} , (b) gráfico de impressão digital e (c) vacâncias presentes na célula unitária do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Gerada no software CrystalExplorer 17.5 a partir do arquivo CIF ICSD:90098 [56].

Essa abordagem permite uma análise minuciosa das interações intermoleculares presentes na estrutura cristalina, abrangendo contatos de curta a longa distância, os quais são, em geral, dominados por interações do tipo doador–aceptor, como as ligações de hidrogênio. As superfícies de Hirshfeld e os correspondentes gráficos de impressão digital podem ser obtidos utilizando o software *CrystalExplorer* [136,139,140], que utiliza as informações cristalográficas presentes no arquivo CIF do material.

Adicionalmente, o *CrystalExplorer* permite o estudo da área e volume de vacâncias presentes na célula unitária primitiva dos cristais, a partir da criação de isosuperfícies que representam esses espaços vazios (Figura 15(c)). Isso possibilita o estudo do empacotamento atômico e da estabilidade estrutural do material, importantes, por exemplo, para prever quais estruturas estão mais suscetíveis à inserção de impurezas que causem o melhoramento de suas propriedades físico-químicas e sua estabilidade térmica [30,140,141].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos cristais

A síntese dos cristais ocorreu no laboratório de difração de raios X (LDRX), na unidade de preparação e caracterização de materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA)- Campus Imperatriz, localizada no Bom Jesus. Os sais de Tutton triplos foram obtidos

por cristalização via evaporação lenta do solvente. Na síntese, utilizaram-se os reagentes sulfato de rubídio (Rb_2SO_4), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$), sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$) e sulfato de níquel heptahidratado ($\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$), todos adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza superior a 98,5%, como mostra a [Tabela 1](#).

Tabela 1. Detalhes referentes às quantidades de reagentes utilizados na síntese dos cristais e suas composições.

Código do cristal	Reagentes utilizados [g]					
	Rb_2SO_4	K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$
RbMgCoNiSOH	0,5340	-	-	0,4930	0,5622	0,5617
KMgCoNiSOH	-	1,0451	-	0,4930	0,5622	0,5617
NMgCoNiSOH	-	-	0,7928	0,4930	0,5622	0,5617

Para cada composição, prepararam-se duas soluções de 20 mL em água deionizada (purificada por meio do sistema Milli-Q Plus), com concentrações molares de 0,1 mol/L para os sulfatos monovalentes e 0,033 mol/L para os sulfatos divalentes. As massas correspondentes foram dissolvidas sob agitação magnética a 360 RPM durante 30 minutos. As soluções foram então combinadas e mantidas sob agitação magnética contínua por 5 horas a 313 K (360 RPM). A [Figura 16](#) mostra o processo de síntese.



Figura 16. Processo de síntese dos cristais utilizando o método de evaporação lenta do solvente.

Após a homogeneização, as soluções resultantes foram filtradas em papel de filtro de acetato de celulose (porosidade de 25 μm) e os recipientes foram vedados com filme plástico perfurado aleatoriamente para permitir a evaporação do solvente e armazenados em estufa a $\approx 36\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a nucleação da fase sólida. As composições nominais das três soluções finais colocadas para evaporar foram: $\text{Rb}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{K}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

4.2 Caracterização dos cristais

4.2.1 Estudo de solubilidade

A solubilidade de saturação dos cristais foi determinada pelo método politérmico convencional [142]. Para tanto, parte de cada cristal foi pulverizada e dissolvida em 100 mL de água deionizada (resistividade = $18,2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{pH} \approx 7$) e a solução ficou sob agitação constante de 360 RPM em cinco temperaturas distintas (30, 35, 40, 45 e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Em seguida uma alíquota da solução foi coletada para que então a massa de sal dissolvido fosse determinada por evaporação após a pesagem e secagem do resíduo [143].

4.2.2 Difração de raios X

As estruturas dos sais de Tutton triplos foram resolvidas usando DRXP, combinada com refinamento de Rietveld e medidas de FRX. Inicialmente, os padrões de DRXP foram registrados usando um difratômetro PANalytical Empyrean operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. Cada difratograma foi obtido a partir de monocristais previamente pulverizados (usando um almofariz e pistilo de ágata), cobrindo a faixa angular de 10° a 50° , com um passo de $0,02^{\circ}$ e um tempo de aquisição de 2 s por ponto. A indexação do padrão de difração foi realizada usando o algoritmo DICVOL06 por meio do software Expo2014 [144,145]. Posteriormente, o método de Le Bail foi aplicado usando GSAS/EXPGUI para extrair as intensidades de reflexão [146,147]. Os dados cristalográficos iniciais foram obtidos de estruturas isomórficas previamente relatadas, disponíveis no *Cambridge crystallographic data center* (CCDC) [148–150].

4.2.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X

Para determinar os fatores de ocupação dos sítios metálicos bivalentes foi realizada a análise por FRX em condições de vácuo, utilizando um espectrômetro WD-XRF S8 TIGER, equipado com um tubo de raios X de 4 kW (170 mA), ânodo de ródio, sistema óptico Soller, janela de berílio de 50 μm , colimador automático e trocador de máscaras. O refinamento de Rietveld foi então aplicado aos padrões DRXP para obter parâmetros estruturais precisos. Os arquivos CIF finais foram validados usando o software enCIFer [151] e depositados no banco de dados CCDC sob os números de acesso 2495749 (RbMgCoNiSOH), 2495750 (KMgCoNiSOH) e 2495751 (NMgCoNiSOH). Os padrões de difração calculados e os diagramas de empacotamento cristalino foram gerados usando o software Mercury 2021 [152].

4.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos a partir de três monocristais dispostos em orientações aleatórias, empregando um espectrômetro triplo Trivista 557 operando em configuração subtrativa, na qual somente a rede de difração final foi ativada. A detecção foi realizada por meio de uma câmera CCD Pixis 256E, resfriada termoeletricamente por efeito Peltier para assegurar estabilidade do sinal. A fonte de excitação utilizada foi um laser de estado sólido Cobolt (verde) com comprimento de onda de 532 nm e potência nominal de saída de ≈ 168 mW. O feixe laser foi conduzido até a amostra através de um microscópio Olympus BX-41, utilizando uma lente objetiva com 50 $\times$ de aumento. A potência efetiva incidente sobre a superfície da amostra foi de aproximadamente 6 mW, a fim de reduzir possíveis efeitos térmicos e de desidratação. A aquisição dos espectros foi realizada em geometria de retroespalhamento, com 5 acumulações de 60 segundos cada. As medições abrangeram uma faixa espectral de 50 a 3600 cm^{-1} , apresentando uma resolução aproximada de 2 cm^{-1} .

4.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimetria

As medidas de TG-DTA foram realizadas em um analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Para tal, uma amostra pulverizada de cristal, com massa aproximada de 9,6 mg, foi homogeneamente distribuída no fundo de um cadinho de platina, utilizado como referência. A curva térmica foi obtida na faixa de 27 a 977 $^{\circ}\text{C}$, empregando uma taxa de

aquecimento programada de 5 °C/min e sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 20 mL/min.

4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas DSC foram realizadas em um analisador térmico Shimadzu DSC-60. Uma amostra em pó, pesando aproximadamente 2 mg, foi acondicionada em um cadinho de alumínio e submetida a um regime de aquecimento de 27 até 527 °C, a uma taxa constante de 5 °C/min. Todo o procedimento foi executado sob fluxo de nitrogênio (20 mL/min), visando manter um ambiente inerte durante o ciclo térmico

4.2.7 Estudos computacionais

Com o objetivo de investigar as interações intermoleculares entre as camadas e avaliar a ocupação espacial na célula unitária, análises computacionais foram executadas no software *CrystalExplorer* 17.5 [153]. Estas incluíram a construção de superfícies de Hirshfeld, a elaboração de histogramas de impressões digitais bidimensionais (2D) e o mapeamento de espaços vazios. As superfícies tridimensionais de Hirshfeld foram visualizadas utilizando a distância de contato normalizada (d_{norm}), com uma escala cromática padrão: tons de azul para interações de longo alcance, branco para distâncias próximas ao raio de van der Waals e vermelho para interações de curto alcance.

Os gráficos de impressão digital 2D foram gerados correlacionando as distâncias atômicas externas (d_e) e internas (d_i) de pontos sobre a superfície de Hirshfeld, abrangendo assim todo o conjunto de contatos intermoleculares. Essa abordagem permitiu quantificar tipos específicos de interação e elucidar as contribuições espaciais e funcionais dos diferentes grupos ao empacotamento molecular [136,154]. Ademais, as vacâncias dentro da célula unitária primitiva foram identificadas por meio de isosuperfícies geradas com um limiar de densidade eletrônica de 0,002 u.a., conforme a metodologia estabelecida por Bader e colaboradores [155].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cristais obtidos

A **Figura 17** apresenta os sais de Tutton triplos sintetizados pelo método de evaporação lenta do solvente. Os cristais cresceram em um pH ligeiramente ácido (5,2–5,5), após um período entre 14 e 17 dias. As amostras exibiram características físicas homogêneas, apresentando uma morfologia prismática característica tanto de sais de Tutton simples quanto mistos [22,23,27], com uma coloração preta translúcida e dimensões (largura × comprimento) iguais a 0,82 × 0,70 cm (RbMgCoNiSOH), 0,80 × 0,75 cm (KMgCoNiSOH) e 1,30 × 1,20 cm (NMgCoNiSOH).

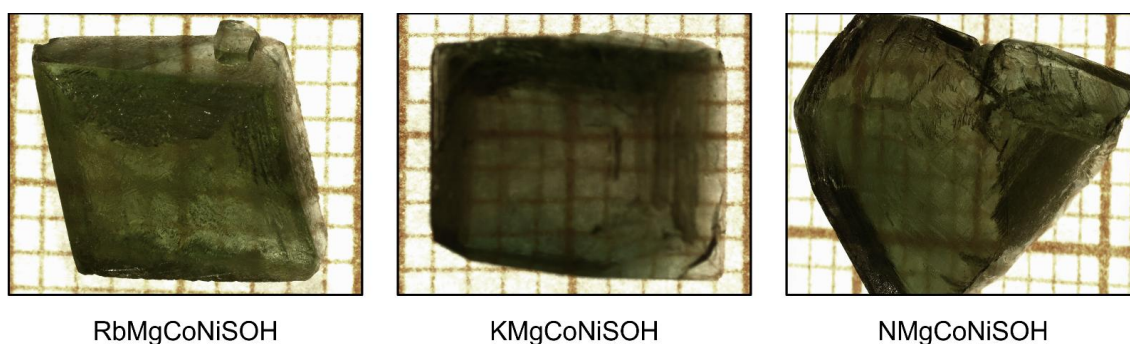


Figura 17. Monocristais RbMgCoNiSOH, KMgCoNiSOH e NMgCoNiSOH, obtidos por evaporação lenta do solvente.

A cor dos cristais é uma forte evidência da incorporação efetiva dos íons Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} na matriz do sal de Tutton, visto que o perfil cromático resultante é distinto daquele observado para seus íons precursores individuais em solução (Mg^{2+} - incolor [156], Co^{2+} - vermelho rubi [30], e Ni^{2+} - verde [31]). Além disso, as amostras exibiram faces bem definidas, visíveis macroscopicamente, com a presença de alguns defeitos superficiais. Esses defeitos podem ser atribuídos à falta de controle rigoroso sobre a taxa de evaporação do solvente ou, alternativamente, podem resultar de mecanismos de relaxamento para mitigar as tensões internas inerentes à ocupação de um único sítio cristalográfico por três cátions divalentes. Os cristais apresentaram um rendimento sintético de 91% em relação à massa inicial dos precursores. É importante notar que, mesmo após a formação de monocristais, a solução-mãe residual continuou a nucleação de cristais menores com caráter policristalino.

5.2 Estudo de solubilidade

Os três cristais exibiram um perfil de solubilidade em meio aquoso que dependia diretamente da temperatura, caracterizando um processo de dissolução endotérmico ($\Delta H > 0$).

Esse perfil é corroborado pelo aumento positivo, embora não linear, da solubilidade com o aumento da temperatura, um comportamento termodinâmico bem descrito pela equação de van't Hoff [157]. Além da dependência térmica, os dados quantitativos mostrados na [Figura 18](#) revelam que a natureza do cátion monovalente é um parâmetro crítico que rege a solubilidade dos sais. A tendência observada foi: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. Esse comportamento pode ser explicado pela química dos sólidos iônicos.

De modo geral, os sais de amônio (NH_4^+) tipicamente exibem as maiores solubilidades [62], um fenômeno atribuído à sua baixa energia reticular. Isso decorre do grande tamanho iônico e da baixa densidade de carga do cátion NH_4^+ , juntamente com sua alta entalpia de hidratação, que favorece energeticamente o estado dissolvido. A solubilidade intermediária do sal de potássio (K^+) e a menor solubilidade do sal de rubídio (Rb^+) seguem uma inversão da tendência esperada simplesmente a partir dos raios hidratados.

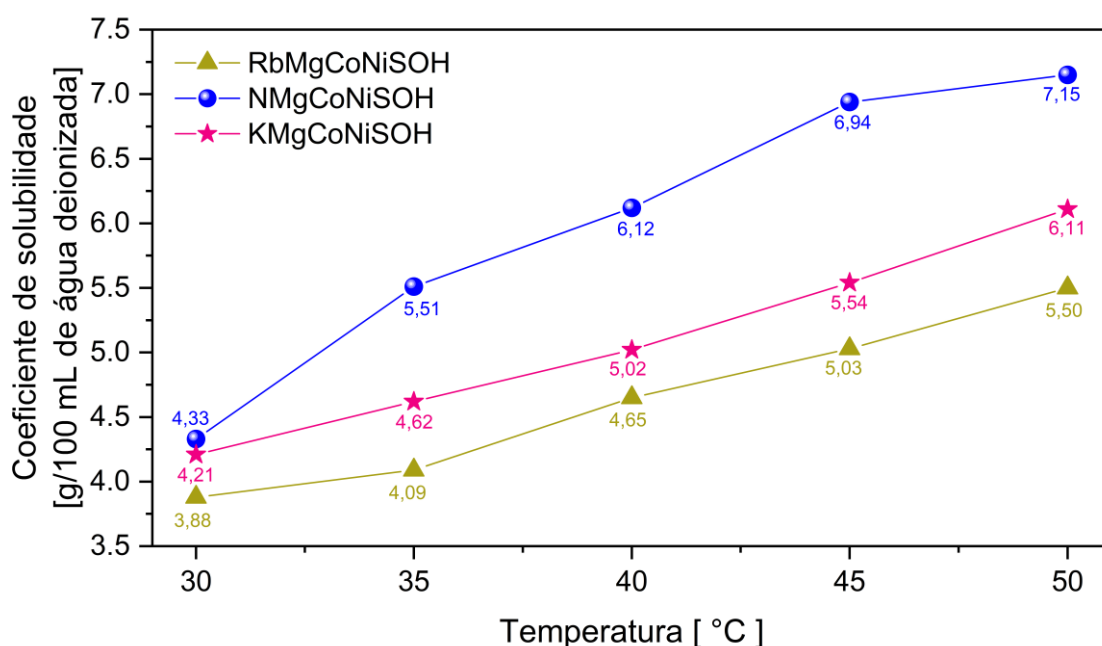


Figura 18. Estudo da solubilidade dos sais de Tutton triplos, realizado pelo método politérmico na faixa de temperatura de 30 a 50 °C.

O íon Rb^+ , com seu maior raio iônico e menor densidade de carga, forma uma rede cristalina com uma energia de rede geralmente menor, que é menos favorável à dissolução desses sulfatos duplos específicos em comparação com o K^+ [158]. Consequentemente, a energia de hidratação, que é menos eficaz para o Rb^+ , não compensa suficientemente a energia de rede, resultando em menor solubilidade geral.

5.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X

Para investigar a composição elementar, foram realizadas medições semiquantitativas de FRX. Apesar da proporção estequiométrica equivalente de heptahidratos de sulfato metálico (0,033 mol/L) usada na síntese, os resultados indicam que as proporções catiônicas iniciais não foram totalmente preservadas nos cristais. Os dados de FRX foram normalizados com base no teor de enxofre, um elemento comum a todos os cátions divalentes originários de matrizes de sulfato.

As estequiometrias reais determinadas foram: $\text{RbMgCoNiSOH} \equiv \text{Rb}_2(\text{Mg}_{0,19}\text{Co}_{0,38}\text{Ni}_{0,43})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{KMgCoNiSOH} \equiv \text{K}_2(\text{Mg}_{0,41}\text{Co}_{0,36}\text{Ni}_{0,23})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{NMgCoNiSOH} \equiv (\text{NH}_4)_2(\text{Mg}_{0,42}\text{Co}_{0,28}\text{Ni}_{0,30})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Em todas as amostras, a soma normalizada das frações de Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} é próxima de uma unidade por fórmula, o que é compatível com uma ocupação mista média do sítio divalente esperado para a estrutura dos sais de Tutton. Além disso, as proporções obtidas não seguiram um padrão claro em relação à composição da solução inicial.

A falta de uma tendência consistente entre os diferentes sais indica que a natureza do cátion monovalente (Rb^+ , K^+ e NH_4^+) desempenha um papel significativo na incorporação seletiva dos íons divalentes. Esse efeito provavelmente é mediado por diferenças no raio iônico e na polarizabilidade de cada cátion monovalente, que afetam as dimensões da célula unitária, a energia da rede e a geometria de coordenação [25,58], influenciando, conseqüentemente, o sítio de ligação disponível para os cátions Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

5.4 Difração de raios X e refinamento Rietveld

A [Figura 19](#) exibe os padrões DRXP refinados pelo método de Rietveld. Os dados experimentais foram ajustados com base em arquivos CIF previamente publicados, correspondentes às fases individuais dos sais de Tutton: $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{RbMgCoNiSOH}$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{KMgCoNiSOH}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{NMgCoNiSOH}$. A seleção desses arquivos CIF baseou-se no íon metálico divalente predominante presente em cada amostra. Cada estrutura foi posteriormente modificada pela incorporação dos íons divalentes restantes e suas respectivas concentrações no sítio cristalográfico bivalente, conforme determinado por medidas de FRX.

Os padrões teóricos apresentaram excelente concordância com os dados experimentais de DRXP, com apenas pequenos desvios observados. Esses resultados confirmam que as amostras sintetizadas pertencem à família isomórfica dos sais de Tutton em sua forma tripla. É notório que este é o primeiro relato de estruturas do tipo Tutton exibindo ocupação simultânea de três cátions divalentes distintos no mesmo sítio cristalográfico.

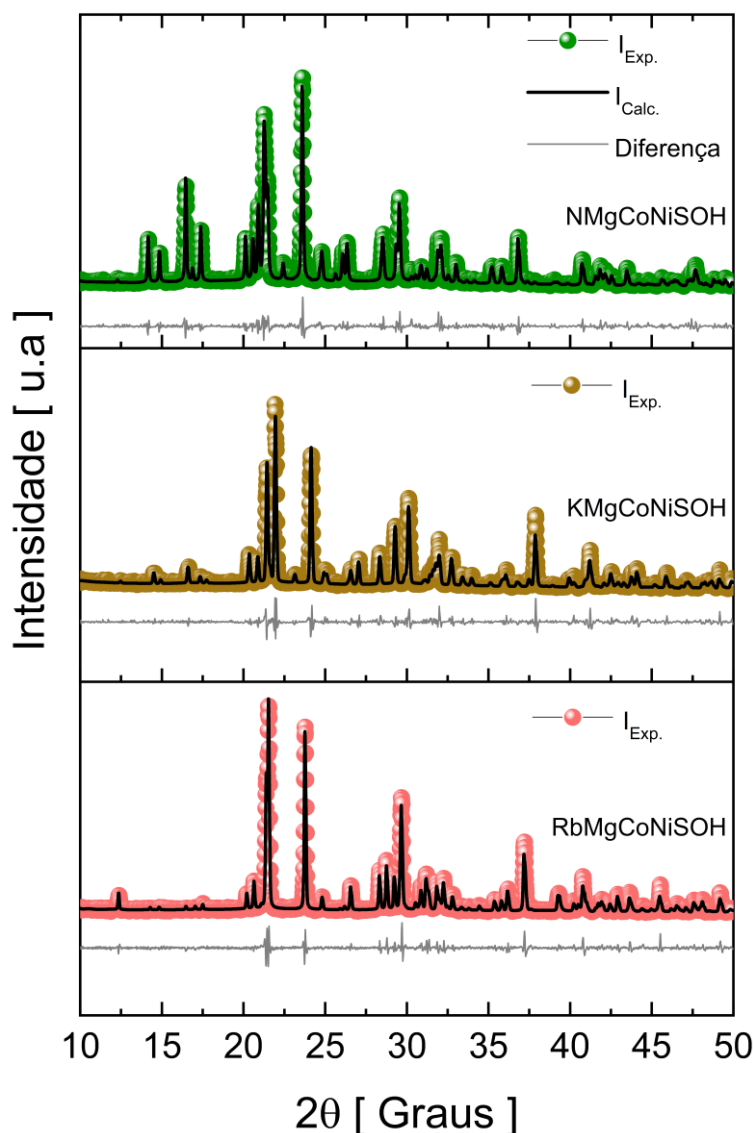


Figura 19. Padrões DRXP dos sais de Tutton triplos refinados pelo método de Rietveld. $I_{Exp.}$ – Intensidade experimental (círculos verde, dourado e rosa), $I_{Calc.}$ – Intensidade calculada (linha preta) e Diferença – diferença entre as intensidades experimental e calculada (linha cinza).

Em condições ambientes, todos os cristais cristalizaram no sistema monoclinico, adotando o grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$ (com inversão dos parâmetros de rede a e c , conforme determinado) e contendo duas unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 2$), como esperado.

Os parâmetros cristalográficos calculados pelo método de Rietveld são apresentados na [Tabela 2](#), juntamente com os indicadores de qualidade do refinamento: R_{wp} , R_p e S , todos demonstrando forte concordância entre os dados experimentais e os modelos estruturais resolvidos.

As dimensões da célula unitária variaram sistematicamente entre os três sais de Tutton triplos ([Tabela 2](#)). O volume aumenta na ordem $K^+ < Rb^+ < NH_4^+$, o que reflete a crescente influência do raio iônico e da polarizabilidade dos cátions monovalentes [158]. O cristal de $NMgCoNiSOH$ apresenta o maior volume (688,12 Å³), indicando que a flexibilidade geométrica do íon NH_4^+ e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio adicionais contribuem para a expansão da rede cristalina. Além disso, o ângulo β também aumenta nessa mesma ordem, indicando uma crescente distorção angular que pode estar relacionada à ocupação simultânea dos três íons divalentes e à acomodação estrutural do cátion monovalente.

Tabela 2. Dados cristalográficos calculados pelo método de Rietveld para os sais de Tutton triplos.

Parâmetros Cristalográficos		Cristais		
		KMgCoNiSOH	RbMgCoNiSOH	NMgCoNiSOH
Estrutural	Massa molar [g/mol]	423,09	523,40	380,62
	Simetria	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
	Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/c$
	Fator de ocupação*	$Mg_{0,41}Co_{0,36}Ni_{0,23}$	$Mg_{0,19}Co_{0,38}Ni_{0,43}$	$Mg_{0,42}Co_{0,28}Ni_{0,30}$
	ρ [g/cm ³]	2,17	2,31	1,83
Rede	a [Å]	9,023(3)	9,160(2)	6,236(2)
	b [Å]	12,193(3)	12,427(6)	12,504(9)
	c [Å]	6,136(4)	6,225(3)	9,226(4)
	$\alpha = \gamma$ [°]	90,00	90,00	90,00
	β [°]	104,95(3)	106,04(5)	106,98(3)
	V [Å ³]	652,29(3)	681,03(9)	688,12(8)
Qualidade do Refinamento	R_{wp} [%]	8,02	8,75	6,16
	R_p [%]	5,73	6,42	4,50
	S	1,98	2,21	1,83

*Determinado por FRX.

A densidade cristalina (ρ) dos sais de Tutton segue a tendência esperada com base na massa molar dos cátions monovalentes. O cristal de $RbMgCoNiSOH$ apresenta a maior densidade (2,31 g/cm³), seguido por $KMgCoNiSOH$ (2,17 g/cm³) e $NMgCoNiSOH$ (1,83 g/cm³). Essa variação é consistente com os valores calculados da massa molar para cada fórmula

unitária, reforçando a correlação entre a composição química e as propriedades físicas da estrutura cristalina.

Os fatores de ocupação dos íons divalentes para os cristais triplos, determinados por FRX, indicam que a distribuição dos cátions Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} no sítio divalente não segue uma tendência direta em relação à composição nominal da solução. Por exemplo, o cristal com Rb^+ favoreceu a incorporação de Ni^{2+} , enquanto o com K^+ e NH_4^+ apresentou uma proporção maior de Mg^{2+} . Essa seletividade sugere que a natureza do cátion monovalente influencia a incorporação dos íons divalentes, possivelmente mediada por diferenças na energia da rede, raio iônico e geometria de coordenação.

A [Tabela 3](#) apresenta os comprimentos de ligação entre os íons divalentes (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) e os átomos de oxigênio das moléculas de H_2O coordenadas nos complexos octaédricos $[\text{MgCoNi}(\text{H}_2\text{O})_6]$ presentes nas três variantes de sais de Tutton triplos. As ligações foram classificadas de acordo com sua posição na geometria octaédrica: equatoriais (O1 e O2) e axiais (O3).

Os comprimentos das ligações equatoriais variam de 2,072 Å a 2,087 Å, enquanto as axiais são ligeiramente menores, variando de 2,020 Å a 2,039 Å. Essa diferença é consistente com a tendência observada em alguns complexos octaédricos hidratados [159,160], onde as ligações axiais frequentemente exibem comprimento menor devido à distorção específica da esfera de coordenação. A leve assimetria entre os comprimentos das ligações equatoriais e axiais sugere uma distorção octaédrica induzida pela ocupação simultânea de três cátions com diferentes raios iônicos, polarizabilidades e pelo efeito Jahn-Teller [161–163].

Tabela 3. Dados geométricos obtidos a partir de estruturas resolvidas correspondentes aos sais de Tutton triplos.

Posição das moléculas H_2O	Ligação	[$\text{MgCoNi}(\text{H}_2\text{O})_6$] comprimento de ligação [Å]		
		KMgCoNiSOH	RbMgCoNiSOH	NMgCoNiSOH
Equatorial 1	Mg/Co/Ni–O1	2,087	2,077	2,073
Equatorial 2	Mg/Co/Ni–O2	2,079	2,074	2,072
Axial	Mg/Co/Ni–O3	2,020	2,028	2,039

Ao comparar os três sais, observa-se que o cristal NMgCoNiSOH apresenta os menores comprimentos de ligação equatorial (2,073 Å e 2,072 Å). Isso pode estar relacionado à maior flexibilidade estrutural conferida pelo íon NH_4^+ , que permite um empacotamento mais eficiente da rede cristalina. Por outro lado, o KMgCoNiSOH apresenta os maiores valores equatoriais

(2,087 Å e 2,079 Å), possivelmente devido à sua maior proporção de Mg^{2+} , cujo raio iônico é maior que o de Co^{2+} e Ni^{2+} , promovendo uma expansão local da geometria de coordenação.

No caso das ligações axiais, o NMgCoNiSOH também apresenta o maior valor (2,039 Å), o que pode indicar uma compensação estrutural para a compressão equatorial, mantendo o equilíbrio volumétrico da unidade $[\text{MgCoNi}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Essa variação nos comprimentos das ligações reflete diretamente a influência da composição catiônica na geometria local e, consequentemente, nas propriedades térmicas e estruturais dos materiais. Esses dados demonstram que a tripla ocupação do sítio divalente não é apenas estruturalmente viável, mas também permite o ajuste fino da geometria de coordenação. Esses ajustes podem ser explorados para otimizar propriedades como densidade de energia e estabilidade térmica para aplicações em armazenamento termoquímico.

5.5 Espectroscopia Raman

Para complementar os estudos estruturais e de interação intermolecular, a espectroscopia Raman foi empregada para investigar os modos vibracionais dos sais de Tutton triplos e avaliar a influência de diferentes composições nos modos característicos dessa família cristalográfica. Como todas as amostras contêm cátions monovalentes distintos (Rb^+ , NH_4^+ e K^+) e exibem ocupação tripla de espécies divalentes (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) em um único sítio, a análise Raman fornece uma investigação minuciosa para detectar mudanças sutis nas vibrações da rede cristalina, interações metal-ligante e modos intramoleculares. Essas vibrações são diretamente influenciadas pelos raios iônicos, polarizabilidades e configurações eletrônicas das camadas constituintes, bem como por seus fatores de ocupação, que modulam o campo cristalino e a simetria local das unidades octaédricas $[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

A [Figura 20](#) exibe os espectros Raman dos três sais de Tutton triplos, registrados na faixa espectral de 50–3600 cm^{-1} . Os modos vibracionais observados exibem pequenos deslocamentos nas posições das bandas Raman devido à composição distinta de cada cristal. A [Tabela 4](#) resume esses dados espectroscópicos, incluindo as posições das bandas e suas respectivas atribuições com base em cristais isomórficos relatados anteriormente [24,32,33].

A região de baixa frequência, entre 50 e 200 cm^{-1} , é denominada região do modo de rede e corresponde às vibrações coletivas de todas as camadas iônicas constituintes dos sais, envolvendo as extensas interações intermoleculares dentro da estrutura [26]. Essa região é

geralmente usada para analisar transições/transformações de fase e efeitos de distorção causados por modificações na estrutura.

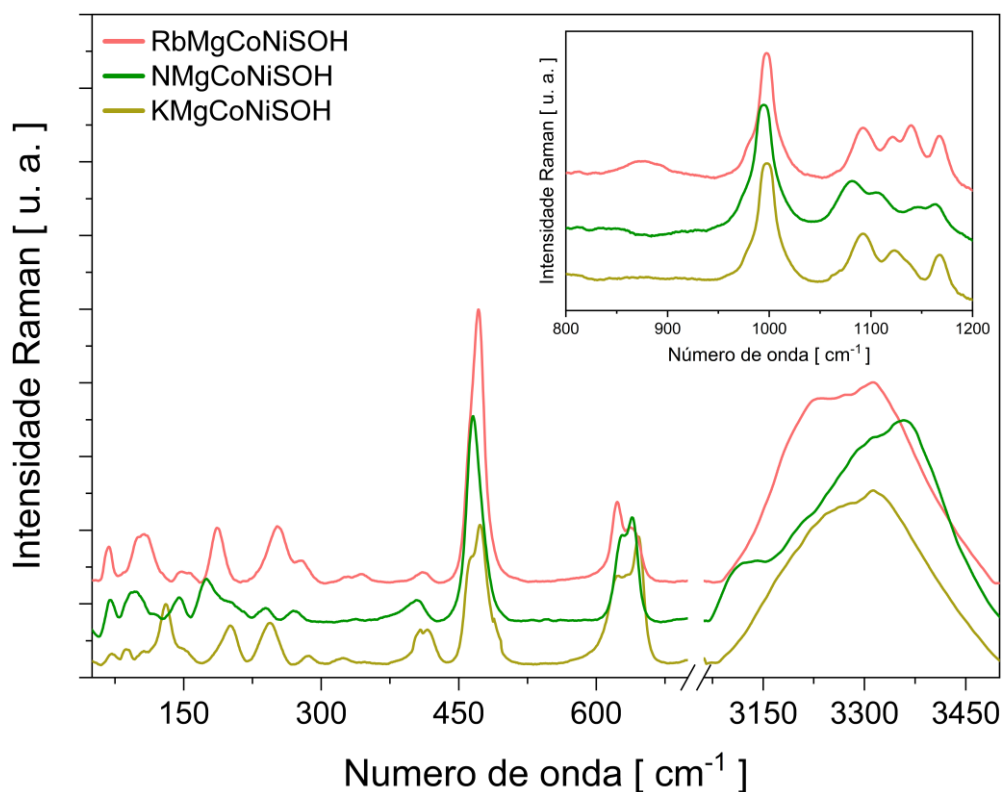


Figura 20. Espectros Raman dos sais de Tutton triplos na faixa de 50–3500 cm^{-1} .

As mudanças espectrais observadas na faixa 50 e 200 cm^{-1} decorrem dos diferentes fatores de ocupação dos cátions divalentes e da natureza distinta dos cátions monovalentes associados a cada sal triplo de Tutton. As bandas registradas nessa faixa espectral estão predominantemente relacionadas aos movimentos translacionais dos cátions monovalentes, combinados com vibrações de flexão e torção das unidades $[\text{SO}_4]^{2-}$ e $[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, respectivamente [25,27].

Alguns modos são opticamente ativos apenas para cristais específicos, como o modo em 156 cm^{-1} para o RbMgCoNiSOH e o modo em 174 cm^{-1} para o NMgCoNiSOH. Isso ocorre porque a atividade no espectro Raman é governada pela simetria local do sítio vibracional. Variações no raio iônico e na polarizabilidade dos cátions (Rb^+ , NH_4^+ e K^+) perturbam o campo cristalino de maneiras distintas, quebrando ou alterando as regras de seleção e, conseqüentemente, ativando ou suprimindo modos vibracionais específicos para cada composição química.

A região espectral entre 200 e 600 cm^{-1} abrange as vibrações dos octaedros $[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, particularmente os modos de estiramento ($\nu[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$) e flexão ($\delta[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$) metal-oxigênio da esfera de coordenação [28,164]. As bandas na faixa de 398–415 cm^{-1} são atribuídas aos movimentos de estiramento simétrico e antissimétrico metal-oxigênio, acoplados aos modos de estiramento simétrico dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$ [25].

Nessa região, o cristal KMgCoNiSOH , com uma proporção maior do cátion Mg^{2+} , exibe bandas deslocadas para números de onda mais altos nessa região, o que é consistente com as ligações Mg-O mais curtas e fortes. Em contraste, o RbMgCoNiSOH , enriquecido em Ni^{2+} , apresenta bandas ligeiramente mais largas, em concordância com a maior polarizabilidade e maior massa atômica do cátion Ni^{2+} . Essas características espectrais confirmam a distorção da geometria octaédrica induzida pela ocupação simultânea de três cátions divalentes diferentes no mesmo sítio cristalográfico e correlacionam-se bem com os dados espectroscópicos de sais de Tutton individuais e mistos relatados anteriormente na literatura, como $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [28] e $\text{K}_2\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [25].

A região de 600–880 cm^{-1} é particularmente relevante para o cristal NMgCoNiSOH , que contém o cátion NH_4^+ . Nessa faixa, observam-se modos de oscilação sobrepostos do NH_4^+ (em NMgCoNiSOH) e vibrações de oscilação da H_2O (presentes nos três sais) [32,33]. Em todas as três amostras, as bandas nessa região são alargadas e de intensidade muito baixa. Além disso, modos associados às vibrações do NH_4^+ também podem ser observados na região de alta frequência (3000–3500 cm^{-1}), onde são registrados os modos de estiramento antissimétrico dos tetraedros $[\text{NH}_4]^+$.

Tabela 4. Análises do modo Raman para os sais de Tutton triplos com base em sais de Tutton mistos e individuais relatados anteriormente.

$\omega_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$			Atribuições*	Literatura
RbMgCoNiSOH	NMgCoNiSOH	KMgCoNiSOH		
68	70	71	$\text{T}[\text{CM}] + \delta[\text{SO}_4] + \tau[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[32]
100	92	86	$\text{T}[\text{CM}] + \delta[\text{SO}_4] + \tau[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[27]
106	97	90	$\text{T}_{\text{op}}[\text{CM}] + \delta[\text{SO}_4] + \delta_s[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[26]
110	119	106	$\text{T}_{\text{op}}[\text{CM}] + \delta_{\text{as}}[\text{SO}_4] + \text{tw}[\text{H}_2\text{O}]$	[26]
127	133	130	$\tau[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[165]
147	145	150	$\text{T}[\text{CM}] + \text{T}[\text{SO}_4] + \delta[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[29]
156	-	-	$\text{T}[\text{Rb}] + \delta[\text{SO}_4] + \tau[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[32]
-	174	-	$\text{T}_{\text{op}}[\text{NH}_4] + \delta[\text{SO}_4] + \delta_s[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})_6]$	[24]

186	201	201	$T[CM] + \delta[SO_4] + \delta[CD(H_2O)_6]$	[165]
-	215	-	$\delta[CD(H_2O)_6]$	[47]
252	240	243	$\delta[CD(H_2O)_6]$	[24]
278	270	285	$\delta[CD(H_2O)_6] + \delta[SO_4] +$ $wag[H_2O]$	[165]
325	322	323	$\delta[CD(H_2O)_6] + \delta[SO_4]$	[25]
329	337	-	$\delta[CD(H_2O)_6] + \delta[SO_4] +$ $wag[H_2O]$	[165]
344	345	346	$\delta[CD(H_2O)_6] + \delta[SO_4] +$ $wag[H_2O]$	[165]
404	398	408	$\nu_s[CD(H_2O)_6] + \nu_s[SO_4]$	[47]
411	403	415	$\nu_{as}[CD(H_2O)_6] + \nu_s[SO_4]$	[25]
471	465	463	$\delta_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[26]
-	-	473	$\delta_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[25]
623	628	623	$sc[SO_4] + \rho[H_2O]$	[47]
638	639	645	$\rho[H_2O]$	[165]
811	810#	812	$\rho[NH_4]^\# + \rho[H_2O]$	[27]
827	832#	-	$\rho[NH_4]^\# + \rho[H_2O]$	[24]
874	877	862	$\rho[H_2O]$	[26]
894	915	-	$\nu_s[SO_4] + \rho[H_2O]$	[25]
980	974	980	$\nu_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[47]
997	994	997	$\nu_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[27]
1092	1081#	1091	$sc[NH_4]^\# + \nu_{as}[SO_4] + wag[H_2O]$	[25]
1121	1106	1123	$\nu_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[25]
1139	1146	1136	$\nu_s[SO_4] + wag[H_2O]$	[32]
1167	1163#	1167	$sc[NH_4]^\# + \nu_{as}[SO_4] + wag[H_2O]$	[27]
-	3107	-	$\nu_s[NH_4] + \nu_s[H_2O]$	[32]
3185	3124	3196	$\nu_{as}[H_2O]$	[27]
3226	3201#	3145	$\nu_{as}[NH_4]^\# + \nu_{as}[H_2O]$	[32]
3271	3288	3273	$\nu_{as}[H_2O]$	[165]
3313	3313	3313	$\nu_{as}[H_2O]$	[47]
-	3358	-	$\nu_{as}[NH_4] + \nu_{as}[H_2O]$	[32]

*Nomenclatura: T – translação; T_{op} – translação fora de fase; δ – deformação angular; δ_s – deformação angular simétrica; δ_{as} – deformação angular antissimétrica; τ – Torção; tw – *twisting*; wag – *wagging*; ν_s – estiramento simétrico; ν_{as} – estiramento antissimétrico; sc – *scissoring*; ρ – *rocking*; CM – cátion monovalente; CD – cátion divalente.

A região entre 900 e 1200 cm^{-1} é típica dos modos vibracionais associados ao grupo sulfato, como observado em outros sais de Tutton [57,166,167]. As bandas mais intensas e bem resolvidas nos espectros Raman correspondem aos modos de estiramento simétrico (ν_1) e

antissimétrico dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$, combinados com vibrações de *wagging/rocking* das moléculas de H_2O [156,168], razão pela qual estão destacadas no *inset* da Figura 20. O modo ν_1 aparece próximo a $994\text{--}997\text{ cm}^{-1}$ e apresenta pequenos deslocamentos entre os sais: KMgCoNiSOH (997 cm^{-1}), RbMgCoNiSOH (994 cm^{-1}) e NMgCoNiSOH (997 cm^{-1}) [26]. Esses pequenos deslocamentos são indicativos de variações no campo cristalino local e no ambiente eletrostático ao redor dos grupos sulfato, moduladas pela distribuição do cátion divalente e pela natureza do cátion monovalente.

A região de alta frequência, observada entre 3000 e 3500 cm^{-1} , exibe uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento simétrico e antissimétrico da ligação H_2O [61]. O sal NMgCoNiSOH apresenta a banda de estiramento H_2O mais larga, indicando um ambiente de ligações de hidrogênio mais forte e extenso. Em contraste, KMgCoNiSOH e RbMgCoNiSOH mostram bandas mais estreitas, sugerindo menor diversidade e interações de ligações de hidrogênio mais fracas. Além disso, nessa região espectral, o cristal NMgCoNiSOH também exibe contribuições do modo de estiramento antissimétrico do tetraedro $[\text{NH}_4]^+$. Geralmente, esse comportamento surge da sobreposição de doze modos de estiramentos simétricos e antissimétricos das moléculas de H_2O [30], formando uma extensa e complexa rede de ligações de hidrogênio, como observado anteriormente para sais de Tutton como $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [26] e $\text{K}_2\text{Mn}_{0,16}\text{Zn}_{0,84}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [25].

5.6 Estudos computacionais

Uma abordagem combinada foi utilizada para fornecer uma descrição detalhada das ligações não covalentes presentes nos sais de Tutton triplos recém-sintetizados. Foi realizada a análise qualitativa usando mapeamentos de superfície de Hirshfeld e avaliação quantitativa por meio de gráficos de impressão digital 2D [154].

A Figura 21(a)-21(c) representa as células unitárias primitivas de cada sal. Devido à sua natureza isomórfica, observa-se um arranjo molecular semelhante, compreendendo três camadas distintas: (i) Camada divalente – o sítio metálico divalente ($\text{CD} = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}) forma complexos hexahidratados $[\text{Mg/Co/Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com coordenação octaédrica, exibindo uma geometria bipiramidal quadrada ligeiramente distorcida. Esses complexos $[\text{Mg/Co/Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ estão posicionados em centros de inversão; (ii) Camada aniônica – os complexos estabelecem ligações de hidrogênio com ânions sulfato $[\text{SO}_4]^{2-}$, que atuam como

aceptores de ligações de hidrogênio; (iii) Camada monovalente – os tetraedros SO_4 estabelecem contatos com espécies doadoras de cátions monovalentes (Rb^+ , NH_4^+ e K^+).

Embora os metais divalentes apresentem fatores de ocupação variáveis entre as amostras, são os cátions monovalentes que induzem as distorções mais pronunciadas nas dimensões da célula unitária. Isso atribuído à sua capacidade de ocupar sítios cristalográficos distintos, influenciados por interações intermoleculares com a rede circundante. Além disso, o raio atômico, a afinidade eletrônica e a densidade de carga são fatores-chave que afetam diretamente a estabilidade estrutural e o volume total desses cristais [5,29].

Com base na análise da célula unitária, as superfícies de Hirshfeld mapeadas pelo d_{norm} foram geradas e examinadas para os sais RbMgCoNiSOH , NMgCoNiSOH e KMgCoNiSOH , conforme ilustrado na [Figura 21\(d\)-21\(f\)](#). Para todos os três sais, as regiões destacadas em vermelho (indicativas de interações intermoleculares significativas) estão concentradas principalmente em torno dos átomos de oxigênio (O) e hidrogênio (H) dentro das camadas $[\text{Mg/Co/Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Adicionalmente, nos cristais RbMgCoNiSOH e KMgCoNiSOH , os cátions monovalentes $\text{Rb}^+ [\text{RbO}_8]^{15-}$ e $\text{K}^+ [\text{KO}_8]^{15-}$ também exibem esse padrão de interação. Esses perfis de superfície revelam o envolvimento de contatos majoritários como $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{K}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{K}$, $\text{K}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{K}$, $\text{Rb}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Rb}$ e $\text{Rb}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Rb}$ entre as camadas moleculares de cada sal. Em contraste, o cristal NMgCoNiSOH exibe apenas interações $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ entre as citadas, indicando uma redução das interações envolvendo o cátion NH_4^+ .

A [Figura 21\(g\)-21\(i\)](#) exibe os gráficos cumulativos de impressões digitais 2D para os três sais de Tutton triplos. Esses histogramas globais representam todos os contatos intermoleculares dentro da rede cristalina dos sais, plotados usando os parâmetros d_i (eixo x) e d_e (eixo y). O gradiente de cores dos pontos indica a intensidade de cada interação. Pontos azuis correspondem a contatos distantes, enquanto pontos vermelhos destacam interações próximas e intensas. Além disso, o agrupamento de pontos em regiões com baixos valores de d_e e d_i , formando picos acentuados, denota contatos fortes e específicos entre fragmentos moleculares [169]. Uma similaridade notável é observada em todos os gráficos de impressões digitais 2D, refletindo padrões estruturais recorrentes.

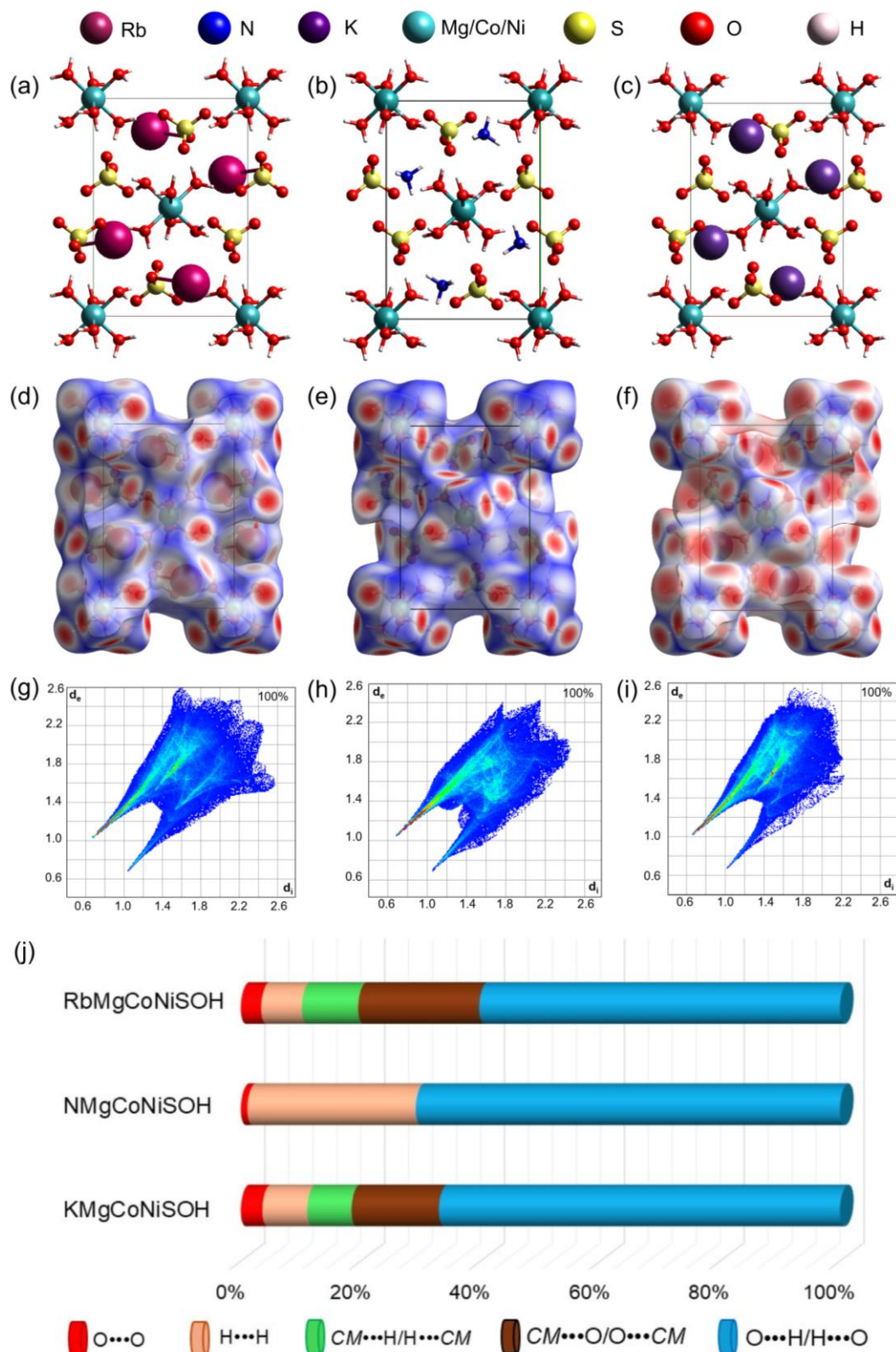


Figura 21. Células unitárias primitivas de (a) RbMgCoNiSOH, (b) NMgCoNiSOH e (c) KMgCoNiSOH. Mapeamentos da superfície de Hirshfeld baseados em d_{norm} para os sais: (d) RbMgCoNiSOH, (e) NMgCoNiSOH e (f) KMgCoNiSOH. Gráficos de impressão digital 2D cumulativos para: (g) RbMgCoNiSOH, (h) NMgCoNiSOH e (i) KMgCoNiSOH. (j) Distribuição percentual de contatos intermoleculares específicos derivados dos gráficos de impressão digital 2D para os três sais de Tutton.

A [Figura 21\(j\)](#) mostra a distribuição percentual de contatos intermoleculares específicos dentro da rede cristalina dos sais de Tutton triplos. Para RbMgCoNiSOH e KMgCoNiSOH, cinco tipos distintos de interações foram quantificados, sendo as mais proeminentes $H\cdots O/O\cdots H$, $CM\cdots O/O\cdots CM$ e $CM\cdots H/H\cdots CM$, representando 60,2%, 20,2% e 9,4% em RbMgCoNiSOH e 67,0%, 14,6% e 7,4% em KMgCoNiSOH, respectivamente. Além disso, contatos menos significativos também foram identificados, como $H\cdots H$ (6,8% para Rb^+ e 7,5% para K^+) e $O\cdots O$ (3,6% para Rb^+ e 3,4% para K^+). Em contraste, o NMgCoNiSOH apresentou apenas três tipos de interações: $H\cdots O/O\cdots H$ (70,8%), $H\cdots H$ (28,1%) e $O\cdots O$ (1,1%), apresentando uma diversidade reduzida de contatos, como discutido anteriormente. Essa simplificação provavelmente está associada à natureza do cátion NH_4^+ e ao seu perfil de interação mais limitado dentro da estrutura cristalina.

Além disso, destaca-se que, para todos os três sais, contatos $H\cdots O/O\cdots H$ são observados como picos bem definidos nas regiões de baixos valores de d_e e d_i nos gráficos de impressão digital 2D. Essa distribuição indica que essas ligações de hidrogênio são as interações intermoleculares mais predominantes e energeticamente significativas dentro da rede cristalina. A presença desses picos reforça o papel fundamental das ligações de hidrogênio na estabilização estrutural dos sais de Tutton triplos, um comportamento também observado para sais de Tutton individuais e mistos [47,170].

Adicionalmente, foi usado o método de vazios cristalinos em isosuperfícies de densidade eletrônica para investigar a porosidade e a topologia eletrônica das células unitárias primitivas dos sais de Tutton triplos. A [Figura 22\(a\)-22\(c\)](#) mostra a distribuição dessas isosuperfícies, que mapeiam as regiões de baixa densidade eletrônica dentro dos cristais, definindo efetivamente os vazios estruturais. A análise mostra a formação de um aglomerado eletrônico descontínuo dentro desses espaços. Os dados calculados indicam uma disparidade significativa na área da superfície ocupada por esses vazios.

O cristal NMgCoNiSOH apresentou a maior área de superfície de vazios, com 202,74 Å², excedendo significativamente as dos cristais RbMgCoNiSOH (27,14 Å²) e KMgCoNiSOH (23,28 Å²). Este resultado revela que o cátion NH_4^+ promove uma estrutura cristalina significativamente mais aberta e porosa em comparação com os cátions Rb^+ e K^+ . Isso pode ser atribuído ao maior raio iônico efetivo e à natureza não esférica do íon NH_4^+ , [158] que, devido à sua capacidade de formar mais ligações de hidrogênio, distorce a rede cristalina e cria cavidades mais expansivas. Essa característica sugere que o cristal NMgCoNiSOH pode ter

uma maior capacidade de funcionar como uma matriz hospedeira para dopantes e impurezas, permitindo o ajuste fino de propriedades físico-químicas requeridas.

A Figura 22(d) mostra a distribuição dos volumes de vazios calculados (azul escuro) para cada um dos sais de Tutton triplos. A análise da célula unitária primitiva revelou uma tendência distinta no volume e na porcentagem do espaço vazio: RbMgCoNiSOH ($4,37 \text{ \AA}^3 - 0,64\%$) < KMgCoNiSOH ($3,87 \text{ \AA}^3 - 0,60\%$) < NMgCoNiSOH ($47,02 \text{ \AA}^3 - 6,84\%$). A discrepância acentuada para o cristal NMgCoNiSOH corrobora diretamente os dados de área de isosuperfície discutidos anteriormente, reforçando que o cátion NH_4^+ promove uma estrutura notoriamente mais aberta. Geralmente, cristais com porcentagens de vazios abaixo de $\approx 10\%$ estão associados a altas energias de rede, que restringem a mobilidade entre as camadas moleculares [171,172]. Isso impacta diretamente a energia térmica necessária para liberar moléculas de H_2O coordenadas, um termodinâmico crítico para a eficiência dos ciclos de desidratação/hidratação em parâmetro TCMs.

Além disso, as porcentagens de vazios observadas nos sais deste trabalho situam-se em uma faixa intermediária quando comparadas a outros sais de Tutton relatados anteriormente, como $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($50,75 \text{ \AA}^3 - 7,42\%$) [24], $(\text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,14})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($9,77 \text{ \AA}^3 - 0,20\%$) [23], $\text{K}_2\text{Mn}_{0,03}\text{Ni}_{0,97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($10,70 \text{ \AA}^3 - 1,64\%$) [25], e $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($56,39 \text{ \AA}^3 - 8,08\%$) [32]. Essa comparação sugere que a porosidade na estrutura desses sais de Tutton triplos é significativamente influenciada pela presença do íon NH_4^+ e pela natureza e proporção dos cátions de metais de transição (Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) dentro da rede cristalina, abrindo caminho para a criação de materiais com propriedades de hidratação personalizadas.

A Figura 22(e) apresenta a distribuição dos parâmetros morfológicos de globularidade (G) e asfericidade (A) para os vazios cristalinos, fornecendo uma quantificação formal da geometria dos clusters eletrônicos identificados [173]. Os dados revelam uma tendência morfológica clara e inversa entre os sais: RbMgCoNiSOH (G: 0,476; A: 0,343) < KMgCoNiSOH (G: 0,512; A: 0,458) < NMgCoNiSOH (G: 0,311; A: 0,146). O parâmetro G mede o quão próxima uma forma está de uma esfera perfeita ($G = 1$), enquanto A quantifica seu desvio. O cristal NMgCoNiSOH , que apresentou os maiores volumes e áreas de vazios, também exibe a morfologia mais irregular e alongada, como evidenciado por seus valores muito baixos de G e A. Isso indica que os vazios neste sal não são maiores e têm uma forma significativamente mais complexa e semelhante a um canal, em contraste com os vazios menores e mais compactos (com G maior) nos cristais RbMgCoNiSOH e KMgCoNiSOH .

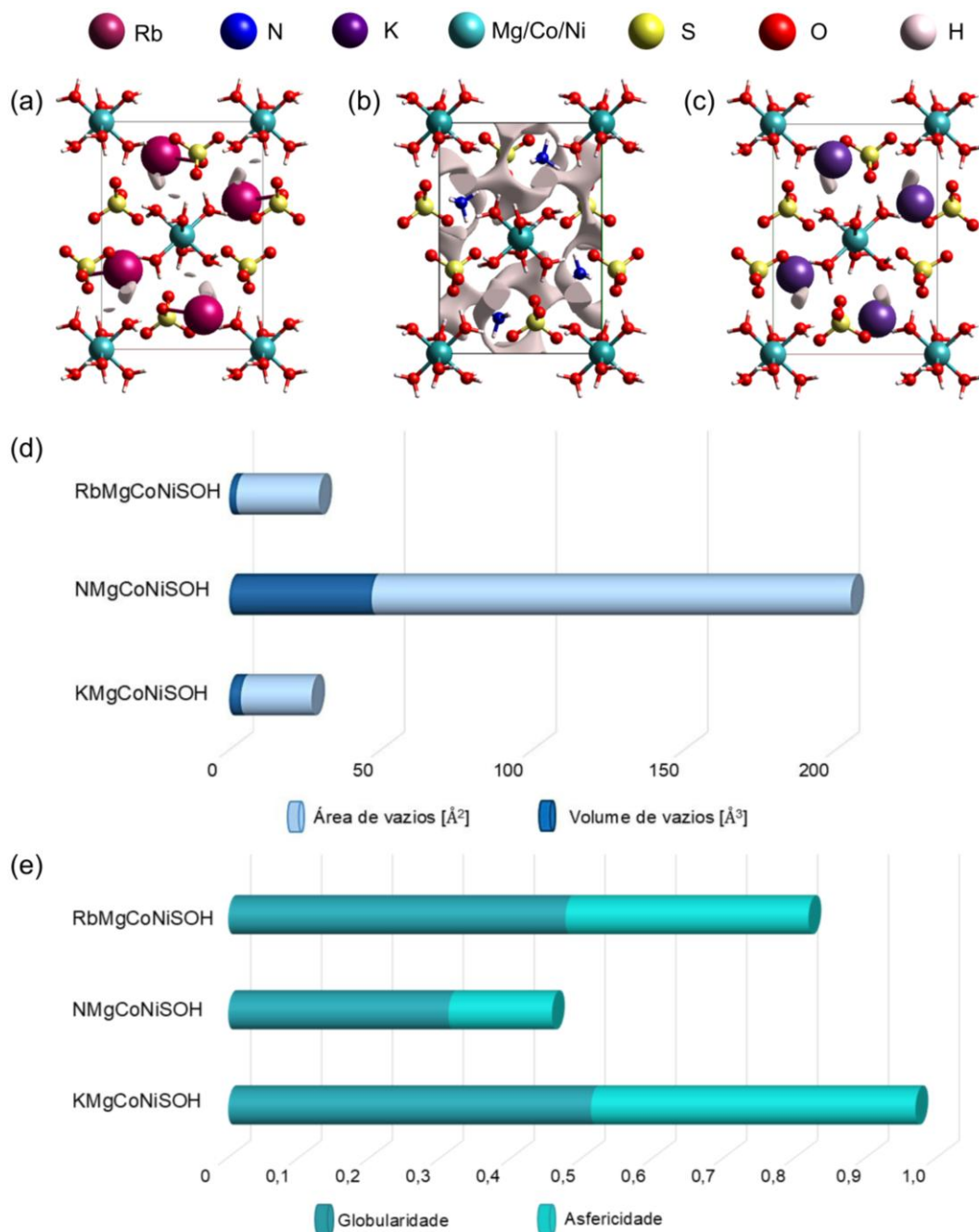


Figura 22. Vazios cristalinos vistos ao longo do eixo b correspondentes à célula unitária dos sais: (a) RbMgCoNiSOH, (b) NMgCoNiSOH e (c) KMgCoNiSOH. (d) Distribuição dos valores calculados para os descritores: volume e área superficial do vazio cristalino. (e) Distribuição dos índices de globularidade e asfericidade.

Essa geometria alongada e interconectada em NMgCoNiSOH é altamente sugestiva de caminhos preferenciais para a migração de íons ou água, fornecendo uma explicação estrutural direta para sua potencial maior mobilidade iônica e eficiência do ciclo de hidratação inferida anteriormente. A forte correlação entre o tamanho do vazio (Figura 22(d)) e a forma (Figura

22(e)) destaca a profunda influência do cátion NH_4^+ na redefinição da topologia estrutural da rede.

5.7 Análise térmica diferencial e termogravimetria

A Figura 23 mostra os termogramas acoplados TG-DTA registrados na faixa de temperatura de 27 a 977 °C para os sais de Tutton triplos KMgCoNiSOH , RbMgCoNiSOH e NMgCoNiSOH . Com base nas curvas TG, nota-se que o cristal de KMgCoNiSOH permanece termicamente estável até aproximadamente 97 °C, enquanto RbMgCoNiSOH e NMgCoNiSOH não apresentam perda de massa até cerca de 69 e 78 °C, respectivamente. Portanto, o KMgCoNiSOH exibe maior estabilidade térmica. Esse perfil de estabilidade térmica aprimorado pode ser atribuído ao seu menor volume de célula unitária ($652,29(3) \text{ \AA}^3$), o que implica em comprimentos de ligação mais curtos e contatos intermoleculares mais densos, exigindo maior energia para romper as interações entre as camadas iônicas.

Embora o NMgCoNiSOH ($688,12(8) \text{ \AA}^3$) possua um volume de célula unitária maior que o RbMgCoNiSOH ($681,03(9) \text{ \AA}^3$), a diferença observada na estabilidade térmica pode resultar da maior densidade de ligações de hidrogênio na estrutura que contém íons NH_4^+ . Esses cátions promovem uma rede de ligações de hidrogênio mais uniforme e estável, com menor variação nas distâncias de contato e uma maior proporção de ligações de hidrogênio, resultando em uma estabilidade térmica ligeiramente maior em comparação com o RbMgCoNiSOH .

Acima dos limiares de estabilidade térmica, observam-se os estágios iniciais de perda de massa, correspondentes à liberação de todas as seis moléculas de H_2O coordenadas em uma única etapa de desidratação. A Tabela 5 resume as temperaturas de início, as variações de massa associadas para cada sal e os respectivos dados térmicos. Um pico endotérmico amplo e bem definido nas curvas DTA, registrado a 142,1 °C para KMgCoNiSOH , 135 °C para RbMgCoNiSOH e 135,2 °C para NMgCoNiSOH , confirma a desidratação completa dos cristais. Este evento marca uma transformação de fase via desidratação (estágio de carregamento), na qual os sais hexahidratados se transformam em suas formas anidras.

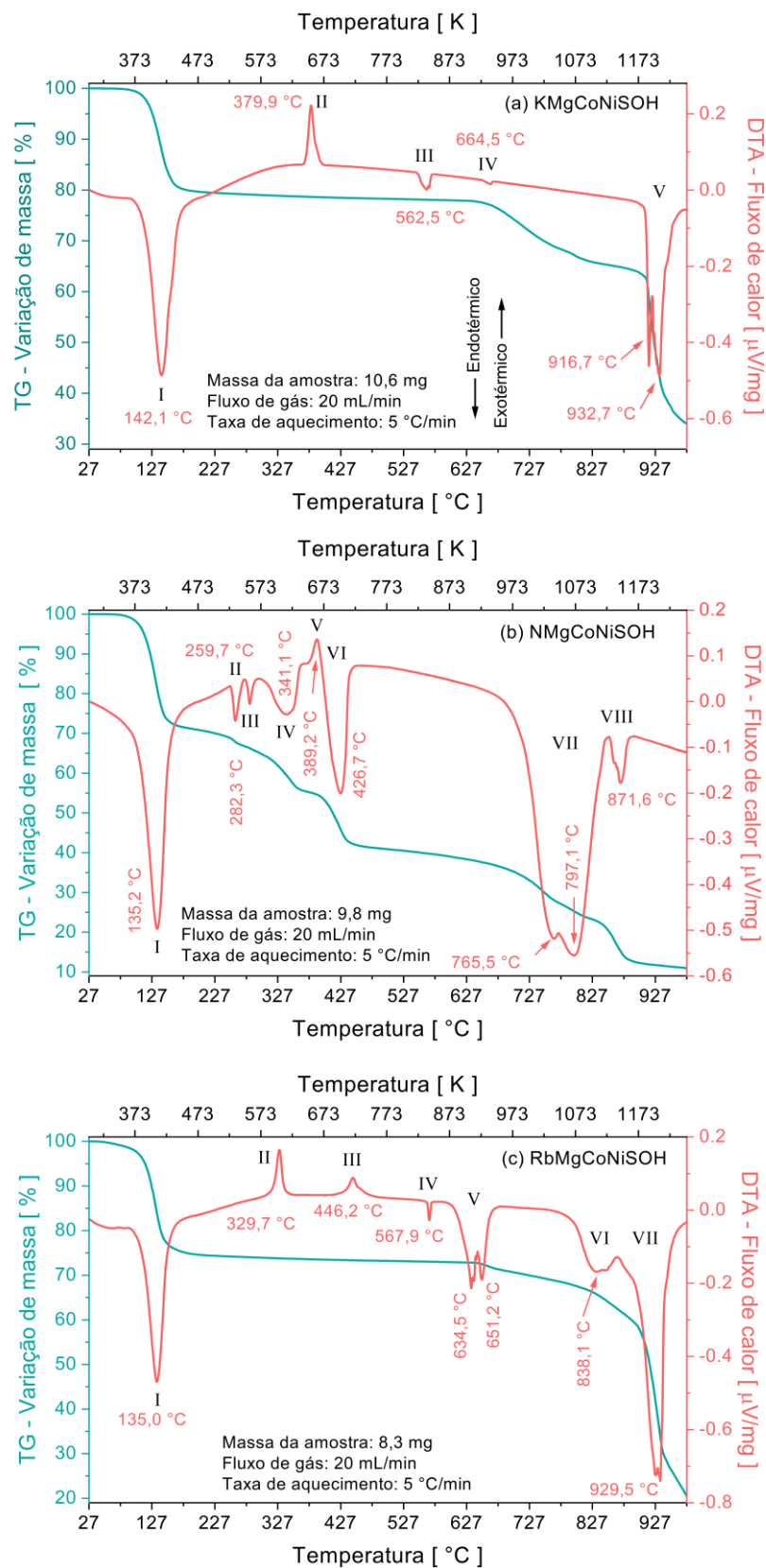


Figura 23. Curvas TG-DTA dos sais de Tutton triplos: (a) KMgCoNiSOH, (b) NMgCoNiSOH e (c) RbMgCoNiSOH.

Em geral, os sais de Tutton exibem dois comportamentos distintos após a desidratação: (i) podem se converter em uma fase amorfa anidra, onde a remoção da água induz uma desordem abrupta na rede cristalina, resultando em uma estrutura completamente amorfa. Esse comportamento é comumente observado em sais contendo K^+ [26], como exemplificado pelo sal de Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$: $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ (s) (cristalino) $\rightarrow$ $K_2Zn(SO_4)_2$ (s) (amorfo) + $6H_2O$ (g) $\uparrow$; (ii) eles podem formar uma fase cristalina anidra, embora mais desordenada do que a estrutura inicial.

Tabela 5. Eventos térmicos registrados no termograma TG-DTA para os sais de Tutton triplos^a.

Amostras	TG				DTA	
	Temperatura [°C]	Perda de massa [%]	Massa molar [g/mol]	Fragmento molecular	T _{pico} [°C]	Tipo de evento
KMgCoNiSOH	27–172	19,73	103,26	$\approx 6 \cdot H_2O$	142,1 $\downarrow$	desidratação
	172–647	2,63	13,76	$\approx O$	379,9 $\uparrow$	cristalização
					562,7 $\downarrow$	transição de fase
	647-976	45,08	235,95	$\approx SO_4 + SO_3 + CD$	664,5 $\downarrow$	fusão do $CDSO_4$
					916,7 $\downarrow$	decomposição
					932,7 $\downarrow$	decomposição
	977	34,28	145,03	$CD + CM$	-	-
NMgCoNiSOH	27–172	26,7	101,62	$\approx 6 \cdot H_2O$	135,2 $\downarrow$	desidratação
	172–527	31,6	120,27	$\approx 2 \cdot NH_4 + SO_3$	259,7 $\downarrow$	decomposição
					282,3 $\downarrow$	decomposição
					341,1 $\downarrow$	decomposição
					389,2 $\uparrow$	volatilização
					426,7 $\downarrow$	decomposição
	527-976	29,86	113,65	$\approx O + SO_4$	765,5 $\downarrow$	decomposição
					797,1 $\downarrow$	decomposição
					871,6 $\downarrow$	decomposição
	977	10,92	41,56	CD	-	-
RbMgCoNiSOH	27–172	24,69	104,46	$\approx 6 \cdot H_2O$	135,0 $\downarrow$	desidratação
	172–647	3,07	12,98	$\approx O$	329,7 $\uparrow$	cristalização
					446,2 $\uparrow$	-
	647-976	57,47	243,15	$\approx SO_4 + SO_3 + CD + CM$	567,9 $\downarrow$	transição de fase
					634,5 $\downarrow$	fusão do $CDSO_4$
					651,2 $\downarrow$	fusão do $CDSO_4$
					838,1 $\downarrow$	decomposição
					929,5 $\downarrow$	decomposição
	977	20,95	109,65	CM	-	-

^aCM = cátion monovalente; CD = cátion divalente.

Mesmo após a ruptura das ligações de hidrogênio, certos sistemas se reorganizam rapidamente em um estado cristalino menos simétrico. Esse comportamento é típico de sais contendo NH_4^+ [47], como visto na reação do sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (s) (cristalino) $\rightarrow$ $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ (s) (cristalino) + $6\text{H}_2\text{O}$ (g)↑. Essas vias de desidratação distintas revelam o papel crítico dos cátions monovalentes na regulação da estabilidade estrutural e da dinâmica de reorganização, que são fatores-chave para o desempenho termoquímico desses sais de Tutton triplos para aplicações de armazenamento de energia térmica.

Após o estágio de desidratação, o cristal NMgCoNiSOH exibe um comportamento térmico distinto em comparação com os outros sais analisados. À medida que a temperatura aumenta, perdas de massa sucessivas são observadas na curva TG. Entre 172 e 527 °C, ocorrem três eventos de perda de massa bem definidos, seguidos por quatro picos endotérmicos (259,7, 282,3, 341 e 426,7 °C) e um pico exotérmico (382,2 °C) na curva DTA. Esses eventos térmicos estão associados à decomposição progressiva dos íons NH_4^+ e do grupo $[\text{SO}_3]$, e à liberação de gases durante a combustão, conforme detalhado na [Tabela 5](#).

Acima de 527 °C, observa-se um estágio adicional de degradação, atribuído à decomposição do grupo $[\text{SO}_4]^{2-}$ remanescente. Ao final do processo de aquecimento, próximo a 927 °C, o resíduo sólido final consiste em óxidos metálicos formados pela oxidação térmica dos cátions divalentes originais [25]. Esse perfil térmico mais complexo do NMgCoNiSOH destaca a influência do cátion NH_4^+ na estabilidade térmica e nas vias de decomposição, indicando um mecanismo de múltiplas etapas com liberação sequencial de componentes voláteis.

Em contraste com o comportamento observado para o NMgCoNiSOH , os cristais de KMgCoNiSOH e RbMgCoNiSOH exibem perfis térmicos muito semelhantes após a desidratação. Acima de 172 °C, suas fases anidras não apresentam perda de massa significativa até aproximadamente 647 °C (apenas pequenas variações de massa associadas à degradação térmica de uma espécie O^{2-}), indicando muita retenção estrutural. No entanto, os picos exotérmicos observados a 379,9 °C para o KMgCoNiSOH e a 329,7 °C para o RbMgCoNiSOH são característicos de processos de cristalização [10], nos quais a fase anidra se reorganiza em uma estrutura mais ordenada e energeticamente favorável. Este fenômeno já foi relatado anteriormente para outros sais de Tutton e está associado ao rearranjo da rede cristalina em altas temperaturas após a liberação de moléculas de H_2O coordenadas [26].

Além disso, outros eventos térmicos são observados nas curvas de DTA, correspondentes às transições de fase dos sulfatos monovalentes K_2SO_4 e Rb_2SO_4 , bem como à fusão dos componentes de sulfato metálico dentro da estrutura [25]. Acima de 647 °C, ambos os sais anidros exibem um declínio acentuado na curva TG, atribuído à decomposição térmica dos grupos $[SO_4]^{2-}$. O resíduo final obtido após o aquecimento a 976,9 °C consiste em óxidos metálicos, oriundos da oxidação dos cátions monovalentes e divalentes (K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}). Todos esses processos de decomposição térmica e eventos físicos aqui observados concordam com os relatados anteriormente para sais de Tutton [19,25,30].

5.8 Calorimetria exploratória diferencial

Para avaliar o potencial dos sais de Tutton triplos sintetizados como materiais para armazenamento de calor termoquímico, foram realizadas medições de DSC para analisar detalhadamente o processo de desidratação, conforme ilustrado na [Figura 24](#). Ao comparar as temperaturas de pico obtidas por DTA e DSC, observaram-se discrepâncias de até $\approx 12,4$ °C. Essas diferenças são atribuídas às variações inerentes na sensibilidade e nos princípios operacionais entre as duas técnicas termoanalíticas. Os picos endotérmicos de DSC registrados a 130 °C (NMgCoNiSOH), 129,7 °C (KMgCoNiSOH) e 136,7 °C (RbMgCoNiSOH) foram deconvoluídos usando o software TA-60WS para calcular a entalpia total de reação (ΔH), conforme destacado na [Figura 24](#).

Os sais de Tutton triplos exibiram a seguinte tendência no parâmetro ΔH : RbMgCoNiSOH (426,83 kJ/mol) > NMgCoNiSOH (383,12 kJ/mol) > KMgCoNiSOH (299,64 kJ/mol). Esse padrão revela uma correlação inversa entre a estabilidade térmica e a entalpia de desidratação. O KMgCoNiSOH apresentou a maior estabilidade termoestructural (≈ 97 °C), mas a menor entalpia de desidratação. Em contrapartida, o RbMgCoNiSOH, com a menor estabilidade térmica (≈ 69 °C), apresentou a maior entalpia. Esse contraste sugere que a estabilidade térmica é governada pela energia coesiva da rede cristalina, enquanto a entalpia de desidratação reflete a força média das interações cátion-água. Essas interações são distintamente influenciadas pela natureza dos cátions monovalentes (K^+ , Rb^+ e NH_4^+) e pela composição específica no sítio divalente de cada amostra.

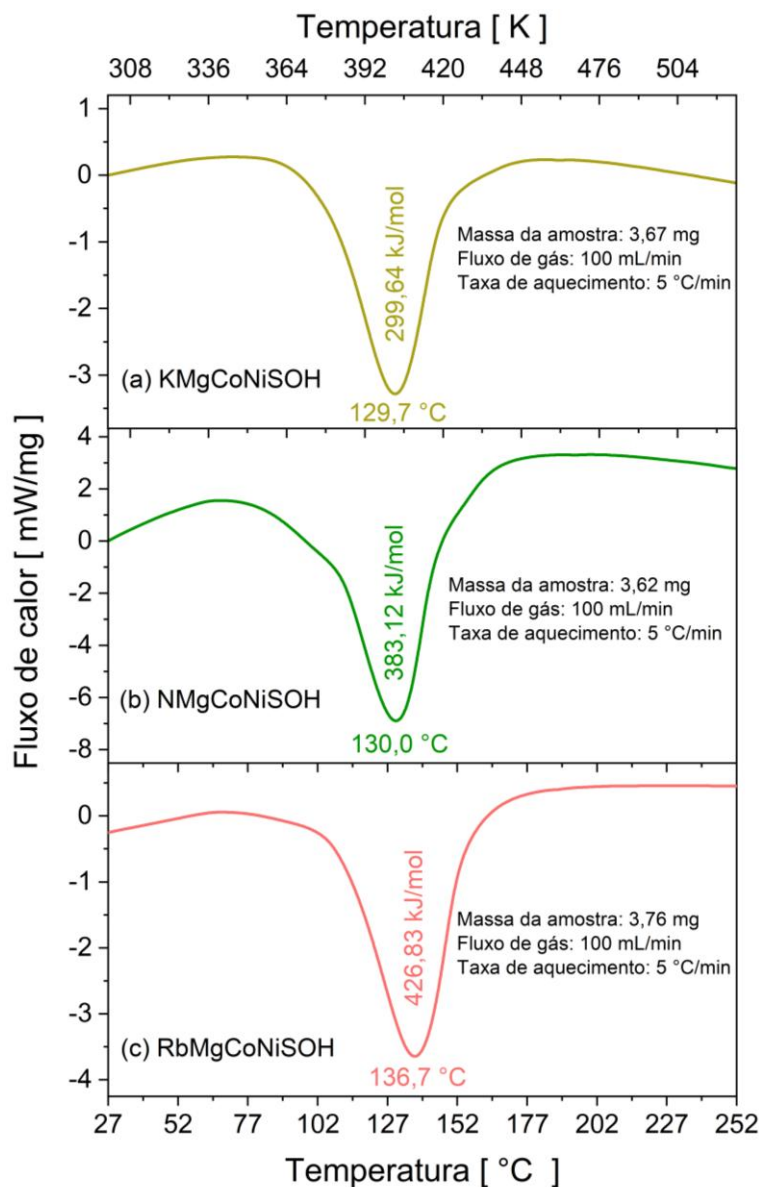


Figura 24. Curvas DSC dos sais de Tutton triplos: (a) KMgCoNiSOH, (b) NMgCoNiSOH e (c) RbMgCoNiSOH.

Além dos valores totais de ΔH , a energia também foi calculada por molécula de H_2O associada a cada sal, conforme mostrado na [Tabela 6](#). Com base nesses valores, parâmetros termoquímicos adicionais foram calculados, incluindo a densidade volumétrica de armazenamento de energia (ΔH_v), a densidade líquida de armazenamento de energia (ΔH_{net}), a densidade volumétrica líquida de energia ($\Delta H_{net,v}$) e a eficiência térmica teórica (η). Essas métricas foram derivadas dos valores de ΔH e de propriedades físicas, como massa molar (MM) e densidade (ρ), com o objetivo de avaliar a adequação dos sais de Tutton triplos KMgCoNiSOH, RbMgCoNiSOH e NMgCoNiSOH para aplicações termoquímicas.

Tabela 6. Parâmetros termoquímicos dos sais de Tutton triplos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Parâmetros	KMgCoNiSOH	NMgCoNiSOH	RbMgCoNiSOH
MM [g/mol]	423,09	380,62	523,40
ρ [g/cm ³]	2,17	1,83	2,31
T _{carregamento} [°C]	97	78	69
T _{pico} [°C]	129,7	130,0	136,7
ΔH [kJ/mol]	299,64	383,12	426,83
ΔH [kJ/mol de H ₂ O]	49,94	63,85	71,14
ΔH_v [GJ/m ³]	1,54	1,84	1,88
ΔH_{net} [J/mol]	55,62×10 ³	139,10×10 ³	182,81×10 ³
$\Delta H_{net,v}$ [J/m ³]	2,852×10 ⁸	6,687×10 ⁸	8,068×10 ⁸
η [%]	18,56	36,31	42,83

T_{carregamento} = T_{início} estimada a partir das curvas de TG.

T_{pico} = pico de temperatura de desidratação estimada a partir das curvas de DSC.

ΔH_{net} – Assumiu-se um sistema fechado, no qual a entalpia de reação (ΔH) é reduzida pela energia necessária no evaporador para a reação de vaporização da água durante a hidratação.

Os parâmetros listados na [Tabela 6](#) são essenciais para determinar a viabilidade prática dos cristais em sistemas de armazenamento de energia térmica baseados em reações reversíveis. ΔH_v indica a quantidade de energia que pode ser armazenada por unidade de volume, o que é crucial para sistemas compactos. ΔH_{net} representa a energia efetivamente utilizável, excluindo perdas térmicas e irreversibilidade. $\Delta H_{net,v}$ combina eficiência e considerações espaciais, oferecendo uma métrica de desempenho mais realista. Finalmente, a eficiência térmica teórica (η) estima o potencial de recuperação de energia durante os ciclos de carga e descarga térmica. Valores de η mais altos sugerem maior utilização de energia, tornando o material mais atraente para aquecimento, resfriamento ou geração de energia em sistemas termoquímicos [35,174].

Os sais de Tutton triplos sintetizados apresentaram valores promissores de densidade de armazenamento de energia, seguindo a ordem: KMgCoNiSOH (1,54 GJ/m³) < NMgCoNiSOH (1,84 GJ/m³) < RbMgCoNiSOH (1,88 GJ/m³). Esses valores são significativamente maiores do que os propostos por Donkers *et al.* [174] (>1,3 GJ/m³ em nível de material) para sistemas domésticos de armazenamento de energia térmica. Além disso, as temperaturas de carga dos três sais mostraram-se adequadas para aplicações residenciais, alinhando-se bem com a faixa de temperatura ideal de 60-120 °C [10].

Outro aspecto notável são os valores de entalpia calculados para esses sais, que influenciam diretamente as densidades de energia estimadas. Esses valores são significativamente maiores do que os relatados para diversos sais de Tutton estudados

anteriormente, como $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (366 kJ/mol), $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (216 kJ/mol), $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (354 kJ/mol), $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (330 kJ/mol), $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (372 kJ/mol) e $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (301 kJ/mol) [30,175]. Esses resultados indicam que a composição tripla melhora significativamente o desempenho termoquímico dos sais de Tutton. As melhorias nos parâmetros-chave estão intimamente ligadas à natureza do cátion monovalente (K^+ , Rb^+ e NH_4^+) e ao fator de ocupação dos íons metálicos divalentes na rede cristalina. É importante notar também que a incerteza experimental nos valores de entalpia medidos foi de, aproximadamente, ± 8 kJ/mol.

Finalmente, ao analisar os parâmetros ΔH_{net} , $\Delta H_{\text{net,V}}$ e η , pode-se concluir que o cristal RbMgCoNiSOH apresenta o melhor desempenho em todos os três descritores, com a maior densidade de energia líquida por massa e volume, bem como a maior eficiência térmica teórica (42,83%). Isso sugere que o RbMgCoNiSOH é o candidato mais promissor para aplicações de armazenamento térmico, pois pode armazenar mais energia por unidade de massa e volume e utilizá-la de forma mais eficiente. O sal NMgCoNiSOH ocupa uma posição intermediária, com valores próximos aos do RbMgCoNiSOH em $\Delta H_{\text{net,V}}$ e η , indicando que o cátion NH_4^+ contribui para uma boa densidade volumétrica e eficiência (36,31%), possivelmente devido à sua flexibilidade estrutural e capacidade de formar ligações de hidrogênio adicionais. Em contraste, o cristal KMgCoNiSOH apresenta o menor valor de eficiência em todos os parâmetros ($\eta = 18,56\%$).

De modo geral, esses resultados destacam que a escolha do cátion monovalente e a distribuição dos cátions divalentes têm um impacto direto no desempenho termodinâmico dos sais de Tutton triplos, possibilitando o desenvolvimento de materiais com propriedades ajustáveis para aplicações específicas de armazenamento de calor. Experimentos futuros envolvendo testes de ciclagem e reversibilidade são essenciais para validar a estabilidade estrutural e a eficiência energética dos sais de Tutton triplos ao longo de múltiplos ciclos de hidratação-desidratação. Esses estudos permitirão avaliar a degradação do material, a preservação da capacidade de armazenamento térmico e a viabilidade prática para aplicações de armazenamento de energia a longo prazo.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho descreveu a síntese, a caracterização estrutural e a avaliação termoquímica dos primeiros sais de Tutton triplos: $\text{K}_2(\text{Mg}_{0,41}\text{Co}_{0,36}\text{Ni}_{0,23})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$,

$\text{Rb}(\text{Mg}_{0,19}\text{Co}_{0,38}\text{Ni}_{0,43})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_2(\text{Mg}_{0,42}\text{Co}_{0,28}\text{Ni}_{0,30})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Os sais foram cristalizados pelo método de evaporação lenta do solvente, confirmando a viabilidade da incorporação de três cátions divalentes diferentes ($CD = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}) em um único sítio cristalográfico dentro da estrutura do sal de Tutton. O refinamento de Rietveld dos dados de DRXP confirmou o isomorfismo dos sais com simetria monoclinica e grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$. Os cátions monovalentes ($CM = \text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+) mostraram ser um fator-chave que rege a composição final, as dimensões da célula unitária e a estrutura supramolecular.

Adicionalmente, a análise por FRX revelou a incorporação não equimolar dos cátions divalentes, indicando um processo de cristalização seletiva influenciado pelo raio iônico e pela polarizabilidade do cátion monovalente. A espectroscopia Raman forneceu informações sobre o ambiente de coordenação local e a rede de ligações de hidrogênio. Notou-se que a solubilidade dos sais aumenta com o aumento da temperatura e depende da natureza do cátion monovalente, sendo NMgCoNiSOH o mais solúvel em todas as temperaturas investigadas (30, 35, 40, 45 e 50 °C). De forma complementar, a análise das superfícies de Hirshfeld e dos vazios cristalinos revelou que o cristal NMgCoNiSOH possui uma estrutura significativamente mais porosa, com maiores vacâncias em forma de canal, atribuídos à geometria e à capacidade de formação de ligações de hidrogênio do cátion NH_4^+ . Em contraste, os sais de K^+ e Rb^+ formaram estruturas mais densamente compactadas, com poros menores e mais esféricos.

Observou-se, ainda, que a desidratação dos três sais ocorre em etapa única, na qual são liberadas as seis moléculas de H_2O . A temperatura de início e a entalpia de desidratação mostraram-se altamente ajustáveis com base na composição catiônica. Foi possível perceber uma correlação inversa entre a estabilidade térmica (temperatura de início) e a entalpia de desidratação, com o RbMgCoNiSOH apresentando a maior entalpia (426,83 kJ/mol) e o NMgCoNiSOH mostrando um perfil intermediário. Os sais de Tutton triplos, particularmente o RbMgCoNiSOH , demonstraram usos excepcionalmente promissores como materiais de armazenamento de calor termoquímico.

Os sais de Tutton alcançaram altas densidades volumétricas de armazenamento de energia (até 1,88 GJ/m³) e eficiências térmicas teóricas (até 42,83%), superando significativamente o desempenho de muitos sais de Tutton simples e duplos relatados anteriormente e atendendo aos parâmetros para aplicações residenciais. No geral, este estudo indica que os sais de Tutton triplos constituem uma subclasse inovadora e versátil de materiais com potencial para aplicações em armazenamento termoquímico de energia. A capacidade de ajustar com precisão suas propriedades estruturais, de porosidade e termoquímicas por meio da

seleção estratégica de cátions monovalentes e divalentes abre novos caminhos para o desenvolvimento de materiais com alto desempenho para o armazenamento termoquímico.

REFERÊNCIAS

- [1] T.M. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2696–2767. <https://doi.org/10.1039/C8EE01419A>.
- [2] G. Yang, D. Zha, D. Cao, G. Zhang, Time for a change: Rethinking the global renewable energy transition from the Sustainable Development Goals and the Paris Climate Agreement, *Innovation* 5 (2024) 100582. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2024.100582>.
- [3] Q. Hassan, S. Algburi, A.Z. Sameen, H.M. Salman, M. Jaszczur, A review of hybrid renewable energy systems: Solar and wind-powered solutions: Challenges, opportunities, and policy implications, *Results in Engineering* 20 (2023) 101621. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2023.101621>.
- [4] N. Kannan, D. Vakeesan, Solar energy for future world: - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 (2016) 1092–1105. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.05.022>.
- [5] L. André, S. Abanades, G. Flamant, Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016) 703–715. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.06.043>.
- [6] A. Behzadi, S. Holmberg, C. Duwig, F. Haghighat, R. Ooka, S. Sadrizadeh, Smart design and control of thermal energy storage in low-temperature heating and high-temperature cooling systems: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 166 (2022) 112625. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112625>.
- [7] Abdullah, M. Koushaeian, N.A. Shah, J.D. Chung, A review on thermochemical seasonal solar energy storage materials and modeling methods, *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* 2023 32:1 32 (2024) 1-. <https://doi.org/10.1007/S44189-023-00044-6>.
- [8] T. Roger, S. Gbenou, A. Fopah-Lele, K. Wang, J. Krzywanski, K. Grabowska, Recent Status and Prospects on Thermochemical Heat Storage Processes and Applications, *Entropy* 2021, Vol. 23, Page 953 23 (2021) 953. <https://doi.org/10.3390/E23080953>.
- [9] K.E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H.U. Rammelberg, B.A. Watts, W.K.L. Ruck, A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy* 124 (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.02.053>.
- [10] J.B. de O. Lopes, J.G. Oliveira Neto, A.O. dos Santos, R. Lang, Evaluation of mixed Tutton salts $(\text{NH}_4\text{K})\text{MII}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, (MII = Co or Ni) and their corresponding Langbeinite phases as thermochemical heat storage materials: Dehydration/hydration behavior and

- reversibility of structural phase transformation, *J. Energy Storage* 98 (2024) 113114. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.113114>.
- [11] F. Trausel, A.J. De Jong, R. Cuypers, A Review on the Properties of Salt Hydrates for Thermochemical Storage, *Energy Procedia* 48 (2014) 447–452. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.02.053>.
- [12] L.C. Sögütöglü, M. Steiger, J. Houben, D. Biemans, H.R. Fischer, P. Donkers, H. Huinink, O.C.G. Adan, Understanding the Hydration Process of Salts: The Impact of a Nucleation Barrier, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 2279–2288. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.8B01908>.
- [13] Z. Ye, H. Liu, W. Wang, H. Liu, J. Lv, F. Yang, Reaction/sorption kinetics of salt hydrates for thermal energy storage, *J. Energy Storage* 56 (2022) 106122. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106122>.
- [14] W. Hua, H. Yan, X. Zhang, X. Xu, L. Zhang, Y. Shi, Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies, *J. Energy Storage* 56 (2022) 106158. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106158>.
- [15] S. Kiyabu, P. Girard, D.J. Siegel, Discovery of Salt Hydrates for Thermal Energy Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 21617–21627. <https://doi.org/10.1021/JACS.2C08993>.
- [16] T. Spietz, R. Fryza, J. Lasek, J. Zuwała, Thermochemical Energy Storage Based on Salt Hydrates: A Comprehensive Review, *Energies* 2025, Vol. 18, Page 2643 18 (2025) 2643. <https://doi.org/10.3390/EN18102643>.
- [17] H.U. Rammelberg, T. Schmidt, W. Ruck, Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release, *Energy Procedia* 30 (2012) 362–369. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2012.11.043>.
- [18] W. Kooijman, D.J. Kok, M.A.R. Blijlevens, H. Meekes, E. Vlieg, Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105459. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105459>.
- [19] J.G.; Santos, R.S.; Abreu, K.R.; Da Silva, L.M.; Lang, R.; Dos Santos, J.G. De Oliveira Neto, R.S. Santos, K.R. Abreu, L.M. Da Silva, R. Lang, A.O. Dos Santos, Temperature-Induced Phase Transformations in Tutton Salt $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: Thermoanalytical Studies Combined with Powder X-Ray Diffraction, *Physchem* 2024, Vol. 4, Pages 458–469 4 (2024) 458–469. <https://doi.org/10.3390/PHYSCHEM4040032>.
- [20] J.G. de Oliveira Neto, R. Lang, J.A.O. Rodrigues, C.E.O. Gutiérrez, M.A.R. Murillo, F.F. de Sousa, J.G.S. Filho, A.O. dos Santos, Kröhnkite-type $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ double salt: synthesis, structure, and properties, *Journal of Materials Science* 2022 57:17 57 (2022) 8195–8210. <https://doi.org/10.1007/S10853-022-07188-7>.
- [21] J. V. Marques, J.G. de Oliveira Neto, D.S. Silva, W.O. Pereira, J.G. da Silva Filho, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, R. Lang, Kröhnkite-type $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: first-principles analysis, thermal evolution, and application prospects, *Journal of Materials Science* 2025 60:42 60 (2025) 20482–20513. <https://doi.org/10.1007/S10853-025-11615-W>.
- [22] J.G.O. Neto, J.R. Viana, J.B.O. Lopes, A.D.S.G. Lima, M.L. Sousa, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, R. Lang, A.O. Santos, Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt,

- [23] J. V. Marques, J.G. de Oliveira Neto, O.C. da Silva Neto, A.O. dos Santos, R. Lang, Prospects on Mixed Tutton Salt $(K_{0.86}Na_{0.14})_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ as a Thermochemical Heat Storage Material, *Processes* 2025, Vol. 13, Page 1 13 (2024) 1. <https://doi.org/10.3390/PR13010001>.
- [24] J.G. de Oliveira Neto, A.R.P. Valerio, L.F.L. da Silva, L.M. da Silva, H.N. Bordallo, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, R. Lang, Design, characterization, and insights theoretical on $(NH_4)_2Fe_{0.11}Ni_{0.89}(SO_4)_2(H_2O)_6$ crystal: A novel Tutton salt for UV-B optical filters and thermochemical heat storage batteries, *J. Solid State Chem.* 347 (2025) 125291. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2025.125291>.
- [25] J.G. de Oliveira Neto, L.F.L. da Silva, T.K.C. Alves, A. Neumann, F.F. de Sousa, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, Mixed tutton salts $K_2Mn_{0.15}Co_{0.85}(SO_4)_2(H_2O)_6$ and $K_2Mn_{0.16}Zn_{0.84}(SO_4)_2(H_2O)_6$ for applications in thermochemical devices: experimental physicochemical properties combined with first-principles calculations, *Journal of Materials Science* 2024 59:31 59 (2024) 14445–14464. <https://doi.org/10.1007/S10853-024-10049-0>.
- [26] J.G. de Oliveira Neto, J. de O. Carvalho, J. V. Marques, G.D. Gislayllson, L.F.L. da Silva, F.F. de Sousa, P. F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ salt: Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 306 (2024) 123611. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2023.123611>.
- [27] J.G. de Oliveira Neto, R.S. Santos, L.F.L. da Silva, J. de O. Carvalho, R.F. Jucá, C.A.A.S. dos Santos, P. de F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton salt $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2(H_2O)_6$: A promising crystal for bandpass filter and solar-blind devices, *J. Mol. Struct.* 1339 (2025) 142381. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2025.142381>.
- [28] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, K.R. Abreu, L.F.L. da Silva, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, F.F. de Sousa, R. Lang, A.O. dos Santos, Tutton salt $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$: thermostructural, spectroscopic, Hirshfeld surface, and DFT investigations, *Journal of Molecular Modeling* 2024 30:10 30 (2024) 339-. <https://doi.org/10.1007/S00894-024-06089-7>.
- [29] R.F. Jucá, T.S. Pacheco, J.G. de Oliveira Neto, L.F.L. da Silva, J.A.S. da Silva, J.A. de Lima, P. de T.C. Freire, S. Ghosh, E.C. Paiva, J.M. Soares, G.D. Saraiva, Low-temperature and pressure-induced conformational change in Tutton salt $K_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$: Structural, vibrational and magnetic properties combined with DFT calculations, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 343 (2025) 126486. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2025.126486>.
- [30] J.G. de Oliveira Neto, L.F. Gomes, F.W.S. de Sousa Junior, D.S. Silva, K.R. Abreu, L.F.L. da Silva, L.M. da Silva, P. de F. Façanha Filho, E.B. Souto, A. O. Dos Santos, R. Lang, Properties and Perspectives of $Rb_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ Tutton Crystal: A Combined Experimental-Theoretical Analysis, *ACS Omega* 10 (2025) 49074–49086. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.5C07896>.

- [31] J.G. de Oliveira Neto, F.M. dos Santos, A.O. dos Santos, J.B. de O. Lopes, J.O. Carvalho, R.F. Jucá, R. Lang, Effects of DyCl_3 and $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ doping on the optical properties of the $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton crystal, *J. Mol. Struct.* 1348 (2025) 143530. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2025.143530>.
- [32] J.G. de Oliveira Neto, J. V. Marques, J.G. da Silva Filho, E. Antonelli, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, R. Lang, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.47}\text{Cu}_{0.53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt: A novel optical material for solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst.)* 157 (2024) 116400. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2024.116400>.
- [33] A.M. Abdulwahab, M.A. Gaffar, A.A. El-Fadl, Crystallization and characterization of $\text{K}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals for ultraviolet light filters and sensors, *Solid State Sci.* 143 (2023) 107261. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2023.107261>.
- [34] A. Souamti, L. Zayani, J.M. Palomino, M. Cruz-Yusta, C.P. Vicente, D. Ben Hassen-Chehimi, Synthesis, characterization and thermal analysis of $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015 122:2 122 (2015) 929–936. <https://doi.org/10.1007/S10973-015-4779-6>.
- [35] J. Smith, P. Weinberger, A. Werner, Dehydration performance of a novel solid solution library of mixed Tutton salts as thermochemical heat storage materials, *J. Energy Storage* 78 (2024) 110003. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.110003>.
- [36] S. Ghosh, A.H. Lima, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, A.A. Barbosa, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.F.C. Oliveira, W.G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst.)* 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2018.09.004>.
- [37] D. Castro-Yáñez, M. Erans, A. Peral, R. Sanz, J. González-Aguilar, M. Romero, L. Briones, E.S. Sanz-Pérez, J.M. Escola, The key role played by mesoporous alumina as binder for obtaining ultra-hard CaO based pellets for thermochemical heat storage leveraging the CaO/CaCO_3 cycle, *J. Clean. Prod.* 448 (2024) 141702. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2024.141702>.
- [38] R.J. Procter, C. Alamillo-Ferrer, U. Shabbir, P. Britton, D.K. Bučar, A.S. Dumon, H.S. Rzepa, J. Burés, A. Whiting, T.D. Sheppard, Borate-catalysed direct amidation reactions of coordinating substrates, *Chem. Sci.* 16 (2025) 4718–4724. <https://doi.org/10.1039/D4SC07744J>.
- [39] W.H. Baur, On the crystal chemistry of salt hydrates. IV. The refinement of the crystal structure of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomite), *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1361–1369. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64003449>.
- [40] V.M. Kovrugin, D.O. Nekrasova, O.I. Siidra, O. Mentré, C. Masquelier, S.Yu. Stefanovich, M. Colmont, Mineral-Inspired Crystal Growth and Physical Properties of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ and Review of $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{>x}$ ($x = 0-6$) Compounds, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 1233–1244. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01658>.
- [41] Z. He, H. Ma, S. Lu, Preparation and thermal performance study of a novel hydrated salt composite PCM for space heating, *J. Energy Storage* 90 (2024) 111906. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111906>.

- [42] A. Gutierrez, S. Ushak, V. Mamani, P. Vargas, C. Barreneche, L.F. Cabeza, M. Grágeda, Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 170 (2017) 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.036>.
- [43] J. V. Marques, J.G. de Oliveira Neto, O.C. da Silva Neto, A.O. dos Santos, R. Lang, Prospects on Mixed Tutton Salt $(K_{0.86}Na_{0.14})_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ as a Thermochemical Heat Storage Material, *Processes* 13 (2024) 1. <https://doi.org/10.3390/pr13010001>.
- [44] J.G. de Oliveira Neto, F.M. dos Santos, A.O. dos Santos, J.B. de O. Lopes, J.O. Carvalho, R.F. Jucá, R. Lang, Effects of $DyCl_3$ and $Sm_2(SO_4)_3$ doping on the optical properties of the $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ Tutton crystal, *J. Mol. Struct.* 1348 (2025) 143530. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.143530>.
- [45] J.G. de Oliveira Neto, R. Lang, J.A.O. Rodrigues, C.E.O. Gutiérrez, M.A.R. Murillo, F.F. de Sousa, J.G.S. Filho, A.O. dos Santos, Kröhnkite-type $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ double salt: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 8195–8210. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07188-7>.
- [46] D. Marinova, M. Georgiev, Tsv. Bancheva, R. Stoyanova, D. Stoilova, On the formation of solid solutions with blödite- and kröhnkite-type structures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1925–1937. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6522-y>.
- [47] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, K.R. Abreu, L.F.L. da Silva, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, F.F. de Sousa, R. Lang, A.O. dos Santos, Tutton salt $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$: thermostructural, spectroscopic, Hirshfeld surface, and DFT investigations, *J. Mol. Model.* 30 (2024) 339. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06089-7>.
- [48] D.M. Marinova, E.N. Zhecheva, R.R. Kukeva, P. V. Markov, D.D. Nihtianova, R.K. Stoyanova, Mixed sodium nickel-manganese sulfates: Crystal structure relationships between hydrates and anhydrous salts, *J. Solid State Chem.* 250 (2017) 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.015>.
- [49] J.R. PARTINGTON, Dr. A. E. H. Tutton, F. R. S, *Nature* 1938 142:3590 142 (1938) 321–322. <https://doi.org/10.1038/142321A0>.
- [50] A.E.H. Tutton, A comparative crystallographical study of the double selenates of the series $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.—Salts in which M is Zinc, *Proceedings of the Royal Society of London* 67 (1901) 58–84. <https://doi.org/10.1098/RSPL.1900.0002>.
- [51] A.R. Lim, Thermodynamic properties and phase transitions of Tutton salt $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011 109:3 109 (2011) 1619–1623. <https://doi.org/10.1007/S10973-011-1849-2>.
- [52] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Luminescence properties of Pr^{3+} ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2017.04.022>.
- [53] C. Dobe, T. Strässle, F. Juranyi, P.L.W. Tregenna-Piggott, Pressure-Induced Switch of the Direction of the Unique Jahn–Teller Axis of the Chromium(II) Hexaqua Cation in the Deuterated Ammonium Chromium Tutton Salt, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5066–5072. <https://doi.org/10.1021/IC060187G>.

- [54] B.L. Silver, D. Getz, ESR of $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 638–650. <https://doi.org/10.1063/1.1681940>.
- [55] C.J. Simmons, M.A. Hitchman, H. Strateimer, Influence of Deuteration on the Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6124–6126. <https://doi.org/10.1021/IC000536L>.
- [56] M.A. Augustyniak, A.E. Usachev, The host lattice influence on the Jahn-Teller effect of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex studied by EPR in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 4391. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/22/310>.
- [57] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, D.R. Sant'Anna, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, E.C. Paiva, S. Ghosh, Growth and vibrational spectroscopy of $\text{K}_2\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ ($y=0.1;0.2;0.3;0.4$) crystals, *Vib. Spectrosc.* 109 (2020) 103093. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2020.103093>.
- [58] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, A.D. da S.G. Lima, J.B.O. Lopes, A.P. Ayala, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, A.O. dos Santos, R. Lang, Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $\text{K}_2\text{Mn}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{K}_2\text{Mn}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ for Thermochemical Heat Storage Applications: An Experimental–Theoretical Study, *Molecules* 28 (2023) 8058. <https://doi.org/10.3390/molecules28248058>.
- [59] J.G. de Oliveira Neto, J. V. Marques, J.C. dos Santos, A.O. dos Santos, R. Lang, Exploring the Diversity and Dehydration Performance of New Mixed Tutton Salts $(\text{K}_2\text{V}_{1-x}\text{M}'_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, Where $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) as Thermochemical Heat Storage Materials, *Physchem* 4 (2024) 319–333. <https://doi.org/10.3390/PHYSCHEM4030022/S1>.
- [60] J.G. de Oliveira Neto, E.S. Alves, M.A.R. Sousa Junior, M.F.O. Martinez, A.P. Ayala, O.C. da Silva Neto, A.A. Ferreira, E. Souto, L.L.F. da Silva, R. Lang, A.O. dos Santos, From supramolecular framework to yellow-light generation: Structural and spectroscopic insights into a new mixed $\text{Rb}_2\text{Mn}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton crystal for optical applications, *Inorg. Chem. Commun.* 185 (2026) 116100. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2025.116100>.
- [61] S. Ghosh, M. Oliveira, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *J. Cryst. Growth* 487 (2018) 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.027>.
- [62] T. Talreja-Muthreja, M. Steiger, Thermodynamics of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$ and Solubilities of $(\text{NH}_4)_2\text{MII}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}$) Tutton Salts with Implications to Thermochemical Storage, *Journal of Solution Chemistry* 2025 (2025) 1–30. <https://doi.org/10.1007/S10953-025-01431-W>.
- [63] Materials for thermochemical energy storage and conversion: attributes for low-temperature applications - *Materials Horizons* (RSC Publishing) DOI:10.1039/D5MH01794G, (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2026/mh/d5mh01794g> (accessed January 18, 2026).

- [64] A. Palacios, C. Barreneche, M.E. Navarro, Y. Ding, Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective, *Renew. Energy* 156 (2020) 1244–1265. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.10.127>.
- [65] Q. Bian, Waste heat: the dominating root cause of current global warming, *Environmental Systems Research* 2020 9:1 9 (2020) 8-. <https://doi.org/10.1186/S40068-020-00169-2>.
- [66] W.D.. Callister Jr, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING : an introduction*, Tenth, WILEY, 2020.
- [67] Y. Chuanzheng, X. Fei, Crystal Growth, *The ECPH Encyclopedia of Mining and Metallurgy* (2024) 420–422. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2086-0_914.
- [68] A.M. Abdulwahab, A.A. El-Fadl, Effect of X-ray irradiation on the optical properties of $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ single crystal grown by slow evaporation method, *Radiation Physics and Chemistry* 237 (2025) 113052. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2025.113052>.
- [69] A.K. Tiwary, Modification of crystal habit and its role in dosage form performance, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 27 (2001) 699–709. <https://doi.org/10.1081/DDC-100107327;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:IDDI20>.
- [70] F.C. Phillips, *Elementary Crystallography. An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals* by M. J. Buerger, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 387–388. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001218>.
- [71] B.R.. Pamplin, *Crystal growth*, 2nd ed., School of Physics, University of Bath, Pergamon Press. , 1981.
- [72] *Science and Technology of Crystal Growth*, *Science and Technology of Crystal Growth* (1995). <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0137-0>.
- [73] Y. Zhang, Modeling and simulation of batch and continuous crystallization processes, *Modelling of Chemical Process Systems* (2023) 181–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823869-1.00007-7>.
- [74] J.W. Mullin, *Solutions and solubility, Crystallization (Fourth Edition)* (2001) 86–134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075064833-2/50005-X>.
- [75] S.O. Ferreira, S.O. Ferreira, *Advanced Topics on Crystal Growth*, *Advanced Topics on Crystal Growth* (2013). <https://doi.org/10.5772/46151>.
- [76] M. Gu, P. Gao, X.L. Liu, S.M. Huang, B. Liu, C. Ni, R.K. Xu, J. min Ning, Crystal growth and characterization of CuI single crystals by solvent evaporation technique, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 636–639. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2010.01.005>.
- [77] L. Gao, X. Luo, J.L. Sun, Q. Li, Q. Yan, Room-Temperature Solvent Evaporation Induced Crystallization: A General Strategy for Growth of Halide Perovskite Single Crystals by Applying the Le Chatelier's Principle, *Small* 19 (2023) 2303687. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202303687;WGROU:STRING:PUBLICATION>.
- [78] D.R. Weyna, T. Shattock, P. Vishweshwar, M.J. Zaworotko, Synthesis and structural characterization of cocrystals and pharmaceutical cocrystals: Mechanochemistry vs slow evaporation from solution, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1106–1123. https://doi.org/10.1021/CG800936D/SUPPL_FILE/CG800936D_SI_017.CIF.

- [79] G. Ganesh, A. Ramadoss, P.S. Kannan, A. Subbiahpani, Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2012 112:2 112 (2012) 547–554. <https://doi.org/10.1007/S10973-012-2577-Y>.
- [80] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, A.L.A. Butarelli, A.P.A. dos Santos, M.R. Lage, A.O. dos Santos, Synthesis, physicochemical properties, and antitumor cytotoxic activity of the $\text{Mg}(\text{II})$ coordination complex containing 1,10-phenanthroline and sulfate ligands, *Inorganica Chim. Acta* 556 (2023) 121658. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2023.121658>.
- [81] J.G. de Oliveira Neto, J.G.S. Filho, E.M. Bittar, L.M. Silva, F.F. de Sousa, H. V. Domingos, L. V. Costa-Lotuf, A.S. Reis, A.O. dos Santos, Structural, thermal, electronic, vibrational, magnetic, and cytotoxic properties of chloro(glycinato- N,O)(1,10-phenanthroline- N,N')-copper(II) trihydrate coordination complex, *J. Inorg. Biochem.* 226 (2022) 111658. <https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2021.111658>.
- [82] J.G. de Oliveira Neto, J.A.O. Rodrigues, J.R. Viana, J.D.S. Barros, M.R. Lage, F.F. de Sousa, R.P. Dutra, E.B. Souto, A.O. dos Santos, Antibacterial $[\text{Zn}(\text{nicotinamide})_2\text{Cl}_2]$ complex for the treatment of skin conditions: An experimental-theoretical study of physicochemical, microbiological and in silico pharmacokinetic properties, *J. Mol. Liq.* 403 (2024) 124846. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2024.124846>.
- [83] O. Glasser, WC Roentgen e a descoberta dos raios Roentgen., *AJR Am. J. Roentgenol.* 165 (1995) 1033–1040. <https://doi.org/10.2214/AJR.165.5.7572472>.
- [84] W.P.-S. medical journal, undefined 1995, Part I-Roeentgen and His Discovery of X rays, Smj.Org.Sg (n.d.). <http://www.smj.org.sg/sites/default/files/3604/3604hdxray1.pdf> (accessed January 19, 2026).
- [85] A.S. Panchbhai, Wilhelm Conrad Röntgen and the discovery of X-rays: Revisited after centennial, *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology* 27 (2015) 90–95. <https://doi.org/10.4103/0972-1363.167119>.
- [86] K.H. Hassan Alrashdi, A. Saad Aljuaid, Z. Ahmed Alawami, A. Hassan Almajnuni, M. Abdrabameer Alherz, B. Yousef Al Mohammed, H. Abdullah Almusallam, D. Turki Alhakami, Z. Ali Alelaiwi, M. Shuwaiman Alosaimi, Physics of X-Ray Production and Its Applications in Medicine, *Letters in High Energy Physics* 2023 (2023). <https://www.lettersinhighenergyphysics.com/index.php/LHEP/article/view/934> (accessed January 20, 2026).
- [87] J.A. Seibert, X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production, *J. Nucl. Med. Technol.* 32 (2004) 139–147. <https://tech.snmjournals.org/content/32/3/139> (accessed January 19, 2026).
- [88] W.J. MEREDITH, J.B. MASSEY, THE PRODUCTION OF X-RAYS, *Fundamental Physics of Radiology* (1977) 44–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7236-0778-6.50009-4>.
- [89] C.J. Bouwkamp, Diffraction Theory, *Reports on Progress in Physics* 17 (1954) 35. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/17/1/302>.
- [90] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fundamentals of physics, Physics Program General Physics Course (2013). <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HybkAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=Fundamentals+of+Physics+>

%E2%80%93Optics+and+Modern+Physics+%E2%80%93Volume+4,+10th+Edition
&ots=TuijvgOP_y&sig=rOw2EI-LxciADIXl1So1XjFLfuw (accessed January 20, 2026).

- [91] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (2016) 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [92] C.J. Humphreys, The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law, *Urn:Issn:0108-7673* 69 (2012) 45–50. <https://doi.org/10.1107/S0108767312047587>.
- [93] B.D.. Cullity, S.R.. Stock, *Elements of x-ray diffraction*, Pearson Education, 2014.
- [94] J.G.; Santos, R.S.; Abreu, K.R.; Da Silva, L.M.; Lang, R.; Dos Santos, J.G. De Oliveira Neto, R.S. Santos, K.R. Abreu, L.M. Da Silva, R. Lang, A.O. Dos Santos, Temperature-Induced Phase Transformations in Tutton Salt $K_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_6$: Thermoanalytical Studies Combined with Powder X-Ray Diffraction, *Physchem* 2024, Vol. 4, Pages 458–469 4 (2024) 458–469. <https://doi.org/10.3390/PHYSCHEM4040032>.
- [95] J.G. de Oliveira Neto, J. de O. Carvalho, J. V. Marques, G.D. Gislayllson, L.F.L. da Silva, F.F. de Sousa, P. F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ salt: Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 306 (2024) 123611. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2023.123611>.
- [96] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Urn:Issn:0021-8898* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [97] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *Urn:Issn:0021-8898* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [98] R. A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr Monograph N.5, Oxford University Press, Internacional Union of Crystallography (1981) 1–308. <https://global.oup.com/academic/product/the-rietveld-method-9780198559122> (accessed January 20, 2026).
- [99] J.R. Lakowicz, *Introduction to Fluorescence, Principles of Fluorescence Spectroscopy* (1999) 1–23. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6_1.
- [100] B. Valeur, M.B.-S.-J. of C. Education, undefined 2011, A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *ACS PublicationsB Valeur, MN Berberan-SantosJournal of Chemical Education*, 2011•ACS Publications 88 (2011) 731–738. <https://doi.org/10.1021/ED100182H>.
- [101] F. Adams, K. Janssens, A.S.-J. of A. Atomic, undefined 1998, Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources, *Pubs.Rsc.OrgF Adams, K Janssens, A SnigirevJournal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998•pubs.Rsc.Org (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1998/ja/a707100k> (accessed January 21, 2026).

- [102] B. Valeur, Molecular Fluorescence, Molecular Fluorescence (2001). <https://doi.org/10.1002/3527600248>.
- [103] P. Brouwer, THEORY OF XRF: Getting acquainted with the principles, 3rd ed., Almelo, the Netherlands, 2010.
- [104] R. Sitko, B. Zawisza, R. Sitko, B. Zawisza, Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectroscopy (2012). <https://doi.org/10.5772/29367>.
- [105] A.D. Karathanasis, B.F. Hajek, Elemental analysis by X-ray fluorescence spectroscopy, Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods (2018) 161–223. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER5.3.C7;CTYPE:STRING:BOOK>.
- [106] R. Grieken, ... J.I. nuclear analytical techniques. R. of a, undefined 1999, Current applications of XRF and micro-XRF techniques in environmental and industrial fields, Inis.Iaea.OrgR Grieken, J InjukIndustrial and Environmental Applications of Nuclear Analytical Techniques, 1999•inis.Iaea.Org (n.d.). <https://inis.iaea.org/records/43yd2-3pr33/files/30060361.pdf> (accessed January 21, 2026).
- [107] S. V. Canevarolo Jr, Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber (2004).
- [108] Y. Leng, Vibrational Spectroscopy for Molecular Analysis, in: Mater. Charact., Wiley, 2013: pp. 283–332. <https://doi.org/10.1002/9783527670772.ch9>.
- [109] N.B.. Colthup, L.H.. Daly, S.E.. Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 2nd ed., Academic Press, 1975.
- [110] P. De Freitas, F. Filho, Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões, (2007). <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/12417> (accessed January 21, 2026).
- [111] J.J. Ojeda, M. Dittrich, Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells, Methods Mol. Biol. 881 (2012) 187–211. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-827-6_8.
- [112] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation [11], Nature 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501C0;KWRD>.
- [113] F.J. Holler, D. a. Skoog, S.R. Chouch, Princípios de Análise Instrumental, 6th ed., 2009.
- [114] D.A.; H.F.J.& C.S.R.. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition., Cengage, 2018.
- [115] L.S. Ornstein, J. Rekveld, Utrecht, Intensity Measurements in the Raman Effect and the Distribution Law of Maxwell-Boltzmann, Physical Review 34 (1929) 720–725. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.720>.
- [116] T. Ozawa, Thermal analysis — review and prospect, Thermochim. Acta 355 (2000) 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00435-4).
- [117] W.A. Wirawan, A. Sabitah, M.A. Choiron, M. Muslimin, A. Zulkarnain, B.W. Budiarto, Effect of chemical treatment on the physical and thermal stability of Hibiscus Tiliaceus Bark Fiber (HBF) as reinforcement in composite, Results in Engineering 18 (2023) 101101. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2023.101101>.

- [118] P. Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, Principles and Applications of Thermal Analysis (2008) 1–388. <https://doi.org/10.1002/9780470697702;JOURNAL:JOURNAL:BOOKS;WGROU:STRING:PUBLICATION>.
- [119] Reaction Kinetics from Thermal Analysis, Introduction to Thermal Analysis (2004) 181–214. https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8_10.
- [120] A.S. Roca, H.D.C. Fals, E.J. Zoqui, In situ differential thermal analysis device for evaluating high-speed phase transitions, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2018 134:3 134 (2018) 1589–1597. <https://doi.org/10.1007/S10973-018-7629-5>.
- [121] S.D. Clas, C.R. Dalton, B.C. Hancock, Differential scanning calorimetry: applications in drug development, Pharm. Sci. Technol. Today 2 (1999) 311–320. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00181-9).
- [122] Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry (2016). <https://doi.org/10.1039/9781788017275>.
- [123] Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry (2016). <https://doi.org/10.1039/9781788017275>.
- [124] J.L. Ford, P. Timmins, Pharmaceutical Thermal Analysis, (1989) 239–247.
- [125] E.A.. Turi, Thermal characterization of polymeric materials, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1981.
- [126] C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C.I. Piñón-Balderrama, I.C. Martínez, M.Z. Saavedra-Leos, Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries, Polymers 2020, Vol. 12, Page 5 12 (2019) 5. <https://doi.org/10.3390/POLYM12010005>.
- [127] M.S. Rahman, State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability, Trends Food Sci. Technol. 17 (2006) 129–141. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2005.09.009>.
- [128] C.E.S. Bernardes, A. Joseph, M.E.M. da Piedade, Some practical aspects of heat capacity determination by differential scanning calorimetry, Thermochim. Acta 687 (2020) 178574. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2020.178574>.
- [129] M. Gao, S. Zhao, H. Yang, X. Wu, Y. Xiao, An Analysis of the Influence of DSC Parameters on the Measurement of the Thermal Properties of Phase-Change Material, Materials 2024, Vol. 17, Page 5689 17 (2024) 5689. <https://doi.org/10.3390/MA17235689>.
- [130] S.D. Clas, C.R. Dalton, B.C. Hancock, Differential scanning calorimetry: applications in drug development, Pharm. Sci. Technol. Today 2 (1999) 311–320. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00181-9).
- [131] C.B. Murphy, Thermal methods of analysis (Wendlandt, Wesley W.), J. Chem. Educ. 42 (1965) A549. <https://doi.org/10.1021/ED042PA549>.
- [132] M.E. Galwey, A.K. ; Brown, Thermal Decomposition of Ionic Solids, Studies in Physical and Theoretical Chemistry 86 (1999) 1–28.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167688199800020> (accessed January 23, 2026).

- [133] A.R. Lim, S.H. Kim, Structural and thermodynamic properties of Tutton salt $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015 123:1 123 (2015) 371–376. <https://doi.org/10.1007/S10973-015-4865-9>.
- [134] K.E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H.U. Rammelberg, B.A. Watts, W.K.L. Ruck, A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy* 124 (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.02.053>.
- [135] H. Ait Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Faik, J. Mirena Igartua, A. El Bouari, Double hydrates salt as sustainable thermochemical energy storage materials: Evaluation of dehydration behavior and structural phase transition reversibility, *Solar Energy* 201 (2020) 846–856. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.03.067>.
- [136] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- [137] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392. <https://doi.org/10.1039/B203191B>.
- [138] A.H. Bakheit, H.A. Abuelizz, R. Al-Salahi, Hirshfeld Surface Analysis and Density Functional Theory Calculations of 2-Benzyloxy-1,2,4-triazolo[1,5-a] quinazolin-5(4H)-one: A Comprehensive Study on Crystal Structure, Intermolecular Interactions, and Electronic Properties, *Crystals* 2023, Vol. 13, Page 1410 13 (2023) 1410. <https://doi.org/10.3390/CRYST13101410>.
- [139] M.A. Spackman, P.G. Byrom, A novel definition of a molecule in a crystal, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00100-0).
- [140] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *Urn:Issn:1600-5767* 54 (2021) 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- [141] M.J. Turner, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials, *CrystEngComm* 13 (2011) 1804–1813. <https://doi.org/10.1039/C0CE00683A>.
- [142] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1231–1235. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013113>.
- [143] A. Boulton, D. Louër, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987–993. <https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>.
- [144] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.

- [145] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [146] H. Euler, B. Barbier, S. Klumpp, A. Kirfel, Crystal structure of Tutton's salts, Rb₂[MII(H₂O)₆](SO₄)₂, MII = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, *Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures* 215 (2000) 473–476. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2000-0408>.
- [147] K.K. Kannan, M.A. Viswamitra, Crystal structure of magnesium potassium sulfate hexahydrate mgk₂(so₄)₂ • 6h₂o, *Zeitschrift Fur Kristallographie - New Crystal Structures* 122 (1965) 161–174. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1965.122.3-4.161/XML>.
- [148] T.N. Margulis, D.H. Tumbleton, Crystal structure and hydrogen bonding of magnesium ammonium sulfate hexahydrate, *Zeitschrift Fur Kristallographie - New Crystal Structures* 117 (1962) 344–357. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1962.117.5-6.344/XML>.
- [149] F.H. Allen, O. Johnson, G.P. Shields, B.R. Smith, M. Towler, CIF applications. XV. enCIFer: a program for viewing, editing and visualizing CIFs, *Urn:Issn:0021-8898* 37 (2004) 335–338. <https://doi.org/10.1107/S0021889804003528>.
- [150] C.F. MacRae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *Urn:Issn:1600-5767* 53 (2020) 226–235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>.
- [151] J.G. de Oliveira Neto, F.M. dos Santos, A.O. dos Santos, J.B. de O. Lopes, J.O. Carvalho, R.F. Jucá, R. Lang, Effects of DyCl₃ and Sm₂(SO₄)₃ doping on the optical properties of the K₂Ni(SO₄)₂(H₂O)₆ Tutton crystal, *J. Mol. Struct.* 1348 (2025) 143530. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2025.143530>.
- [152] E.S. Alves, J. V. Marques, O.C. da Silva Neto, A.A. Ferreira, C. da S.A. Campelo, E.B. Souto, R. Lang, A. O. dos Santos, J.G. de Oliveira Neto, Three Cations, One Site: Structural and Thermal Design of the First Triple Tutton Salts as Thermochemical Heat Storage Materials, *The Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025) 22239–22255. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5C07116>.
- [153] Mark A. Spackman; Stephen K. Wolff; Daniel J. Grimwood; Dylan Jayatilaka; Peter R. Spackm, *CrystalExplorer 17.5*, 2017.
- [154] S.L. Tan, M.M. Jotani, E.R.T. Tiekink, Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent interaction (NCI) plots and the calculation of interaction energies in the analysis of molecular packing, *Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun.* 75 (2019) 308–318. <https://doi.org/10.1107/S2056989019001129>.
- [155] M.J. Turner, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials, *CrystEngComm* 13 (2011) 1804–1813. <https://doi.org/10.1039/C0CE00683A>.
- [156] H. Marzougui, S. Attia-Essaies, D. Ben Hassen-Chehimi, Synthesis, thermal, XRD and spectroscopic studies characterization of Tutton salt K₂M (SO₄)₂·6H₂O (M = Mg, Ni), *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 234–238. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2016.05.040>.

- [157] V. Sidey, On the effective ionic radii for ammonium, *Urn:Issn:2052-5206* 72 (2016) 626–633. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>.
- [158] J.G. De Oliveira Neto, J. V Marques, G. Silva, E. Antonelli, A.P. Ayala, A.O. Santos, R. Lang, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.47}\text{Cu}_{0.53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt: A novel optical material for solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst)*. 157 (2024) 116400. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116400>.
- [159] J.G.O. Neto, J.R. Viana, J.B.O. Lopes, A.D.S.G. Lima, M.L. Sousa, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, R. Lang, A.O. Santos, Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt, *J. Mol. Model.* 28 (2022) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05323-4>.
- [160] A. Souamti, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, J. Morales Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1001–1008. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6028-z>.
- [161] S. Ghosh, A.H. Lima, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, A.A. Barbosa, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.F.C. Oliveira, W.G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst)*. 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.
- [162] B.L. Silver, D. Getz, ESR of $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 638–650. <https://doi.org/10.1063/1.1681940>.
- [163] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, S. Ghosh, V.H. Oliveira, D.R. Sant'Anna, C.B. Costa, R. Lopes, S.O. Oliveira, T.D. Saintpierre, R.A. Sousa, E.C. Paiva, Growth, characterization and vibrational spectroscopy of $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Nd crystals, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 096302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB2BBD>.
- [164] S. Ghosh, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.G. Moura, M.G. Menezes, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, L.F.C. de Oliveira, F. Sato, S.O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281–292. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2019.04.023>.
- [165] A. Abu El-Fadl, L. Maini, T. Tatarchuk, I. Yaremiy, A.M. Nashaat, Crystal growth and spectroscopic studies of new ammonium potassium zinc sulfate hexahydrate single crystal, *Vib. Spectrosc.* 104 (2019) 102942. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2019.102942>.
- [166] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, F. Sato, R.L. de Souza, E.C. Paiva, M.D. Martins, F.C. Marques, G.F.S. Andrade, S. Ghosh, Magnetic characterization, electronic structure and vibrational properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) crystals, *Solid State Commun.* 334–335 (2021) 114384. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2021.114384>.
- [167] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and

- spectroscopic properties of a new Nd³⁺-doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2016.04.033>.
- [168] K. Wang, Y. Hu, W. Yang, S. Guo, Y. Shi, Measurement and correlation of the solubility of 2,3,4,5-tetrabromothiophene in different solvents, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 50–55. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2012.06.005>.
- [169] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Urn:Issn:0108-7681* 60 (2004) 627–668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [170] J.G. de Oliveira Neto, A.R.P. Valerio, L.F.L. da Silva, L.M. da Silva, H.N. Bordallo, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, R. Lang, Design, characterization, and insights theoretical on (NH₄)₂Fe_{0.11}Ni_{0.89}(SO₄)₂(H₂O)₆ crystal: A novel Tutton salt for UV-B optical filters and thermochemical heat storage batteries, *J. Solid State Chem.* 347 (2025) 125291. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2025.125291>.
- [171] R.F. Juca, J.G. da Silva Filho, R.B. Silva, J.G. de Oliveira Neto, D.S. Evaristo, J.M. Soares, A.J.R. de Castro, L.F.L. da Silva, P. de T.C. Freire, N.S. Ferreira, G.D. Saraiva, Temperature-Driven Magnetic Ordering, Spin-Glass State, and Structural Transitions in Pyrochlore Pb_{2.8}Nb₂O_{7.8}, *The Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025) 15409–15418. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5C03369>.
- [172] J.G. de Oliveira Neto, J.L.F. Simplicio, M. V. Souza Junior, L.M. da Silva, E.B. Souto, J.G. da Silva Filho, A.P. Ayala, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, A multifaceted study on the polymorphic phase C of behenic acid crystal: structure, physicochemical characterization, computational and microbiological insights, *J. Mol. Struct.* 1348 (2025) 143392. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2025.143392>.
- [173] L.M.B. Cardoso, J.G. de Oliveira Neto, G.D. Saraiva, F.F. Leite, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, F.F. de Sousa, New polymorphic phase of arachidic acid crystal: structure, intermolecular interactions, low-temperature stability and Raman spectroscopy combined with DFT calculations, *RSC Adv.* 13 (2023) 34032–34044. <https://doi.org/10.1039/D3RA05388A>.
- [174] P.A.J. Donkers, L.C. Sögütöglü, H.P. Huinink, H.R. Fischer, O.C.G. Adan, A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications, *Appl. Energy* 199 (2017) 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.
- [175] A. Morales, N. Cooper, B.A. Reisner, T.C. DeVore, Enthalpies of formation and standard entropies for some potassium Tutton salts, *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* 8 (2022) 100085. <https://doi.org/10.1016/J.CTTA.2022.100085>.