

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ANA PAULA INEICHEN

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

ANA PAULA INEICHEN

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE
 $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**

Trabalho apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina Campus Blumenau como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Silmar José Spinardi Franchi

Coorientador: Prof. Dr. Claudio Michel Poffo

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ineichen, Ana Paula

Síntese e caracterização de cristais $K_2Ni(SO_4)2.6H_2O$ /
Ana Paula Ineichen ; orientador, Silmar José Spinardi
Franchi, coorientador, Claudio Michel Poffo, 2025.
49 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Cristais. 3. Sais de
Tutton. I. Franchi, Silmar José Spinardi . II. Poffo,
Claudio Michel . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV.
Título.

Ana Paula Ineichen

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE
 $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheira de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 02 de dezembro de 2025.

Ana Paula Ineichen
Acadêmica

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silmar José Spinardi Franchi
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Claudio Michel Poffo
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins

Avaliador

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Tiago de Sousa Pacheco

Avaliador

Externo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e sabedoria para concluir esta graduação e chegar até aqui.

Aos meus familiares e amigos, meu carinho e gratidão. Obrigado pelo apoio incondicional, pelo incentivo constante, por comemorarem comigo cada pequena vitória e por nunca medirem esforços para que eu pudesse concluir esta trajetória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Silmar José Spinardi Franchi, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Claudio Michel Poffo, minha mais sincera gratidão pela orientação competente, pela paciência, pela total disponibilidade, pela confiança depositada em mim desde o início e pelos ensinamentos que foram essenciais para o desenvolvimento e à conclusão deste trabalho.

Ao grupo GESMAT pelas trocas de conhecimento e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins (UFSC), agradeço por ter aceito o convite para compor a banca avaliadora, pela disponibilidade e pelas contribuições feitas com base em seu conhecimento.

Ao Prof. Dr. Tiago de Sousa Pacheco, agradeço por ter aceitado integrar a banca avaliadora, pelas pertinentes sugestões e, especialmente, pela importante contribuição na interpretação do ensaio de Difração de Raios X, por meio da disponibilização da ficha ICSD nº 91541 usada nesse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária cúbica.....	14
Figura 2 - Representação da estrutura do Sal de Tutton.....	15
Figura 3 - As 14 redes de Bravais; (P, primitivo; I, corpo centrado; F, face centrada).....	16
Figura 4 - Orientações espaciais dos orbitais 3d.	18
Figura 5 - Representação da forma tetraédrica dos íons sulfato e amônio, e octaédrica do íon metálico bivalente.....	20
Figura 6 - Estrutura monoclinica do $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	20
Figura 7 - Distribuição de energia armazenada, de acordo com as atuais tecnologias de armazenamento e seus status, Europa, 2025.....	23
Figura 8 - Aquecimento em edifícios por meio de TCES a base de sais hidratados.....	24
Figura 9 – Representação do funcionamento do FTIR.....	25
Figura 10 - Representação esquemática do funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis.	26
Figura 11 – Síntese dos monocristais.	29
Figura 12 - Espectrômetro FTIR.	30
Figura 13 - Difratorômetro de Raios X.....	31
Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura.	31
Figura 15 - Equipamento utilizado para o ensaio de DSC.	32
Figura 16 – Equipamento utilizado para o ensaio de TGA.	32
Figura 17 - Espectro de FTIR referente ao cristal $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	33
Figura 18 - Espectro de UV-Vis referente à solução de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	35
Figura 19 - Em uma círculo de cores, a cor da luz absorvida é a oposta da cor percebida (nm). 36	
Figura 20 - Cristais de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, recém-sintetizados.	36
Figura 21 – Difração de raios X dos cristais de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	37
Figura 22 - Célula unitária do cristal.	38
Figura 23 – Imagens de MEV 50x, 75x respectivamente.	39
Figura 24 - Imagem do MEV 110x.	39
Figura 25 - Curva de DSC para $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	40
Figura 26 - Curva de TGA para amostra $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sete sistemas cristalinos.	15
Tabela 2 – Métodos de crescimento	22
Tabela 3 – Reagentes utilizados no preparo da solução.	28
Tabela 4 - Principais absorções na região do infravermelho para o $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	34
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos da amostra de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	37
Tabela 6 – Análise do DSC com valor de entalpia do $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	41

RESUMO

Nos últimos anos, os sais de Tutton têm atraído crescente interesse em ciência e engenharia de materiais devido às suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas ajustáveis pela composição química, destacando-se para aplicações tecnológicas como por exemplo sistemas termoquímicos de armazenamento de energia e dispositivos ópticos. Esses cristais, apresentam fórmula química geral $M_2M'(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = cátion monovalente); M' = cátion bivalente; X = S ou Se). Apesar da ampla combinação de compostos possível, os cristais dessa família apresentam a mesma estrutura cristalográfica, no sistema monoclinico. No presente trabalho, o sal de Tutton $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ foi sintetizado a partir de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ e K_2SO_4 . O método mais empregado para a síntese de cristais da família dos Sais de Tutton é a cristalização em solução aquosa por evaporação isotérmica. O crescimento de cristais por solução, embora lento, é amplamente utilizado na produção de cristais para aplicações tecnológicas, pois o crescimento lento reduz defeitos estruturais. Neste estudo, serão apresentados resultados referentes à sua síntese, espectroscopia no infravermelho e UV-Vis, análise térmica via termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC), além de caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios X.

Palavras chave: Sais de Tutton; sais de Ni(II); novos materiais; caracterizações microestruturais.

ABSTRACT

In recent years, Tutton salts have attracted increasing interest in materials science and engineering due to their structural, thermal, and optical properties, which can be adjusted through chemical composition. They stand out for technological applications such as thermochemical energy storage systems and optical devices. These crystals have the general chemical formula $M_2M'(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = monovalent cation; M' = divalent cation; X = S or Se). Despite the wide range of possible compound combinations, the crystals in this family exhibit the same crystallographic structure in the monoclinic system. In this work, the Tutton salt $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ was synthesized from $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ and K_2SO_4 . The most used method for synthesizing crystals from the Tutton salt family is crystallization in aqueous solution by isothermal evaporation. Solution crystal growth, although slow, is widely used in the production of crystals for technological applications because slow growth reduces structural defects. This study will present results regarding its synthesis, FT-IR and UV-Vis spectroscopy, thermal analysis (thermogravimetry, TG, and differential scanning calorimetry, DSC), as well as microstructural characterization by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction.

Keywords: Tutton salts; Ni(II) salts; new materials; microstructural characterizations.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 ESTRUTURA CRISTALINA.....	14
3.1.1 Redes Bravais.....	16
3.2 ELEMENTOS GRUPO D	16
3.2.1 Configuração Eletrônica Grupo d	18
3.2.2 Número de Coordenação	19
3.3 CRISTAIS FAMÍLIA SAL DE TUTTON.....	19
3.3.1 Crescimento de cristais	21
3.4 POTENCIAIS APLICAÇÕES DOS SAIS DE TUTTON	22
4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	25
4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	25
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis	25
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	26
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	26
4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	27
4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
5.1 MATERIAIS	28
5.1.1 Procedimento sintético	28
5.2 MÉTODOS.....	29
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29

5.2.2 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	30
5.2.3 Difração de Raios X.....	30
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	32
5.2.6 Análise Termogravimétrica.....	32
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	33
6.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	34
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	37
6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	38
6.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	40
6.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	41
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
8 SUGESTÃO TRABALHO FUTURO.....	44
9 REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Alfred Edwin Howard Tutton nasceu em 22 de agosto de 1864, na Inglaterra. Em 1899, casou-se com Margaret Loat. Além de sua carreira científica, uma das suas paixões era praticar alpinismo nos Alpes Suíços. Tutton faleceu em 14 de julho de 1938, também na Inglaterra (SOCIETY, 1939).

No final do século XIX, o pesquisador dedicou-se ao estudo de uma família de cristais que, posteriormente, foram denominados sais de Tutton em sua homenagem. Ao longo de aproximadamente quarenta anos de pesquisa, Tutton analisou 91 sais isomórficos, e estabeleceu duas principais linhas de pesquisa: sulfatos e selenatos envolvendo cátions como K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ e Tl^+ ; e sais duplos hexahidratados contendo metais bivalentes como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} . Seus trabalhos revelaram que diversas propriedades cristalográficas variam com o número atômico dos elementos constituintes, contribuindo para a compreensão do isomorfismo.

Tutton atuou como professor em uma escola técnica em Oxford e, em reconhecimento à relevância de suas contribuições científicas, tornou-se membro da Royal Society em 1899. Posteriormente, instalou seu próprio laboratório em Cambridge, em 1924, consolidando um espaço dedicado à pesquisa cristalográfica. Em 1926, recebeu o título de Doutor em Ciências pela Universidade de Manchester. Sua produção intelectual inclui três obras clássicas no campo da cristalografia, as quais se tornaram referência para o estudo sistemático de minerais e compostos cristalinos (SOCIETY, 1939).

Esses cristais possuem fórmula química geral $M_2M'(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$, em que M representa um íon monovalente, M' um íon bivalente e X pode ser S ou Se. A estrutura química do cristal pode ser observada na Figura 1 (OLIVEIRA, 2015).

Os sais de Tutton pertencem ao grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, possuem duas fórmulas químicas por célula unitária ($Z=2$) e apresentam, em sua célula unitária, dois íons metálicos bivalentes coordenados a seis moléculas de água, quatro ânions sulfato com geometria tetraédrica e quatro íons monovalentes (SILVA; FRANCO, 2015).

Com o passar dos anos esta família têm sido estudada com a finalidade de elucidar suas propriedades físicas e químicas, métodos de crescimento e transições de fases envolvidas (OLIVEIRA NETO, 2022).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tem se como objetivo geral deste trabalho a síntese, caracterizações espectroscópicas, térmicas e microestruturais de cristais do Sal de Tutton baseado em Ni(II) - $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ para avaliar as propriedades físico-químicas do composto sintetizado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o composto $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, de acordo com procedimentos sintéticos disponíveis na literatura;
- Caracterizar os cristais por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) para avaliar o espectro eletrônico referente ao íon Ni(II) hexahidratado em solução aquosa e suas propriedades ópticas associadas, além de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) com a finalidade de avaliar a presença de absorções/deformações associadas às moléculas de água coordenadas e aos ânions sulfato presentes na composição do sal de Tutton;
- Análise térmica para avaliar a estabilidade térmica e a decomposição do composto recém-sintetizado;
- Análise química das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para avaliar a morfologia e a homogeneidade dos cristais;
- Análise estrutural por meio da Difração de Raios-X para identificar sua estrutura cristalina formada e os parâmetros de rede.

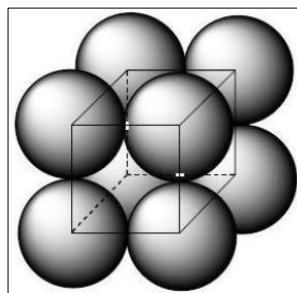
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Os cristais são materiais sólidos caracterizados por uma estrutura interna ordenada. Em que os átomos, íons ou moléculas se organizam periodicamente no espaço tridimensional ao longo de grandes distâncias atômicas, denominada assim rede cristalina.

A rede cristalina é constituída por célula unitária, que consiste no menor arranjo de átomos o qual se repete com uma forma geométrica conhecida, pela estrutura tridimensional do material. Na Figura 1 é demonstrada a configuração da célula unitária cúbica simples.

Figura 1 – Célula unitária cúbica.



Fonte: Adaptado de NOSSOL, 2018.

A estrutura cristalina é formada sob condições normais de solidificação, em que esse processo se dá pela variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG) - conforme a Equação 1 - em que ΔH é a variação de entalpia e $T\Delta S$ é o produto da temperatura pela variação de entropia. O processo será espontâneo se $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 1})$$

A partir da cristalização a estrutura cristalina pode ser classificada em sete sistemas cristalinos diferentes: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, trigonal e hexagonal. Essa classificação baseia-se nas relações entre os eixos cristalográficos (a , b , c) e nos ângulos (α , β , γ) formados entre eles. As possíveis células unitárias originárias dos sete sistemas cristalinos estão descritas na Tabela 1, e se diferenciam entre si pelo número de coordenação de cada um dos átomos constituintes e seu arranjo espacial tridimensional derivado, o que supõe diferenças nas posições ocupadas pelos átomos.

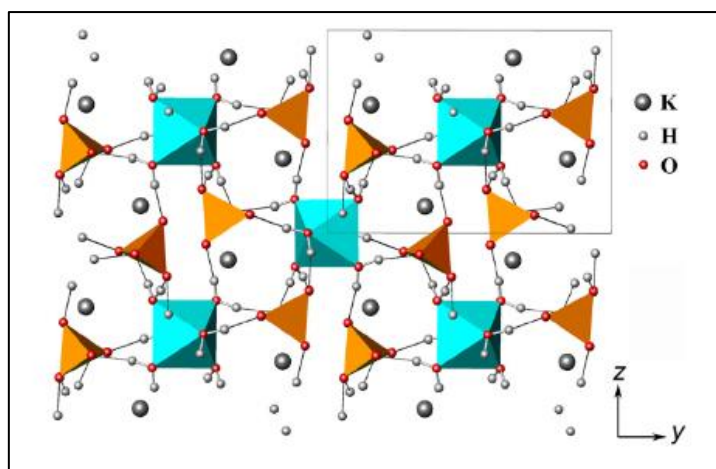
Tabela 1- Sete sistemas cristalinos¹.

Sistema Cristalino	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Adaptado de ÁVILA, 2019, p.13.

A diferença entre as estruturas cristalinas é imprescindível para o estudo das propriedades físicas dos materiais, uma vez que o arranjo espacial das partículas determina características intrínsecas, como anisotropia, planos de clivagem, índices de refração e comportamento mecânico.

Uma das principais características dos cristais da família do sal de Tutton é sua estrutura monoclínica, como ilustrada na Figura 2 a estrutura cristalina do sal de Tutton, no estado sólido.

Figura 2 - Representação da estrutura do Sal de Tutton.

Fonte: Adaptado de: BELOGUB, 2015.

¹ https://www.youtube.com/watch?v=0LyyFI6LF_4. Acesso em 20/11/2025.

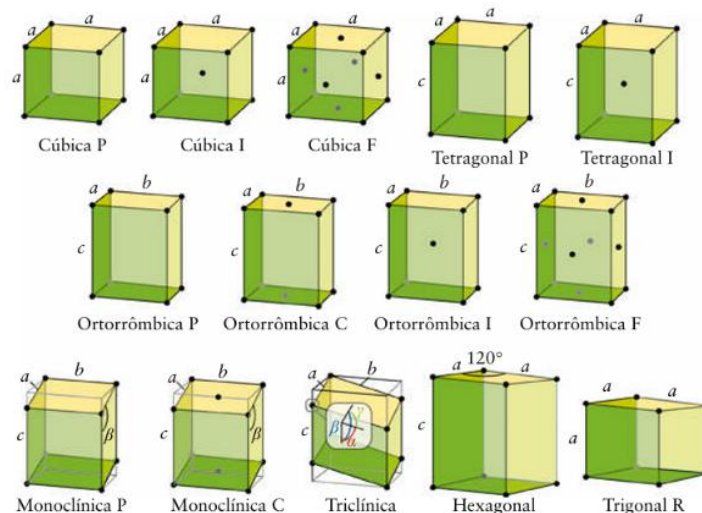
3.1.1 Redes Bravais

Em 1848, Auguste Bravais propôs as redes cristalinas que constituem a estrutura cristalina dos sólidos. Com base nos sete sistemas cristalinos existentes podem ser formados 14 redes distintas em decorrência do arranjo de átomos, assim conhecidas como redes de Bravais. Estas representam as possíveis combinações de empacotamento da célula unitária que caracterizam qualquer estrutura cristalina. Os átomos ocupam as posições nos vértices da estrutura. A classificação dos tipos de rede cristalina ocorre pela presença ou ausência de átomos no centro da célula unitária (rede corpo centrada) ou nos centros das faces (rede face centrada) (PADILHA, 1997).

A disposição espacial na célula unitária pode ocorrer de quatro formas: primitiva (P) em que os átomos encontram-se apenas nos vértices da célula unitária, corpo centrado (I) átomo adicional no centro da célula, faces centradas (F) átomos localizados nos centros de todas as faces e base centrada (C) átomos no centro de duas faces opostas (PADILHA, 1997; ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p.206-ss).

Na Figura 3 estão expostos os grupos espaciais, arranjados em 14 redes Bravais, em que cada ponto apresenta vizinhança idêntica. Essa disposição tridimensional ocorre de forma periódica na estrutura cristalina, e garante que todos os pontos sejam equivalentes do ponto de vista geométrico e de simetria.

Figura 3 - As 14 redes de Bravais; (P, primitivo; I, corpo centrado; F, face centrada).



Fonte: Adaptado de ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p.210.

3.2 ELEMENTOS GRUPO D

Os elementos do grupo d, compreendem os grupos 3 a 10 da Tabela Periódica. Os metais muito reativos constituem o bloco s e os metais pouco reativos o bloco p. A principal característica é a ocupação

parcial dos orbitais² d, nos níveis 3d, 4d e 5d, o que lhes confere diversidade de estados de oxidação, formação de complexos e propriedades magnéticas e ópticas específicas.

- Metais de transição: De acordo com a definição da IUPAC³ (União Internacional de Química Pura e Aplicada), um metal de transição é "um elemento cujo átomo tem uma subcamada d incompleta ou que pode formar cátions com uma subcamada d incompleta". Essa definição enfatiza as propriedades químicas, como a capacidade de exibir múltiplos estados de oxidação, formar complexos de coordenação e produzir compostos coloridos. Assim, os metais de transição são os elementos dos grupos 3 a 12 da tabela periódica (bloco d), mas excluem elementos com configuração d^{10} completa (como zinco, cádmio e mercúrio), pois esses não formam cátions com subcamada d incompleta nem exibem todas as propriedades típicas dos metais de transição.

- Metais d: Esse termo é mais amplo e refere-se a todos os elementos do bloco d da tabela periódica, ou seja, aqueles cujos elétrons de valência estão nos orbitais d (grupos 3 a 12, incluindo escândio, titânio, ferro, cobre, zinco, etc.). Isso abrange tanto os metais de transição "verdadeiros" quanto os elementos com configuração d^{10} (como zinco, cádmio e mercúrio), que não se encaixam na definição estrita de metais de transição devido à ausência de múltiplos estados de oxidação ou outras propriedades típicas.

Diferenças principais:

a) Configuração eletrônica:

Metais de transição: Têm subnível d incompleto (d^1 a d^9) no estado fundamental ou em cátions.

Exemplo: Cromo (Cr, $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$) forma Cr^{3+} ($[\text{Ar}] 3d^3$), com subnível d incompleto.

Metais d: Incluem todos do bloco d, mesmo os com configuração d^{10} (como zinco, $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$), que não formam cátions com subcamada d incompleta.

b) Propriedades químicas:

Metais de transição: Apresentam propriedades como múltiplos estados de oxidação (ex.: Fe^{2+} , Fe^{3+}), catálise, formação de complexos coloridos e magnetismo.

Metais d: Elementos como zinco não mostram essas propriedades de forma significativa (apenas +2 como estado de oxidação, sem complexos coloridos).

Exemplos:

Metais de transição: Escândio (Sc), titânio (Ti), ferro (Fe), cobre (Cu). Metais d: Todos os acima + zinco (Zn), cádmio (Cd), mercúrio (Hg).

² https://www.youtube.com/watch?v=HxWF_tiLAXE, acesso em 20 de novembro de 2025.

³ <https://goldbook.iupac.org/terms/view/T06456>, acesso em 20 de novembro de 2025.

3.2.1 Configuração Eletrônica Grupo d

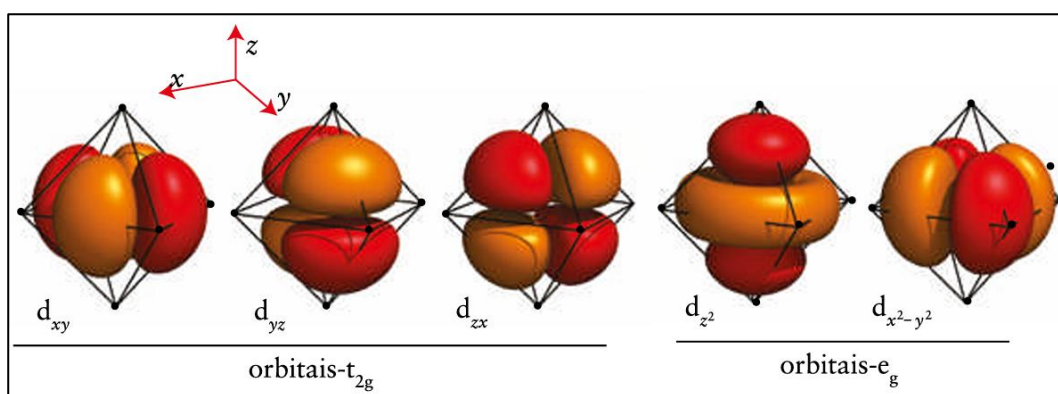
A configuração eletrônica de um átomo descreve a forma como seus elétrons estão distribuídos entre os níveis e subníveis de energia, refletindo a organização dos estados eletrônicos disponíveis.

O número de elétrons em cada subnível é indicado por um sobrescrito, posicionado após a designação do nível principal (n) e da subnível correspondente (s, p, d ou f). O modo como os elétrons ocupam esses estados é determinado pelo Princípio da Exclusão de Pauli, um conceito fundamental da mecânica quântica, que estabelece que cada elétron deve possuir um único conjunto de números quânticos que o descrevam, culminando em uma condição em que cada orbital atômico poderá abrigar, no máximo, dois elétrons, desde que possuam spins opostos. Cada subcamada possui quantidade máxima de elétrons que pode conter subcamada **s** (um único orbital atômico, 2 elétrons), **p** (três orbitais atômicos, 6 elétrons), **d** (cinco orbitais atômicos, 10 elétrons) e **f** (sete orbitais atômicos, 14 elétrons) (CALLISTER; RETHWISCH, 2020; BRITO; 2023).

A configuração eletrônica geral dos metais de transição é representada por: $(n-1)d^{1-10} ns^{0-2}$. Os orbitais d possuem cinco orientações espaciais distintas (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), permitindo diferentes geometrias de coordenação conforme a Figura 4.

Para um átomo ou íon de metal de transição isolado, a energia dos orbitais d permanece a mesma, sendo sensível à ocupação sucessiva, de acordo com a configuração eletrônica desse mesmo íon e sua vizinhança mais próxima (BRITO, 2023).

Figura 4 - Orientações espaciais dos orbitais 3d.



Fonte: Adaptado de ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p.733.

Quando o íon metálico interage com ligantes (bases de Lewis, como moléculas de água) de acordo com seu número de coordenação e geometria apropriada, ocorre o desdobramento energético dos orbitais d (mais externos) devido à aproximação desses ligantes de forma ordenada e simétrica (gerando diferentes geometrias de coordenação), cujos efeitos sobre os orbitais d são distintos: a aproximação de bases de Lewis nas regiões espaciais em que existe um orbital d implicará necessariamente em um efeito repulsivo

sobre esse orbital, aumentando sua energia, ao passo que outros orbitais d podem ter suas energias proporcionalmente diminuídas devido à ausência do mesmo efeito (SANTOS FILHO, 2007; BRITO, 2023).

3.2.2 Número de Coordenação

Em um complexo de coordenação, cada ligante possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado, que é doado ao íon ou átomo central por meio de uma ligação covalente coordenada. Dessa forma, diz-se que os ligantes se coordenam ao metal, originando o complexo metálico.

Os ligantes que se ligam diretamente ao íon metálico constituem a chamada esfera de coordenação, representando a região imediata em torno do centro metálico onde ocorrem as interações químicas primárias.

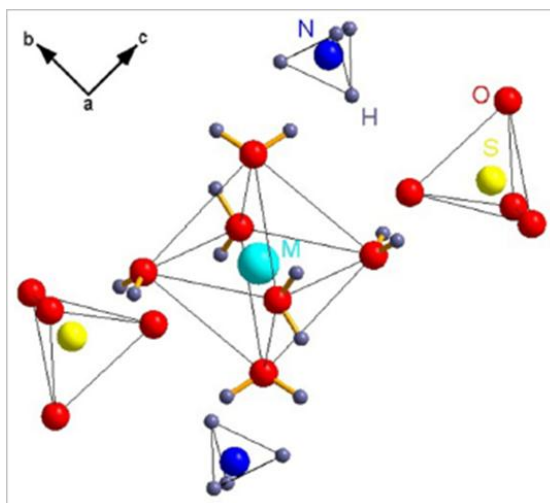
O número total de pontos de ligação entre os ligantes e o metal é denominado número de coordenação do complexo. Esse valor depende de fatores como o tamanho do íon central, o tamanho e a natureza dos ligantes, estados de oxidação do átomo/íon metálico central, bem como as restrições geométricas e eletrônicas do sistema, resultando em diferentes geometrias moleculares, como tetraédrica, quadrado-plana ou octaédrica (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Nos sais de Tutton, o íon metálico bivalente apresenta número de coordenação igual a 6, formando complexos octaédricos. Nessa geometria, os orbitais d se dividem em dois grupos de energia: t_{2g} (menor energia): d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} e e_g (maior energia): $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} . A diferença de energia (Δ_{oct}) entre esses conjuntos determina propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas do composto (SANTOS FILHO, 2007; ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018; BRITO, 2023).

3.3 CRISTAIS FAMÍLIA SAL DE TUTTON

Os sais de Tutton constituem um família de sais hidratados, representados pela fórmula geral $M_2M'(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$, em que M é um cátion monovalente como K^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Rb^+ ou Cs^+ e M' é um cátion bivalente Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , e X pode ser S ou Se (LOPES, 2021). A estrutura cristalina desses sais, podem exibir diferentes combinações na composição química, contudo, mantém a mesma estrutura cristalina (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2024). A Figura 5 ilustra a estrutura em que o M é o cátion que ocupa o centro do octaedro, com seis moléculas de água na coordenação, e na forma tetraédrica do SO_4^{2-} e NH_4^+ .

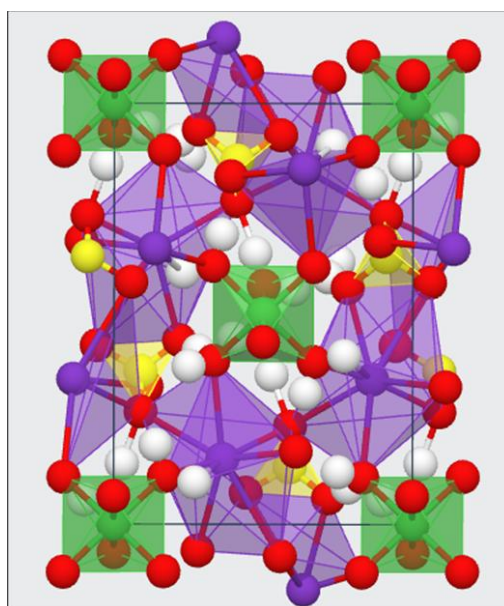
Figura 5 - Representação da forma tetraédrica dos íons sulfato e amônio, e octaédrica do íon metálico bivalente.



Fonte: Adaptado de LEOCÁDIO *et al.*, 2023.

Os sais de Tutton pertencem ao sistema monoclinico e ao grupo espacial $P2_1/c$, com duas fórmulas químicas na sua célula unitária. O metal bivalente apresenta uma geometria octaédrica, com seu íon no centro e as seis moléculas de água nos vértices. Estes grupos podem sofrer distorções pelo efeito Jahn-Teller. O grupo XO_4^{2-} é tetraédrico e faz ligações secundárias com metal monovalente (OLIVEIRA NETO, 2022). A estrutura a partir de octaedros $[M(H_2O)_6]^{2+}$, tetraedros de SO_4^{2-} e o íon monovalente com número de coordenação 8, está ilustrada na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura monoclinica do $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.



Fonte: Adaptado de JAIN *et al.* 2013.

Os cristais mistos (obtidos variando-se as composições dos íons metálicos M, e/ou M') podem exibir propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos cristais puros, pois combinam características físico-químicas de íons distintos. Diferenças nos raios iônicos dos íons alteram os parâmetros de rede cristalina, afetando diretamente propriedades ópticas, espectroscópicas e térmicas (PACHECO, 2021).

3.3.1 Crescimento de cristais

As técnicas empregadas nos processos de preparação e crescimento de cristais podem ser classificadas em três categorias: método de solução, método de fusão e pelo método de vaporização e condensação (PACHECO, 2015).

A escolha do método de crescimento de monocristais está diretamente relacionada às propriedades físicas e químicas do material e às características que se deseja manter no cristal sintetizado. Nos métodos de fusão, o crescimento é controlado predominantemente pelo transporte de calor e massa, sendo a opção mais indicada quando a pureza química é o fator importante.

Por outro lado, nos métodos de solução ou de fase vapor, a cinética de adsorção tem participação significativa, resultando geralmente em cristais com menor densidade de defeitos estruturais, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos (BLANCO; BARELLI; BENEDETTI; FLOR, 2003).

Entretanto, a seleção do método de síntese do monocristal é limitada pelas propriedades termodinâmicas dos compostos. As principais características associadas a cada método estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Métodos de crescimento

	Método de solução	Método de fusão	Método de sublimação
Temperatura de crescimento	Inferior à temperatura de fusão dos compostos	Temperatura de fusão dos compostos	Inferior à temperatura de fusão dos compostos
Velocidade de nucleação	Baixa (mm/dia)	Grande (mm/dia)	Baixa (mm/dia)
Forma geométrica dos cristais	Faces naturais e bem definidas	Depende da técnica utilizada	Faces naturais e bem definidas
Pureza e perfil físico das amostras	Pureza regular e bom perfil estrutural	Alta pureza e baixo perfil estrutural	Alta pureza e bom perfil estrutural

Fonte: adaptado de OLIVEIRA NETO, 2022, p.49.

A solubilidade é um parâmetro fundamental no processo de síntese de cristais. Dessa forma, usa-se o solvente em que o soluto apresenta maior solubilidade, propriedade que geralmente aumenta com o aumento da temperatura. O método empregado neste trabalho foi o de crescimento de cristais a partir do método de solução, uma técnica simples e versátil realizada a baixas temperaturas, na qual os monocristais desenvolvem suas faces naturais e apresentam menor concentração de defeitos estruturais. O solvente utilizado foi água deionizada.

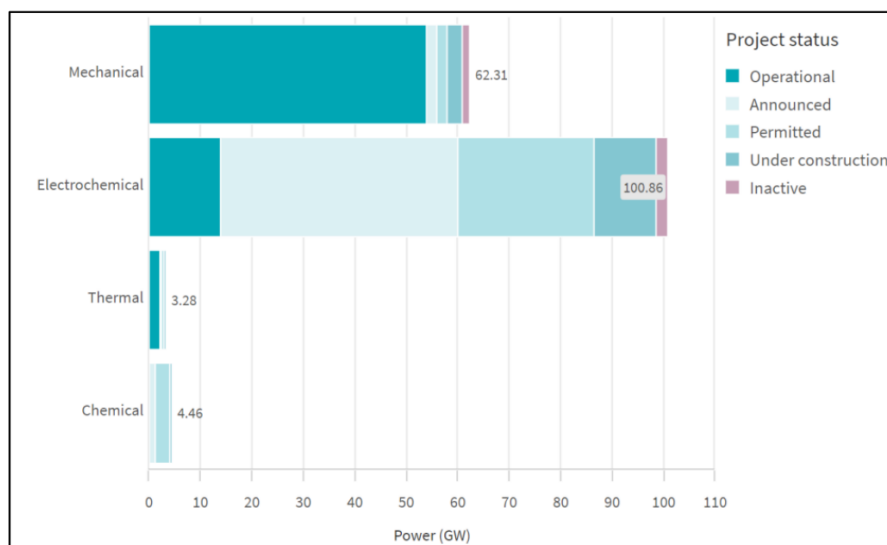
O processo de evaporação de uma solução aquosa a temperatura constante faz com que os cristais sejam formados naturalmente. Além de permitir alta velocidade de crescimento, sem necessidade de controladores de temperatura, pequeno volume de solução e baixo custo. Como desvantagem, a dificuldade de controle do crescimento, pode resultar em inclusões de solvente e contaminação por impurezas da solução (SILVA, 2015).

3.4 POTENCIAIS APLICAÇÕES DOS SAIS DE TUTTON

O potencial tecnológico associado à utilização de Sais de Tutton relaciona-se às suas aplicações em filtros de luz ultravioleta (UV), tecnologia cego-solar, sistemas de armazenamento de calor termoquímico, eletrodos para pilha de estado sólido, dentre outros.

De acordo com o European Energy Storage Inventory⁴, em particular, sistemas de armazenamento de calor termoquímico (e as tecnologias associadas a esses sistemas) ocupam uma pequena porcentagem do atual status de armazenamento de energia na Europa, com grande potencial de expansão, conforme exposto na figura a seguir (Figura 7):

Figura 7 - Distribuição de energia armazenada, de acordo com as atuais tecnologias de armazenamento e seus status, Europa, 2025.

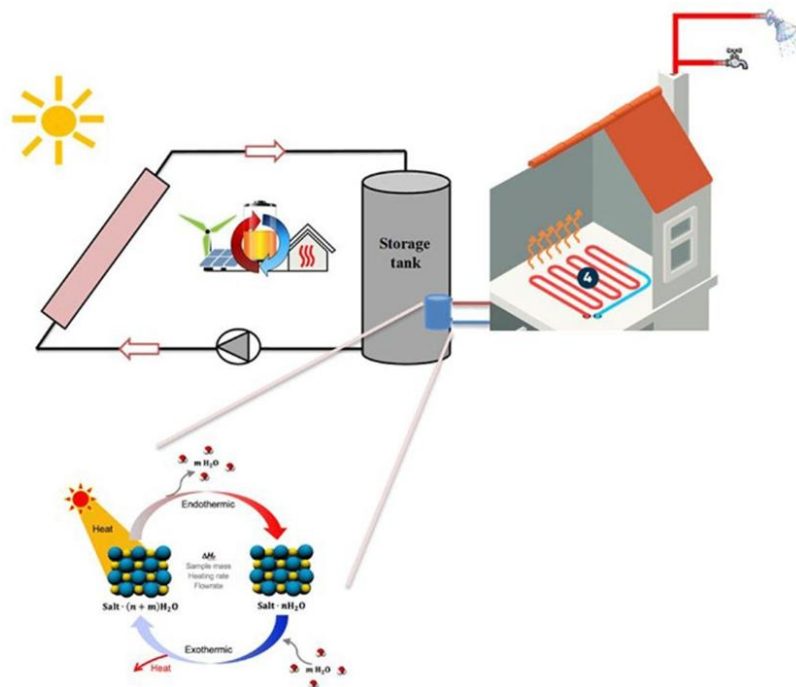


Fonte: Adaptado de European Commission, 'European energy storage inventory', European Commission website, p. 18.

Sais de Tutton podem ser utilizados em sistemas de armazenamento termoquímico de energia (*Thermochemical Energy Storage-TCES*), que vêm ganhando relevância por sua capacidade de armazenar energia proveniente de fontes renováveis por meio de reações reversíveis de hidratação e desidratação. Uma das implementações dessa tecnologia é o aquecimento de edificações, ilustrado na Figura 8.

⁴disponível em: https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC141463/JRC141463_01.pdf

Figura 8 - Aquecimento em edifícios por meio de TCES a base de sais hidratados.



Fonte: Adaptado de MOULAKHNIF *et al.* 2024.

De modo complementar, diversos estudos têm evidenciado o potencial de sais de Tutton, dentre eles os baseados em amônio, como materiais eficientes para armazenamento termoquímico de energia, tendo em vista sua boa estabilidade estrutural e desempenho térmico (OUSALEH *et al.*, 2020). Além disso, sistemas baseados em sais hidratados apresentam vantagens importantes, como possibilidade de armazenamento a longo prazo com perdas mínimas de energia, alta densidade energética e contribuição para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Com isso, pesquisas recentes têm se dedicado não apenas ao estudo das propriedades dos materiais, mas também ao desenvolvimento de soluções de engenharia aplicadas ao projeto de dispositivos TCES, ampliando o potencial dos sais de Tutton como base para tecnologias de armazenamento de energia de alto desempenho.

Além disso, os sais de Tutton também se destacam por aplicações tecnológicas, especialmente como materiais para filtros de radiação ultravioleta (VENKATACHALAM *et al.*, 2025). Em decorrência da sua estabilidade térmica, seletividade espectral e temperatura de desidratação, cristais como o KNiSH têm sido utilizados com sucesso em sensores e dispositivos de alerta de aproximação de mísseis instalados em aeronaves e helicópteros. Esses materiais atuam permitindo a transmissão controlada de radiação UV, possibilitando a detecção precisa de fontes emissoras e garantindo desempenho confiável mesmo em ambientes operacionais severos (ABDULWAHAB; GAFFAR; EL-FADL, 2023).

Considerando a ampla aplicação da família de Sais de Tutton na área de desenvolvimento e fabricação de novos materiais e dispositivos, facilidade de síntese, arranjo isoestrutural, cristais faces naturais, poucos defeitos estruturais, e baixo custo associado, essa classe de materiais desperta interesse.

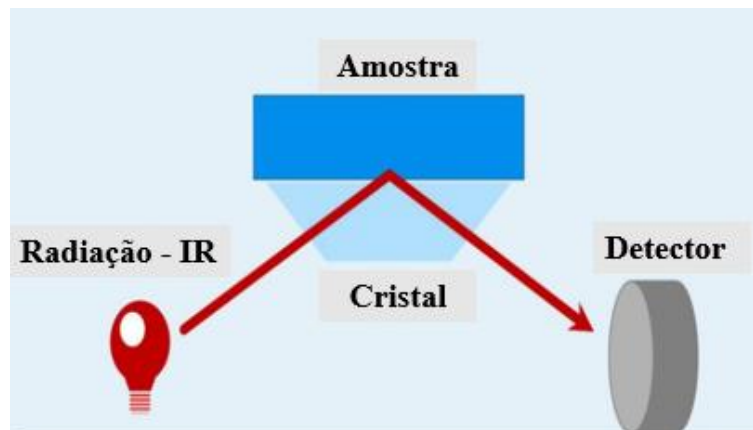
4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização estrutural que permite a identificação das vibrações moleculares associadas às ligações químicas presentes em sua estrutura (OLIVEIRA, 2015). Nos saís de Tutton, o FTIR é especialmente relevante por monitorar bandas típicas do ânion sulfato (SO_4^{2-}) e vibrações das moléculas de água de coordenação, fundamentais para compreender as mudanças estruturais associadas aos processos de hidratação e desidratação.

Assim, o espectro no infravermelho complementa outras técnicas de caracterização, sendo indispensável para a compreensão das propriedades estruturais e vibracionais dos cristais. A técnica de FTIR consiste em direcionar a radiação infravermelha por meio de um cristal até a amostra avaliada, a radiação interage com a amostra, passa pelo cristal novamente e então detectada, conforme esquema ilustrativo na Figura 9.

Figura 9 – Representação do funcionamento do FTIR.

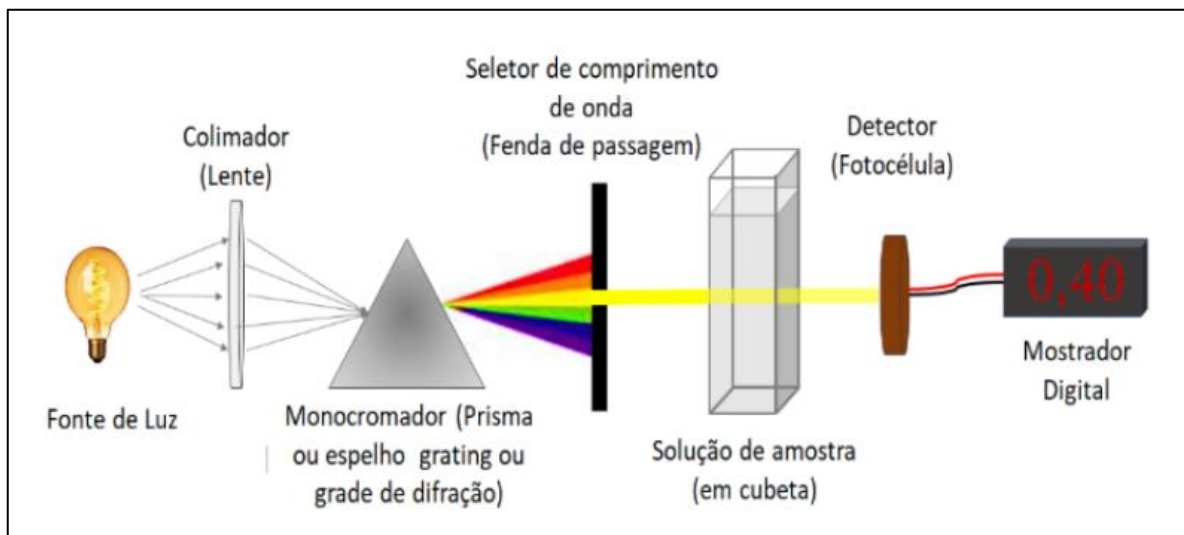


Fonte: Adaptado BRUKER, 2025.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

A espectroscopia na região do UV-Vis fundamenta-se na absorção de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda correspondentes ao ultravioleta e ao visível, medindo a fração de luz absorvida por uma determinada amostra. Para isso, um feixe de radiação, selecionado no comprimento de onda de interesse, incide sobre a amostra, que absorve parte dessa radiação (ROSA *et al.*, 2019). A intensidade transmitida é então detectada, permitindo a quantificação da absorbância conforme estabelecido pela Lei de Lambert-Beer, como exposto no diagrama disponível na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática do funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis.



Fonte: adaptado de ROSA *et al.*, 2019.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Este método de caracterização proporciona avaliar a estrutura cristalina dos sais sintetizados, como posição atômica, grupo espacial, defeitos cristalinos, parâmetros de rede, fases presentes, e avaliar a ocupação de sítios por dopantes. (PACHECO, 2021)

Devido ao arranjo cristalino no momento em que ocorre a incidência de raios-X sobre a amostra, os raios X são difratados em direções específicas. Essa relação é proposta pela Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Equação 2})$$

Em que d é a distância entre os planos atômicos, θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é a ordem de difração. Nos cristais o ângulo de incidência é o mesmo que o ângulo obtido na difração em decorrência dos planos cristalinos presentes nos sais.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em um feixe de elétrons gerado no canhão eletrônico, a partir de um filamento de tungstênio aquecido. Esse feixe é acelerado e focalizado por lentes eletromagnéticas, a fim de varrer a superfície da amostra (COSTA, 2022).

Ao interagir com o material, o feixe gera elétrons secundários, retroespalhados e raios X

característicos. Esses sinais são captados por detectores e convertidos em imagem, permitindo visualizar com alta resolução a morfologia, topografia e composição da amostra. Por isso, o MEV é uma técnica amplamente utilizada para caracterização microestrutural de materiais.

Essa técnica de laboratório utiliza um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução da superfície da amostra estudada. Os elétrons secundários são responsáveis por revelar a morfologia, e os elétrons retroespalhados, fornecem o contraste da composição química. Através do MEV será realizada análise das superfícies dos cristais formados. Com esse equipamento é possível analisar a estrutura e a cristalização dos cristais, inclusões e possíveis defeitos estruturais.

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Esta análise no DSC acompanha a variação de energia entre a amostra de cristal e a referência durante o processo de aquecimento e resfriamento. Esta diferença de entalpia é demonstrada na curva formada, em que o processo exotérmico tem-se o pico para cima e endotérmico o pico para baixo. A partir desta curva resultante é possível realizar determinações quantitativas em que a área do pico está diretamente relacionada com a energia envolvida no processo.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) é, uma técnica termoanalítica que mensura a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, em uma atmosfera controlada. Durante o ensaio as propriedades físicas e químicas da amostra são avaliadas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Neste tópico serão apresentados os materiais e o método empregado para a obtenção dos sais de Tutton de Níquel e Potássio, realizados neste trabalho. Os cristais foram sintetizados no Laboratório de Química Inorgânica (B010) do Departamento de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau.

5.1.1 Procedimento sintético

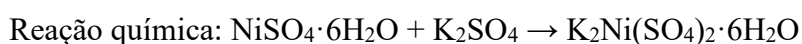
O procedimento sintético para a síntese do Sal de Tutton foi adaptado de BOSI, F.; BELARDI, G.; BALLIRANO, P., 2009. Para o preparo das soluções foram utilizados os reagentes abaixo, na razão estequiométrica de 1:1, conforme na Tabela 2.

Tabela 3– Reagentes utilizados no preparo da solução.

Reagentes	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	Estequiometria
Sulfato De Níquel(II)·6H ₂ O P.A. - Synth	NiSO ₄ ·6H ₂ O	262,85	2,63	1
Sulfato de Potássio Anidro P.A. - Synth	K ₂ SO ₄	174,26	1,74	1

Fonte: (Autor, 2025).

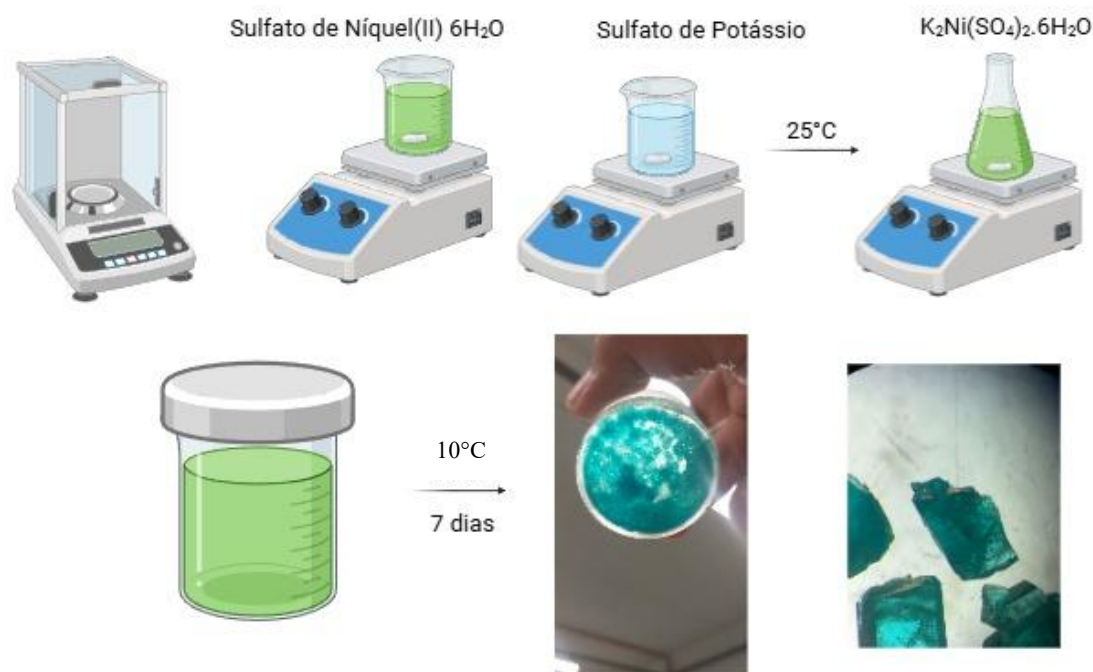
Os equipamentos utilizados para a síntese dos cristais foram vidrarias (béqueres, erlenmeyers, espátulas, filtros e bastões de vidro), balança analítica, capela química e agitador magnético, disponibilizados pelo Laboratório de Química Inorgânica, do Departamento de Ciências Exatas e Educação.



Cada reagente foi dissolvido em 10,0 mL de água deionizada sob agitação magnética e aquecimento brando. Em seguida, a solução de NiSO₄·6H₂O foi adicionada, lentamente, sobre a solução de K₂SO₄, seguida da adição de cinco gotas de H₂SO₄ 0,10 mol.L⁻¹ para evitar processos de hidrólise.

A representação esquemática do processo de crescimento do monocristal está ilustrado na Figura 11, em que demonstra a solubilização da solução em agitador magnético e o repouso da mesma.

Figura 11 – Síntese dos monocristais.



Fonte:(Autor, 2025).

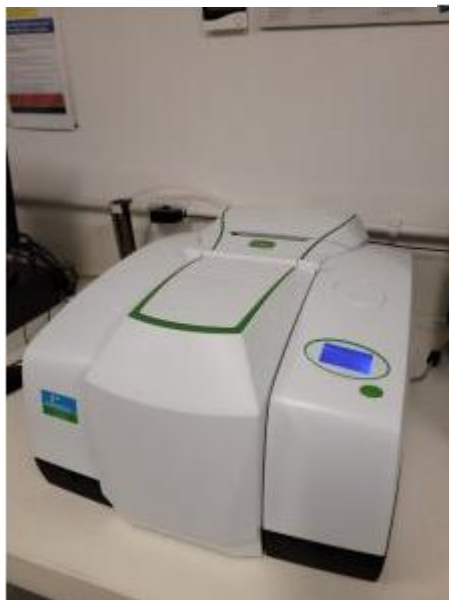
Assim que finalizada a adição das soluções, a solução formada foi mantida sob agitação e aquecimento brando em 90°C por 120 minutos; em seguida, transferiu-se a solução ainda quente para um béquer identificado, deixada a solução resultante em resfriamento e em repouso absoluto por uma semana, onde ocorreu o processo de cristalização pela evaporação lenta do solvente em geladeira a 10°C . Após filtração e lavagem com água gelada, o rendimento foi de 67%, após secagem.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento empregado para caracterização foi o espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier, modo reflectância total atenuada ATR, ilustrado na Figura 12. Essa técnica fornece informações diretas sobre a presença de grupos funcionais e as interações por ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os ânions. As bandas vibracionais e rotacionais que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} serão analisadas neste trabalho.

Figura 12 - Espectrômetro FTIR.



Fonte: disponível em <https://emt.blumenau.ufsc.br/equipamentos-b021/>, acesso em 02/12/2025.

5.2.2 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Para as medidas de absorção na região UV-VIS foi utilizado o espectrofotômetro SHIMADZU UV-VIS - 1800, em que foi avaliada a absorção no intervalo de comprimento de onda de 380 nm – 800 nm, na região do visível, usando-se concentração de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico de 1,0 cm e cubetas de vidro. A solução foi preparada usando-se água deionizada, a 25°C.

5.2.3 Difração de Raios X

Os criatais foram analisados pela técnica de Difração de Raios X pelo Método do Pó (DRXP) na qual foi utilizado um difratômetro BRUKER – D6 PHASER, apresentado na Figura 13. A potência de operação foi 600W. Os padrões de difração foram obtidos de 10° a 60° (2θ) utilizando passo de 0,02° e tempo de contagem de 2,0 seg/passos.

Figura 13 - Difratorômetro de Raios X.



Fonte: (Autor, 2025).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da configuração da superfície cristalina e microestrutura foi realizada em pequenos cristais via observações de MEV, da marca JEOL, que pode ser observado na Figura 14. As amostras foram preparadas sob fita carbono e a voltagem de aceleração dos elétrons foi 5kV.

Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: (Autor, 2025).

Essa técnica de laboratório utiliza um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução da superfície da amostra estudada. Os elétrons secundários, responsáveis por revelar a morfologia e a topografia superficial, e os elétrons retroespalhados, que fornecem contraste de composição, Através do MEV será realizada análise das superfícies dos cristais formados. Com esse equipamento é possível analisar a estrutura e a cristalização dos cristais, inclusões e possíveis defeitos estruturais.

5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi obtida pelo analisador térmico NETZSCH, modelo 214 Polyma, apresentado na Figura 15. Foi realizado ciclo único de aquecimento na faixa de temperatura entre 25 °C e 500 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com razão de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 15 - Equipamento utilizado para o ensaio de DSC.



Fonte: disponível em <https://emt.blumenau.ufsc.br/equipamentos-b021/>, acesso em 02/12/2025.

5.2.6 Análise Termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica o equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Frontier, modelo TGA 8000, demonstrado na Figura 16. O ensaio de TGA foi realizado em atmosfera de gás de argônio a 10 °C/min, com aquecimento no intervalo de 30 a 700 °C.

Figura 16 – Equipamento utilizado para o ensaio de TGA.



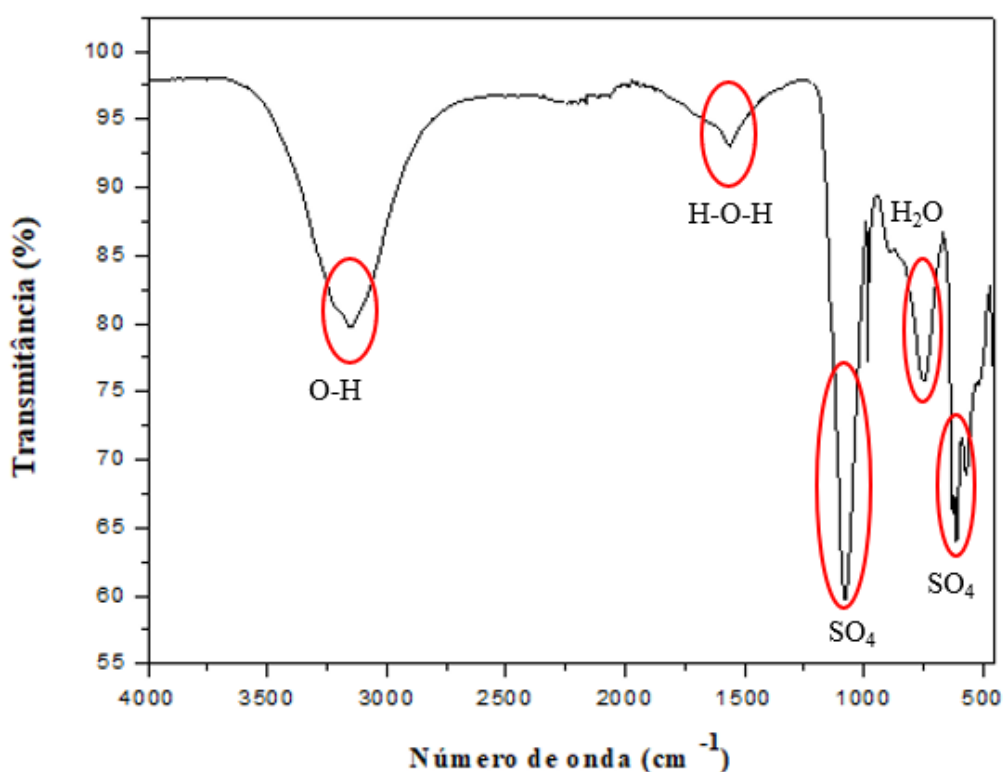
Fonte: disponível em <https://emt.blumenau.ufsc.br/equipamentos-b021/>, acesso em 02/12/2025.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho obtido para o composto $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ conforme Figura 17, apresenta bandas características associadas tanto às moléculas de água de hidratação quanto ao ânion sulfato, compatíveis com a estrutura dos sais de Tutton.

Figura 17- Espectro de FTIR referente ao cristal $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.



Fonte:(Autor,2025)

Conforme a Figura 17 e a Tabela 4, a banda larga observada em 3151 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O–H das moléculas de H_2O , indicando a presença de ligações hidrogênio mais fortes, comuns em estruturas hexahidratadas como sais de Tutton.

A banda em 1560 cm^{-1} corresponde ao modo de flexão H–O–H e confirma a presença de água estruturalmente incorporada na rede cristalina. Além disso, as absorções localizadas em 898, 755 e 566 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de deformação da água (*rocking, twisting e wagging*) (BELOGUB *et al.*, 2014). Esses modos são característicos da água ligada ao íon metálico e indicam o comportamento dinâmico dos ligantes H_2O dentro da esfera de coordenação. (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2025).

Em relação ao ânion sulfato, três bandas principais são observadas: a banda 611 cm^{-1} , atribuída à flexão do tetraedro de sulfato $\delta(\text{O-S-O})$, a banda em 1079 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{ SO}_4^{2-}$), e a banda em 984 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{ SO}_4^{2-}$) das ligações S-O. Esses modos vibracionais são consistentes com a simetria aproximadamente tetraédrica do SO_4^{2-} no interior da estrutura do sal de Tutton (MORALES; COOPER; REISNER; DEVORE, 2018).

Tabela 4 - Principais absorções na região do infravermelho para o $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3151	$\nu_{\text{s}}(\text{O-H})$
1560	$\delta(\text{H-O-H})$
1079	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$
984	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$
898	$\rho(\text{H}_2\text{O})$ - <i>rocking</i>
755	$\tau(\text{H}_2\text{O})$ - <i>twisting</i>
611	$\delta(\text{O-S-O})$
566	$\omega(\text{H}_2\text{O})$ - <i>wagging</i>

Fonte: (Autor, 2025)

Portanto, com base na Tabela 4 as frequências observadas no FTIR confirmam a presença moléculas de água de hidratação e aos ânions sulfato em geometria tetraédrica. Esse comportamento vibracional, característico da classe cristais, evidencia que o composto sintetizado apresenta a conformação e o arranjo estrutural para o sal de Tutton de níquel e potássio.

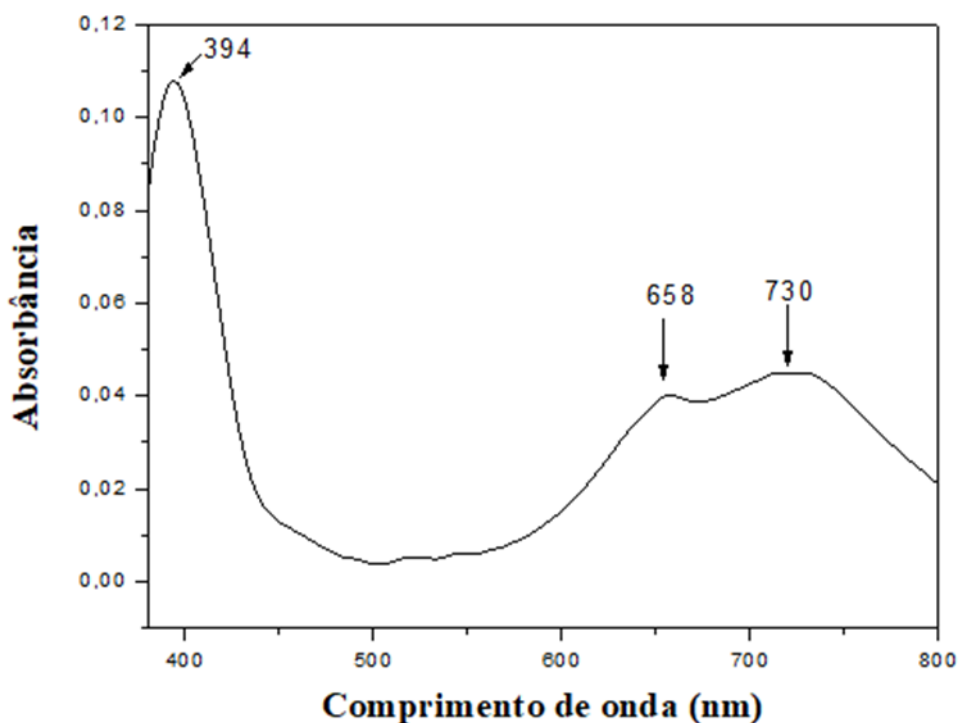
6.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

De forma geral, a coloração em soluções ou sólidos em que existem íons de metais de transição está relacionada à configuração eletrônica do íon metálico central, ao seu número de coordenação, e pela identidade dos ligantes, seus vizinhos imediatos. Nos sais de Tutton contendo Ni^{2+} , como $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a cor observada no cristal está relacionada à configuração eletrônica $3d^8$, e ao formar o complexo octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, seus cinco orbitais d, inicialmente degenerados, sofrem separação de energia devido à ação eletrostática dos seis ligantes (seis moléculas de água).

Na simetria octaédrica, os orbitais d se dividem em dois grupos de energia: t_{2g} - menor energia - d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , e e_g - maior energia - d_z^2 , e $d_{x^2-y^2}$. A diferença de energia (Δ_{oct}) entre esses conjuntos é responsável pelas absorções observadas no Espectro UV-Vis (BRITO, 2023). Como a solução de Ni(II) apresenta coloração, as transições eletrônicas entre os novos subníveis energéticos absorvem energia na região do visível do espectro eletromagnético.

As três absorções na região do visível [referentes às transições de campo ligante ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ em 394 nm; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ em 658 nm; e ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$ em 730 nm] expostas na Figura 18 concordam com a literatura (MANOMENOVA, V. L.; RUDNEVA, E. B.; VOLOSHIN A. E., 2016), indicando transições eletrônicas para o íon Ni(II) com número de coordenação 6 – geometria octaédrica – cujos ligantes são moléculas de água, conforme esperado.

Figura 18- Espectro de UV-Vis referente à solução de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

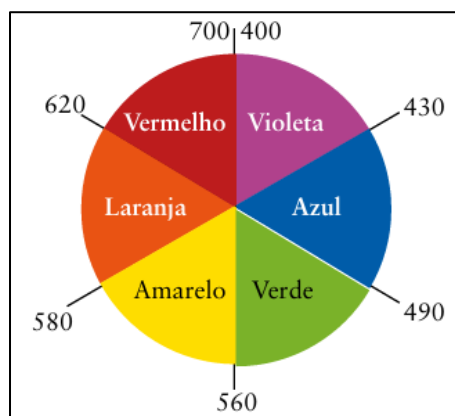


Fonte: Autor, 2025.

Pelas absorções características do Ni(II) em simetria octaédrica, ligado a seis moléculas de água e solução aquosa, permitem observar quais regiões espectrais (associadas a comprimentos de onda na região do visível) não ocorrem absorções, propriedade importante a ser explorada em sua potencial aplicação como filtro UV-vis.

Como apresentado na Figura 19, a absorção em 394 nm corresponde ao comprimento de onda associado à cor violeta; e as absorções em 658 e 730 nm correspondem aos comprimentos de onda associados às cores laranja/vermelho conforme a Figura 20.

Figura 19 - Em uma círculo de cores, a cor da luz absorvida é a oposta da cor percebida (nm).



Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy, p. 737.

Logo, a cor transmitida pelos cristais é coerente com a cor verde dos cristais de sais de Tutton de $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sintetizados, como pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 - Cristais de $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, recém-sintetizados.

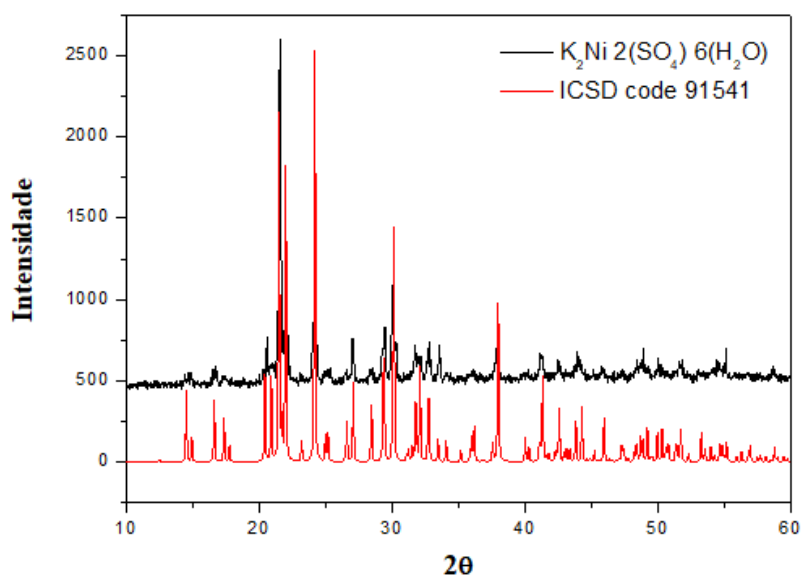


Fonte: Autor, 2025.

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A estrutura cristalina do sal de Tutton $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ identificada como monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$, contendo duas unidades formulares por célula unitária ($Z = 2$). A análise por difração de raios X (DRX) apresentou excelente concordância com os dados-padrão disponível no arquivo ICSD nº 91541 conforme ilustrado na Figura 21. Os parâmetros de rede e volume da célula unitária com base no ICSD estão dispostos na Tabela 5.

Figura 21 – Difração de raios X dos cristais de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.



Fonte: (Autor, 2025).

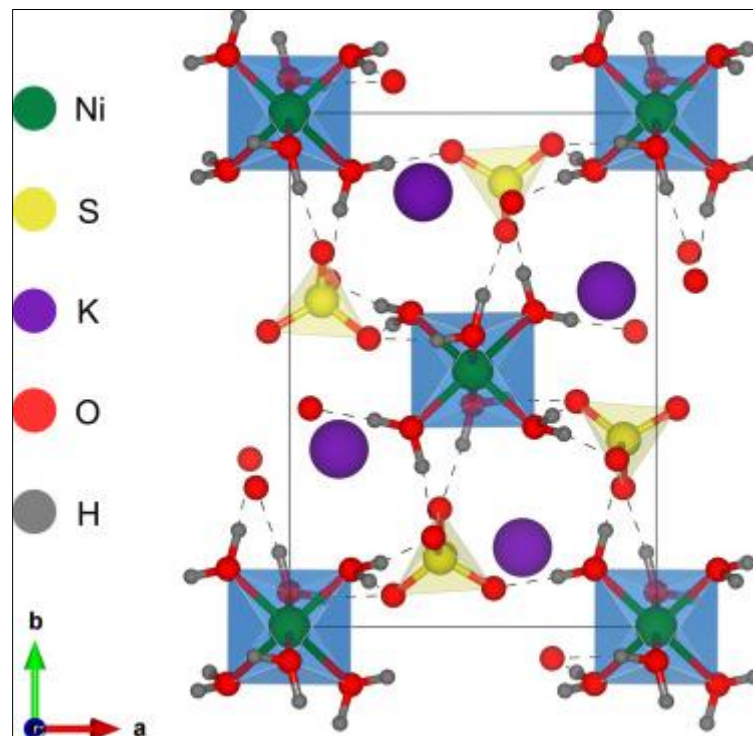
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos da amostra de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Parâmetros de rede	a	6,12
	b	12,16
	c	8,98
	$\alpha = \gamma$ (°)	90
	β (°)	105,60
	V	645,81
	Densidade	$g \cdot cm^{-3}$
Parâmetros estruturais	Simetria	Monoclínico
	Grupo espacial	$P2_1/c$
	Z	2

Fonte: (Autor, 2025).

A célula unitária representada na Figura 22, ilustra o arranjo em escala atômica marcado pelos Ni^{2+} como centros de coordenação de octaedros coordenados por seis moléculas de H_2O . O complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ interage com ânions tetraédricos de sulfato e átomos de oxigênio coordenados ao potássio $[\text{K}\text{O}_8]^{15-}$, formando uma rede tridimensional ligada por ligações hidrogênio (JUCÁ *et al.*, 2025). Dessa forma, a estrutura do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ consiste em tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$, octaedros $[\text{K}\text{O}_8]^{15-}$ e octaedros $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Figura 22 - Célula unitária do cristal.

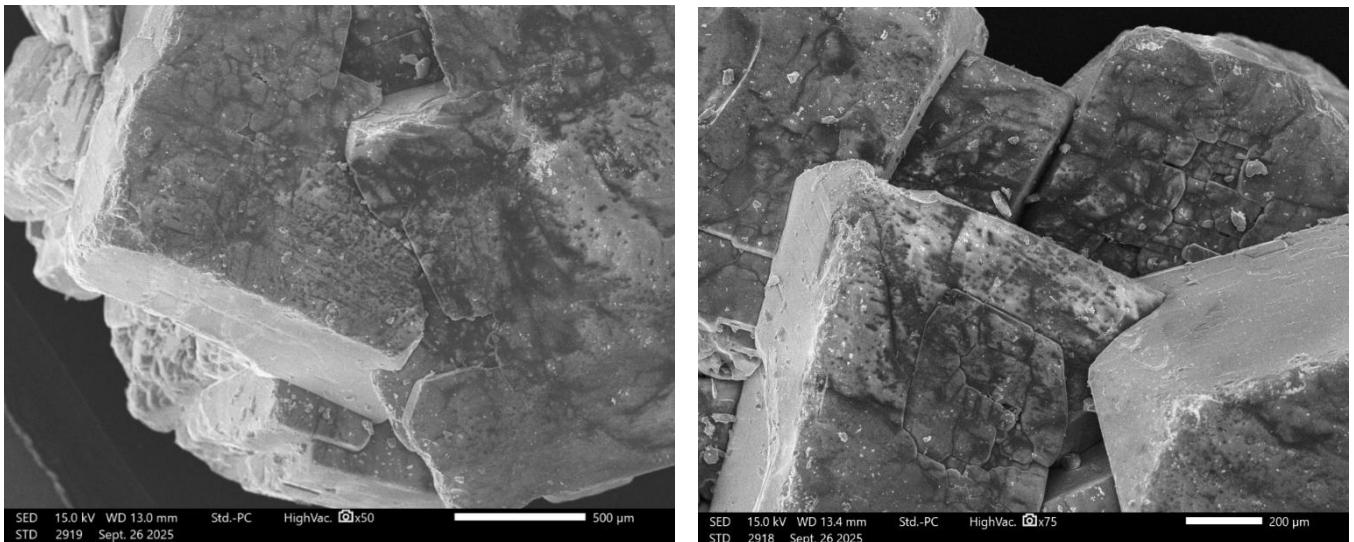


Fonte: Adaptada de OLIVEIRA NETO *et al.*, 2025.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 23 do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ revelam cristais com morfologia prismática bem definida. Os cristais apresentam dimensões micrométricas e superfícies lisas, o que indica crescimento ordenado durante o processo de cristalização em solução com evaporação isotérmica.

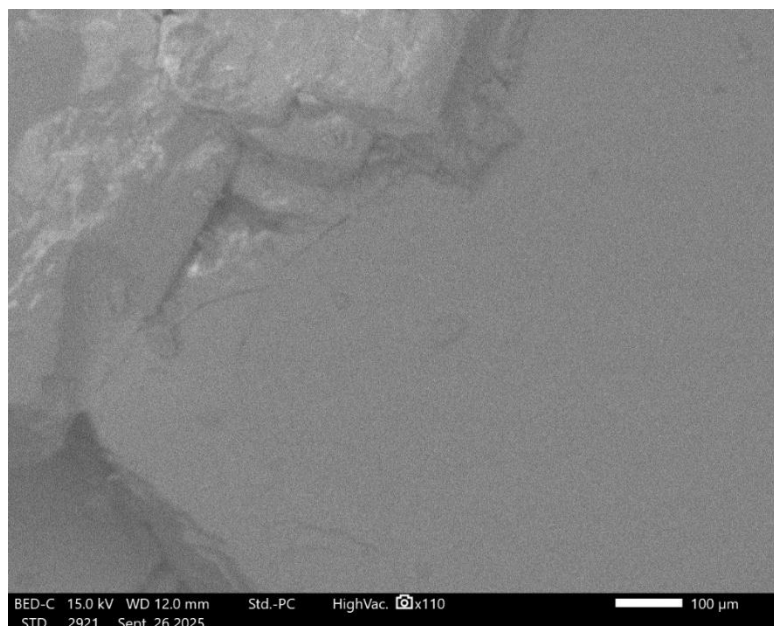
Figura 23 – Imagens de MEV 50x, 75x respectivamente.



Fonte: (Autor, 2025).

Para sais de Tutton hexahidratados, os íons metálicos octaédricos e os ânions sulfato atuam na estabilização de estruturas bem definidas. Dessa forma, leva à formação de cristais com aspecto geométrico regular e homogêneo como pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 - Imagem do MEV 110x.



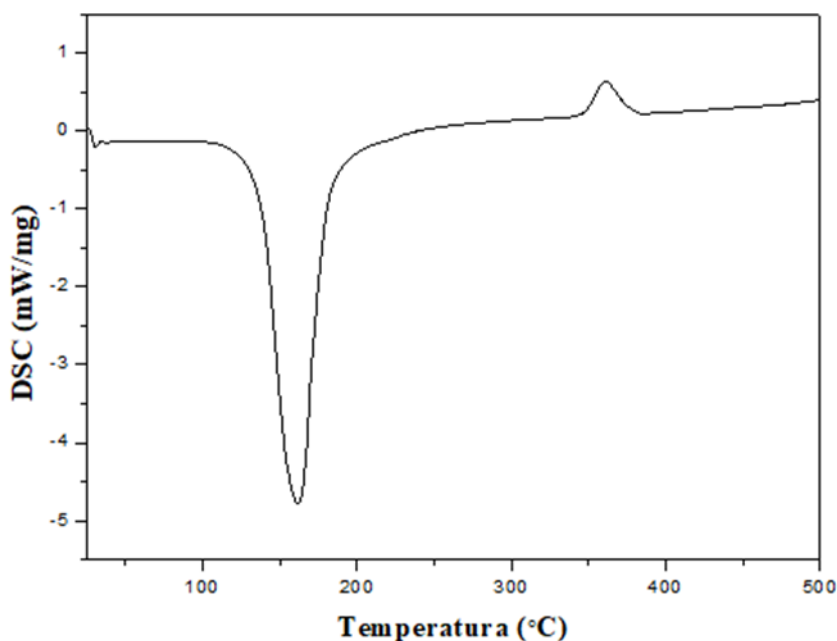
Fonte: (Autor, 2025).

6.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise DSC foi conduzida para determinar o calor envolvido no processo de desidratação, a partir da entalpia da reação (ΔH). A maior estabilidade térmica observada para o sal de Tutton contendo Ni^{2+} em temperaturas acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ está diretamente relacionada à estabilidade estrutural promovida pelos complexos de coordenação na rede cristalina. O íon Ni^{2+} apresenta menor raio iônico e maior densidade de carga, resulta em maior polarização das ligações Ni–O estabelecidas com as seis moléculas de água coordenadas no complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, maior energia de estabilização do campo cristalino no arranjo octaédrico (VOIGT *et al.*, 1994).

O aumento da temperatura de fusão ao longo da série 3d acompanha o aumento da Energia de Estabilização do Campo Ligante, que atinge valores máximos para Ni^{2+} , resultando em maior estabilidade da rede cristalina (VOIGT *et al.*, 1994; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2023; LOPES; OLIVEIRA NETO; SANTOS; LANG, 2024). A curva de DSC obtida para o cristal de $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode ser vista na Figura 25 que evidencia o pico endotérmico em $161\text{ }^\circ\text{C}$ e exotérmico em $360\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 25 - Curva de DSC para $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: (Autor, 2025).

Tabela 6 – Análise do DSC com valor de entalpia do $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

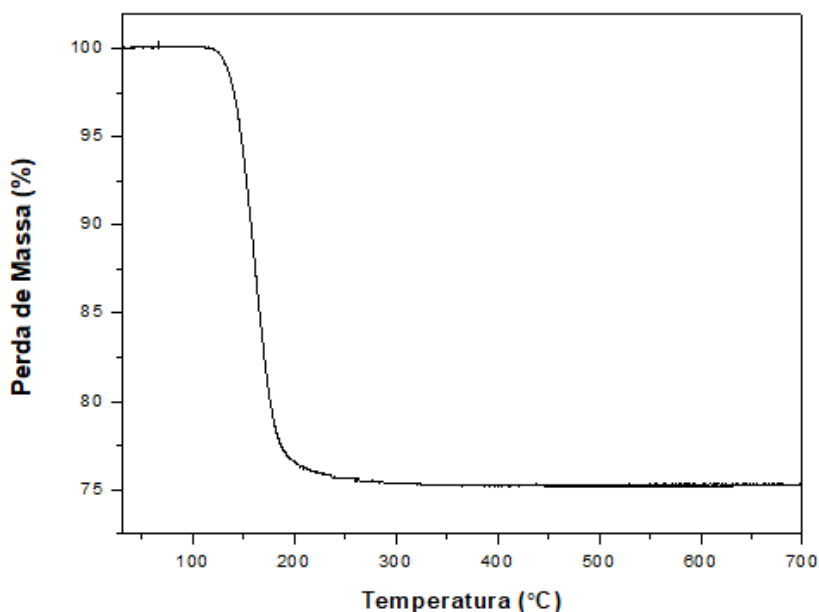
Temperatura(°C)	Transição térmica	Entalpia
161,1°C	Desidratação	- 922 J/g
360,8 °C	Transição de fase estrutural	+ 49,57 J/g

Fonte: (Autor, 2025).

A análise DSC do sal $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ evidencia dois eventos térmicos. O primeiro pico, centrado em 161,1 °C (434,5 K) com entalpia de - 922 J/g, é atribuído ao processo de desidratação, aos quais envolve a ruptura de ligações Ni-O das moléculas de água coordenadas no complexo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, e conseqüentemente as ligações hidrogênio no cristal em uma única etapa, como apresentado na Tabela 6. O segundo pico, em 360,8 °C (634 K) com $\Delta H = + 49,57$ J/g, está associado à transição de fase estrutural do resíduo restante da 1ª desidratação, visto que não está associado a nenhuma perda de massa (ABDULWAHAB; GAFFAR; EL-FADL, 2024), conforme demonstrado na Tabela 6.

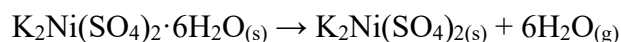
6.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A amostra em pó de $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ submetida à análise termogravimétrica para avaliar o comportamento térmico deste cristal na faixa de temperatura de 30 a 700 °C. O gráfico resultante é mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Curva de TGA para amostra $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Fonte: (Autor, 2025).

Na curva de TGA, a perda de massa na faixa de temperatura de 100 a 250 °C corresponde à perda das seis moléculas de água coordenadas ao Ni²⁺ (MARZOUGUI; ATTIA-ESSAIES; HASSEN-CHEHIMI, 2016). Logo, a decomposição térmica no intervalo de temperatura considerada pode ser representada pela seguinte reação química:



A perda de massa obtida 24,84 % e a teórica de 24,7 % são compatíveis (MORALES *et al.*, 2018; MORALES *et al.*, 2022), no evento associado ao processo de desidratação do sal K₂Ni(SO₄)₂.6H₂O, ocorrendo em uma única etapa. A estabilidade térmica do cristal até 700 °C é atribuída a estrutura cristalina deste material cerâmico formado por fortes ligações iônicas entre o íon metálico e os ânion sulfato (via-oxigênio) que se apresentam certo caráter covalente.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, o sal de Tutton $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ foi sintetizado com sucesso pelo método de solução, com elevada cristalinidade e estabilidade térmica. A caracterização por FTIR confirmou a presença de moléculas de água coordenadas ao íon Ni(II) e dos ânions sulfato em geometria tetraédrica, conforme indicado pelas bandas associadas aos estiramentos O-H e S-O e pelos demais modos vibracionais/deformações característicos de H_2O e SO_4^{2-} . Esses resultados demonstram que a estrutura formada é coerente com a estrutura cristalina de sais de Tutton.

A análise por UV-vis revelou transições d-d características do cátion Ni^{2+} em ambiente octaédrico, decorrentes da separação energética dos orbitais d nos conjuntos t_{2g} e e_g . As absorções observadas justificam a coloração verde do cristal sintetizado, refletindo a intensidade do campo ligante exercido pelas moléculas de água coordenadas e a influência estrutural do cátion K^+ nas interações moleculares.

A análise térmica indicou que o sal apresenta maior estabilidade estrutural acima de 100 °C, atribuída ao menor raio iônico e maior densidade de carga do Ni^{2+} , que intensificam as interações metal-ligante e aumentam a energia de estabilização do campo cristalino. O processo de desidratação ocorre com absorção significativa de energia, compatível com a forte coordenação das moléculas de água na esfera de coordenação do íon metálico.

Os resultados de difração de raios X confirmaram que o material cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, com excelente concordância em relação aos parâmetros de rede descritos na literatura. A célula unitária apresenta uma rede tridimensional formada por octaedros $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ conectados a tetraedros SO_4^{2-} em que estes átomos de oxigênio estão coordenados ao K^+ , estabilizados por ligações hidrogênio.

Dessa forma, o conjunto das técnicas empregadas permitiu caracterizar de forma abrangente o sal de Tutton Ni-K, demonstrando que o método de solução produz cristais bem definidos, estáveis e com baixa densidade de defeitos, a estrutura obtida é compatível com o modelo cristalográfico de Tutton. O Ni^{2+} atua como agente estabilizante na rede cristalina, influenciando diretamente as propriedades térmicas, espectroscópicas e ópticas do composto.

O trabalho evidencia, portanto, que o composto $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ apresenta excelente reprodutibilidade sintética, propriedades estruturais coerentes com a literatura e potencial para aplicações futuras em áreas que envolvam estabilidade térmica e óptica.

8 SUGESTÃO TRABALHO FUTURO

Com o objetivo de dar continuidade ao estudo feito neste trabalho propõe-se a encapsulação do $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de sais de Tutton mistos em matrizes de fibras ou óxidos metálicos seguida da avaliação detalhada do comportamento de desidratação, da reversibilidade estrutural após ciclos de hidratação–desidratação, do desempenho energético em condições de ciclagem térmica prolongada e do comportamento de corrosão em contato com materiais metálicos.

Além disso, o desenvolvimento de sais de Tutton nanoestruturados e sua incorporação em matrizes transparentes, investigando o efeito do tamanho de partícula e da dopagem nas propriedades térmicas e ópticas, com o objetivo de obter materiais compósitos capazes de atuar simultaneamente como materiais termoquímicos para armazenamento de energia térmica e filtros ópticos.

9 REFERÊNCIAS

ABDULWAHAB, A.M.; GAFFAR, M.A.; EL-FADL, A. Abu. Crystallization and characterization of $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mixed crystals for ultraviolet light filters and sensors. **Solid State Sciences**, [S.L.], v. 143, p. 107261, set. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107261>.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda, 2018. 830 p.

ÁVILA, Nadja Valéria Vasconcellos de. **Ciência dos Materiais**. Rio de Janeiro: Fundação Cecierj, 2019. 266 p.

BELOGUB, Elena V.; KRIVOVICHEV, Sergey V.; PEKOV, Igor V.; KUZNETSOV, Aleksey M.; YAPASKURT, Vasiliy O.; KOTLYAROV, Vasiliy A.; CHUKANOV, Nikita V.; BELAKOVSKIY, Dmitry I. Nickelpicromerite, $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, a new picromerite-group mineral from Slyudorudnik, South Urals, Russia. **Mineralogy And Petrology**, [S.L.], v. 109, n. 2, p. 143-152, 26 nov. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-014-0360-4>.

BLANCO, Matildes; BARELLI, Nilso; BENEDETTI, Assis Vicente; FLOR, Samuel Waldemar Andrade. Desenvolvimento de um dispositivo para obtenção de monocristais de ligas à base de cobre. **Química Nova**, [S.L.], v. 26, n. 5, p. 757-762, out. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000500021>.

BOSI, F.; BELARDI, G.; BALLIRANO, P. **American Mineralogist**, vol. 94, p. 74-82, 2009. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2898>.

BRITO, Marcos Aires de. **Química de coordenação: Série didática para o apoio à formação de professores de química** - Volume 4. Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.

BRUKER. **Attenuated Total Reflectance (ATR)**. 2025. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/atr-attenuated-total-reflectance.html>. Acesso em: 06/12/2025.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

COSTA, Fernanda Rodrigues Torres da. **Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidade e aplicações**. 2016. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016. Disponível em: <https://shre.ink/ubi>. Acesso em: 16/12/2025.

EUROPEAN COMMISSION, 'European energy storage inventory', European Commission website, accessed 24 July 2025, <https://ses.jrc.ec.europa.eu/storage-inventory>.

FRANCA, Eduardo de Faria. **ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE COMPOSTOS DE PLATINA(II) E DE NÍQUEL(II) COM DITIOCARBIMATO**. 2005. 176 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Química, Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

GHOSH, Santunu; LIMA, Alessandro H.; FLÔRES, Leonã S.; PACHECO, Tiago S.; BARBOSA, Ananias A.; ULLAH, Saif; MENDONÇA, João P.A. de; OLIVEIRA, Luiz F.C.; QUIRINO, Welber G.. Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: a new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology. **Optical Materials**, [S.L.], v. 85, p. 425-437, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.

JAIN, Anubhav; ONG, Shyue Ping; HAUTIER, Geoffroy; CHEN, Wei; RICHARDS, William Davidson; DACEK, Stephen; CHOLIA, Shreyas; GUNTER, Dan; SKINNER, David; CEDER, Gerbrand. Commentary: the materials project. **Apl Materials**, [S.L.], v. 1, n. 1, 1 jul. 2013. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4812323>. Disponível em: <https://legacy.materialsproject.org/citing>. Acesso em: 11/11/2025.

JUCÁ, Raí F.; PACHECO, Tiago S.; OLIVEIRA NETO, João G. de; SILVA, Luiz F.L. da; SILVA, José A.s. da; LIMA, J. Alves de; FREIRE, Paulo de Tarso C.; GHOSH, Santunu; PAIVA, Edinei C.; SOARES, João M.. 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. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 343, p. 126486, dez. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2025.126486>.

LEOCÁDIO, Rodolfo Rocha Vieira. **Caracterização de cristais mistos com Ni e Co da família do Sal de Tutton**. 2015. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

LEOCÁDIO, Rodolfo Rocha Vieira; PERPÉTUO, Genivaldo Júlio; FRANCO, Carlos Joel; BATISTA, Adriano Corrêa. Growth and structural characterization of Tutton salt mixed of Co and Ni. **Rem - International Engineering Journal**, [S.L.], v. 76, n. 1, p. 55-62, mar. 2023. FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/0370-44672020760009>.

LOPES, Jardel Bruno de Oliveira e outros. e Engenharia do Maranhão. Anais...São Luís(MA) IFMA, 2021. Disponível em: [https://www.even3.com.br/anais/2ndicaic2ndimmsem2020/439520-CRESCIMENTO-E-CARACTERIZACAO-ESTRUTURAL-DE-SAIS-DE-TUTTONS-\(\(NH4\)x\(K1-x\)\)2Ni\(SO4\)2.\(H2O\)6-\(X=0,0,5 e 1\)](https://www.even3.com.br/anais/2ndicaic2ndimmsem2020/439520-CRESCIMENTO-E-CARACTERIZACAO-ESTRUTURAL-DE-SAIS-DE-TUTTONS-((NH4)x(K1-x))2Ni(SO4)2.(H2O)6-(X=0,0,5 e 1)). Acesso em: 09/11/2025.

LOPES, Jardel Bruno de O.; OLIVEIRA NETO, João G.; SANTOS, Adenilson O. dos; LANG, Rossano. Evaluation of mixed Tutton salts $(\text{NH}_4\text{K})\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ or Ni) and their corresponding Langbeinite phases as thermochemical heat storage materials: dehydration/hydration behavior and reversibility of structural phase transformation. **Journal Of Energy Storage**, [S.L.], v. 98, p. 113114, set. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2024.113114>.

MANOMENOVA, V. L. RUDNEVA, E. B., VOLOSHIN, A. E. **Russ. Chem. Rev.**, n. 85, v. 6. p.585-609, 2016. <https://doi.org/10.1070/rcr4530>.

MARZOUGUI, H.; ATTIA-ESSAIES, S.; HASSEN-CHEHIMI, D. Ben. Synthesis, thermal, XRD and spectroscopic studies characterization of Tutton salt $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$). **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1120, p. 234-238, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.040>.

MATERIAIS, Coordenadoria de Especial Engenharia de. **Equipamentos B021**. [20--]. Disponível em: <https://emt.blumenau.ufsc.br/equipamentos-b021/>. Acesso em: 14/11/2025.

MORALES, Ana C.; COOPER, Nicholas D.; REISNER, Barbara A.; DEVORE, Thomas C.. Variable temperature PXRD investigation of the phase changes during the dehydration of potassium Tutton salts. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 132, n. 3, p. 1523-1534, 14 mar. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7107-0>.

MORALES, A.; COOPER, N.; REISNER, B.A.; DEVORE, T.C.. Enthalpies of formation and standard entropies for some potassium Tutton salts. **Chemical Thermodynamics And Thermal Analysis**, [S.L.], v. 8, p. 100085, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100085>.

MOULAKHNIF, Kaoutar; *et al.* Renewable approaches to building heat: exploring cutting-edge innovations in thermochemical energy storage for building heating. **Energy And Buildings**, [S.L.], v. 318, p. 114421, set. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2024.114421>.

NOSSOL, Edson. **Sólidos Iônicos**: química inorgânica. Uberlândia: Instituto de Química, 2018. 20 slides, color.

OLIVEIRA, Michelle de. **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE CRISTAIS PUROS E MISTOS DE SULFATO DE AMÔNIO HEXAHIDRATADO COM Ni E Co DA FAMÍLIA DOS SAIS DE TUTTON OBTIDOS PELO MÉTODO DE EVAPORAÇÃO ISOTÉRMICA**. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

OLIVEIRA NETO, João Gomes de. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SAIS DUPLOS SULFATADOS PARA USO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS**. 2022. 228 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2022.

OLIVEIRA NETO, João G. de; CARVALHO, Jhonatam de O.; MARQUES, Jacivan V.; SOUZA, Gislayllson D. dos S.; SILVA, Luiz F.L. da; SOUSA, Francisco F. de; FAÇANHA FILHO, Pedro F.; SANTOS, Adenilson O. dos; LANG, Rossano. Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ salt: structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 306, p. 123611, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.

OLIVEIRA NETO, João G. de; SANTOS, Franklin M. dos; SANTOS, Adenilson O. dos; LOPES, Jardel B. de O.; CARVALHO, Jhonatam O.; JUCÁ, Raí F.; LANG, Rossano. 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. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1348, p. 143530, dez. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.143530>.

OLIVEIRA NETO, João G. de; VIANA, Jailton R.; LIMA, Antonio D. da S. G.; LOPES, Jardel B. O.; AYALA, Alejandro P.; LAGE, Mateus R.; STOYANOV, Stanislav R.; SANTOS, Adenilson O. dos; LANG, Rossano. Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $K_2Mn_{0.03}Ni_{0.97}(SO_4)_2(H_2O)_6$ and $K_2Mn_{0.18}Cu_{0.82}(SO_4)_2(H_2O)_6$ for Thermochemical Heat Storage Applications: an experimental - theoretical study. **Molecules**, [S.L.], v. 28, n. 24, p. 8058, 13 dez. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules28248058>.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 1997. 349 p.

PACHECO, Tiago de Sousa. **Crescimento e caracterização de cristais de K com composição mista de Ni e Co da família do sal de Tutton**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências - Física de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

PACHECO, Tiago S.; LUDWIG, Zélia M.C.; SANT'ANNA, Diogo R.; PERPÉTUO, Genivaldo J.; FRANCO, Carlos J.; PAIVA, Edinei C.; GHOSH, Santunu. Growth and vibrational spectroscopy of $K_2Li_yNi_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($y = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) crystals. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 109, p. 103093, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103093>.

PACHECO, Tiago de Sousa. **Síntese e caracterização de cristais de $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X=NH_4, Cs$; $Y=Ni, Mn, Mg$) dopados com Neodímio, Prata, Boro e Dimetilurea**. 2021. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2021.

ROSA, C. L. *et al.* CONSTRUÇÃO DE ESPECTROFOTÔMETRO VISÍVEL PARA FINS DIDÁTICOS. **Journal Of Exact Sciences**, Ipatinga, v. 21, p. 20-25, jun. 2019.

SANTOS FILHO, P. F. **Estrutura atômica & Ligação Química**. 2. ed. Campinas: UNICAMP, p. 307, 2007.

SOCIETY, Royal. Alfred Edwin Howard Tutton, 1864 - 1938. **Obituary Notices Of Fellows Of The Royal Society**, [S.L.], v.2, n. 7, p. 621-626, jan. 1939. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rsbm.1939.0022>.

SILVA, Fabiane Leocádia da; FRANCO, Carlos Joel. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS MISTOS $(NH_4)_2Ni_xCu_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 286-293, 2015. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0854>.

VENKATACHALAM, N., RHODA, J.C., NAGARAJA, K.S. *et al.* Análises estruturais, espectrais e térmicas e efeito da radiação do cristal de sal de Tutton não estequiométrico: $[(NH_4)_2Co_{0,69}Zn_{0,31}](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. **J Mater Sci: Mater Electron**, 36, 266 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10854-025-14342-9>.

VOIGT, W., GÖRING, S. Melting of Tutton's salts studied by DSC. **Thermochimica Acta**, abril 1994. p. 13-26. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)85179-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85179-4)