

ABORDAGENS TEÓRICAS E PRÁTICAS EM PESQUISA

COORDENADORES

Patricia Bieging

Raul Inácio Busarello

ISBN 978-85-7221-557-2

2026

Yuri Volpato

Ana Paula Ineichen

Athos Fernandes Araujo

Claudio Michel Poffo

Silmar José Spinardi Franchi

SAIS DE TUTTON BASEADOS EM MN(II):

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS,
TÉRMICAS E MICROESTRUTURAIS

RESUMO:

O crescente interesse na família de cristais de Sais de Tutton tem o objetivo de analisar suas propriedades físicas e químicas, e seu potencial de aplicação em componentes tecnológicos, com destaque para sistemas termoquímicos para armazenamento de energia. 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. 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 $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ foi sintetizado a partir de $Mn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$. O método mais empregado para a síntese de cristais da família dos Sais de Tutton é a cristalização em solução aquosa por evaporação isotérmica. Neste estudo, serão apresentados resultados referentes à sua síntese, espectroscopia no infravermelho e UV-Vis, análise térmica via calorimetria diferencial de varredura (DSC), além de caracterização estrutural por Difração de Raios X. Os resultados demonstram que a síntese foi efetiva para a obtenção do sal de Tutton $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e que suas propriedades o classificam como candidato de interesse moderado para aplicações em armazenamento termoquímico de energia (Thermochemical Energy Storage-TCES).

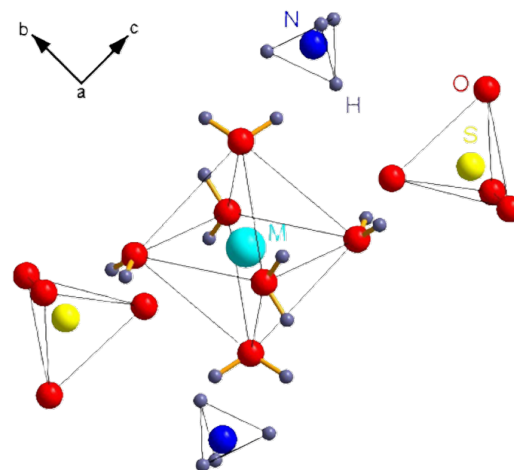
Palavras-chave: Sais de Tutton; sais de Mn(II); novos materiais; caracterizações microestruturais.

Capítulo derivado do trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina Campus Blumenau.

INTRODUÇÃO

A família de sais de Tutton foi assim nomeada por Alfred Edwin Howard Tutton, que constatou e caracterizou estes cristais isomórficos no final do século XIX, constituindo uma 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^+ , M' é um cátion bivalente Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , V^{2+} , etc., e X é um átomo do grupo 16 (BELOGUB, 2014; LOPES, 2021, OLIVEIRA, 2015). Com o passar dos anos esta família tem sido estudada com a finalidade de elucidar suas propriedades físicas e químicas, métodos de crescimento e transições de fases envolvidas; essa família de compostos pode exibir diferentes combinações de composição química (cátions M e M' diferentes, inclusive em composições mistas), mantendo, contudo, a mesma estrutura cristalina, dada a característica microestrutural relevante de todos os sais de Tutton pertencerem ao sistema monoclínico e aos grupos espaciais $P2_1/a$ e $P2_1/c$, com duas fórmulas químicas na sua célula unitária (OLIVEIRA NETO, 2022). Na Figura 1, observa-se o arranjo tridimensional do sal de Tutton, em estado sólido.

Figura 1 – Representação da estrutura do Sal de Tutton



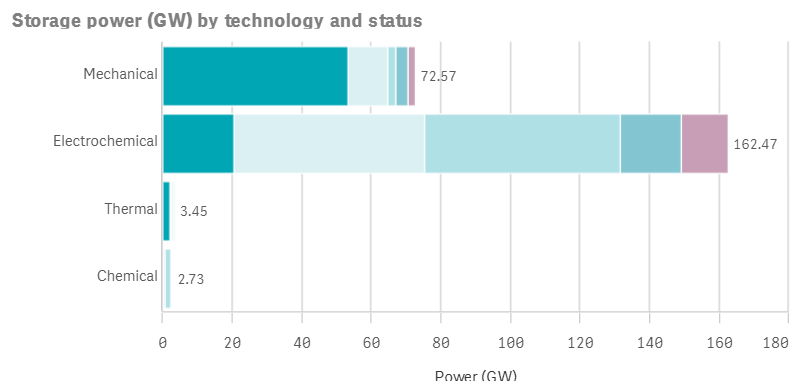
Fonte: adaptado de: LEOCADIO et al, 2023.

De acordo com a Figura 1, o íon metálico bivalente apresenta número de coordenação igual a 6, formando complexos octaédricos do tipo $[M(H_2O)_6]^{2+}$. De acordo com a Teoria do Campo Cristalino, nessa geometria de coordenação, os orbitais d semipreenchidos do íon metálico central 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. (BRITO, 2023).

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 Inventory¹, 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 2):

Figura 2 – Distribuição de energia armazenada, de acordo com as atuais tecnologias de armazenamento e seus status, Europa, 2026



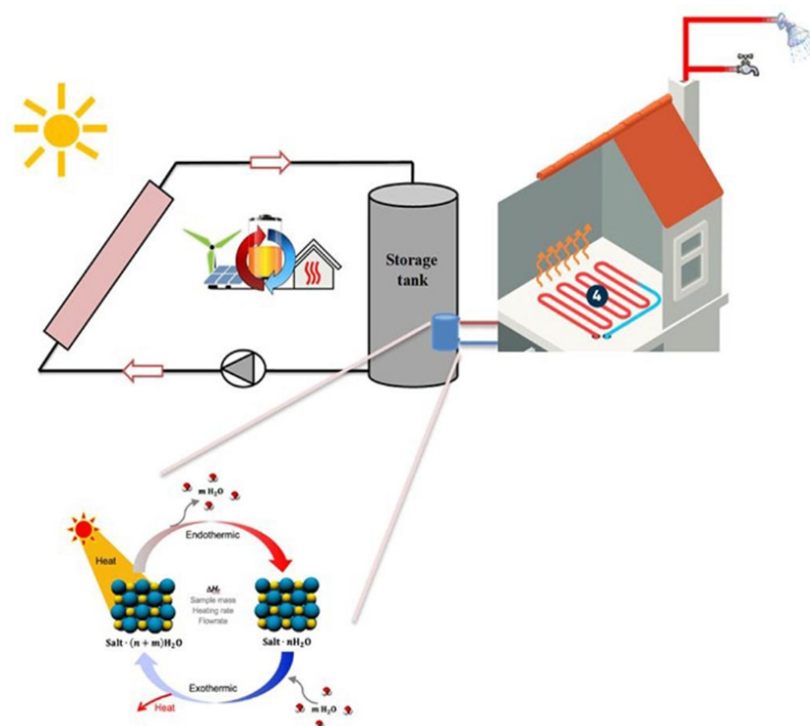
Fonte: disponível em: <https://ses.jrc.ec.europa.eu/storage-inventory>, acesso 10 de julho de 2026.

¹ Disponível em: https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC141463/JRC141463_01.pdf

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 3.

Figura 3 – 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.

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar cristais da família do sal de Tutton de Mn(II), pelo método de evaporação isotérmica de solução aquosa. Em seguida, procedeu-se às caracterizações espectroscópicas, térmicas e estruturais do composto $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

METODOLOGIA

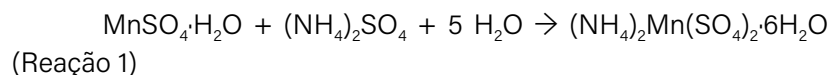
O procedimento sintético do Sal de Tutton foi adaptado de (BOSI; BELARDI; BALLIRANO, 2009). Para o preparo da solução foram utilizados os reagentes abaixo, na razão estequiométrica de 1:1 (Tabela 1).

Tabela 1 - Reagentes utilizados no preparo da solução

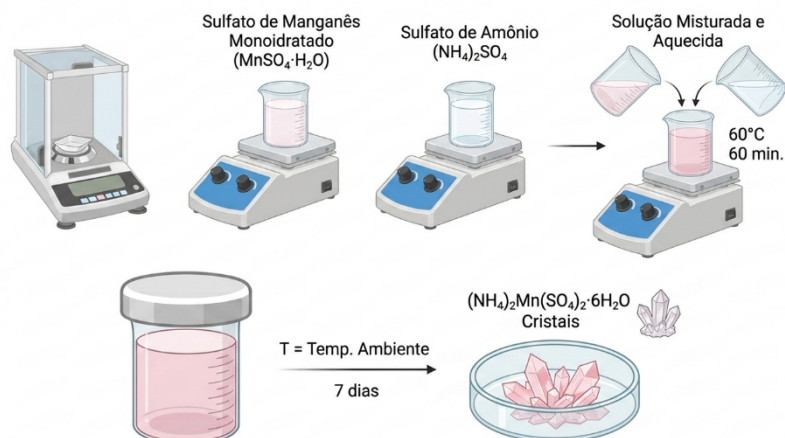
Reagentes	Fórmula	Massa Molar (g/mol ⁺)	Massa (g)
Sulfato de Manganês II (Monohidratado) P.A. - Synth	MnSO ₄ · H ₂ O	169,02	1,69
Sulfato de Amônio P.A. - Êxodo	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	1,32

Fonte: autores, 2026.

Cada reagente foi dissolvido em 10,0 mL de água deionizada sob agitação magnética e aquecimento controlado (Reação 1). Em seguida, a solução de $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi adicionada lentamente sobre a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de acordo com o Esquema 1 –



Esquema 1 – Síntese do $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: autores, 2026.

Assim que finalizada a reação, transferiu-se ainda quente para um béquer identificado, deixada solução resultante em resfriamento e em repouso absoluto por uma semana, onde ocorreu o processo de cristalização pela evaporação lenta do solvente. Após filtração e lavagem com água gelada, obteve-se o rendimento pós-secagem de 79,4 % (equivalente a 3,11 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; massa molar: $391,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

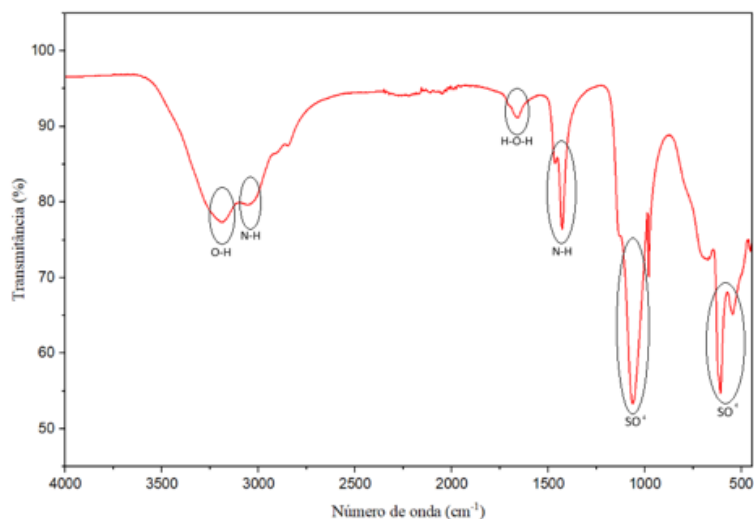
Os cristais foram obtidos no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus de Blumenau.

As demais caracterizações foram realizadas no LTE (Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia) e LMCA (Laboratório Multiusuário de Caracterização Avançada), ambos pertencentes ao Campus UFSC de Blumenau.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de infravermelho obtido para o composto $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conforme Figura 4, apresenta bandas características associadas tanto às moléculas de água de hidratação quanto ao ânion sulfato, compatíveis com a estrutura dos sais de Tutton (SEKAR; RAMAKRISHNAN; ARULDHAS, 1988; MARINOVA; GEORGIEV; STOILOVA, 2009).

Figura 4 - Espectro de FTIR referente ao cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e suas atribuições.

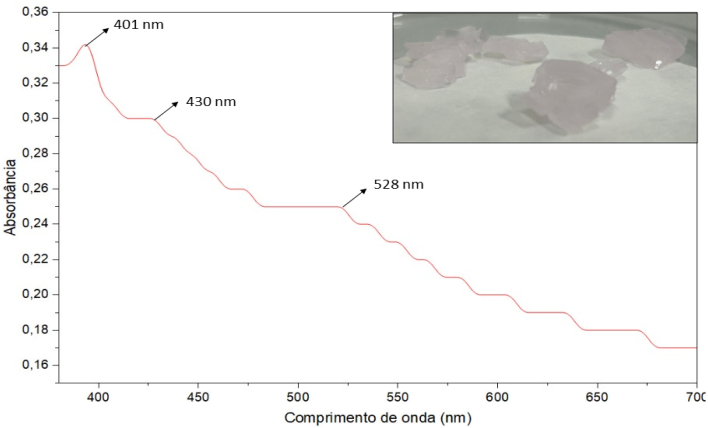


Número de Onda (cm-1)	Atribuição
3192	$\nu_s(\text{O-H})$
3054	$\nu(\text{N-H})[$
1660	$\delta(\text{H-O-H})$
1428	$\delta_{as}(\text{N-H})$
1064	$\nu_{as}(\text{SO}_4^{2-})$
980	$\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$
688 - 455	$\delta(\text{O-S-O})$

Fonte: autores, 2026.

O espectro de absorção UV-Vis (Figura 5) da solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; caminho óptico 1,0 cm; $T = 25^\circ\text{C}$) exibe o perfil diagnóstico do íon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: bandas de baixíssima intensidade distribuídas na região visível e próxima ao UV, produto de transições eletrônicas duplamente proibidas pelas regras de seleção. A coloração rosa pálida do cristal e de sua solução é a manifestação macroscópica dessas restrições quânticas (BLEANEY; INGRAM, 1951; XU *et al.*, 2025).

Figura 5 – Espectro UV-Vis da solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e suas atribuições



Fonte: autores, 2026.

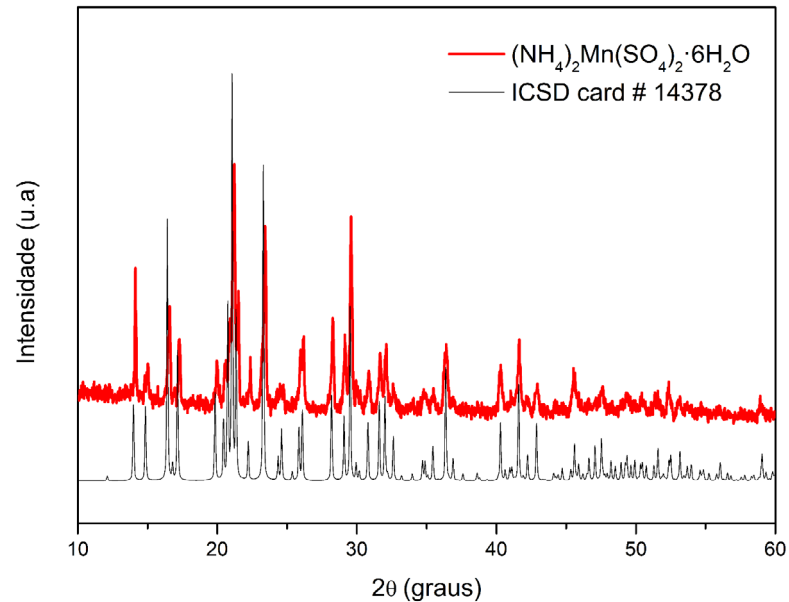
A configuração d^5 de spin alto do Mn(II) gera o estado fundamental ${}^6A_{1g}(S)$ com $S = 5/2$. Nenhum estado excitado de mesma multiplicidade é acessível no diagrama de Tanabe-Sugano: todos os estados superiores são quartetos ($\Delta S = 1$) ou dubletos ($\Delta S = 2$), tornando todas as transições proibidas por spin simultaneamente proibidas por Laporte no sítio de inversão C_1 do grupo $P2_1/a$ (PAVIA *et al.*, 2001; BLEANEY; INGRAM, 1951).

O pico diagnóstico em 401 nm corresponde à transição ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow [{}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G)]$, energeticamente independente de Δ_o e, portanto, altamente específica para Mn(II) em campo octaédrico (XU *et al.*, 2025). Componentes menos intensas próximas a 530 nm resultam na transmissão seletiva interpretada como rosa claro. Diferentemente dos análogos de Cu(II) - nos quais a distorção Jahn-Teller multiplica e desloca as bandas d-d (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2024) - o espectro do sistema de Mn(II) é compacto e previsível, reflexo direto da geometria octaédrica regular com $d(Mn-O) = 2,18 \text{ \AA}$ confirmada por Montgomery, Chastain e Lingafelter (1966) e reproduzida nos sólidos mistos $(NH_4)_2Mn_{1-x}Zn_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ de Oliveira Neto *et al.* (2022).

A caracterização estrutural do sal de Tutton, $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, foi consolidada por meio da análise de Difração de Raios X (DRX), Figura 6. A indexação dos planos cristalinos foi conduzida comparando-se as reflexões experimentais com o padrão simulado do ICSD (nº 14378), observando-se concordância nas posições angulares (2θ). Esta convergência confirma a identificação do material como um membro da família isomórfica dos sais de Tutton.

Os dados cristalográficos, sumarizados na Tabela 2, confirmam que o cristal pertence ao sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5), com duas unidades de fórmula por célula unitária ($Z=2$). A designação $P2_1/a$ é adotada neste trabalho em alinhamento com o modelo clássico de Montgomery, Chastain e Lingafelter (1966).

Figura 6 - Difração de raios X dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: autores, 2026.

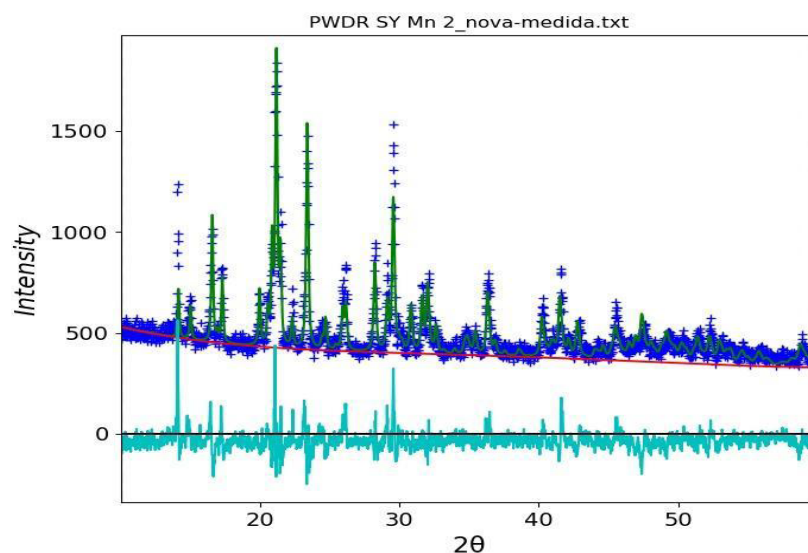
Tabela 2 - Parâmetros cristalográficos refinados para o $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Simetria	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/a$
a (Å)	9,34
b (Å)	12,65
c (Å)	6,23
β (°)	106,9
V	704,29
Densidade (g.cm^{-3})	1,85

Fonte: autores, 2026.

Após a realização do refinamento Rietveld (Figura 7) pode-se notar discrepâncias nas intensidades relativas, notadamente em 14° e 30° (2θ), são atribuídas ao fenômeno de orientação preferencial, comum em sais que desenvolvem hábitos cristalinos prismáticos ou em plaquetas.

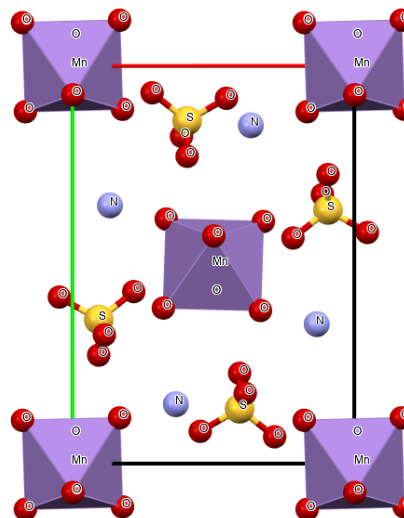
Figura 7 – Padrão de DRX refinado pelo método de Rietveld para os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: autores, 2026.

Finalmente, a análise estrutural confirma que o íon Mn(II) ocupa um sítio com centro de inversão (C_i), coordenado por seis moléculas de água em geometria octaédrica quase regular, com distâncias médias Mn-O de $2,18 \text{ \AA}$. Essa regularidade geométrica confere consistência interna aos resultados: a ausência de distorção de Jahn-Teller explica a ausência de bandas intensas no espectro de UV-Vis e a estabilidade térmica observada no DSC, conforme exposto na Figura 9, na sequência.

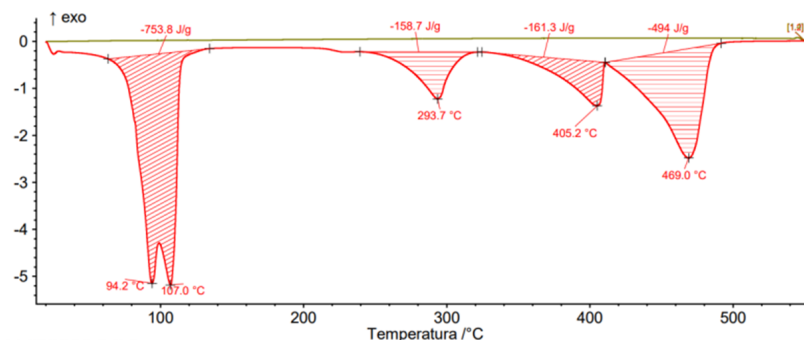
Figura 8 – Parâmetros cristalográficos da amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: autores, 2026.

O perfil calorimétrico obtido via Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para o $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ descreve de forma sequencial os eventos endotérmicos associados à progressiva desestabilização da rede cristalina monoclinica com o aumento da temperatura (BROWN, 2001), conforme Figura 9. A estabilidade inicial da estrutura cristalina se mantém até aproximadamente 70 - 90 °C, sendo seguida por um evento endotérmico duplo em 94,2 °C e 107,0 °C, atribuído à remoção sequencial das moléculas de água coordenadas. Esse comportamento sugere a presença de ambientes cristalográficos distintos para as moléculas de água, indicando possíveis etapas intermediárias de desidratação parcial nesta classe de sais duplos (SMITH *et al.*, 2024; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2024). A interpretação desses eventos exige a compreensão da arquitetura de ligações hidrogênio que governa a coesão do retículo, bem estabelecida por Montgomery, Chastain e Lingafelter (1966) para este sistema específico.

Figura 9 – Curva de DSC com valores de entalpias para $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: autores, 2026.

De acordo com a Figura 9, a organização estrutural do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, associada à configuração eletrônica d^5 de alto spin do Mn(II), contribui para uma geometria de coordenação relativamente regular e simétrica (BLEANEY; INGRAM, 1951; MONTGOMERY *et al.*, 1966). Essa alta regularidade geométrica da geometria de coordenação octaédrica relacionada ao íon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reflete um perfil térmico inicial bem definido e sem sobreposições cinéticas complexas, onde a energia envolvida no processo mostra-se perfeitamente consistente com a quebra direcionada das interações metal-água de coordenação (GOMES, 2025).

Em temperaturas mais elevadas, observam-se novos eventos endotérmicos correspondentes à decomposição química. Os picos em 293,7 °C (-158,7 J.g⁻¹) e 405,2 °C (-161,3 J.g⁻¹) indicam processos intermediários de transição e início da decomposição da rede, promovendo a formação induzida de sulfato de manganês anidro (MnSO_4) (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2022). O evento em 469,0 °C (-494,0 J.g⁻¹) associa-se à evolução final desse processo, envolvendo a reorganização estrutural do sulfato anidro e a liberação de espécies gasosas (BROWN, 2001). A decomposição pirolítica completa ocorre apenas acima de 600 °C, fora da faixa analisada.

Utilizando a Equação 1 abaixo, relacionada à etapa de desidratação total de 6 H₂O, obtém-se:

$$\Delta H_{\text{mol}} = (\Delta H_f / w \times M_{\text{sal}}) / (nH_2O \times 1000) \text{ (Equação 1)}$$

$$\Delta H_1 = 753,8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 391,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (6 \times 1000) = 49,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}^{-1}$$

onde $MM_{\text{sal}} = 391,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ é a massa molar do (NH₄)₂Mn(SO₄)₂·6H₂O e nH_2O é o número de moléculas de água correspondentes ao pico analisado ($n = 6$).

A entalpia experimental obtida (49,2 kJ·mol⁻¹·H₂O⁻¹) é compatível com a faixa de 50-80 kJ·mol⁻¹·H₂O⁻¹ reportada para sais de Tutton de amônio, sais de Ni²⁺ ou K-Zn (SMITH; WEINBERGER; WERNER, 2024; VOIGT; GÖRING, 1994) e situa-se abaixo do valor de $\approx 80,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}^{-1}$ determinado para o K₂Cu(SO₄)₂·6H₂O por de Oliveira Neto *et al.* (2024). Essa diferença é fisicamente esperada: no análogo cuproso, a distorção Jahn-Teller fortalece as ligações de hidrogênio axiais O-H...O e aumenta a entalpia de desidratação. No sistema de Mn(II), a geometria octaédrica regular (ausência de distorção Jahn-Teller, configuração d⁵ de spin alto) gera um retículo mais isotrópico, sem diferenciação marcante entre as ligações Mn-OH₂ axiais e equatoriais no arranjo octaédrico, número de coordenação 6. Este dado experimental apresenta concordância com a literatura para a ruptura de ligações coordenadas (OKHRIMENKO *et al.*, 2017) em sais semelhantes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, o sal de Tutton (NH₄)₂Mn(SO₄)₂·6H₂O 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 de hidratação, dos cátions amônio

e dos ânions sulfato em geometria tetraédrica, conforme indicado pelas bandas de estiramento O–H, N–H e pelos modos vibracionais característicos de SO_4^{2-} . Esses resultados demonstram que a estrutura formada é coerente com a estrutura cristalina do sal de Tutton.

A análise espectroscópica UV-Vis revelou um comportamento característico do íon Mn^{2+} em coordenação octaédrica, com bandas de absorção amplas e de baixa intensidade, resultantes de transições eletrônicas simultaneamente proibidas pelas regras de seleção de spin e de Laporte. Esse comportamento explica a coloração rosa pálida do material e confirma a presença do complexo hexaaquo no retículo cristalino.

Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicaram que o comportamento térmico do sistema é governado por múltiplos processos sobrepostos. A etapa inicial de desidratação ocorreu de forma sequencial e bem definida, refletindo diferentes ambientes de coordenação das moléculas de água no complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A entalpia média obtida ($\sim 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$ por molécula de H_2O) apresentou excelente concordância com valores reportados para sais hidratados análogos, demonstrando consistência termodinâmica do sistema.

A análise por difração de raios X confirmou a formação da fase cristalina monoclinica característica dos sais de Tutton, em concordância com modelos estruturais clássicos. Pequenas discrepâncias observadas nas intensidades relativas dos picos foram atribuídas principalmente a efeitos de orientação preferencial, evidenciando a complexidade do processo de cristalização e a possível ocorrência de cocrystalização dos reagentes de partida.

De forma geral, os resultados demonstram que o sal sintetizado apresenta comportamento estrutural e propriedades físico-químicas coerentes com os sais de Tutton descritos na literatura. Os dados de estabilidade térmica posicionam o $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

como candidato de interesse moderado para aplicações em armazenamento termoquímico de energia (TCES), com vantagens em custo de síntese e disponibilidade de precursores, mas com limitações relacionadas à menor temperatura de operação em comparação com análogos de Ni^{2+} , Cu^{2+} , K-Zn e sistemas $\text{NH}_4\text{-M}$.

REFERÊNCIAS

BELOGUB, E. V.; KRIVOVICHEV, S. V.; PEKOV, I. V.; KUZNETSOV, A. M.; YAPASKURT, V. O.; KOTLYAROV, V. A.; CHUKANOV, N. V.; BELAKOVSKIY, D. I. Nickelpicromerite, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-014-0360-4>.

BLEANEY, B.; INGRAM, D. J. E. **The paramagnetic resonance spectra of two salts of manganese**. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, v. 205, n. 1082, p. 336-356, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0033>.

BOSI, F.; BELARDI, G.; BALLIRANO, P. Structural features in Tutton's salts $\text{K}_2[\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, with $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, and Zn . **American Mineralogist**, [S.L.], v. 94, n. 1, p. 74-82, 1 jan. 2009. Mineralogical Society of America. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2009.2898>.

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

EUROPEAN COMMISSION. **European Energy Storage Inventory**. European Commission, 2026. Disponível em: <https://ses.jrc.ec.europa.eu/storage-inventory>. Acesso em: 10 jul. 2026.

LEOCÁDIO, R. R. V. **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, R. R. V.; PERPÉTUO, G. J.; FRANCO, C. J.; BATISTA, A. C.. 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). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672020760009>.

LOPES, J. B. de O. *et al.* **CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE SAIS DE TUTTONS $(\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ($x=0, 0,5$ e 1)**. In: Proceedings of the 2nd (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 2nd (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão. Anais... São Luís (MA) IFMA, 2021. Disponível em: [https://www.even3.com.br/anais/2ndicaic2ndimmsem2020/439520-crecimento-e-caracterizacao-estrutural-de-sais-de-tuttons-\(\(nh4\)x\(k1-x\)\)2ni\(so4\)2%b7\(h2o\)6-\(x--0-05-e-1\)](https://www.even3.com.br/anais/2ndicaic2ndimmsem2020/439520-crecimento-e-caracterizacao-estrutural-de-sais-de-tuttons-((nh4)x(k1-x))2ni(so4)2%b7(h2o)6-(x--0-05-e-1)).

MARINOVA, D.; GEORGIEV, M.; STOILOVA, D. Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. I. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in magnesium sulfates and selenates. **Journal of Molecular Structure**, v. 929, n. 1-3, p. 67-72, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.04.004>.

MONTGOMERY, H.; CHASTAIN, R. V.; LINGAFELTER, E. C.. The crystal structure of Tutton's salts. V. Manganese ammonium sulfate hexahydrate. **Acta Crystallographica**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 731-733, 1 nov. 1966. International Union of Crystallography (IUCr). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66001762>.

MOULAKHNIF, K. *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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2024.114421>.

OKHRIMENKO, L. *et al.* Thermodynamic study of $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system dehydration at low pressure in view of heat storage. **Thermochimica Acta**, v. 656, p. 135-143, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.08.015>.

OLIVEIRA, M. **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, J. G. 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, J. G. *et al.* 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. **Journal of Molecular Modeling**, v. 28, n. 11, p. 341, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-022-05323-4>.

OLIVEIRA NETO, J. G. *et al.* Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: thermostructural, spectroscopic, Hirshfeld surface, and DFT investigations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 30, n. 10, p. 339, 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-024-06089-7>.

OLIVEIRA NETO, J. G. de, *et al.* Tutton $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ 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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.

OLIVEIRA NETO, J. G. de, *et al.* 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**, [S.L.], v. 28, n. 24, p. 8058, 13 dez. 2023. MDPI AG. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules28248058>.

OUSALEH, H. A. *et al.* Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies. **Renewable Energy**, v. 162, p. 447-457, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 3. ed. Belmont: Thomson Learning, 2001.

SEKAR, G.; RAMAKRISHNAN, V.; ARULDHAS, G. IR and polarized Raman spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= Zn, Mn). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 424-427, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90375-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90375-1).

SMITH, J.; WEINBERGER, P.; WERNER, A. Dehydration performance of a novel solid solution library of mixed Tutton salts as thermochemical heat storage materials. **Journal of Energy Storage**, v. 78, p. 110003, fev 2024. Elsevier BV. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110003>.

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

XU, Y. *et al.* The clean analysis process of Mn^{2+} for industries: a comparative study on direct determination of high-concentration Mn^{2+} in solution using spectrophotometry. **BMC Chemistry**, v. 19, p. 21, 2025. <https://doi.org/10.1186/s13065-024-01367-0>.

Ana Paula Ineichen

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Blumenau. Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação, Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais. GESMat – Grupo de Estudos e Síntese de Materiais. 89065-200, Blumenau – SC. Graduada do Curso de Engenharia de Materiais.

E-mail: ineichenanapaula@gmail.com

Athos Fernandes Araujo

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Florianópolis. GESMat – Grupo de Estudos e Síntese de Materiais. 89065-200, Blumenau – SC. Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

E-mail: athos.araujo@posgrad.ufsc.br

Claudio Michel Poffo

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Blumenau. Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação, Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais. GESMat – Grupo de Estudos e Síntese de Materiais. 89065-200, Blumenau – SC. Professor associado.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-6270-3121>

E-mail: claudio.poffo@ufsc.br

Silmar José Spinardi Franchi

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Blumenau. Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação, Departamento de Ciências Exatas e Educação. GESMat – Grupo de Estudos e Síntese de Materiais. 89065-200, Blumenau – SC. Professor associado.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-0376-0366>

E-mail: silmar.franchi@ufsc.br

Yuri Volpato

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Blumenau. Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação, Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais. GESMat – Grupo de Estudos e Síntese de Materiais. 89065-200, Blumenau – SC. Graduando do Curso de Engenharia de Materiais.

E-mail: volpyuri@gmail.com