PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TÉRMICAS DO SAL DE TUTTON MISTO $K_2Zn_{0,5}Mg_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$ PARA USO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE CALOR TERMOQUÍMICO

Franklin M. dos Santos[1*], Ronilson S. Santos[1], Eduardo S. Alves[1], Ketelly E. S. Alves[1], João G. O. Neto[1] e Adenilson O. Santos[1]

[1]Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM), Universidade Federal de Maranhão (UFMA). Imperatriz, MA, Brasil.
franklin.mota@discente.ufma.br

Resumo: Neste estudo foram obtidos cristais de sais de Tutton para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia termoquímica, obtendo sais de Tutton mistos de $K_2Zn_{0,5}Mg_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$ pela técnica de evaporação lenta. Análises (DRX, FT-IR, DSC) confirmaram simetria monoclínica com grupo espacial $P2_1/c$ (Z=2), os grupos funcionais característicos do sistema foram obtidos e entalpia de desidratação de 230,18 kJ/mol com densidade energética de 1,37 GJ/m³. Estes dados revelam que o material se apresenta como promissor para aplicações energéticas sustentáveis.

Palavras-chave: Sais de Tutton mistos; Armazenamento de energia termoquímica; Crescimento de cristais; Caracterização termoestrutural.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a sociedade tem avançado na adoção de fontes de energia renováveis e livres de carbono, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis. No entanto, o consumo de energia residencial e comercial, especialmente em regiões como a Europa, que representam cerca de 75% do consumo total (IEA (2024), ainda é amplamente baseado em fontes poluentes. Diante desse cenário, pesquisadores buscam alternativas sustentáveis e eficientes para suprir essa demanda, contribuindo significativamente para a redução das emissões de carbono (LIN; ALVA; FANG, 2018; MORAES *et al.*, 2024).

O desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia termoquímica tem ganhado destaque como uma alternativa eficiente e sustentável, atuando como fonte energética renovável e contribuindo para a redução das emissões de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis (DONKERS *et al.*, 2017). Diversos estudos têm explorado a produção de energia térmica por sorção, destacando o potencial dos sistemas cristalinos baseados em cristais hidratos como dispositivos promissores para armazenamento de energia (DE VIVAR *et al.*, 2006). Essa classe de materiais apresenta a capacidade de armazenar calor sem a necessidade de isolamento térmico para minimizar perdas, tornando-os dispositivos estáveis e altamente eficientes ao longo do tempo, sem comprometer seu desempenho (RUDNEVA *et al.*, 2017).

Entre os materiais com potencial para essa aplicação, diversos estudos indicam que os sais de Tutton possuem características promissoras para o armazenamento térmico, incluindo estabilidade regular e ciclabilidade, o que viabiliza sua utilização por múltiplos ciclos (DE OLIVEIRA NETO *et al.*, 2025; LOPES *et al.*, 2024a; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2024a). O desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia termoquímica tem ganhado destaque como alternativa eficiente, atuando como fonte energética renovável reduzindo as emissões de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis (IEA, 2024).

Diversos estudos baseados na produção de energia através do calor por sorção vêm sendo desenvolvidos, onde o uso de sistemas cristalinos a partir de cristais hidratos vem apresentando potencial na utilização como dispositivos de armazenamento de energia (KOSOVA *et al.*, 2018), visto que esta classe de materiais são capazes de armazenar calor sem a necessidade de serem isolados para reduzir as perdas de potencial para o meio, logo, são dispositivos estáveis de elevada eficiência por longos períodos e sem perdas (KOOIJMAN *et al.*, 2022). Dentre os potenciais materiais utilizados, diversos estudos relatam que os sais de Tutton aprestam características promissoras para o armazenamento calor, além de elevada estabilidade possibilitando a ciclabilidade do material (DE VIVAR *et al.*, 2006).

Os compostos pertencentes a classe dos sais de Tutton, são um grupo de sais hidratos isomorfos de fórmula química $A^{I}_2B^{II}(XO_4)_2(H_2O)_6$, onde A^{I} são monocátions geralmente pertencente ao grupo 1A da tabela periódica (K^+, Rb^+ e Na^+); B^{II} são cátions bivalentes metálicos geralmente pertencente aos períodos 4 e 5 da tabela periódica (Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, V^{2+}, Cd^{2+}, dentre outros); $(XO_4)^{2-}$ inclui sulfatos e selenatos que compõem o sal ($(SO_4)^{2-}$, $(SeO_4)^{2-}$). Este sistema cristalino apresenta simetria monoclínica pertencente ao grupo $P2_1/a$ ou $P2_1/c$, possuindo duas fórmulas para cada célula unitária (Z = 2), apresentando leve deformação estrutural devido ao efeito Jahn – Teller e variabilidade estrutural em função das condições de temperatura e pressão imposta a estrutura cristalina (GHOSH *et al.*, 2018; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2024a). Estes sistemas inorgânicos, têm sido amplamente investigados, por apresentarem propriedades físico-químicas que notáveis, visto que os sais de Tutton são estruturas hidratadas capazes de liberar até seis moléculas de água em reações reversíveis. Sua complexidade cristalográfica os torna promissores para armazenamento de energia em temperaturas médias e baixas, proporcionando altas densidades energéticas (PACHECO *et al.*, 2017).

Neste trabalho, relatamos a obtenção de um cristal pertencente à família dos sais de Tutton mistos, sintetizado em solução aquosa pelo método de evaporação lenta do solvente. O cristal obtido possui a fórmula $K_2Zn_{0,5}Mg_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$. O estudo baseou-se na análise estrutural do cristal por difração de raios X, que confirmou a obtenção do material. Além disso, foi realizada análise térmica para determinar a densidade de armazenamento de energia e os parâmetros termoanalíticos complementares. Adicionalmente, medidas espectroscópicas de FT-IR foram conduzidas para verificar as propriedades vibracionais do sal.

Os resultados indicam que esse sal pode ser classificado como um potencial candidato para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia termoquímica.

MATERIAL E MÉTODOS

Os cristais Tutton mistos $K_2Zn_{0,5}Mg_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$, intitulados como KZnMgSOH, foram cultivados com sucesso pelo método de evaporação lenta do solvente durante um período de 30 dias. A amostra cristalina apresentou morfologia prismática com uma translucidez e coloração amarelada. Inicialmente, os reagentes foram pesados para atingir a razão molar 2:1:1 dos reagentes K_2SO_4, $ZnSO_4(H_2O)_7$, $MgSO_4(H_2O)_7$ (> 99% Sigma Aldrich). Em seguida, os compostos foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada em agitação magnética constante (360 RPM) durante um intervalo de 5 horas. A solução final foi filtrada, recoberta com filme plástico foi armazenada em estufa em temperatura constante (308 K) para nucleação da fase sólida. Após a obtenção do cristal, a amostra foi lavada com acetona para a

remoção das impurezas e seca à temperatura ambiente por 48 horas para posteriormente ser analisada.

A estrutura cristalina do sal de Tutton KZnMgSOH foi analisada por DRXP usando, em um difratômetro da PANalytical modelo Empyrean, operando com radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å), geometria Bragg-Bretano, utilizando passo angular de 0,02º a cada 2 segundos, em intervalo angular de 10 – 50º, a temperatura ambiente, operando a 40 kV/40 mA. Os parâmetros de difração foram refinados pelo método de Rietveld usando o software EXPGUI-GSAS II (TOBY, 2001) com base nos dados previamente reportados na literatura presentes na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD n° 161155.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) da amostra em pó foi obtido por um espetrômetro da Bruker, modelo Vertex, 70 V, pelo método da pastilha de KBr, sob as seguintes condições experimentais: média de 32 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1}.

A análise térmica foi realizada a partir de um analisador térmico Shimadzu DSC-60. A medida foi realizada conforme os parâmetros: atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) em uma razão de aquecimento de 10 ºC/min, utilizando cadinho de alumínio fechado, na faixa de 25 a 400 ºC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise do padrão difração de raios X no pó (DRXP) via refinamento Rietveld, o sal de Tutton KZnMgSOH cristalizou na simetria cristalina monoclínica com grupo espacial $P2_1/c$, contendo duas fórmulas por célula unitária (Z= 2) . Os parâmetros da célula unitária estão descritos na Tabela 1 e o padrão de difração obtido a partir da DRXP está apresentado na Fig. 1 (a), com os índice de qualidade do refinamento indicando bom ajuste (R_{wp} (%) = 8.27; Rp (%) = 6.36; S = 1.22).

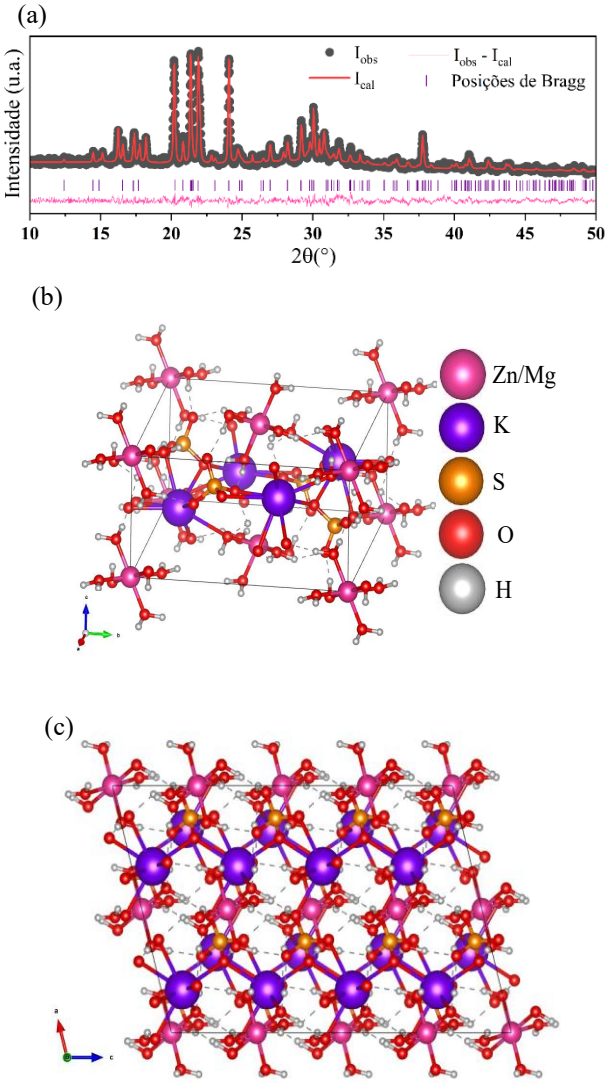

Figura 1. (a) Padrão de DRXP para o cristal $K_2ZnMg(SO_4)_2(H_2O)_6$, refinado pelo método de Rietveld. (b) Célula unitária no sistema monoclínico ao longo dos eixos *abc* sob a forma poliédrica representado suas respectivas ligações de hidrogênio formada entre os fragmentos moleculares. (c) Supercélula 2 × 2 × 2.

Tabela 1. Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para o cristal KZnMgSOH.

Parâmetros	**Experimental KZnMgSOH**
a [Å]	9.0571(3)
b [Å]	12. 2247(1)
c [Å]	6.1431(8)

α=γ[º]	90
β[º]	104.81(3)
V[Å^3]	657.5(2)
Z	2

A Figura 1 (b) ilustra a representação da célula unitária para o sal de Tutton misto, onde os octaedros estão ligados diretamente aos átomos de potássio através de interações intermoleculares. Estes fragmentos se propagam ao longo da rede cristalina, compondo um sistema periodicamente ordenado baseado em ligações químicas secundárias, incluindo interações íon-dipolo como abordado na Figura. 1 (c).

A Figura 2 mostra o espectro de IR experimental com suas bandas de frequência, observou-se que na faixa espectral de 3600 – 3000 cm^{-1}, uma ampla banda é identificada característica de estiramentos das moléculas de H_2O, adicionalmente outros modos característicos de vibrações das moléculas de H_2O foram identificadas ao longo de todas as faixas espectrais, devido a água atuar como importante fragmento capaz de estabilizar a rede cristalina dos sais de Tutton, através de seus contatos intermoleculares. Além disso observou-se contribuições de modos vibracionais dos tetraedros $[SO_4]^{2-}$ do tipo deformação, em comprimentos de ondas mais curtos. Também foram identificadas contribuições dos íons $[Zn/Mg(H_2O)_6]^{2+}$ conforme observados em comparação aos sais hidratados $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ (AIT OUSALEH *et al.*, 2020; LOPES *et al.*, 2024b; OLIVEIRA NETO *et al.*,2024b), $K_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$ (MARGULIS;TEMPLETON, 1962; RAMASAMY et al., 2012).

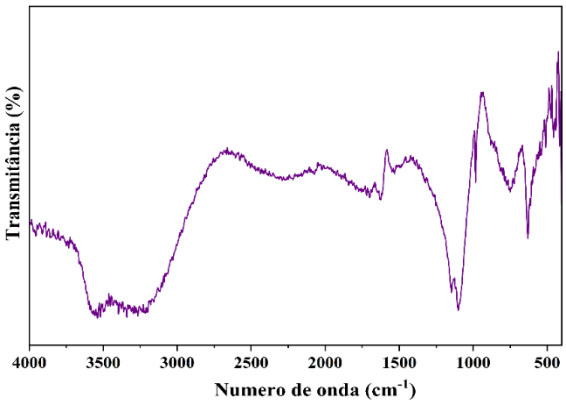

Figura 2. Espectro de FT-IR para o sal de Tutton $K_2ZnMg(SO_4)_2(H_2O)_6$ (ao longo do intervalo de 400 – 4000 cm^{-1}).

O termograma de DSC na faixa de temperatura entre 30 e 500 °C está representado na Figura 3, onde são registrados eventos endotérmicos e exotérmicos. O processo de desidratação no termograma é apresentado duas etapas (≈ 51°C e ≈90 °C) com uma entalpia de 230,18 (KJ/mol) (38,36 KJ/(H_2O)mol). A Tabela 2 aborda os parâmetros termoanalíticos obtidos para a amostra.

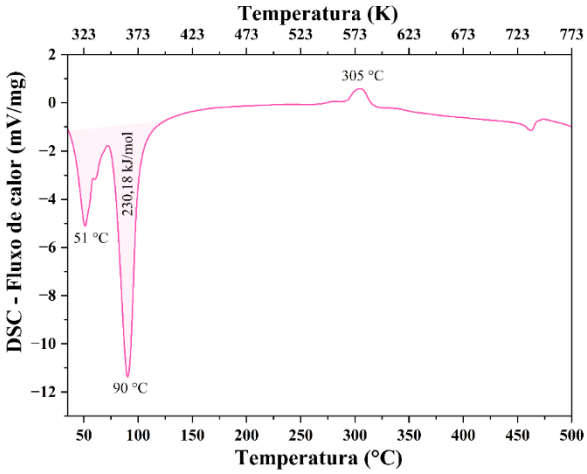

Figura 3. Análise DSC de KZnMgSOH.

Tabela 2. Dados termoanalíticos do sal de Tutton KZnMgSOH.

Parâmetros	Sal KZnMgSOH
T_{pico} (ºC)	51 - 90
ΔH_{exp} (KJ/mol)	230,18

ΔH_{exp} (KJ/H_2O mol)	38,36
MM_{sal} (g/mol)	402,75
ρ_{sal} (g/cm^3)	2,4725
ΔH_V (GJ/m^3)	1,37

Em estudos realizados por Kooijman et al. (2022), foram avaliados o potencial de armazenamento termoquímico em 24 hidratos. Ao longo de sua análise foi adotado como critério a temperatura de desidratação < 100 °C, e densidade de energia > 1,3 GJ/m^3, para os hidratos serem considerados candidatos promissores para aplicação como dispositivos de energia termoquímica. De acordo com os autores o sal KZnMgSOH apresentou os seus picos do evento de desidratação em torno de 51 e 90 °C, uma entalpia de desidratação 230,18 KJ/mol e uma densidade de energia de 1,37 GJ/m^3. Tais resultados tornam este material um candidato promissor para aplicações em dispositivos termoquímicos.

CONCLUSÃO

As propriedades dos cátions bivalentes utilizados neste trabalho, como o zinco (Zn) e o magnésio (Mg), desempenham um papel crucial na formação e na estabilidade estrutural do cristal estudado. Esses elementos, conhecidos por suas características químicas e térmicas, proporcionaram ao composto propriedades ideais para aplicação em sistemas de armazenamento de energia termoquímica. Além disso, o método de síntese empregado, caracterizado por ser acessível e de baixo custo, constitui um aspecto significativo para a viabilização prática e sustentável do material.

O cristal sintetizado destaca-se pela sua estabilidade térmica, demonstrada pela liberação reversível de moléculas de água em uma faixa de temperatura específica, que vai de 51 a 90 °C. Essa característica é fundamental para o funcionamento em sistemas termoquímicos, onde a reversibilidade é uma das principais exigências para garantir ciclos de armazenamento e liberação de energia eficientes. Complementarmente, a entalpia de desidratação, quantificada em 230,18 kJ/mol, e a densidade de energia de 1,37 GJ/m³ revelam a capacidade do material de armazenar e liberar energia de forma eficaz e consistente.

Essas propriedades físico-químicas tornam esse cristal não apenas promissor para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia termoquímica, mas também uma alternativa sustentável e inovadora no campo das energias renováveis. Em um contexto em que a busca por novas tecnologias para armazenamento de energia é essencial para atender às demandas energéticas globais e reduzir a dependência de fontes não renováveis, materiais como este representam um avanço significativo. Eles oferecem um caminho viável para a implementação de sistemas mais eficientes e ambientalmente responsáveis, contribuindo para um futuro energético mais sustentável e equilibrado.

AGRADECIMENTOS

A pesquisa foi desenvolvida com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

AIT OUSALEH, H. *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, 1 dez. 2020. Acesso em: 11 abr. 2025.

DE OLIVEIRA NETO, J. G. *et al.* Design, characterization, and insights theoretical on (NH4)2Fe0.11Ni0.89(SO4)2(H2O)6 crystal: A novel Tutton salt for UV-B optical filters and thermochemical heat storage batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 347, p. 125291, 1 jul. 2025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459625001148>. Acesso em: 11 mar. 2025.

DE VIVAR, M. E. D. *et al.* Disodium nickel bis(sulfate) tetrahydrate: A nickel astrakanite. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 62, n. 9, p. i196–i198, 25 set. 2006. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?lh2132>. Acesso em: 4 abr. 2025.

DONKERS, P. A. J. *et al.* A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. *Applied Energy*, v. 199, p. 45–68, 1 ago. 2017. Acesso em: 11 mar. 2025.

GHOSH, S. *et al.* Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications. *Journal of Crystal Growth*, v. 487, p. 104–115, 1 abr. 2018. Acesso em: 11 mar. 2025.

IEA (2024), Eficiência Energética 2024. . Paris: [s.n.], nov. 2024. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/f304f2ba-e9a2-4e6d-b529-fb67cd13f646/EnergyEfficiency2024.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2025.

KOOIJMAN, W. *et al.* Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage. *Journal of Energy Storage*, v. 55, p. 105459, 15 nov. 2022. Acesso em: 9 jan. 2025.

KOSOVA, D. A. *et al.* Thermodynamic properties of ammonium magnesium sulfate hexahydrate (NH4)2Mg(SO4)2·6H2O. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 118, p. 206–214, 1 mar. 2018. Acesso em: 15 abr. 2025.

LIN, Y.; ALVA, G.; FANG, G. Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials. *Energy*, v. 165, p. 685–708, 15 dez. 2018. Acesso em: 11 mar. 2025.

LOPES, J. B. DE O. *et al.* Evaluation of mixed Tutton salts (NH4K)MII(SO4)2(H2O)6, (MII = 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*, v. 98, p. 113114, 15 set. 2024a. Acesso em: 11 mar. 2025.

LOPES, J. B. DE O. *et al.* Evaluation of mixed Tutton salts (NH4K)MII(SO4)2(H2O)6, (MII = 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*, v. 98, p. 113114, 15 set. 2024b. Acesso em: 11 mar. 2025.

MARGULIS, T. N.; TEMPLETON, D. H. . Crystal structure and hydrogen bonding of magnesium ammonium sulfate hexahydrate. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 117, n. 1–6, p. 344–357, 1 dez. 1962. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.1962.117.16.344/html>. Acesso em: 26 jan. 2025.

MORAES, L. P. Z. G. *et al.* Study of Photodegradation of Organic Solar Cells Under Brazilian Climate Conditions. *Energies 2024, Vol. 17, Page 5533*, v. 17, n. 22, p. 5533, 6 nov. 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/17/22/5533/htm>. Acesso em: 11 mar. 2025.

OLIVEIRA NETO, J. G. DE *et al.* Exploring the Diversity and Dehydration Performance of New Mixed Tutton Salts (K2V1−xM'x(SO4)2(H2O)6, Where M' = Co, Ni, Cu, and Zn) as Thermochemical Heat Storage Materials. *Physchem*, v. 4, n. 3, p. 319–333, 26 ago. 2024a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-7167/4/3/22/htm>. Acesso em: 7 jan. 2025.

OLIVEIRA NETO, J. G. DE *et al.* Exploring the Diversity and Dehydration Performance of New Mixed Tutton Salts (K2V1−xM'x(SO4)2(H2O)6, Where M' = Co, Ni, Cu, and Zn) as Thermochemical Heat Storage Materials. *Physchem*, v. 4, n. 3, p. 319–333, 26 ago. 2024b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-7167/4/3/22/htm>. Acesso em: 11 abr. 2025.

PACHECO, T. S. *et al.* Growth and characterization of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate crystals: A new UV light filter. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, n. 3, p. 354–359, 1 set. 2017. Acesso em: 20 set. 2024.

RAMASAMY, G. *et al.* Crystal growth, structure, crystalline perfection and characterization of zinc magnesium ammonium sulfate hexahydrate mixed crystals ZnxMg(1−x)(NH4)2(SO4)2·6H2O. *Journal of Crystal Growth*, v. 352, n. 1, p. 137–142, 1 ago. 2012. Acesso em: 20 set. 2024.

RUDNEVA, E. B. *et al.* Anomalies of properties in a series of K2Co x Ni1−x(SO4)2 · 6H2O mixed crystals. *Crystallography Reports 2017 62:6*, v. 62, n. 6, p. 928–939, 14 nov. 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063774517060207>. Acesso em: 11 mar. 2025.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *urn:issn:0021-8898*, v. 34, n. 2, p. 210–213, 1 abr. 2001. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?hw0089>. Acesso em: 11 mar. 2025.