

1) Instituto de Química. Programa PG em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

2) Núcleo de Catálise, Programa de Engenharia Química, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3) Departamento de Química. Universidade Federal de Lavras-Minas Gerais).

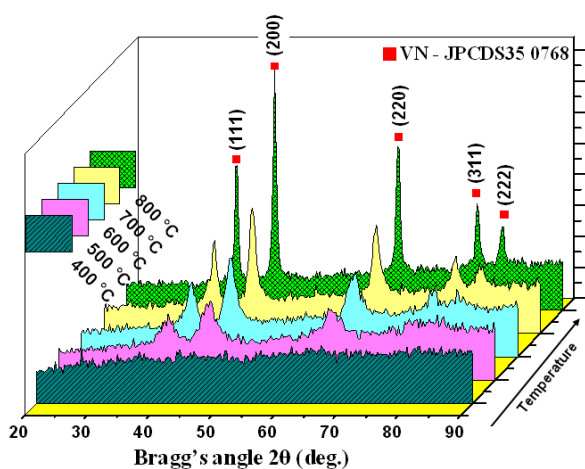
Palavras Chave: Síntese no estado sólido, DFT, Nitreto de Vanádio.

## Introdução

Levy e Boudart<sup>1</sup> foram os primeiros a notar que nitretos e carbetos de metais de transição (“não nobres”) eram ativos em reações conhecidas por serem catalisadas somente por metais nobres (Pt, Pd e Rh), como as que envolvem transferência de hidrogênio. No entanto, a síntese desses materiais é complexa e, geralmente, realizada em altas temperaturas (>1200°C). Este trabalho propõe uma rota alternativa para a síntese do nitreto de vanádio (VN) como catalisador para aplicações *in situ* em reações de hidrotratamento do petróleo, bem como estuda *via* cálculos teóricos (DFT) a estabilidade termodinâmica das prováveis estruturas que ocorrem durante o processo de síntese. O material foi sintetizado a partir da mistura de carbonato de guanidina do vanadato de amônio, seguido de calcinação do intermediário formado (GmV).

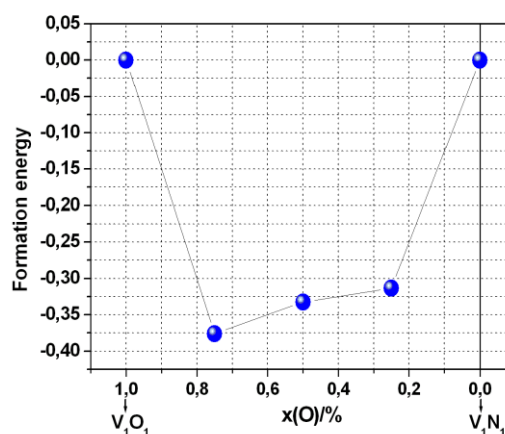
## Resultados e Discussão

O difratograma (Fig 1) mostra a evolução cristalina do GmV. O padrão mostra claramente a presença da fase Fm3m altamente cristalina do VN. Os parâmetros de rede calculados e experimentais mostraram excelente concordância.



**Figura 1.** Difratogramas de raios-x da decomposição do GmV em relação ao aumento da temperatura.

O possível mecanismo da cristalização do VN, investigado por DFT, mostra que a conversão no estado sólido ocorre através de várias etapas em função do aumento da temperatura. Primeiramente, ocorre a formação de espécies reativas ( $V_xO_y$  e  $C_xN_y$ ) e, em seguida, ocorre a formação de oxinitreto de vanádio ( $VO_xN_{1-x}$ ).



**Figura 2.** Energias de formação calculadas para os modelos de oxinitreto de vanádio.

Com o aumento da temperatura, os átomos de oxigênio são liberados. A Figura 2 mostra as energias de formação das espécies em função da temperatura.

## Conclusões

O presente trabalho mostra que a rota de síntese proposta para o preparo de VN é efetiva e relativamente simples, bem como pode ser extensível a outros metais de transição. Também demonstra por cálculos teóricos uma interessante transformação no estado sólido.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, Faperj.

<sup>1</sup> R.B. Levy; M. Boudart, *Science* **181**,547 (1973).