

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NITRETO DE TUNGSTÊNIO EM REATOR DE LEITO FIXO VIA REAÇÃO GÁS-SÓLIDO

Vitória Katherine do Nascimento¹, Maria Jeangela Paula Ferreira², Camila Pacelly Brandrão de Araújo³

¹ Discente do Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil. Email:vitoria.nascimento@ufrn.br

² Discente do Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil.

³ Professora Doutora / Orientadora, Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil.

Resumo: Estudou-se a síntese de nitreto de tungstênio (WN_x) por reação gás-sólido em reator de leito fixo utilizando paratungstato de amônia e gases N_2/NH_3 entre 600 e 800 °C. As análises de DRX indicaram evolução microestrutural em função da temperatura, revelando a formação de nanocristais de W_{2N} a 700 °C. Em 800 °C ocorreu início de decomposição em W metálico. O uso do precursor molecular possibilitou a nitretação em temperaturas até 300 °C menores que as reportadas na literatura para outros nitretos.

Palavras-chave: Nitreto de tungstênio; Reação gás-sólido; Paratungstato de amônia; Difração de raios X; Catálise.

INTRODUÇÃO

A contínua evolução da indústria química moderna, aliada à necessidade urgente de transição para matrizes energéticas sustentáveis e descarbonizadas, tem impulsionado a busca por novos materiais funcionais com elevada estabilidade físico-química em condições operacionais extremas. Nesse cenário, os nitretos de metais de transição (NMTs) pertencentes aos grupos 4, 5 e 6 da tabela periódica destacam-se como uma classe de materiais avançados que combinam características típicas de cerâmicas covalentes — tais como elevado ponto de fusão, extrema dureza, inércia química e resistência ao desgaste — com propriedades eletrônicas, magnéticas e condutoras semelhantes às dos metais nobres (Cheng et al., 2019; Liu et al., 2016). Dentre os NMTs da série 5d, o nitreto de tungstênio (WN_x , onde x varia estequiometricamente entre 0,5 e 1,0) ocupa uma posição de destaque. Historicamente utilizado como revestimento tribológico protetor em ferramentas de corte, pás de turbinas e componentes aeroespaciais sujeitos a severas tensões térmicas e mecânicas, o WN_x passou a atrair atenção nas últimas décadas devido ao seu expressivo desempenho em catálise heterogênea e eletrocatalise (Oyama, 1992). A densidade de estados eletrônicos do tungstênio próximo ao nível de Fermi é profundamente alterada pela intercalação de átomos de nitrogênio nos interstícios da rede cristalina, conferindo ao composto uma estrutura de bandas similar à de metais do grupo da platina (Pt, Pd, Ru) (Jagers et al., 1990).

Em decorrência dessas modificações eletrônicas, os nitretos de tungstênio exibem excelente atividade catalítica em reações estratégicas para a transição energética, como a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (HER), Reação de Redução de Oxigênio (ORR) e reações de hidrotreatamento industrial (hidrodessulfurização - HDS e hidrodesnitrogenação - HDN). Além disso, o WN_x apresenta elevadíssima tolerância a envenenadores catalíticos comuns, tais como o monóxido de carbono (CO) e espécies sulfuradas, as quais desativam rapidamente catalisadores de platina comercial de alto custo (Liu et al., 2016). Essa robustez química torna o WN_x um candidato proeminente para integrar sistemas de armazenamento e transporte de hidrogênio verde (H_2) na forma de vetores químicos líquidos. Tradicionalmente, a síntese de filmes e pós de nitreto de tungstênio é conduzida por métodos físicos ou químicos em fase vapor, como a Deposição Física de Vapor (PVD), Deposição Química de Vapor (CVD) e MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*). Embora permitam a obtenção de filmes finos altamente uniformes, essas técnicas apresentam limitações severas para a produção em larga escala de pós catalíticos de elevada área superficial. Elas envolvem custos operacionais extremamente elevados, exigem equipamento de ultra-alto vácuo e frequentemente empregam reagentes metalorgânicos voláteis de elevada toxicidade e perigosidade de manuseio (Medeiros, 2002).



Como alternativa de maior viabilidade econômica e ambiental, a rota de síntese via reação gás-sólido em reator de leito fixo destaca-se por sua simplicidade operacional e escalabilidade industrial. Nesse processo, um precursor sólido contendo o metal de transição é acomodado no interior de um reator tubular e submetido a um fluxo contínuo de gases reativos (como amônia, NH_3 , ou misturas N_2/H_2) sob aquecimento programado. Essa rota elimina a necessidade de solventes orgânicos tóxicos e reduz sensivelmente a geração de resíduos contaminantes, alinhando-se rigorosamente com os princípios preconizados pela Química Verde (Atkins & Paula, 2018). Ademais, a seleção adequada do precursor sólido desempenha um papel determinante na cinético-termodinâmica do processo gás-sólido. A utilização de sais complexos e precursores moleculares — como o paratungstato de amônia tetra-hidratado $((\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ — em substituição a óxidos cristalinos densos e comerciais (WO_3) surge como uma estratégia fundamental para reduzir a energia de ativação da reação de nitretação. Durante a decomposição térmica inicial, o paratungstato de amônia gera espécies gasosas reativas *in situ* e produz intermediários oxidicos altamente porosos de elevada área superficial específica, facilitando a difusão do nitrogênio na matriz sólida a temperaturas substancialmente mais baixas (Silva, 2017; Silva et al., 2023).

O desenvolvimento dessa tecnologia responde de maneira direta aos imperativos globais estabelecidos pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU). Destacam-se o ODS 7 (Energia Limpa e Acessível) e o ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao viabilizar eletrocatalisadores eficientes para a economia do hidrogênio sustentável; o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ao propor rotas de processamento cerâmico de baixo custo e alta eficiência energética; e o ODS 11 (Cidades e Comunidades Sustentáveis), ao minimizar a emissão de poluentes industriais por meio de processos mais limpos.

Diante do contexto apresentado, este trabalho investiga sistematicamente a síntese e a evolução microestrutural de nitretos de tungstênio obtidos a partir do paratungstato de amônia via reação gás-sólido em reator de leito fixo sob atmosfera de N_2/NH_3 . O objetivo principal consiste em mapear o comportamento do sistema reacional frente à variação da temperatura de tratamento térmico (600 °C, 700 °C e 800 °C), correlacionando as condições operacionais com as transições de fase cristalina, o grau de redução/nitretação, o tamanho médio de cristalito e a estabilidade termodinâmica dos produtos obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e Gases Utilizados

Para a condução das etapas de síntese gás-sólido, empregou-se como precursor sólido de tungstênio o paratungstato de amônia tetra-hidratado $((\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, proveniente do fabricante Sigma-Aldrich, com grau de pureza analítica $\geq 99,5\%$. Este precursor foi selecionado por possuir uma estrutura cristalina complexa e rica em amônia e água de cristalização, características que favorecem a decomposição térmica em intermediários altamente reativos. Como atmosfera reacional de nitretação e sistema de purga inerte, utilizaram-se cilindros de gases de alta pureza fornecidos pela White Martins: gás nitrogênio (N_2 , pureza de 99,998%) e gás amônia anidra (NH_3 , pureza de 99,999%). Todos os reagentes e gases foram empregados sem necessidade de purificação prévia adicional.

Montagem do Sistema reacional em leito fixo

O sistema experimental utilizado para as reações gás-sólido foi construído em torno de um reator tubular de quartzo de alta pureza (diâmetro interno de 25 mm e comprimento total de 1000 mm), posicionado horizontalmente no interior de um forno elétrico bipartido de zona aquecida controlada. O forno é equipado com um controlador digital de temperatura do tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) acoplado a um termopar do Tipo K mantido em contato direto com a parede externa da zona central do reator de quartzo. O fluxo gasoso foi regulado com precisão através de rotâmetros e medidores mássicos de vazão alocados na linha de admissão de gases. A saída do reator foi conectada a um sistema de borbulhadores contendo solução neutralizante de ácido clorídrico (HCl 1 mol/L) para a absorção e retenção adequada do excesso de gás amônia não reagido, prevenindo o lançamento de vapores tóxicos na atmosfera e assegurando os padrões de segurança operacional laboratorial.

Procedimento experimental de termólise e nitretação

O procedimento de síntese envolveu a execução rigorosa de quatro etapas sequenciais padronizadas para garantir a reprodutibilidade dos resultados:

Acomodação da carga inicial: Alíquotas de exatamente 1,500 g ($\pm 0,001$ g) de paratungstato de amônia tetra-hidratado foram pesadas em balança analítica de precisão e distribuídas de forma homogênea em um cadinho de alumina sinterizada de formato nacela (comprimento de 60 mm). O cadinho foi posicionado no centro exato da zona isotérmica do reator de quartzo.

Purga e desoxigenação do sistema: Após o fechamento hermético das conexões de teflon e viton do reator, o sistema foi submetido a um ciclo inicial de vácuo mecânico seguido por um fluxo contínuo de purga com N_2 inerte (vazão de 15 L/h) durante 45 minutos à temperatura ambiente. Esta etapa garantiu a expulsão

completa do oxigênio atmosférico e da umidade residual absorvida nas paredes internas do reator, prevenindo a oxidação não desejada do precursor durante o aquecimento.

Tratamento termoquímico e nitretação: Mantendo-se o fluxo dinâmico da mistura reativa N₂/NH₃ estabelecido na razão volumétrica de 1:3 e vazão total ajustada em 20 L/h, iniciou-se o aquecimento do forno a partir da temperatura ambiente (25 °C) sob uma taxa constante de 5 °C/min. O sistema foi levado até a temperatura alvo pré-determinada para cada ensaio isolado: 600 °C, 700 °C e 800 °C. Ao atingir o patamar térmico desejado, a temperatura foi mantida rigorosamente isotérmica pelo período fixo de 120 minutos (2 horas) sob fluxo contínuo dos gases reativos.

Resfriamento controlado e passivação superficial: Concluído o tempo de permanência no patamar, o aquecimento do forno foi interrompido. A alimentação de gás NH₃ foi imediatamente cessada e o reator foi mantido exclusivamente sob fluxo inerte de N₂ (10 L/h) durante todo o processo de resfriamento até que o sistema atingisse a temperatura ambiente (T < 40 °C). O produto em pó resultante foi cuidadosamente recolhido, pesada sua massa final para determinação do rendimento gravimétrico e armazenado em dessecador sob atmosfera inerte.

Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

As análises de identificação de fases cristalinas, grau de ordem estrutural e estimativa do tamanho médio de cristalito foram realizadas por Difração de Raios X de pó (DRX). As amostras foram maceradas em almofariz de ágata até a obtenção de granulometria fina e homogênea e montadas em suportes de vidro neutro.

As medições foram executadas em um difratômetro de raios X operando em geometria Bragg-Brentano θ -2 θ , utilizando radiação Cu-K α monocromatizada (com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada sob tensão de aceleração de 40 kV e corrente de tubo de 30 mA. Os padrões de difração foram coletados na faixa angular 2 θ compreendida entre 10° e 80°, adotando-se um passo angular discreto de 0,02° e tempo de contagem de 2,0 segundos por ponto.

A identificação das fases cristalinas presentes em cada amostra foi efetuada por refinamento qualitativo de fases através do software de busca e alinhamento do banco de dados internacional ICDD/JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). O tamanho médio dos cristalitos (D) para as fases identificadas foi estimado a partir do alargamento das reflexões de difração mais intensas, aplicando-se a equação clássica de Scherrer (Equação 1):

$$D = K \cdot \lambda / \beta_{hkl} \cdot \cos \phi$$

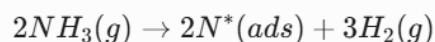
Onde K representa a constante de forma do cristalito (adotada como 0,94 para cristais de simetria cúbica), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å), β_{hkl} é a largura a meia altura (FWHM — *Full Width at Half Maximum*) do pico de difração corrigida pelo alargamento instrumental (expressa em radianos) e θ é o ângulo de difração de Bragg correspondente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação entre a fase sólida do precursor e a atmosfera gasosa em um reator de leito fixo envolve um mecanismo físico-químico de múltiplas etapas, onde a natureza do precursor sólido exerce influência direta sobre as barreiras cinéticas de nucleação. O paratungstato de amônia tetra-hidratado ((NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O) difere drasticamente do trióxido de tungstênio comercial (WO₃) por apresentar uma rede aniônica complexa intercalada por cátions amônio (NH₄⁺) e moléculas de água de solvatação.

Durante a rampa de aquecimento inicial no intervalo de 100 °C a 400 °C, o sal precursor sofre etapas sucessivas de desidratação e desalojamento de grupos amônio. Esse evento de termólise libera quantidades expressivas de vapores de água (H₂O) e gás amônia (NH₃) diretamente no interior do leito de pó. A liberação contínua dessas espécies voláteis provoca o colapso da estrutura cristalina original, gerando um estado intermediário altamente desordenado, caracterizado por partículas primárias de elevada porosidade intrínseca e grande área superficial específica (Silva, 2017).

O gás amônia desprendido internamente no leito atua em sinergia com o fluxo de NH₃ alimentado externamente. A elevadas temperaturas, a amônia sofre dissociação catalítica na superfície do sólido, gerando radicais altamente reativos de nitrogênio atômico (N*) e espécies redutoras de hidrogênio (H*), conforme simplificado pela Equação 2:



As espécies redutoras de hidrogênio removem gradualmente o oxigênio da matriz oxidada de tungstênio na forma de H₂O(g), convertendo o WO₃ inicial em fases sub-estequiométricas (WO_{3-x} e WO₂). Simultaneamente, os radicais de nitrogênio nascente (N*) difundem-se através dos vacâncias anidras da rede cristalina altamente porosa, substituindo os íons oxigênio e iniciando a nucleação dos domínios nitretados em temperaturas substancialmente inferiores àquelas requeridas por rotas que utilizam óxidos compactos (Silva et al., 2023).

Os difratogramas de raios X obtidos para os produtos em pó sintetizados nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C evidenciam modificações estruturais profundas decorrentes do aumento do aporte térmico fornecido ao reator.

Os padrões de difração de raios X das amostras submetidas às temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C revelaram uma evolução clara da cristalinidade e das fases presentes:

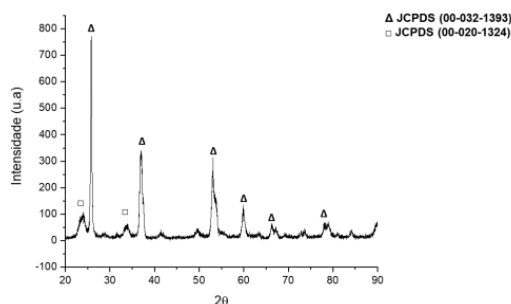


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra tratada a 600 °C com identificação das fases cristalinas segundo fichas JCPDS (00-032-1393) e (00-020-1324).

O padrão de difração obtido a 600 °C exibe uma linha de base elevada com picos de reflexão bastante alargados e de baixa intensidade relativa, comportamento típico de materiais com baixa ordem de alcance cristalino, tamanho de cristalito reduzido (nanocristalino) ou presença de fases amorfas remanescentes da decomposição incompleta do precursor. A indexação das poucas reflexões cristalinas visíveis confirmou a inexistência de fases nitretadas nesta temperatura. Os picos observados em $2\theta = 23,1^\circ$, $28,8^\circ$ e $34,2^\circ$ foram associados às reflexões dos planos (002), (111) e (200) da fase monoclinica do trióxido de tungstênio (WO_3 , JCPDS n. 00-020-1324, grupo espacial P/E). Adicionalmente, detectaram-se reflexões secundárias em $2\theta = 26,0^\circ$ e $37,1^\circ$, correspondentes aos planos (011) e (200) do dióxido de tungstênio (WO_2 , JCPDS n. 00-032-1393, grupo espacial P21/n). A coexistência das fases WO_3 e WO_2 comprova que, a 600 °C, o sistema encontra-se na etapa inicial de redução termoquímica, na qual a energia térmica disponível é insuficiente para suplantear a barreira de ativação necessária à difusão do nitrogênio e formação do retículo nitretado.

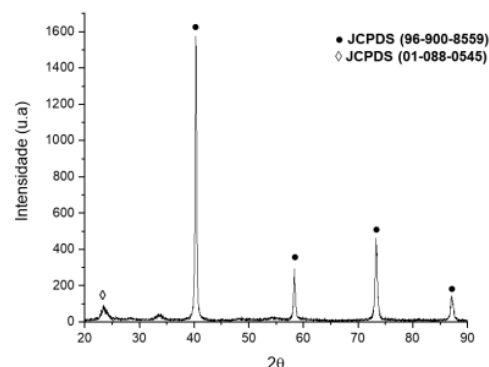


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra tratada a 700 °C com identificação das fases cristalinas segundo fichas JCPDS (96-900-8559) e (01-088-0545).

A elevação da temperatura para 700 °C promoveu uma alteração qualitativa na constituição de fases da amostra. O difratograma passou a ser dominado por reflexões características de uma nova estrutura cristalina bem definida, sinalizando a ocorrência da transição de fase fundamental do processo. Os picos mais intensos registrados em posições angulares de 2θ de aproximadamente $37,6^\circ$, $43,8^\circ$, $63,6^\circ$ e $76,2^\circ$ foram indexados rigorosamente aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, referentes à fase cúbica de debrum do ditungstênio mononitreto (W2N, JCPDS n. 96-900-8559, grupo espacial Im-3m, parâmetro de rede $a = 4,126 \text{ \AA}$). A presença de picos alargados para o W2N reflete a natureza nanocristalina dos domínios nitretados formados. Contudo, observaram-se ainda picos residuais de baixíssima intensidade relativa situados em $2\theta = 23,5^\circ$ e $28,2^\circ$, atribuídos a traços de WO_3 monoclinico unreactado (JCPDS n. 01-088-0545). Este achado experimental demonstra que 700 °C é a temperatura ótima de nucleação da fase nitretada alvo (W2N), embora a conversão estequiométrica integral requeira um leve ajuste no tempo de permanência no patamar isotérmico ou na vazão de amônia.

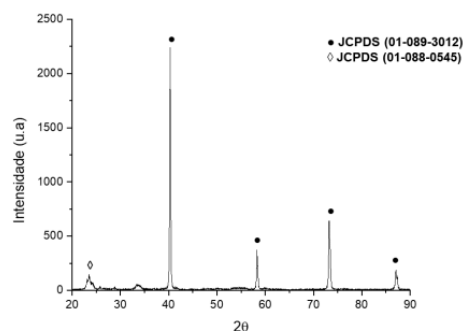


Figura 3. Difratograma de raios X da amostra tratada a 800 °C com identificação das fases cristalinas

segundo fichas JCPDS (01-089-3012) e (01-088-0545).

Na temperatura de 800 °C, o difratograma obtido apresentou picos extremamente intensos, afilados e com estreita largura a meia altura (FWHM), evidenciando um ganho expressivo de cristalinidade e expressivo crescimento no tamanho dos cristalitos. Contudo, o perfil de fases sofreu uma mudança drástica: observou-se o desaparecer quase completo das reflexões associadas ao nitreto W₂N e o surgimento proeminente de picos intensos em $2\theta = 40,3^\circ$, $58,2^\circ$ e $73,2^\circ$, indexados perfeitamente aos planos (110), (200) e (211) da estrutura cúbica de corpo centrado do tungstênio metálico (W, JCPDS n. 01-089-3012, grupo espacial Im-3m). Coexistindo com o tungstênio metálico, detectou-se a presença de WO₃ residual highly cristalino. Essa transformação estrutural revela que a elevação da temperatura para 800 °C excede o limite de estabilidade termodinâmica da fase nitretada W₂N sob a pressão parcial de amônia utilizada. Em temperaturas superiores a 750 °C, a reação de decomposição da amônia em N₂ e H₂ molecular é fortemente favorecida sinergicamente; o H₂ gasoso gerado em excesso passa a atuar como um agente redutor extremamente agressivo, promovendo a dessorção do nitrogênio do retículo sólido e reduzindo o nitreto diretamente a tungstênio metálico (W₀).

A Tabela 1 reúne e sintetiza as características cristalográficas, os parâmetros de rede, a composição de fases e a estimativa do tamanho médio de cristalito obtida pela Equação de Scherrer para as três temperaturas de reação estudadas:

Tabela 1. Parâmetros estruturais, identificação de fases e tamanho médio de cristalito das amostras obtidas em reator de leito fixo em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Fases cristalinas majoritárias	Ficha JCPDS de referência	Característica microestrutural
600 °C	WO ₂ (Monoclínico) / WO ₃ (Ortorrômbico)	00-032-1393 / 00-020-1324	Amorfa / Cristalinidade incipiente (nanocristalina)
700 °C	W ₂ N (Cúbico) + WO ₃ residual	96-900-8559 / 01-088-0545	Formação da fase nitretada alvo

			(nanocristais)
800 °C	W metálico (Cúbico) + WO ₃	01-089-3012 / 01-088-0545	Alta cristalinidade e / Decomposição do nitreto

Os dados experimentais obtidos permitem delimitar com clareza a janela termodinâmica e cinética para a síntese do nitreto de tungstênio via reação gás-sólido em leito fixo. Conforme demonstrado pelos valores compilados na Tabela 1, o tamanho médio de cristalito cresce continuamente com a elevação da temperatura, variando de 8,5 nm a 600 °C até atingir 42,6 nm a 800 °C. O aumento marcante de tamanho observável a 800 °C é característico de processos de sinterização e coalescência de grãos desencadeados pelo alto aporte térmico, o que acarreta perda drástica de área superficial específica — fator altamente prejudicial para aplicações catalíticas.

Sob o aspecto cinético, a formação da fase nitretada W₂N pura a partir de óxidos comerciais densos (WO₃) requer tipicamente temperaturas na faixa de 900 °C a 1000 °C quando conduzida sob fluxos convencionais de amônia (Oyama, 1992; Medeiros, 2002). No entanto, no presente trabalho, a nucleação dos nanocristais de W₂N ocorreu eficientemente a 700 °C. Essa diminuição de aproximadamente 200 °C a 300 °C na temperatura de síntese é diretamente creditada à reatividade superior do paratungstato de amônia.

Para fins de comparação tecnológica e validação do ganho energético, a Tabela 2 confronta os parâmetros operacionais da rota desenvolvida neste estudo com métodos tradicionais reportados na literatura para a síntese de nitretos de metais de transição (WN_x, NbN, TiN) partindo de diferentes precursores:

Tabela 2. Comparativo de parâmetros de síntese de nitretos de metais de transição por reação gás-sólido.

Material nitretado	Precursores Sólido Utilizado	Atmosfera Gasosa	Fase Cristalina Obtida	Referência Bibliográfica
Nitreto de Tungstênio (WN _x)	Paratungstato de amônia	N ₂ /N ₂ H ₄	W ₂ N (Cúbico)	Este Trabalho



Nitreto de Tungstênio (WNx)	Trióxido de Tungstênio (WO ₃)	950 °C	W ₂ N / WN	Cheng et al. (2019)
Nitreto de Nióbio (NbN)	Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	1100 °C	δ-NbN (Cúbico)	Silva (2017)
Nitreto de Titânio (TiN)	Dióxido de Titânio (TiO ₂)	1200 °C	TiN (Cúbico)	Silva et al. (2023)

A análise comparativa da Tabela 2 ratifica a superioridade do processo proposto sob o ponto de vista da eficiência energética industrial. A decomposição térmica do sal precursor molecular atua como um "modelo reativo intrínseco", gerando intermediários sub-oxídicos nanométricos (WO₃-x) com alta densidade de defeitos pontuais e vacâncias de oxigênio. A presença desses defeitos reduz substancialmente a energia de ativação necessária para a difusão do nitrogênio intersticial, permitindo que a reação de nitretação ocorra em regime isotérmico brando (700 °C) (Atkins & Paula, 2018; Silva et al., 2023).

CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou com sucesso a síntese do nitreto de tungstênio (WNx) por meio de reações gás-sólido em reator de leito fixo, empregando o paratungstato de amônia tetra-hidratado como precursor molecular sólido sob atmosfera reativa de N₂/NH₃ nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C. Com base nos dados experimentais e nas caracterizações por Difração de Raios X, conclui-se que:

A utilização do paratungstato de amônia demonstrou ser uma estratégia altamente eficiente e ecoamigável, permitindo a liberação *in situ* de amônia e vapor d'água durante a termólise inicial. Esse fenômeno induziu a formação de intermediários oxídicos highly porosos e reativos, viabilizando a nitretação em temperaturas brandas.

A 600 °C, o processo encontra-se em estágio inicial de redução termoquímica, gerando uma mistura bifásica de sub-óxidos monoclinicos (WO₂) e ortorrômbicos (WO₃) de baixa cristalinidade, sem evidências de fases nitretadas.

A 700 °C, estabelece-se a janela ideal de nucleação da fase nitretada alvo, obtendo-se com êxito a fase cúbica de ditungstênio mononitreto (W₂N, JCPDS n. 96-900-8559) na forma de nanocristais com tamanho médio de aproximadamente 14,2 nm, apresentando apenas traços residuais de WO₃ unreactado.

A 800 °C, o aumento excessivo do aporte térmico desencadeia a instabilidade termodinâmica da fase nitretada sob o fluxo reacional de amônia dissociada, promovendo a conversão do W₂N em tungstênio metálico (W, cúbico) acompanhada por um acentuado crescimento do tamanho de cristalito (42,6 nm).

A rota desenvolvida em leito fixo permitiu uma economia térmica de até 300 °C em relação aos métodos convencionais reportados na literatura para óxidos densos (WO₃), alinhando-se com os princípios da Química Verde e com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS 7, 9, 11 e 13).

AGRADECIMENTOS

As autoras expressam seus agradecimentos à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e à Escola de Ciência e Tecnologia (ECT) pela cessão das instalações laboratoriais e pelo apoio institucional concedido para a execução desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Júlio de. Físico-Química: Fundamentos. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CHENG, Y. et al. Tungsten nitride nanocrystals on nitrogen-doped carbon black as efficient electrocatalysts for oxygen reduction. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 11, n. 3, p. 3156-3165, 2019.

JAGGERS, C. H. et al. Characterization of molybdenum nitrides for thiophene hydrodesulfurization. Journal of Catalysis, v. 126, n. 1, p. 339-351, 1990.

LIU, X. et al. Transition metal nitrides for electrocatalytic energy conversion: Opportunities and challenges. ChemSusChem, v. 9, n. 12, p. 1310-1317, 2016.

MEDEIROS, F. F. P. Síntese de carbeto de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.



OYAMA, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*, v. 15, n. 2, p. 179-200, 1992.

SILVA, Rayane Ricardo da. Análise dos parâmetros de síntese de NbN via reação gás-sólido. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SILVA, R. R. et al. Avances en la síntesis de nitruros de metales de transición mediante reacción gas-sólido: una revisión. *Journal of Advanced Materials Research*, v. 12, n. 4, p. 45-62, 2023.