

FRANCISCO XAVIER DE CAMPOS

**Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos
mefenamatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Massao Ionashiro

**Araraquara
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

C198s Campos, Francisco Xavier de
Síntese, caracterização e estudo do comportamento
térmico dos mefenamatos de lantanídeos e ítrio no estado
sólido / Francisco Xavier de Campos. –
Araraquara : [s.n.], 2017
74 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Massao Ionashiro

1. Estequiometria. 2. Compostos de coordenação.
3. Análise térmica. 4. Análise espectral. 5. Lantanídeos.
I. Título.

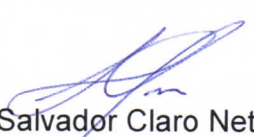
FRANCISCO XAVIER DE CAMPOS

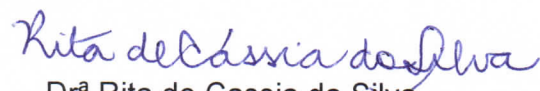
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 20 de fevereiro de 2017.

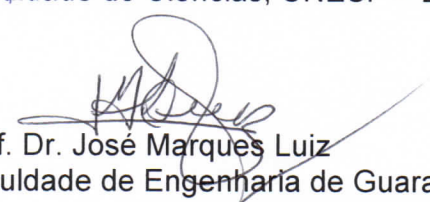
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Salvador Claro Neto
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP


Dr^a Rita de Cassia da Silva
Químico & Papel Celulose – Netzch do Brasil, São Paulo - SP


Prof. Dr. Gilbert Bannach
Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru - SP


Prof. Dr. José Marques Luiz
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP – Guaratinguetá - SP

Francisco Xavier de Campos

Curriculum Vitae

DADOS PESSOAIS

Nome Francisco Xavier de Campos
Filiação Francisco Chagas de Campos e Paulina Maria de Campos
Nascimento 14/12/1976 - Cuiabá/MT - Brasil

Endereço residencial Rua Tomé de Souza nº169
Centro Sul - Várzea Grande
Cep.: 78125-670, MT - Brasil
Telefone: 065 99900-1723

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2014 - 2017** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MEFENAMATOS DE LANTANÍDEOS E ÍTRIO NO ESTADO SÓLIDO
Orientador: Massao Ionashiro
- 2010 - 2012** Mestrado em química, área de concentração em química analítica e ambiental
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá-MT, Brasil
Título: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO MEFENÂMICO COM MANGANÊS II, FERRO II, COBALTO II, NÍQUEL II, COBRE II, E ZINCO II, Ano de obtenção: 2012
Orientador: Adriano Buzutti de Siqueira
- 1999 - 2003** Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá - MT, Brasil

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. **CAMPOS, F. X.**; NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; GÁLICO, D. A.; TREU-FILHO, O.; CAIRES, F. J.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p. 91-103, 2016.
2. TEIXEIRA, J. A.; NUNES, W.D.G.; COLMAN, T.A.D.; NASCIMENTO, A.L.C.S.; CAIRES, F.J.; **CAMPOS, F.X.**; GÁLICO, D.A.; IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic study to investigate p-aminobenzoic acid, sodium p-aminobenzoate

and its compounds with some lighter trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**. v. 624, p. 59-68, 2016.

3. NASCIMENTO, A.L.C.S.; TEIXEIRA, J.A.; NUNES, W.D.G.; **CAMPOS, F.X.**; TREU-FILHO, O.; CAIRES, F.J.; IONASHIRO, M. Thermal behavior, spectroscopic study and evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis of picolinic acid, sodium picolinate and its light trivalent lanthanide complexes in solid state. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 119, p. 242-250, 2016.
4. **CAMPOS, F. X.**; SOARES, M. R. S.; TEREZO, A. J.; SIQUEIRA, A. B. Synthesis, characterization, and antioxidant evaluation of solid-state mefenamates of some bivalent metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 1-2, 2013.
5. BRITO, C. C. S. M.; OLIVEIRA, R. B. M.; **CAMPOS, F. X.**; CARDOSO, A. P.; SOARES, M. R. S.; TEREZO, A. J.; SIQUEIRA, A. B. Characterization and Thermal Behaviour of Tannic Acid Compounds with Zn(II) and Ni(II) in the Solid State. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 01, p. 01-14, 2012.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (COMPLETO)

1. CARDOSO, M. Y.; NASCIMENTO, D. S.; AQUINO, H. R. R. C.; **CAMPOS, F. X.** Síntese e Caracterização do Ácido Mefenâmico com Ferro III. In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. VI EnUTT, 2013. v. 6. p. 1-4.
2. LAZZAROTTO, G.; GOMES, J. C.; RIBEIRO, J. D. O.; KUABARA, S. Y.; AQUINO, H. R. R. C.; **CAMPOS, F. X.** Produção de Sabão Ecológico de Reaproveitamento de Óleo. In: II Jornada Científica do IFMT - Campus Juína, 2013, Juína. Desenvolvimento e Produção: a caminho da sustentabilidade, 2013. v. 02. p. 01-85.
3. SUQUERE, R.; **CAMPOS, F. X.** Principais Causas da Permanência da Modalidade PROEJA. In: II Jornada Científica do IFMT - Campus Juína, 2013, Juína. Desenvolvimento e Produção: a caminho da sustentabilidade, 2013.
4. PERUZZO, S.; CARDOSO, M. Y.; **CAMPOS, F. X.** Síntese e Caracterização Térmica do Ácido Mefenâmico com Na⁺ e Fe⁺³. In: II Jornada Científica do IFMT - Campus Juína, 2013, Juína. Desenvolvimento e Produção: a caminho da sustentabilidade, 2013.
5. MACHADO, T.; CARDOSO, M. Y.; AQUINO, H. R. R. C.; **CAMPOS, F. X.** Coleta Seletiva de Óleo de fritura para Reaproveitamento na Fabricação de Sabão Ecológico no IFMT - Campus Juína. In: II Jornada Científica do IFMT - Campus Juína, 2013, Juína. Desenvolvimento e Produção: a caminho da sustentabilidade, 2013.

6. **CAMPOS, F. X.**; SOARES, M. R. S.; FARIA, J. L. B.; TEREZO, A. J.; SIQUEIRA, A. B. Síntese e Caracterização do Ácido Mefenâmico com Fe(II), Co(II) e Ni(II). In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2011, São Carlos. V EnUTT, 2011. v. 03. p. 1-4.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

1. **CAMPOS, F. X**; GOMES, D. J. C.; CAIRES, F. J.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M. Síntese e Caracterização Térmica do Mefenamato de Lantânio no estado sólido. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras**. 2014.
2. NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; GOMES, D. J. C.; CAIRES, F. J.; **CAMPOS, F. X**; IONASHIRO, M. **Síntese, caracterização e comportamento térmico do ciprofloxacinato de lantânio no estado sólido**. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras**. 2014.
3. CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C.; **CAMPOS, F. X**; NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M. Estudo térmico de alguns compostos de oxamatos de terras raras. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras**. 2014.
4. COLMAN, T. A. D.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; GOMES, D. J. C.; CAIRES, F. J.; **CAMPOS, F. X**; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M. Síntese e caracterização térmica do nicotinato de praseodímio no estado sólido. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras**. 2014.

Dedicatória

Aos meus pais Francisco Chagas e Paulina Maria, aos meus irmãos João Antônio (*in memorian*), Márcio (*in memorian*), Auxiliadora (*in memorian*), Geraldo, Maurício, Daniel e Patricia.

À minha esposa Roseli, por todo amor, paixão, dedicação, paciência e companheirismo que sempre dedicou-me e aos nossos filhos. Aos meus filhos Thais, Gabriel e Francisco Alexandre para os quais tudo que faço espero ser exemplo para que possam seguir na vida com sucesso no bom caminho.

Agradecimentos

À minha esposa, Roseli S. de Campos, amor da minha vida, aquela que sempre esteve ao meu lado nas dificuldades do caminho e na realização de um doutorado tardio, a qual dedico meu amor, carinho e cumplicidade.

Aos meus filhos Thais Cayra, Gabriel Suquere e Francisco Alexandre, amo vocês, e agradeço a paciência que sempre tiveram comigo perdoando minha ausência.

Ao meu orientador Massao Ionashiro, pessoa que sempre orientou sobre química e vida, para que cada um de seus orientados sejam pessoas melhores com capacidade real de transformar e tornar o mundo um lugar melhor.

Ao Adriano B. Siqueira que confiou no meu trabalho me aceitando como mestrando e me incentivando para fazer o doutorado.

Aos amigos Flávio, Tiago, André, Danilo, José e Wilhan pelas contribuições na minha vida e trabalho através das boas conversas no dia a dia, pelas discussões, convivência, coexistência e pelas brigas (afinal não há paz sem que haja guerra).

Aos técnicos do Instituto de Química.

Aos profissionais dedicados da Seção de Pós-graduação, pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente e atenciosa.

Aos profissionais da Biblioteca do Instituto de Química, pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

Epigrafe

Antes de toda inquietação da ciência, que eu ouça minha humanidade.

Francisco Campos

RESUMO

Foram sintetizados os compostos $\text{Ln}(\text{Mef})_3$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes (La ao Lu e o ítrio (Y) e o Mef representa o mefenamato ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2^-$). Os compostos foram sintetizados por adição de solução de mefenamato de sódio sobre solução dos cloretos de lantanídeos e ítrio, sob agitação e aquecimento, e consequentemente foi feita a filtragem, lavagem e secagem dos compostos. A caracterização dos compostos no estado sólido, foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelas técnicas termoanalíticas: termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC), e análise dos gases desprendidos (EGA) por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (EGA: TG-FTIR). Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, estequiometria dos compostos estudados, cristalinidade, sítios de coordenação e também foi possível identificar os principais produtos gasosos desprendidos durante o aquecimento.

Palavra-chave: Ácido mefenâmico. Análise térmica. Metais de terras raras.

ABSTRACT

The $\text{Ln}(\text{Mef})_3$ compounds, where Ln represents the trivalent lanthanides (La to Lu) and yttrium (Y), and Mef represents mefenamate ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2^-$), were synthesized. The synthesis was performed by addition of sodium mefenamate solution to the lathanides and yttrium chloride solutions, with stirring and heating, and the compounds were filtered, washed and dried. The characterization of the compounds in the solid state was carried out using the techniques of X-ray diffraction powder pattern, complexometry, infrared spectroscopy (FTIR) and by thermoanalytical techniques: simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC), and evolved gas analysis (EGA) by infrared spectroscopy (EGA: TG-FTIR). The results provided information on the thermal behavior of the studied compounds as stoichiometry, crystallinity and coordination sites. It was also possible to identify the main gaseous products evolved during the heating.

Keyword: Mefenamic acid. Thermal analysis. Rare earth metal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural do ácido mefenâmico.....	19
Figura 2 - Representação estrutural do ácido antranílico.....	20
Figura 3 - Esboço do sistema acoplado TG-FTIR.	25
Figura 4 - Representação de um gráfico Gram-Schmidt (ao centro) e dos espectros de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa (gráficos 1-5) em cada temperatura escolhida no gráfico Gram-Schmidt do composto de mefenamato de lantânio analisado em atmosfera de ar.	27
Figura 5 - Possíveis modos de coordenação do ânion carboxilato.	29
Figura 6 - Equipamento TG-DSC simultâneo da Mettler, modelo TG/DSC 1.....	37
Figura 7 - Sistema TG-DSC-FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.	37
Figura 8 - Espectrômetro de absorção na região do infravermelho médio.....	38
Figura 9 - Difratorômetro bruker ASX D8 advance.	39
Figura 10 - Curvas TG de todos compostos com destaque para o número de etapas de perda de massa.....	44
Figura 11 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de cério, m = 5,066 mg	46
Figura 12 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de lantânio, m= 5,015 mg.....	49
Figura 13 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de praseodímio, m= 4,993 mg.	50
Figura 14 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de neodímio, m= 5,019 mg.	50
Figura 15 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de samário, m=5,010 mg.	51
Figura 16 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de európio, m=5,238 mg.	51
Figura 17 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de gadolínio, m=5,040 mg.....	52
Figura 18 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de térbio, m=5,074 mg.	52
Figura 19 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de disprósio, m=5,030 mg.....	53
Figura 20 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de hólmio, m=5,030 mg.....	53

Figura 21 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de érbio, m=5,120 mg.	54
Figura 22 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de túlio, m=5,059 mg.....	54
Figura 23 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de itérbio, m=5,117 mg.	55
Figura 24 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de lutécio, m=4,999 mg.....	55
Figura 25 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de ítrio, m=4,999 mg.	56
Figura 26 - TG-Gram-Schmidt do composto de samário.....	56
Figura 27 - Curva gram-schmidt no formato 3D.	57
Figura 28 - Curva Gram-Schmidt marcada com as temperaturas 1 (329 °C); 2 (358 °C); 3 (374 °C); 4 (445 °C); 5 (469 °C); 6 (482 °C); 7 (501 °C); 8 (522 °C); 9 (620 °C).	58
Figura 29 - Espectros de absorção na região do infravermelho das substâncias liberadas na decomposição térmica em cada temperatura de 1 (329 °C); 2 (358 °C); 3 (374 °C); 4 (445 °C); 5 (469 °C); 6 (482 °C); 7 (501 °C); 8 (522 °C); 9 (620 °C). ..	59
Figura 30 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário.	61
Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de európio, gadolínio, térbio, disprosio e hólmio.	61
Figura 32 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.....	62
Figura 33 - Comparação entre espectros na região do infravermelho do La(Mef) ₃ teórico e La(Mef) ₃ experimental.	62
Figura 34 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mefenâmico e do mefenamato de sódio.....	63
Figura 35 - Estrutura teórica 3D do composto de La(Mef) ₃	65

Figura 36 - Difrátogramas de raios X dos compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário.....	66
Figura 37 - Difrátogramas de raios X dos compostos európio, gadolínio, térbio, disprósio e hólmio.	67
Figura 38 - Difrátogramas de raios X dos compostos érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reagentes e procedência.	32
Tabela 2 - Resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados.	42
Tabela 3 - Resultado TG-DSC do composto de cério.	45
Tabela 4 - Resultados TG-DSC dos compostos de lantânio, do praseodímio ao lutécio e do ítrio.	47
Tabela 5 - Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para os compostos.	59
Tabela 6 - Atribuições de frequências de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os compostos sintetizados.	60
Tabela 7 - Resultados das frequências de estiramento assimétrica e simétrica do carboxilato e $\Delta\nu$	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Mef	Mefenamato
°C	Graus Celsius
g	Grama
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda
mg	Miligrama
mL	Mililitro
dQ/dt	Fluxo de calor
$\nu_{as\ COO^-}$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_{s\ COO^-}$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
$\Delta\nu$	Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato
Δm	Variação de massa
ΔT	Variação de temperatura
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EGA	Análise de gases liberados
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
Ln	Lantanídeos
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflectância total atenuada
IV	Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
TR	Terras Raras

SUMÁRIO

1	Introdução	18
2	Revisão da literatura.....	19
2.1	Ácido mefenâmico	19
2.2	Lantanídeos e ítrio	20
2.3	Análise térmica.....	23
2.3.1	Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)	24
2.3.2	Análise dos gases evoluídos (EGA)	25
2.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	27
2.5	Difratometria de raios X.....	29
3	Objetivos.....	31
3.1	Objetivos específicos	31
4	Materiais e método.....	32
4.1	Reagentes.....	32
4.2	Síntese dos compostos.....	33
4.2.1	Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos de ítrio e lantanídeos	33
4.2.2	Preparo do mefenamato de sódio.....	34
4.3	Síntese via sal	34
4.4	Análise dos compostos preparados	35
4.4.1	Análise Elementar	35
4.4.2	Complexometria	35
4.4.3	Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC)	36
4.4.4	Análise dos gases evoluídos (EGA)	37
4.4.5	Espectroscopia na região do infravermelho	38
4.4.6	Estratégia computacional.....	38
4.4.7	Difratometria de raios X pelo método do pó	39
5	Resultados e discussão	40
5.1	Cálculo de fórmula geral e de perda de massa	40
5.2	Análise térmica dos compostos	43
5.2.1	Composto de cério	45
5.2.2	Compostos de lantânio, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.	46
5.3	Análise dos gases evoluídos (EGA)	56
5.4	Espectroscopia na região do infravermelho	60
5.5	Difratometria de raios X (DRX).....	65
6	Conclusões.....	69
	Referências	70

APÊNDICE A - Espectros de referência utilizados para a determinação da natureza dos gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos.	73
---	-----------

1 Introdução

O ácido mefenâmico é um fármaco classificado como anti-inflamatório não esteroide derivado de N-arilas do ácido antranílico, a qual possui dois polimorfos. É utilizado para tratar dores relacionadas com artrite reumatoide e cólicas menstruais (CAMPOS et al., 2014).

Os lantanídeos são um grupo de metais localizados na tabela periódica entre o lantânio ($_{57}\text{La}$) ao Lutécio ($_{71}\text{Lu}$), apresentam mais frequentemente estado de oxidação (+3) (MARTINS; ISOLANI, 2005). Para esses elementos a contração lantanídica é devido ao efeito eletrostático e ao aumento da carga nuclear (LEE, 1999). Apresentam ácidos duros possibilitando sua coordenação com átomos doadores de elétrons (MOELLER, 1963), em geral apresentam número de coordenação que variam entre 8 e 9.

Na literatura já foram citados complexação do ácido antranílico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$, precursor do ácido mefenâmico) com os metais manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco (DUVAL, 1963).

Houveram relatos da formação de sais do ácido mefenâmico com metais como sódio, potássio e cálcio (KRUSZYNSKI et al., 2010), e complexação com cobalto (DIMIZA et al., 2010), cobre (DIMIZA et al., 2011), manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco (CAMPOS et al., 2014), bem como com os lantanídeos (BRZYSKA; OZGA, 1992). Os estudos citados tiveram como finalidade investigar a estrutura dos sais e dos complexos formados, a solubilidade, estudo do comportamento térmico e propriedades antioxidantes.

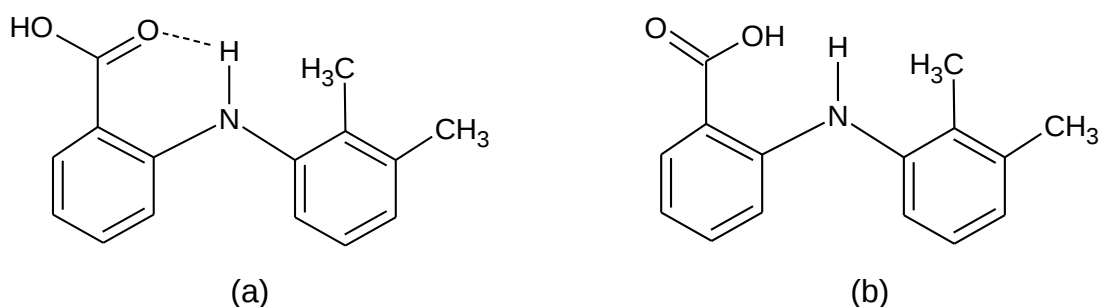
A proposta deste trabalho foi sintetizar os mefenamatos de Y(III) e dos lantanídeos trivalentes, exceto Pm(III), no estado sólido, e caracterizar os compostos formados por análise elementar, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho, e termogravimetria simultânea a calorimetria exploratória diferencial acopladas a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR).

2 Revisão da literatura

2.1 Ácido mefenâmico

O Ácido mefenâmico, também denominado oficialmente (IUPAC) de Ácido 2-[(2,3-dimetilfenil)amino] benzoico é um pó microcristalino branco ou quase branco, de fórmula molecular $C_{15}H_{15}NO_2$, massa molar $241,3 \text{ g mol}^{-1}$. É um anti-inflamatório não esteroide, analgésico com ação através da inibição da ciclo-oxigenase (BRITISH PHARMACOPOEIA, 2009). Apresenta-se como dois polimorfos (Fig. 1) com conformações estruturais diferentes influenciadas pela ligação intermolecular do hidrogênio do grupamento amina, que sofre interação com a carboxila, conforme Fig. 1 (a) polimorfo I e a Fig. 1 (b) polimorfo II (CESUR; GOKBEL, 2008). O polimorfo I se apresenta como um sólido branco ou quase branco já o polimorfo II é um sólido verde ambos microcristalinos e inodoros (USP, 2006).

Figura 1 - Representação estrutural do ácido mefenâmico.

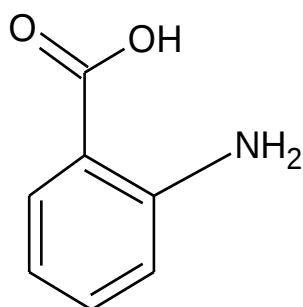


Polimorfo I (a) - composto branco; polimorfo II (b) - composto verde

Fonte: (CESUR; GOKBEL, 2008).

O ácido mefenâmico é derivado de N-arilas do ácido antranílico, (Fig. 2) (GILPIN; ZHOU, 2005), possui pka igual a 4,2 e ponto de fusão igual a 230°C com decomposição (HAYNES, 2014; USP, 2009), entretanto é descrito na literatura a fusão em 235°C seguida de vaporização com decomposição de parte da substância (CAMPOS et al., 2014). Possui solubilidade descrita em cerca de 40 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$ a 25°C e 37°C respectivamente, em água e pH 7,1 (TENHOOR et al., 1991).

Figura 2 - Representação estrutural do ácido antranílico.



Fonte: próprio autor.

Apesar do ácido mefenâmico possuir dois potenciais sítios doadores de elétrons (nitrogênio e carboxilato), na literatura foi relatado que o mefenamato tem tendência de se coordenar com os metais no grupo carboxilato com indícios de que os compostos são coordenados em ponte e por essa característica os mesmos podem ser polimerizados (CAMPOS et al., 2016).

Em uma minuciosa pesquisa na literatura disponível, sobre compostos de metais coordenados com o ácido mefenâmico, foi revelado que existem estudos com metais alcalinos e alcalinos terrosos (KRUSZYNSKI et al., 2010), com o cobalto II (DIMIZA et al., 2010), com cobre II (DIMIZA et al., 2011), manganês II, ferro II, cobalto II, níquel II, cobre II e zinco II (CAMPOS et al., 2014). Além dos trabalhos citados, há também o estudo do ácido mefenâmico coordenado com os lantanídeos (BRZYSKA; OZGA, 1992), estes compostos são diferentes dos compostos deste trabalho, pois, apresentam características químicas e físicas distintas.

Recentemente foram sintetizados mefenamatos de La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III) por via de síntese que facilita a entrada de hidroxilas como ligante junto ao mefenamatos (ZAPALA et al., 2016). Estes compostos relatados na literatura são diferentes dos compostos deste trabalho, pois, apresentam características químicas e físicas distintas dos compostos preparados pela via de síntese descrita neste trabalho.

2.2 Lantanídeos e ítrio

O termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo "Lantanídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do

lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu). Esse fato se deve à falta de elétrons nos orbitais f do Lantânio. Os "Lantanídeos" são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La. O lantânio é o elemento protótipo e, geralmente, apesar da recomendação da IUPAC, o termo "Lantanídeos" inclui o próprio lantânio (ABRÃO, 1994). Logo, dentro das terras raras, para as quais se utiliza o símbolo Ln, correspondem aos elementos do lantânio (^{57}La) ao lutécio (^{71}Lu), entre os quais se incluem o ítrio (^{39}Y) e o escândio (^{21}Sc). Mas, segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do **La** ao **Lu** e terras raras (TR) quando aos lantanídeos são incluídos o **Sc** e o **Y** (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Todos os átomos neutros dos lantanídeos possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável, para os íons trivalentes de lantanídeos é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 6s (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Algumas TR podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} e essa estabilidade é devida a possível formação das configurações f^0 , f^7 e f^{14} desses elementos. Existe também o estado de oxidação Pr^{+4} , que é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar. O óxido Pr_6O_{11} é um caso especial, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} . Isso demonstra que a química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Deve-se mencionar ainda que o ítrio apresenta-se também como cátion trivalente semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy (ABRÃO, 1994).

Segundo a teoria de ácidos de Pearson as TR são classificadas, como ácidos duros, por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (MARTINS; ISOLANI, 2005). Outra característica peculiar dos lantanídeos é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número

atômico. A principal causa dessa contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência (LEE, 1999), como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série (MARTINS; ISOLANI, 2005). O estado de oxidação trivalente é o mais comum nos lantanídeos, sendo que este não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem ser não estequiométricos). Nos compostos com íons lantanídeos trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico. Devido ao maior tamanho dos íons Ln^{+3} , seu número de coordenação pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns. Os lantanídeos são classificados como ácidos duros (PEARSON, 1963); por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As propriedades espectroscópicas e magnéticas dos lantanídeos são de grande interesse para utilização em sistemas biológicos compondo sondas espectroscópicas. As propriedades magnéticas dos lantanídeos também são usadas através de moléculas que agem como agentes de contraste em exames de imagem em ressonância magnética nuclear (RMN) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

2.3 Análise térmica

A Análise Térmica foi introduzida no Brasil pelo Prof. Ernesto Giesbrecht, no início da década de 60. Em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt, que publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras. A divulgação da técnica contou com o trabalho pioneiro do Prof. Dr. Ivo Giolito, iniciando com conferências, palestras e cursos em vários estados brasileiros, difundindo os princípios e as potencialidades dessa técnica. O Prof. Ivo Giolito ministrou o primeiro curso em nível de pós-graduação denominado “Métodos Termoanalíticos de Investigação I e II” no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – SP, a partir de 1974. A orientação de doutorandos cuja pesquisa focalizava centralmente interpretações de dados Termoanalíticos culminou com a consolidação da Análise Térmica no Brasil (IONASHIRO et al., 2014).

Em 2006, foi aceita pelo “Conselho de Confederação de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC)” e em 2014 publicada na IUPAC a seguinte definição de Análise Térmica:

“Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada” (LEVER et al., 2014; IONASHIRO et al., 2014).

Entre as técnicas mais difundidas e utilizadas estão a: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise de Gás Liberado (EGA), Análise Termomecânica (TMA), entre outras. As informações que podem ser investigadas com essas técnicas são, por exemplo: - variação de massa; gases liberados da amostra; estabilidade térmica; água livre e água ligada; ponto de fusão e pureza; ponto de ebulição; calores de transição; calores específicos; diagrama de fase; cinética de reação; transições vítreas, etc (IONASHIRO et al., 2014).

Para que uma técnica seja considerada termoanalítica, ela deve satisfazer três critérios:

1. Uma propriedade física deve ser medida;
2. A medida deve ser (diretamente ou indiretamente) em função da temperatura;
3. A medida deve ser realizada sob um programa controlado da temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. As técnicas utilizadas nesta pesquisa são:

2.3.1 Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)

É uma técnica onde a massa da amostra é medida em função da temperatura. Baseados nesse princípio são utilizados as termobalanças - instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (IONASHIRO et al., 2014).

Na análise termogravimétrica três modos de programa de temperatura são normalmente usados:

- Análise termogravimétrica isotérmica, em que a massa da amostra é registrada como uma função do tempo mantendo a temperatura constante.
- Análise termogravimétrica quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida (ou resfriada) enquanto a massa da amostra permanece constante ou a variação da massa não alcança um valor máximo preestabelecido; atingindo esse valor a temperatura permanecerá constante até não haver mais variação de massa ou até que um valor de variação de massa mínimo preestabelecido seja atingido.
- Análise termogravimétrica dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente no qual a mudança de temperatura ocorre de maneira predeterminada, preferencialmente numa razão de aquecimento linear.

A curva resultante da massa da amostra em função da temperatura é denominada curva de análise termogravimétrica (curva TG) ou curva termogravimétrica (curva TG). Essa curva fornece informações com respeito a estabilidade térmica, a composição da amostra inicial ou de algum composto intermediário que pode ser formado durante a decomposição térmica e a composição do resíduo, se existir (IONASHIRO et al., 2014).

2.3.2 Análise dos gases evoluídos (EGA)

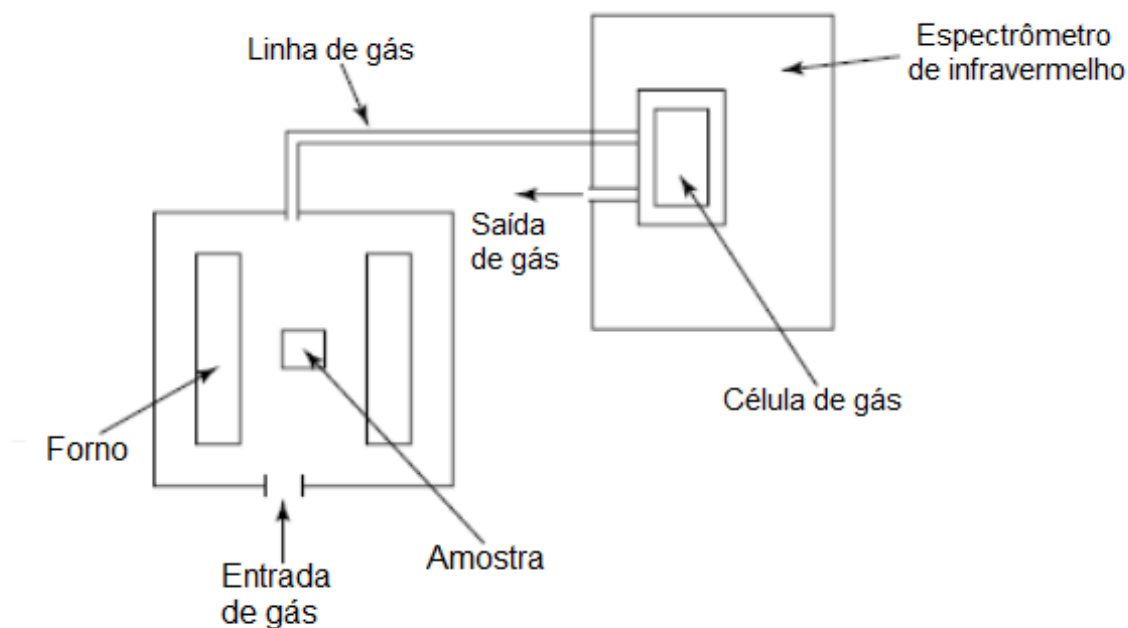
Técnica na qual a natureza e/ ou quantidade de gás ou vapor evoluído é determinado (LEVER et al., 2014).

Na prática, as principais técnicas usadas para EGA são Espectrometria de Massa (MS) ou Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), essas técnicas têm sido utilizadas através de acoplamento de um equipamento de termogravimetria (TG) para fazer análise simultânea, TG-MS ou TG-FTIR (BROWN, 2004). Estas análises podem permitir o acompanhamento dos gases que são liberados pela decomposição térmica da amostra, possibilitando determinar quais são os gases evoluídos da decomposição da amostra, e, em alguns casos, propor os mecanismos de decomposição térmica.

Como a técnica utilizada neste trabalho foi a TG-FTIR, seguimos com apresentação da técnica e uma breve descrição da verificação do gráfico Gram-Schmidt auxiliando sua interpretação.

Na Fig. 3 é apresentado um esquema de um sistema acoplado TG-FTIR.

Figura 3 - Esboço do sistema acoplado TG-FTIR.



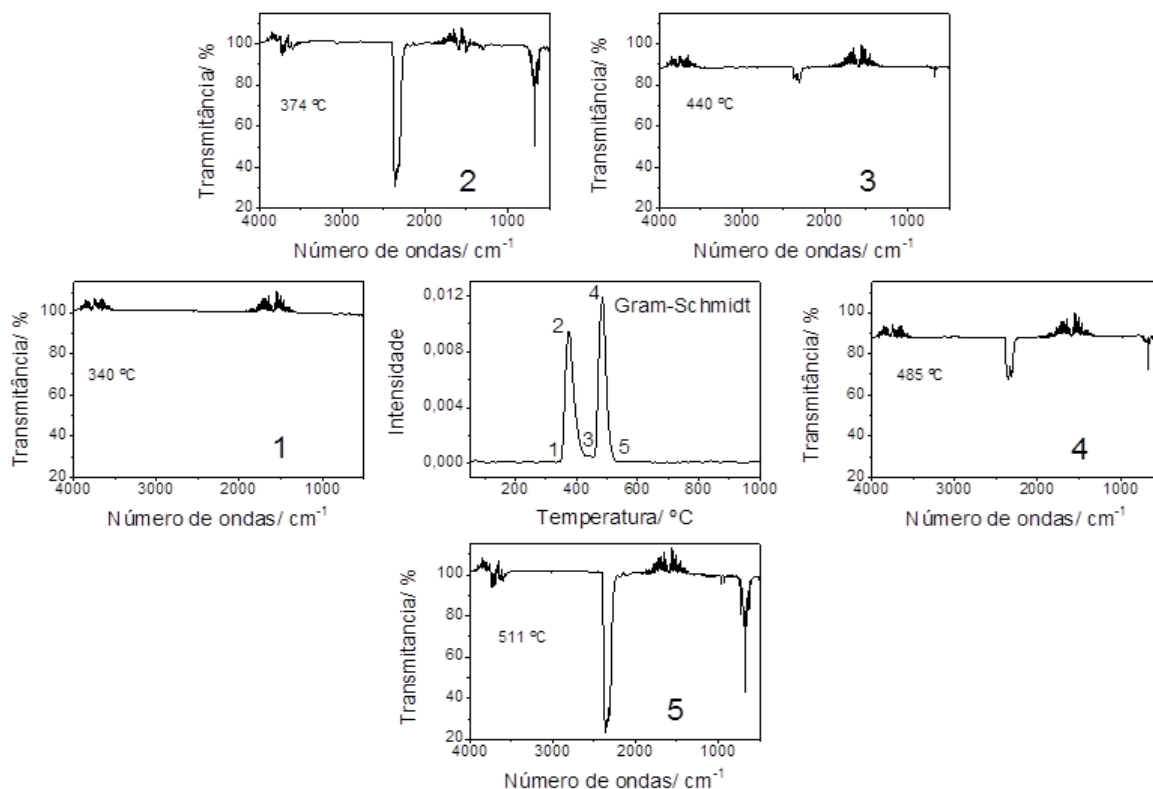
Fonte: (STUART, 2004)

Nesta análise (TG-FTIR) é utilizado um gás de purga (ou arraste) do próprio equipamento de termogravimetria para deslocar os gases liberados durante a decomposição térmica através de uma linha de transferência aquecida a uma temperatura em torno de 225 °C (ou ajustada para a temperatura suficiente para evitar a condensação de gases no percurso), os gases são detectados na célula para análise de gases que transmite as informações para o equipamento de espectroscopia FTIR gerando um espectro de absorção no infravermelho dos gases (BROWN, 2004).

A aparelhagem para análise de gases desprendidos por FTIR requer que alguns requisitos sejam satisfeitos para operação dos instrumentos. Por exemplo, alta razão de aquecimento e baixo fluxo de gás de purga, o que provocará aumento na concentração de produtos de degradação analisados na célula de gás. Entretanto, essas condições não são sempre as mais adequadas para fornecer a precisão para análise térmica. Reações secundárias entre os produtos gasosos são também melhoradas a baixo fluxo de gás de purga, enquanto alto fluxo pode causar problemas de pesagem na TG (BROWN, 2004).

O resultado da análise TG-FTIR pode ser apresentado de várias formas, e a mais comum é como um gráfico geralmente da intensidade da absorbância como função da temperatura, o qual é conhecido como gráfico de Gram-Schmidt, Fig. 4. As áreas dentro dos picos de absorção Gram-Schmidt são muito dependentes da natureza de absorção contribuídas de cada espécie química, ou seja, cada ponto ao longo do gráfico Gram-Schmidt está associado a um espectro na região do infravermelho no qual estão contidos mistura de bandas que representam as misturas de gases liberados na decomposição da amostra. Por correlação, pode-se interligar a curva TG com a curva Gram-Schmidt através do “eixo x” plotando a temperatura em que as medidas foram realizadas, Fig. 4, com essas considerações pode-se utilizar o espectro IR completo ou parcial no ponto escolhido ao longo da curva TG para examinar e identificar espécies que evoluíram naquele estágio (BROWN, 2004).

Figura 4 - Representação de um gráfico Gram-Schmidt (ao centro) e dos espectros de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa (gráficos 1-5) em cada temperatura escolhida no gráfico Gram-Schmidt do composto de mefenamato de lantânio analisado em atmosfera de ar.



Fonte: próprio autor.

2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das micro-ondas e é dividida entre três grupos de frequências, o espectro de absorção na região do infravermelho médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), espectro de absorção na região do infravermelho próximo ($13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e o espectro de absorção na região do infravermelho distante ($400\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) (STUART, 2004), e dentre estes, o espectro na região do infravermelho médio é o mais utilizado para elucidar substâncias, apesar disso, também existe grande interesse nos espectros nas regiões do infravermelho próximo e distante (SILVERSTEIN et al., 2005).

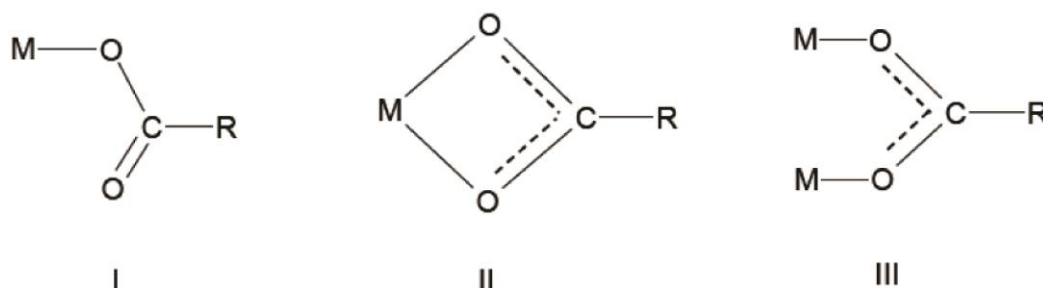
Radiação de frequência no infravermelho de cerca de $10.000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ é absorvida e convertida por uma molécula em energia vibracional molecular. Esta energia é quantizada, e aparece como bandas de espectro vibracional, as quais, são

individualmente acompanhadas por um número de energia rotacional. A região de bandas de vibração rotacionais de maior interesse é entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou número de ondas de absorção depende da massa relativa dos átomos, constante de força de ligação, e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN et al., 2005). As intensidades de bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). Sendo que a transmitância é a razão da intensidade radiante transmitido pela amostra a partir da intensidade da radiação incidente na amostra, e absorbância é o logaritmo, de base 10, do recíproco da transmitância; $A = \log_{10}(1/T)$. As bandas podem ser descritas de forma qualitativa com os termos “forte” ou “intensa”, “média” e “fraca”. Existem basicamente dois tipos de vibração molecular: estiramento e dobramento. Um estiramento vibracional é um movimento rítmico ao longo da ligação de forma axial que aumenta e diminui a distância interatômica. Um dobramento vibracional pode consistir de uma mudança no ângulo da ligação entre os ligantes de um átomo comum ou o movimento de um grupo de átomos relacionados com o restante da molécula imóvel em relação aos átomos do respectivo grupo citado. Esses dobramentos podem ser em forma de torção, balanço e vibrações torcionais envolvendo a mudança de ângulos com referência ao conjunto de coordenadas arbitrárias criados dentro de uma molécula.

Apenas vibrações que resultam em mudanças rítmicas no momento dipolo de uma molécula são observados no espectro infravermelho por oscilar o campo magnético da radiação eletromagnética.

Os compostos estudados neste trabalho são ácidos carboxílicos associados a metais, por esta razão é relevante discutir aspectos sobre o comportamento desse grupo em relação a radiação na região do infravermelho que atua no ácido e no sal resultante da síntese. Este procedimento pode ajudar na elucidação da maneira pela qual o ligante se coordena aos íons metálicos. Os ácidos carboxílicos apresentam estiramento ($\nu_{C=O}$) por volta de 1600 cm^{-1} , e quando são convertidos em carboxilato associado a íon metálico essa banda dá origem a duas novas bandas referentes ao carboxilato (COO^-) como banda de estiramento assimétrico (ν_{as}) observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} e banda de estiramento simétrico (ν_s) observada a cerca de 1400 cm^{-1} . As posições das bandas assimétrica e simétrica comparadas ao sal de sódio no espectro de infravermelho podem indicar um dos três tipos de coordenação do ligante com o íon metálico, assim como mostrado na Figura 5 (NAKAMOTO, 1986).

Figura 5 - Possíveis modos de coordenação do ânion carboxilato.



Fonte: (NAKAMOTO, 1986)

Através de estudo dos espectros de absorção na região do infravermelho de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X foi concluído que o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$] serve de base para se determinar o tipo de coordenação que um carboxilato sofre com seu íon metálico, segundo os critérios, (DEACON; PHILIPS, 1980):

- Estrutura I (monodentada) - os valores de $\Delta\nu$ são muito maiores do que o observado em composto de sódio (iônico) do mesmo ligante;
- Estrutura II (Quelada) o valor de $\Delta\nu$ é bastante inferior àqueles referentes aos composto de sódio (iônico);
- Estrutura III (Bidentado em ponte) os valores de $\Delta\nu$ são muito maiores em relação aos compostos quelados e próximos aos valores do composto de sódio (iônico).

Segundo a sequência simples de análise:

$\Delta\nu$ (quelado) < $\Delta\nu$ (ponte) < $\Delta\nu$ (iônico) < $\Delta\nu$ (monodentado), é possível inferir sobre o modo de coordenação dos compostos (ZELEŇÁK et al., 2007).

2.5 Difratometria de raios X

Difração de raios X (DRX) é uma técnica usada para identificar fases cristalinas presentes em materiais e para medir propriedades estruturais (estado de tensão, tamanho de grão, epitaxia, composição da fase, orientação preferida e defeitos estruturais) dessas fases. DRX é também usado para determinar espessura de filmes

finos e de multicamadas, arranjo atômico em materiais amorfos (inclusive polímeros) e em interfaces. Essa técnica é usada sem contato direto com a amostra e é não destrutiva, isso faz com que seja uma técnica ideal para estudos *in situ*, é mais sensível com substâncias que contenham em sua composição átomos de alto número atômico, uma vez que a intensidade difratada destas substâncias é muito maior do que a partir de substâncias com átomos de baixo valor de número atômico.

O tipo de radiação necessária para funcionar o equipamento de análise DRX é produzida a partir do bombardeamento de um ânodo (sendo os materiais constituintes mais comuns o cobre, cromo, ferro ou molibdênio) por elétrons do cátodo o que gera radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda (λ) entre aproximadamente 0,02 Å e 100 Å, característicos do que se classifica como raios X.

Segundo a Lei de Bragg as ondas incidentes são refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, assim raios refletidos a partir dos sucessivos planos produzem interferência construtiva desde que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente (WASEDA et al., 2011).

A Lei de Bragg é dada pela equação:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Onde, (d) é a distância entre os planos de rede; (θ) é o ângulo de difração e complementar do ângulo de incidência; (n) é o número inteiro chamado de ordem de difração; e (λ) é o comprimento de onda do raio incidente (WASEDA et al., 2011).

A partir da utilização da equação de Bragg em um equipamento que a satisfaça, é gerado um gráfico chamado difratogramas de raios X, onde é possível avaliar o grau de cristalinidade do material e inferir sobre suas propriedades.

Diante da revisão bibliográfica foi proposto no presente trabalho a realização da síntese e caracterização dos mefenamatos de ítrio e dos lantanídeos, com exceção do promécio, utilizando-se dos conhecimentos relatados nesta revisão.

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar os mefenamatos de lantanídeos trivalentes e Y (III), exceto Pm (III), no estado sólido.

3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar o mefenamatos de sódio ($\text{NaC}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2$);
- Sintetizar mefenamatos de lantanídeos trivalentes e Y (III), exceto Pm (III), no estado sólido, a partir do mefenamatos de sódio.
- Caracterizar os compostos a partir das técnicas: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio; Difração de raios X; Complexometria com EDTA e Análise térmica (TG/DTG-DSC; TG-FT

4 Materiais e método

4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 1 - Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido mefenâmico, 98%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37% (m/m)	J. T. BAKER
Hidróxido de sódio, 99%	MERCK
Óxido de lantânio (La_2O_3), 99,9%	MERCK
Nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), 99,9%	Aldrich
Óxido de neodímio (Nd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de samário (Sm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de európio (Eu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de térbio (Tb_4O_7), 99,9%	Aldrich
Óxido de disprósio (Dy_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de hólmio (Ho_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de érbio (Er_2O_3), 99,9%	Sigma
Óxido de túlio (Tm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de itérbio (Yb_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de lutécio (Lu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Cloreto de ítrio ($\text{YCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Hidrogenocarbonato de sódio	MERCK
EDTA (sal dissódico)	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

Fonte: próprio autor.

4.2 Síntese dos compostos

Os compostos de mefenamatos de ítrio e de lantanídeos, exceto promécio, foram sintetizados através da reação de sais utilizando solução de mefenamatos de sódio e solução de cloreto de cada um dos lantanídeos (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e Y) e nitrato de cério.

4.2.1 Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos de ítrio e lantanídeos

Sob a proteção de uma estufa e utilizando de uma balança analítica, um béquer de forma alta, bastão de vidro, vidro relógio e chapa aquecedora, as soluções dos cloretos metálicos foram preparadas a partir de pesagem em balança analítica de quantidade suficiente de cada óxido de lantanídeo (Ln_xO_y), (exceto o cério e o ítrio que já se encontravam na forma de nitrato e de cloreto, respectivamente) para produzir mefenamatos de cada lantanídeo através de reação com ácido clorídrico concentrado. Para os óxidos que representam misturas de metais em estado de oxidação 3+ e 4+, como o praseodímio (Pr_6O_{11}) e o térbio (Tb_4O_7) foi necessário, além do ácido clorídrico concentrado, acrescentar também peróxido de hidrogênio a 30 %, o qual atua como agente redutor orientando a obtenção de todos íons no estado de oxidação 3+.

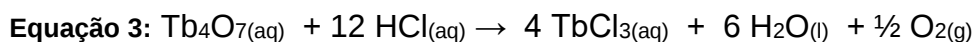
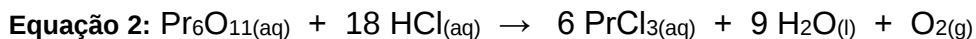
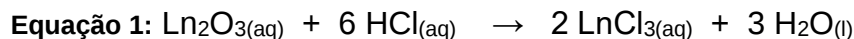
As soluções ($\text{LnCl}_{3(\text{aq})}$) resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporados até próximo à secura, a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Para identificar presença de ácido clorídrico nos vapores de água liberados no processo, foi utilizado solução de hidróxido de amônio com auxílio de um bastão de vidro. A reação entre o hidróxido de amônio e ácido clorídrico produz cloreto de amônio facilmente identificado por alterar a cor dos vapores. A ausência de mudança na coloração dos vapores brancos de cloreto de amônio indica solução livre de excesso de ácido clorídrico.

Os sólidos remanescentes foram dissolvidos em água destilada, transferidos para balões volumétricos e diluídos de modo a obter soluções 0,1 mol L⁻¹.

O pH das soluções foi ajustado em aproximadamente 4 utilizando solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹.

As soluções aquosas de nitrato de cério (III) e de cloreto de ítrio foram preparadas por pesagem direta do seu sal e posterior dissolução em água.

As equações que representam as transformações químicas de produção de cloretos de lantanídeos a partir de seus óxidos são apresentadas a seguir, Equação 1, 2 e 3.

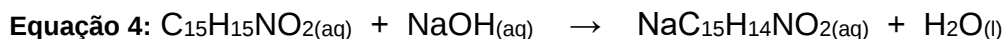


4.2.2 Preparo do mefenamato de sódio

Com auxílio de uma balança analítica e béquer de forma alta foi pesado quantidade suficiente de ácido mefenâmico para síntese de 0,5 g de composto de mefenamatos de cada lantanídeo.

Uma suspensão aquosa de ácido mefenâmico foi preparada e levada ao aquecimento em uma chapa aquecedora sob agitação, quando próximo à ebulição, foi acrescentado de solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) estequiometricamente para dissolver o ácido mefenâmico e obter o mefenamatos de sódio.

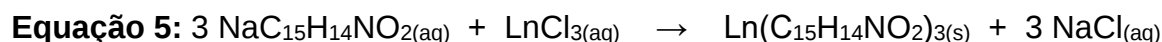
A mistura resultante da reação foi filtrada, para eliminar as impurezas e a solução de mefenamatos de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) após arrefecida teve seu pH ajustado para 8,6, condição na qual o ácido mefenâmico é obtido desprotonado. A equação química que representa esse processo é apresentada a seguir, ver Equação 4.



4.3 Síntese via sal

Os compostos de mefenamato de ítrio e de lantanídeos foram obtidos no estado sólido a partir da adição lenta e com agitação de um volume de 150 mL da solução de mefenamato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o volume de 50 mL de solução, de cloreto de ítrio e de lantanídeos. O precipitado foi formado imediatamente, mas com cristais de baixa granulometria (finos). Através de testes observa-se que o aquecimento sob agitação da mistura reagente durante 30 minutos melhora a

formação dos cristais, fazendo com que sejam retidos com mais efetividade no papel de filtro no momento da filtração e lavagem para eliminar cloretos. Após esta fase de filtração e lavagem, os compostos sólidos obtidos foram secos a 50 °C sob circulação forçada de ar por 12 horas e mantido em um dessecador sob cloreto de cálcio anidro (CAMPOS et al., 2016). A equação que representa a síntese via sal dos mefenamatos de cada lantanídeo é apresentada, equação 5:



4.4 Análise dos compostos preparados

4.4.1 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos por procedimentos microanalíticos com um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

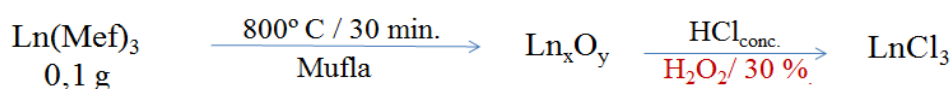
4.4.2 Complexometria

As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir da calcinação de 0,1 g, pesado com precisão de 0,1 mg, dos compostos em uma mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béqueres de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. Houve necessidade de acrescentar algumas gotas de solução de peróxido de hidrogênio a 30 % no óxido de cério (CeO₂) para sua completa dissolução, haja vista que tal composto apresenta maior resistência para redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. No caso, dado o estado de oxidação do Ce⁴⁺, o peróxido de hidrogênio age como agente redutor. Após a dissolução completa dos óxidos e eliminação do excesso de ácido clorídrico as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos e o volume completado com água destilada.

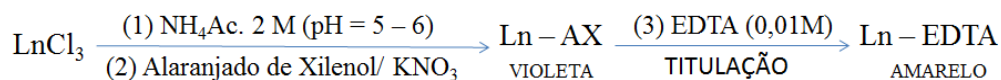
O teor total dos íons metálicos nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA na concentração de 1,000 x 10⁻² mol L⁻¹ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de

xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme a técnica descrita por Lyle e Rahman (1963), modificada por Ionashiro, Graner e Zuanon (1983), substituindo o tampão por acetato de amônio ajustando o pH para em torno de 5, situação na qual evita-se a hidrólise dos lantanídeos. As titulações foram realizadas em triplicata com bureta de pistão com precisão de $1,0 \times 10^{-3}$ mL e com alíquotas de 10,0 mL das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos. As equações 6 e 7 complementam a descrição da técnica.

Equação 6: Preparação da amostra.



Equação 7: Complexometria com EDTA.



4.4.3 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC)

As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas no equipamento da Mettler Toledo, Modelo TG/DSC 1 (Figura 8). Os termopares para a amostra e referência são de Pt/Pt-Rh 13% (m/m) e a sensibilidade da balança de 0,1 μg . O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (150 μL), com massa de amostra de aproximadamente 7 mg, razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, atmosferas dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 30-1000 $^\circ\text{C}$.

Figura 6 - Equipamento TG-DSC simultâneo da Mettler, modelo TG/DSC 1.



Fonte: próprio autor.

4.4.4 Análise dos gases evoluídos (EGA)

Os experimentos para análise dos gases evoluídos (EGA) foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DSC 1, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável revestida com vidro de 120 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno, aquecida a uma temperatura constante de 225 °C. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 250 °C. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂ e com ar. Os espectros de FTIR foram registrados na região de 4000 – 400 cm⁻¹, constituídos por 16 varreduras por espectro em uma resolução de 4 cm⁻¹. Ver Figura 9.

Figura 7 - Sistema TG-DSC-FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.



Fonte: próprio autor.

4.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet iS10 FT-IR. Ver Figura 10. Com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

Figura 8 - Espectrômetro de absorção na região do infravermelho médio.



Fonte: próprio autor.

4.4.6 Estratégia computacional

Neste estudo, a abordagem química quântica utilizada para se determinar a estrutura molecular foi a teoria de três parâmetros híbrida (BECKE, 1993) utilizando-se o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE et al., 1988), e o conjunto de bases atômicas usados para os cálculos foram 4s para H (^2S) [16]; [5s4p] para C (^3P), N (^4S) e O (^3P) (TREU FILHO et al., 2007); e [17s11p7d] para La (^2D) (TREU FILHO et al., 2003). As funções difusas para o átomo de lantânio (^2D) foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na Ref. (TREU FILHO et al., 2004) e estes valores são $\alpha_s = 0.00669534$, $\alpha_p = 0,079333735$, $\alpha_d = 0,096432865$. Com o objetivo de melhor descrever as propriedades dos compostos na implementação dos cálculos, foi necessário incluir funções de polarização (TREU FILHO et al., 2004) para todos os átomos dos compostos.

As funções de polarização são: $\alpha_p = 0,33353749$ para H (2S), $\alpha_d = 0,72760279$, $\alpha_d = 0,35416230$ e $\alpha_d =$ para C (3P), N (4S) e O (3P), respectivamente, e $\alpha_f = 0,36935391$ para o átomo de La (2D). O conjunto de bases é um ponto crucial em estudos teóricos de complexos metálicos, uma vez que descrição da configuração do metal no ambiente molecular dos complexos difere do metal no estado neutro. Os cálculos moleculares realizados neste estudo foram feitos usando o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Os espectros de infravermelho teóricos foram calculados usando um campo harmônico (GOODSON et al., 1982) baseado na simetria C_1 (estado eletrônico 1A). A geometria do cristal do $La(Mef)_3$ não está disponível na literatura, então uma geometria foi otimizada usando o algoritmo de Berny (SCHELEGEL, 1989).

4.4.7 Difratometria de raios X pelo método do pó

A cristalinidade dos compostos e a caracterização dos resíduos da decomposição térmica foram verificadas empregando-se o Difratometro Bruker AXS D8 Advance, o qual funciona com radiação obtida com tubo de cobre com fonte de energia $K\alpha$ com transição λ em $k=1.544 \text{ \AA}$ sob tensão de 40 kV e corrente de 40mA, ver Figura 11.

Figura 9 - Difratometro bruker ASX D8 advance.



Fonte: próprio autor.

As amostras foram colocadas em suporte de vidro e expostas à radiação sob ângulos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

5 Resultados e discussão

Os dados analíticos (complexometria) e termoanalíticos (TG) para os compostos sintetizados são apresentados na Tabela 2. Tais resultados permitiram estabelecer a fórmula mínima destes compostos, que para todos os compostos sintetizados está de acordo com a fórmula geral: $\text{Ln}(\text{Mef})_3$, onde Ln representa os íons lantanídeos trivalentes e Ítrio, e Mef representa o ligante mefenamato.

5.1 Cálculo de fórmula geral e de perda de massa

Os dados das curvas TG possibilitam uma grande variedade de informações a respeito da amostra, uma vez que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida. Para facilitar o entendimento das relações entre os compostos sintetizados e os valores teóricos referentes a eles, utilizou-se o mefenamato de samário (Figura 17) como representativo dos cálculos realizados para determinação da fórmula molecular dos compostos, bem como o cálculo de variação de massa teórica.

Os dados da amostra estão relacionados como segue:

- $\text{Sm} = 150,36 \text{ g mol}^{-1}$;
- $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2^- = 240,30 \text{ g mol}^{-1}$;
- $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3 = 174,36 \text{ g mol}^{-1}$
- Massa inicial = 5,0998 mg;
- Perda total (TG) = 80,12 %

A partir desses dados e da observação da curva TG-DSC pode-se inferir que o composto é anidro, logo, é desnecessário considerar água no cálculo. Por estas razões o cálculo segue como descrito nas equações:

$$\text{Ligante } (\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2^-) = \frac{80,12 \%}{(240,3-8^*)} = 0,3449 \Rightarrow \frac{0,3449}{0,1140} = 3,02 \cong 3,0$$

$$\text{Resíduo } \left(\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\right) = \frac{19,88 \%}{174,36} = 0,1140 \Rightarrow \frac{0,1140}{0,1140} = 1,0$$

*Obs.: A subtração do valor de 8 g mol⁻¹ da massa molar do ligante se deve à contribuição de massa do oxigênio, de cada um dos três ligantes, para o óxido formado ($\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3$).

A partir dos cálculos de determinação da relação entre o ligante e o resíduo obtemos a fórmula mínima do composto formado, $\text{Sm}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_3$, o cálculo na sequência visa verificar a pureza do composto:

$$\begin{array}{rcl} \text{Sm}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_3 & \rightarrow & \frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 + \Delta m \\ 871,26 & \text{-----} & 174,36 \text{ --- } 696,90 \\ 100 & \text{-----} & \Delta m \\ \Delta m = 79,99 \% \end{array}$$

A partir da comparação do valor teórico, o que se espera do comportamento da amostra, comparado ao que é observado na curva TG é possível determinar a diferença de perda de massa entre os valores teórico e experimental, e também determinar o grau de pureza do composto sintetizado, ver o cálculo que se segue:

$$\begin{array}{rcl} \text{Pureza} \Rightarrow 79,99 & \text{-----} & 79,90 \\ 100 & \text{-----} & \text{Pureza} \end{array} \quad \Rightarrow \text{Pureza} = 99,89 \%$$

Perda teórica = 79,99 %
 Erro = 0,09 %

Perda experimental (TG) = 79,90 %
 Pureza = 99,89 %

Aplicando estes cálculos (de fórmula geral e de perda de massa teórica) para todos os compostos e comparando seus resultados com dados das técnicas de complexometria e análise elementar, observando a cor do resíduo formado na termogravimetria de cada composto, e aplicando análise de difração de raios X nestes resíduos foi possível montar a Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados.

Compostos	Ln (óxido)/ %			Mef (perda)/ %		C/ %			H/ %			N/ %			Resíduo
	Calc.	TG	EDTA	Calc.	TG	Calc.	TG	EA	Calc.	TG	EA	Calc.	TG	EA	
La(Mef) ₃	18,95	19,14	19,17	81,05	80,86	62,86	62,71	62,36	4,93	4,92	4,81	4,89	4,88	4,79	La ₂ O ₃
Ce(Mef) ₃	19,99	20,19	19,78	80,01	79,81	62,77	62,61	63,12	4,93	4,92	4,99	4,88	4,87	4,60	CeO ₂
Pr(Mef) ₃	19,75	20,09	19,56	80,25	79,91	62,71	62,44	62,57	4,92	4,90	5,08	4,88	4,86	5,04	Pr ₆ O ₁₁
Nd(Mef) ₃	19,45	19,55	19,68	80,55	80,45	62,47	62,39	62,30	4,90	4,89	5,01	4,86	4,85	4,70	Nd ₂ O ₃
Sm(Mef) ₃	20,01	19,88	20,23	79,99	80,12	62,03	62,13	61,69	5,10	5,11	4,80	4,82	4,83	4,50	Sm ₂ O ₃
Eu(Mef) ₃	20,16	20,43	20,02	79,84	79,57	61,91	61,70	62,27	5,09	5,07	4,83	4,81	4,79	5,12	Eu ₂ O ₃
Gd(Mef) ₃	20,64	20,44	20,21	79,36	79,56	61,54	61,70	61,94	5,06	5,07	4,45	4,79	4,80	5,04	Gd ₂ O ₃
Tb(Mef) ₃	21,25	21,07	21,20	78,75	78,93	61,43	61,57	61,15	5,05	5,06	5,12	4,78	4,79	4,49	Tb ₄ O ₇
Dy(Mef) ₃	21,11	21,39	21,25	78,89	78,61	61,18	60,96	60,75	5,03	5,01	5,20	4,79	4,74	4,40	Dy ₂ O ₃
Ho(Mef) ₃	21,33	21,52	21,40	78,67	78,48	61,01	60,86	61,20	4,79	4,78	4,98	4,74	4,73	4,93	Ho ₂ O ₃
Er(Mef) ₃	21,53	21,70	21,62	78,47	78,30	60,85	60,72	61,02	4,78	4,77	4,95	4,73	4,72	4,90	Er ₂ O ₃
Tm(Mef) ₃	21,68	21,05	21,26	78,32	78,95	60,74	61,23	60,60	4,77	4,81	4,55	4,72	4,76	4,65	Tm ₂ O ₃
Yb(Mef) ₃	22,04	22,63	21,98	77,96	77,37	60,46	60,00	60,59	4,75	4,71	5,28	4,70	4,66	5,17	Yb ₂ O ₃
Lu(Mef) ₃	22,21	22,23	22,22	77,79	77,77	60,33	60,31	60,35	4,74	4,74	4,76	4,69	4,69	4,71	Lu ₂ O ₃
Y(Mef) ₃	13,94	13,76	13,80	86,06	86,24	66,74	66,88	66,70	5,24	5,25	5,06	5,19	5,20	5,02	Y ₂ O ₃

Ln = Lantanídeos; Mef = mefenamato

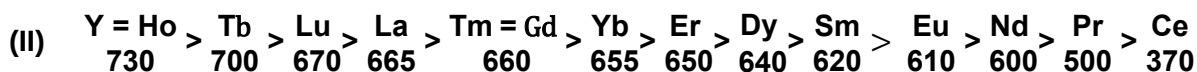
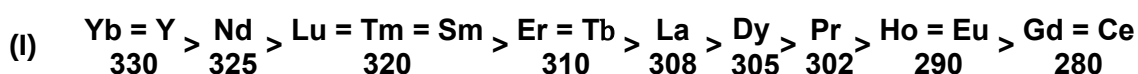
Fonte: Próprio autor

5.2 Análise térmica dos compostos

As curvas TG-DSC mostram que todos os compostos são anidros e após iniciar a decomposição térmica ocorre perdas de massa em duas ou três etapas correspondendo a picos exotérmicos devido à oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. As etapas observadas nas curvas DSC e DTG sugerem que a decomposição térmica ocorre em número de etapas diferente do observado na curva TG, e que existem etapas consecutivas e/ou sobrepostas revelando que existe um mecanismo mais complexo de decomposição térmica, do que o observado somente a partir das curvas TG.

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre sem a formação de intermediários estáveis.

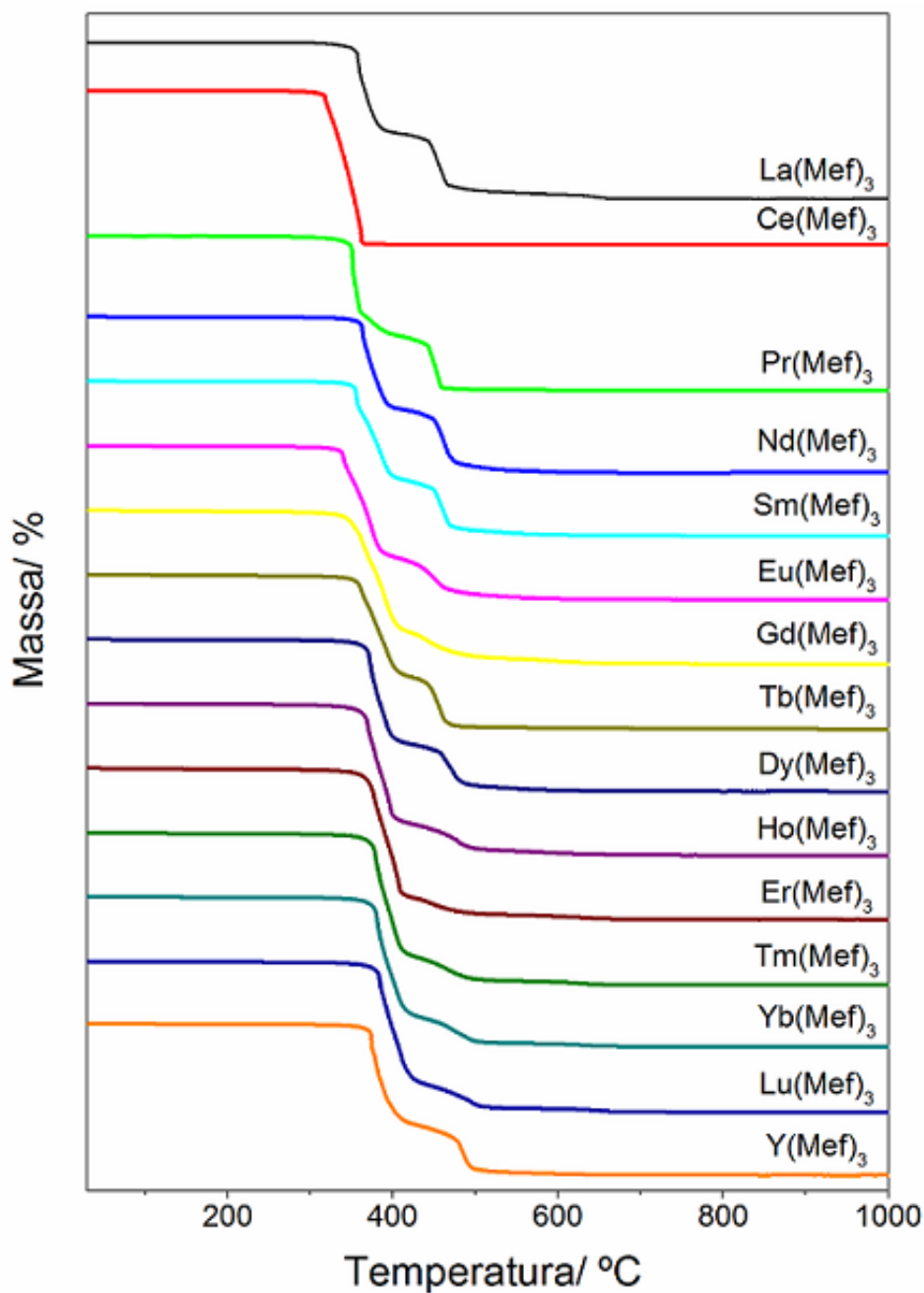
A estabilidade dos compostos anidros (I) e a temperatura final de decomposição térmica (II) mostrada pelas curvas TG/DTG-DSC depende da natureza do íon metálico e segue a seguinte ordem:



Valores subscritos em (°C)

As curvas TG-DSC apresentaram grande similaridade, exceto a curva do composto de cério, por esta razão os mesmos foram divididos em dois grupos, um com os compostos de lantânio, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio, que sofrem decomposição térmica em três etapas, e outro grupo composto somente do cério, que sofre decomposição térmica em duas etapas, ver Figura 12.

Figura 10 - Curvas TG de todos compostos com destaque para o número de etapas de perda de massa.



Fonte: próprio autor.

5.2.1 Composto de cério

As curvas TG-DSC simultâneos são mostradas na Figura 13 e os seus eventos térmicos correspondentes a essas perdas de massa são descritos na Tabela 3. Estas curvas mostram perdas de massa em duas etapas consecutivas e sobrepostas, de tal forma que é necessário a curva DTG para se determinar onde começa e onde termina as perdas de massa.

Tabela 3 - Resultado TG-DSC do composto de cério.

Composto	Etapas TG-DSC	
	1 ^a	2 ^a
Ce(Mef)₃	θ / °C	280 - 331
	Δm / %	42,19
	Tp / °C	342 ↑
		331 - 370
		37,58
		342 ↑

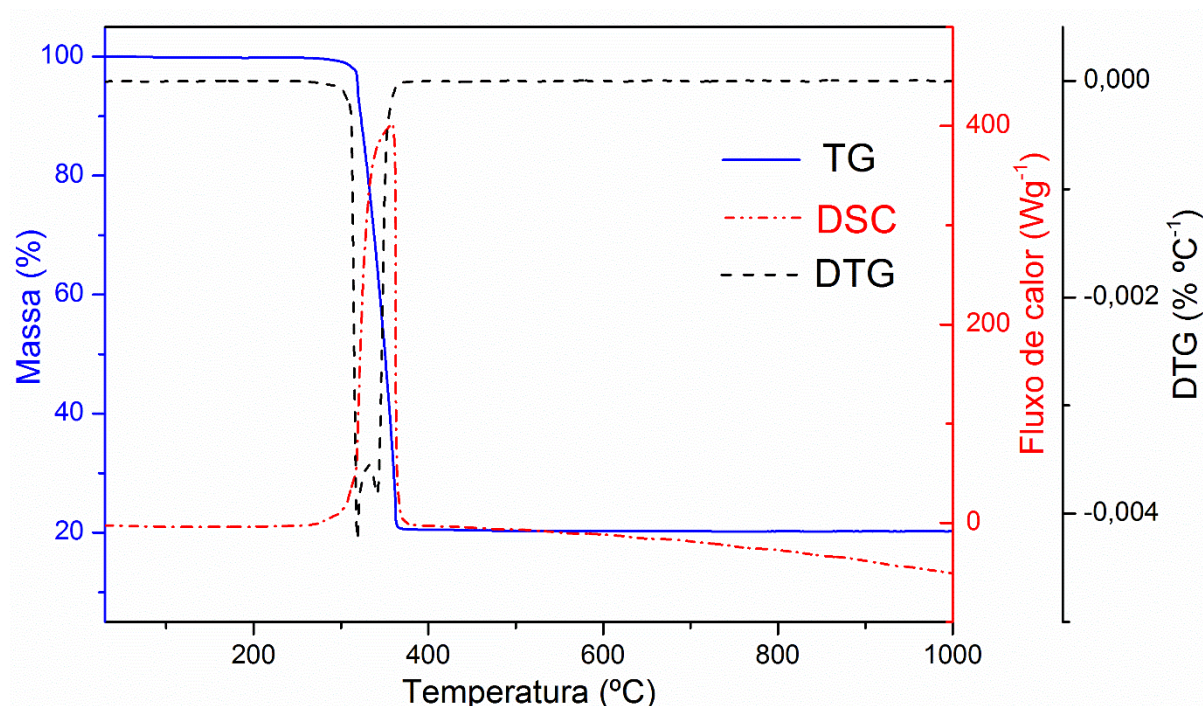
Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, temperatura de pico (Tp), ↑ evento exotérmico, e ↓ evento endotérmico. Mef = mefenamato

Fonte: Próprio autor.

O composto de cério é anidro e estável até 280 °C, a partir desta temperatura as perdas de massa ocorrem em duas etapas consecutivas e sobrepostas entre 280 – 331 °C e 331 – 370 °C, ambas correspondem a único pico exotérmico a 342 °C, atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Juntamente com este processo ocorre também a oxidação do Ce(III) para Ce(IV), fato que justifica a decomposição do composto em um menor número de etapas comparado aos outros compostos dos lantanídeos sintetizados com mefenamato, já que o processo de oxidação do íon metálico libera energia nesse processo, contribuí para a decomposição do ligante.

A perda total de massa ocorre a 370 °C com a formação de óxido de cério IV (CeO₂) como resíduo final, a formação desse óxido foi confirmada por difratometria de raios X comparado com a literatura (COLMAN, 2016).

Figura 11 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de cério, m = 5,066 mg



Fonte: próprio autor.

5.2.2 Compostos de lantânio, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.

As curvas TG-DSC dos compostos de Lantânio, Praseodímio ao Lutécio e do Ítrio simultâneas são mostradas nas Figuras 14 a 27. As curvas mostram perdas de massa em três etapas consecutivas e algumas sobrepostas, bem como eventos térmicos correspondentes a essas perdas, os resultados das curvas TG-DSC são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados TG-DSC dos compostos de lantânio, do praseodímio ao lutécio e do ítrio.

Composto	Etapas TG-DSC			
		1 ^a	2 ^a	3 ^a
La(Mef) ₃	θ / °C	308 – 405	405 – 500	500 – 665
	Δm / %	47,23	29,56	4,07
	Tp / °C	362 ↑	450 ↑	645 ↓
Pr(Mef) ₃	θ / °C	302 – 355	355 – 390	390 - 500
	Δm / %	39,30	10,89	29,72
	Tp / °C	351↑	370↑ ombro	448 ↑
Nd(Mef) ₃	θ / °C	325 – 400	400 – 480	480 – 600
	Δm / %	47,34	29,16	3,95
	Tp / °C	372 ↑	458 ↑	–
Sm(Mef) ₃	θ / °C	320 – 405	405 – 480	480 – 620
	Δm / %	50,42	25,98	3,72
	Tp / °C	380 ↑	460 ↑	535 ↑
Eu(Mef) ₃	θ / °C	290 – 390	390 – 470	470 – 610
	Δm / %	56,53	18,53	4,51
	Tp / °C	360 ↑	450 ↑	–
Gd(Mef) ₃	θ / °C	280 – 410	410 – 500	500 – 660
	Δm / %	62,67	12,90	3,99
	Tp / °C	363, 375 ↑	440 ↑	585 ↑
Tb(Mef) ₃	θ / °C	310 – 415	415 – 485	485 – 700
	Δm / %	51,50	26,21	1,22
	Tp / °C	370 ↑	460 ↑	–
Dy(Mef) ₃	θ / °C	305 – 410	410 – 500	500 – 640
	Δm / %	53,11	22,76	2,74
	Tp / °C	380 ↑	465, 470 ↑	535 ↑
Ho(Mef) ₃	θ / °C	290 – 415	415 – 520	520 – 730
	Δm / %	61,06	14,57	2,85
	Tp / °C	380 ↑	476 ↑	590 ↑
Er(Mef) ₃	θ / °C	310 – 405	405 – 510	510 – 650
	Δm / %	64,64	11,32	2,34
	Tp / °C	386 ↑	445 ↑	570 ↑
Tm(Mef) ₃	θ / °C	320 – 415	415 – 505	505 – 660
	Δm / %	62,92	13,38	2,65
	Tp / °C	390 ↑	413 ↑	–
Yb(Mef) ₃	θ / °C	330 – 425	425 – 500	500 – 655
	Δm / %	61,61	13,28	2,48
	Tp / °C	390 ↑	468, 490 ↑	–
Lu(Mef) ₃	θ / °C	320 – 420	420 – 525	525 – 670
	Δm / %	60,50	15,20	2,07
	Tp / °C	395 ↑	490 ↑	–
Y(Mef) ₃	θ / °C	330 – 410	410 – 510	510 – 730
	Δm / %	55,13	28,65	2,46
	Tp / °C	385, 395 ↑	482 ↑	–

Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, temperatura de pico (Tp), ↑ evento exotérmico, e ↓ evento endotérmico.

Mef = mefenamato

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que todos os compostos são anidros, não apresentando perda de massa na faixa de temperatura atribuída à perda de água, nem evento térmico que possa indicar esse processo.

Os compostos anidros são estáveis até 308 °C (La), 302 °C (Pr), 325 °C (Nd), 320 °C (Sm), 290 °C (Eu), 280 °C (Gd), 310 °C (Tb), 305 °C (Dy), 290 °C (Ho), 310 °C (Er), 320 °C (Tm), 330 °C (Yb), 320 °C (Lu), 330 °C (Y). A decomposição dos compostos anidros ocorre em três etapas consecutivas de perda de massa entre 308-665 °C (La), 302-500 °C (Pr), 325-600 °C (Nd), 320-620 °C (Sm), 290-610 °C (Eu), 280-660 °C (Gd), 310-700 °C (Tb), 305-640 °C (Dy), 290-730 °C (Ho), 310-650 °C (Er), 320-660 °C (Tm), 330-655 °C (Yb), 320-670 °C (Lu), 330-730 °C (Y). A essas perdas de massa (primeira e segunda etapa) a curva DSC mostra picos correspondentes, atribuídos à oxidação da matéria orgânica e liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica em 362 e 450 °C (La), 351 e 370 °C (Pr), 372 e 458 °C (Nd), 380 e 460 °C (Sm), 360 e 450 °C (Eu), 363, 375 e 440 °C (Gd), 370 e 460 °C (Tb), 380, 465 e 470 °C (Dy), 380 e 476 °C (Ho), 386 e 445 °C (Er), 390 e 413 °C (Tm), 390, 468 e 490 °C (Yb), 395 e 490 °C (Lu), 385, 395 e 482 °C (Y). A DSC também apresenta picos relacionados à queima do resíduo carbonizado na terceira etapa de decomposição endotérmico em 645 °C (La), e exotérmico em 448 °C (Pr), 535 °C (Sm), 585 °C (Gd), 535 °C (Dy), 590 °C (Ho), 570 °C (Er).

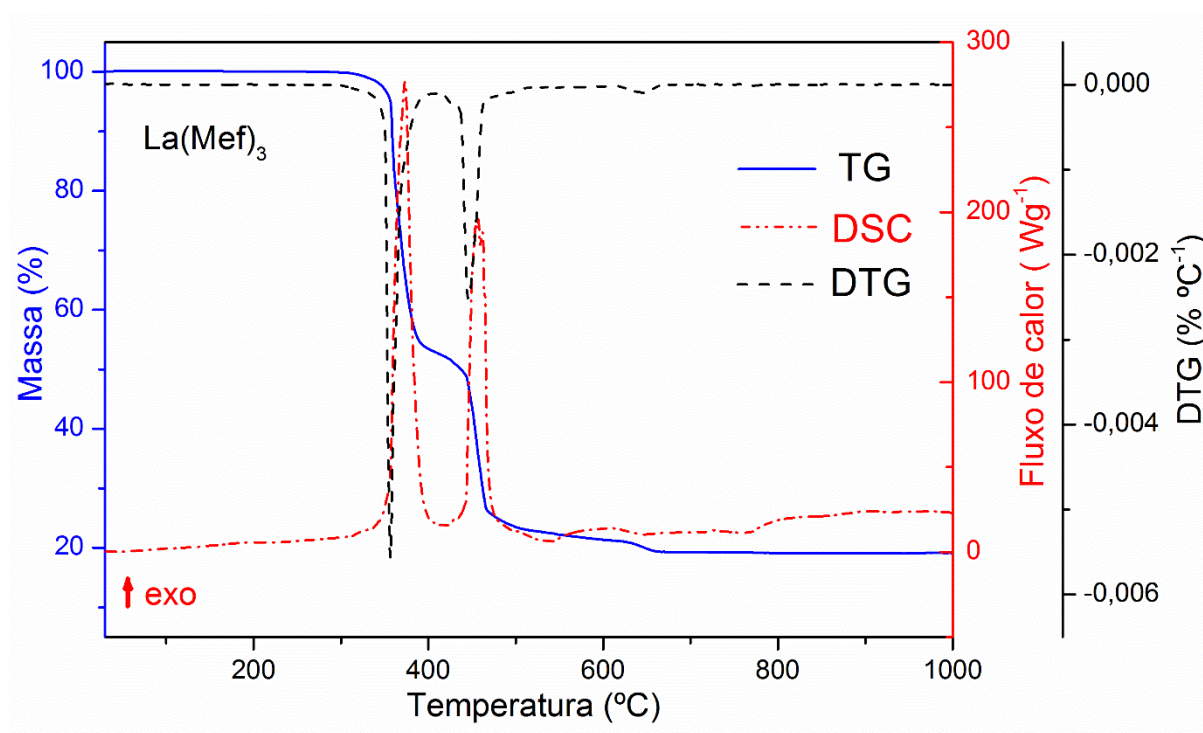
Entre a segunda e a terceira etapa de decomposição térmica do composto anidro houve formação de resíduo carbonizado e derivado de carbonato. Para atestar a presença destes, foi realizado aquecimento até a temperatura de formação dos compostos, assim como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, a partir deste processo foi retirada uma amostra dos compostos intermediários. A análise da amostra foi a partir de observação da cor, a qual apresentava-se preta, o que indica presença de resíduo carbonizado. Nessa mesma amostra foi realizado teste com solução diluída de ácido clorídrico com posterior aquecimento dessa mistura que evidenciou a existência do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuídas à formação de CO₂ no processo de decomposição do carbonato.

Os resultados das curvas TG-DSC mostram a temperatura final de decomposição em 665 °C (La), 500 °C (Pr), 600 °C (Nd), 620 °C (Sm), 610 °C (Eu), 660 °C (Gd), 700 °C (Tb), 640 °C (Dy), 730 °C (Ho), 650 °C (Er), 660 °C (Tm), 655 °C (Yb), 670 °C (Lu), 730 °C (Y), com a formação dos respectivos óxidos La₂O₃, Pr₆O₁₁,

Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , e Y_2O_3 , como resíduo final, a formação destes óxidos foi comprovada por difratometria de raios x e comparação do resultado com a literatura (COLMAN, 2016).

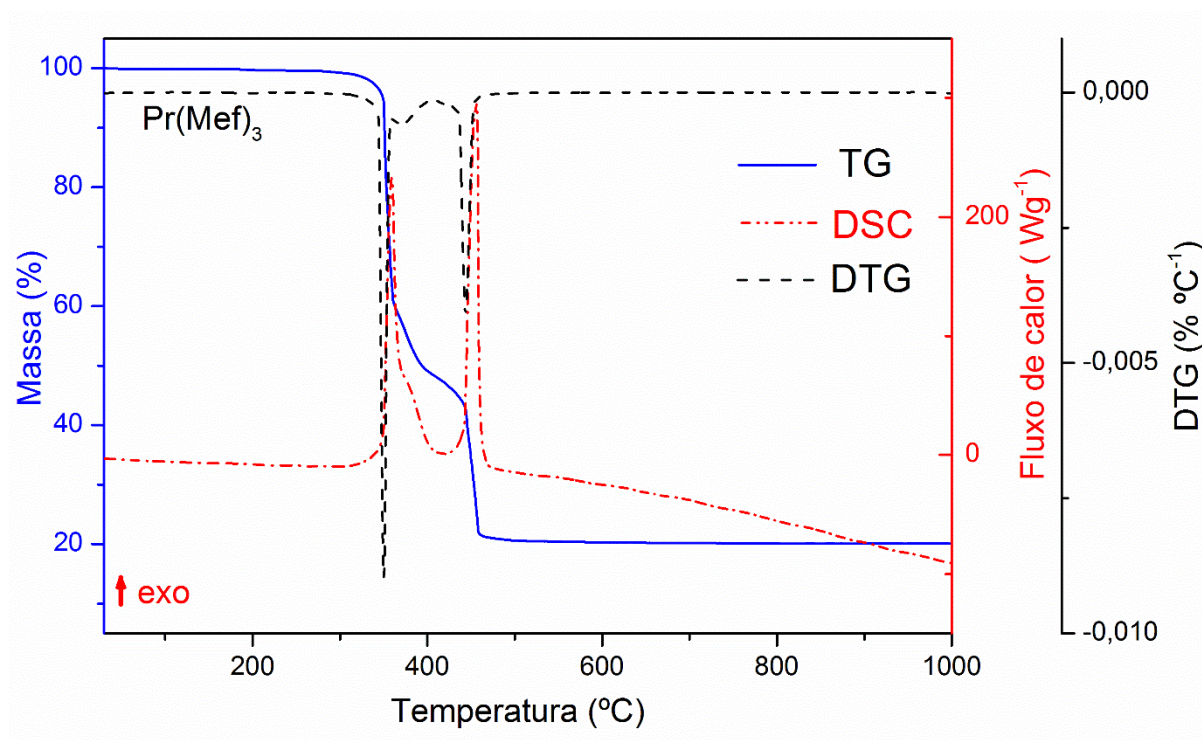
Após as etapas de decomposição, observa-se no composto de térbio um pico DSC endotérmico em 905 °C com uma muito pequena perda de massa, relacionada com a redução de parte do resíduo de Tb_4O_7 para Tb_2O_3 , esse fenômeno ocorre devido à deficiência de oxigênio a alta temperatura .

Figura 12 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de lantânio, m= 5,015 mg.



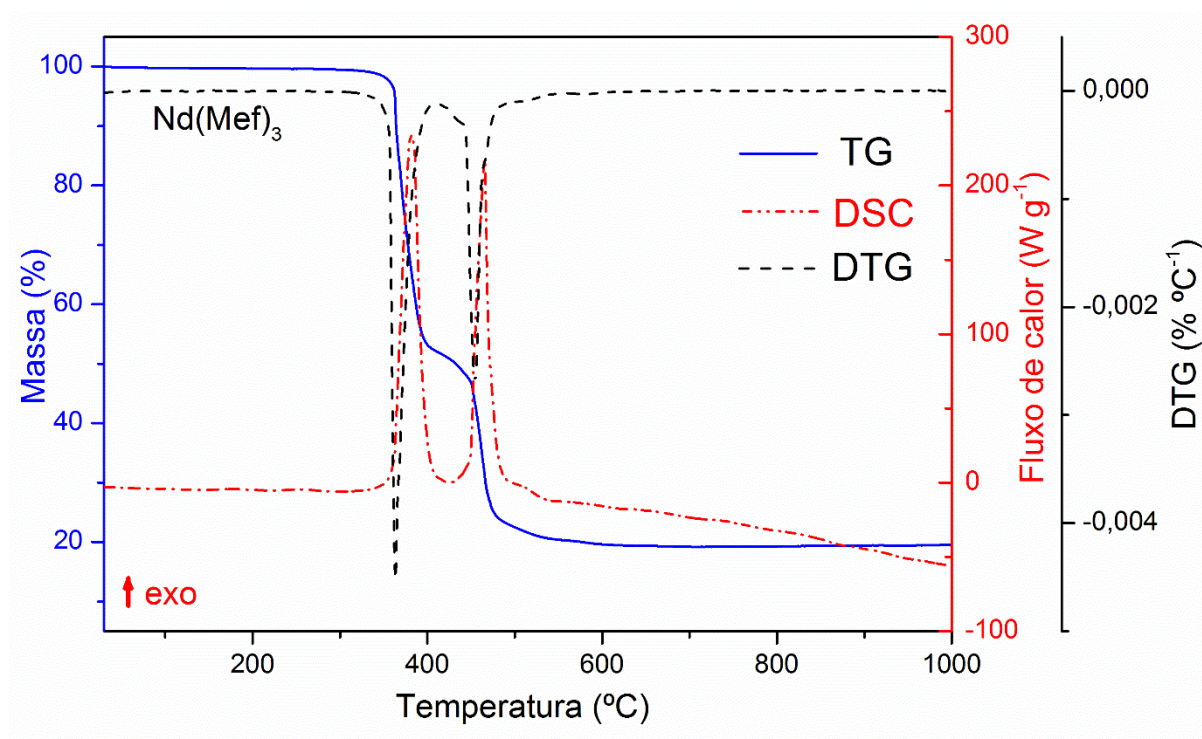
Fonte: próprio autor.

Figura 13 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de praseodímio, m= 4,993 mg.



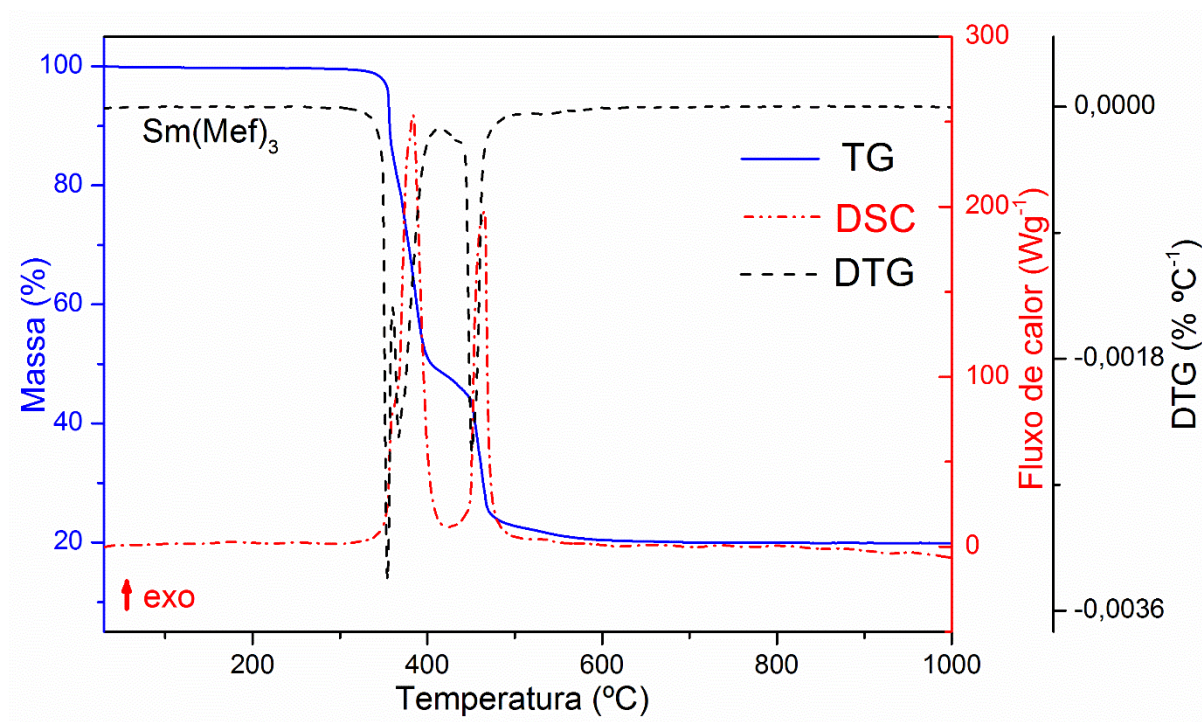
Fonte: próprio autor.

Figura 14 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de neodímio, m= 5,019 mg.



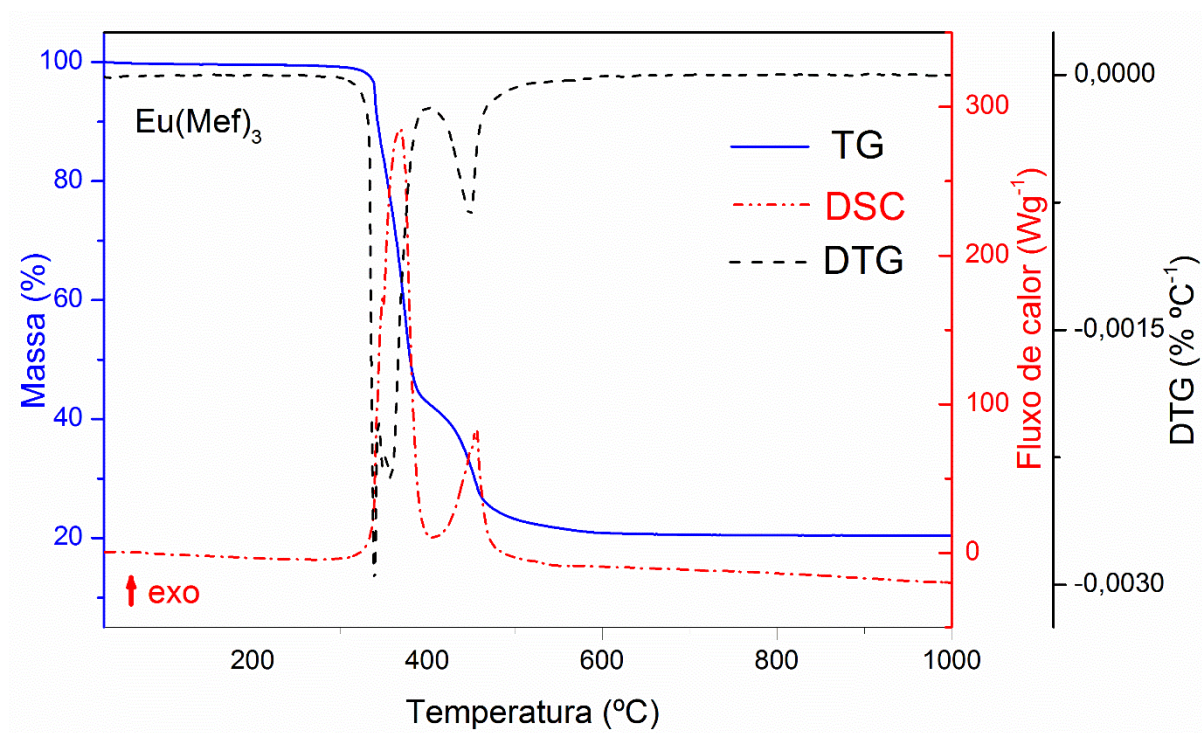
Fonte: próprio autor.

Figura 15 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de samário, m=5,010 mg.



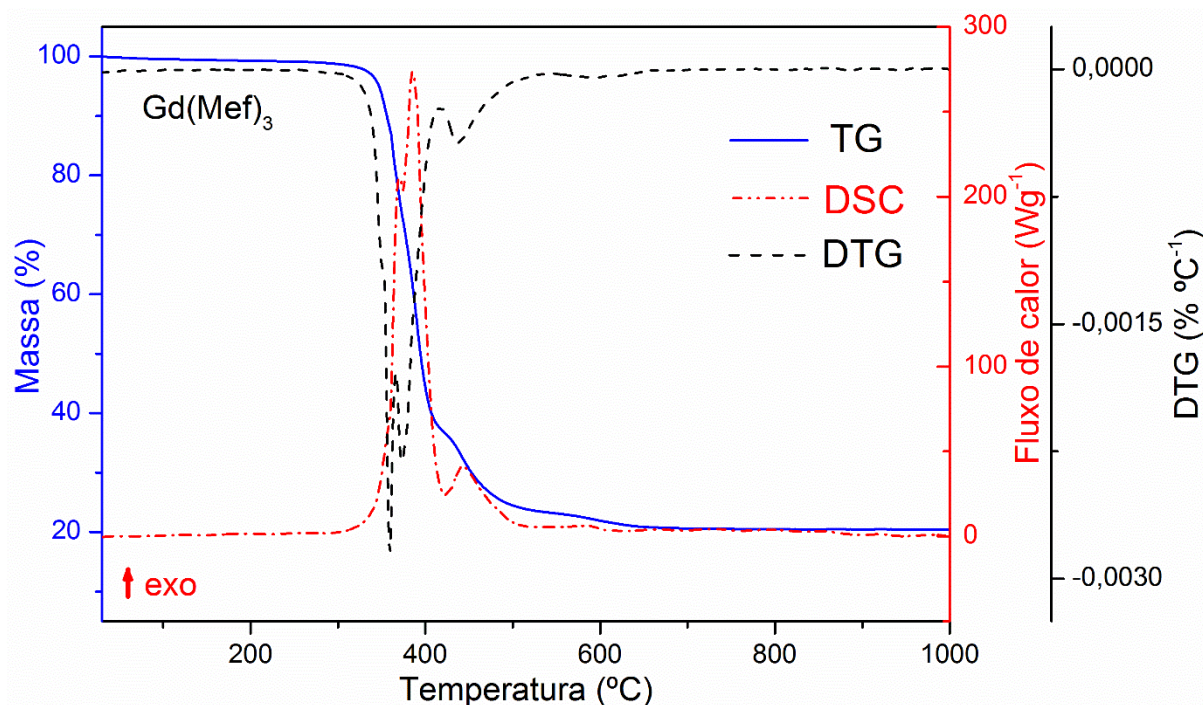
Fonte: próprio autor.

Figura 16 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de európio, m=5,238 mg.



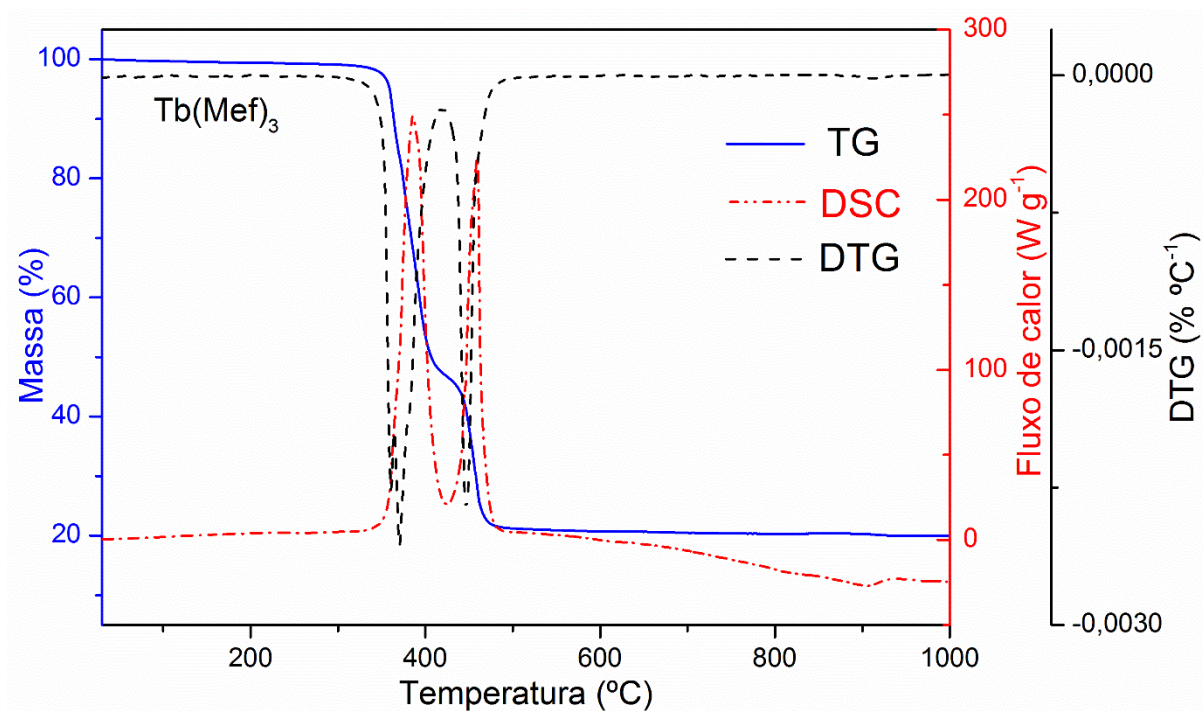
Fonte: próprio autor.

Figura 17 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de gadolínio, m=5,040 mg.



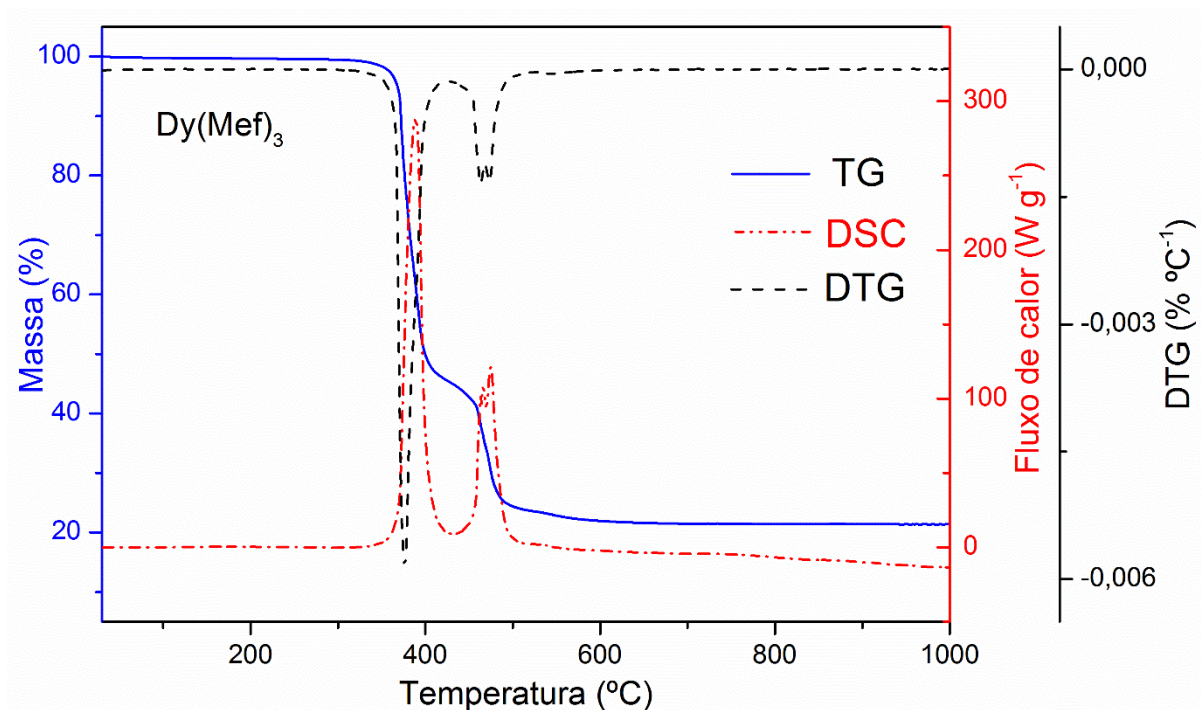
Fonte: próprio autor.

Figura 18 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de térbio, m=5,074 mg.



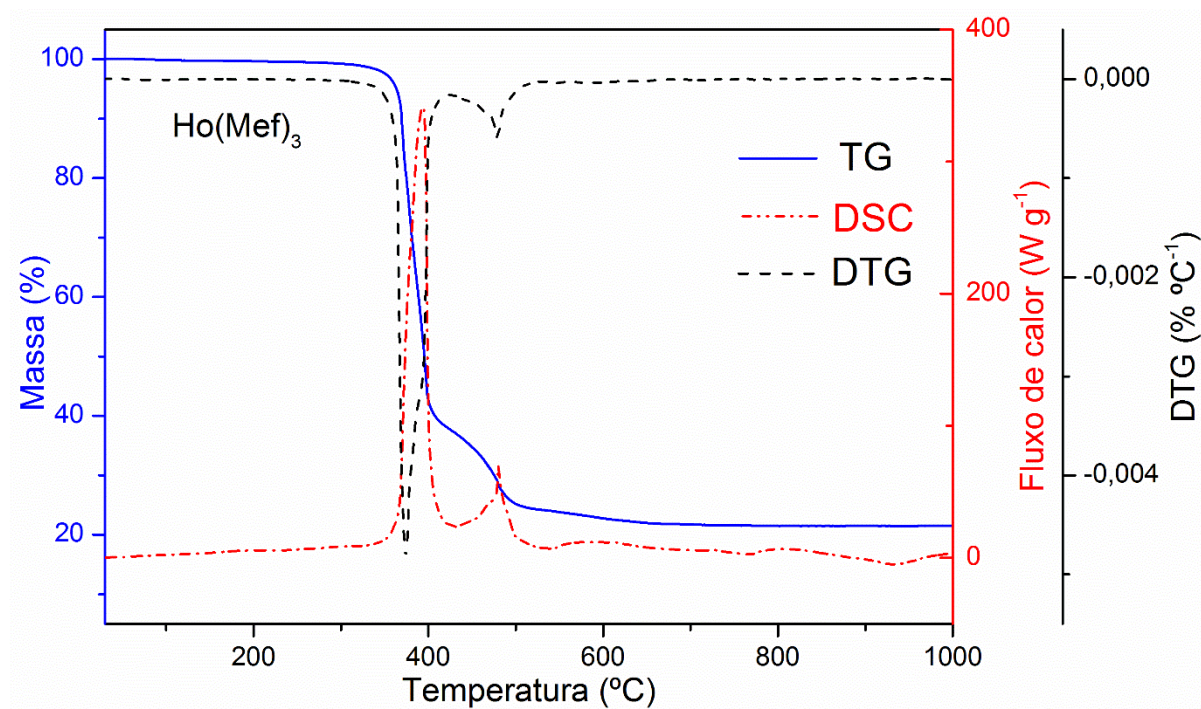
Fonte: próprio autor.

Figura 19 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de disprósio, m=5,030 mg.



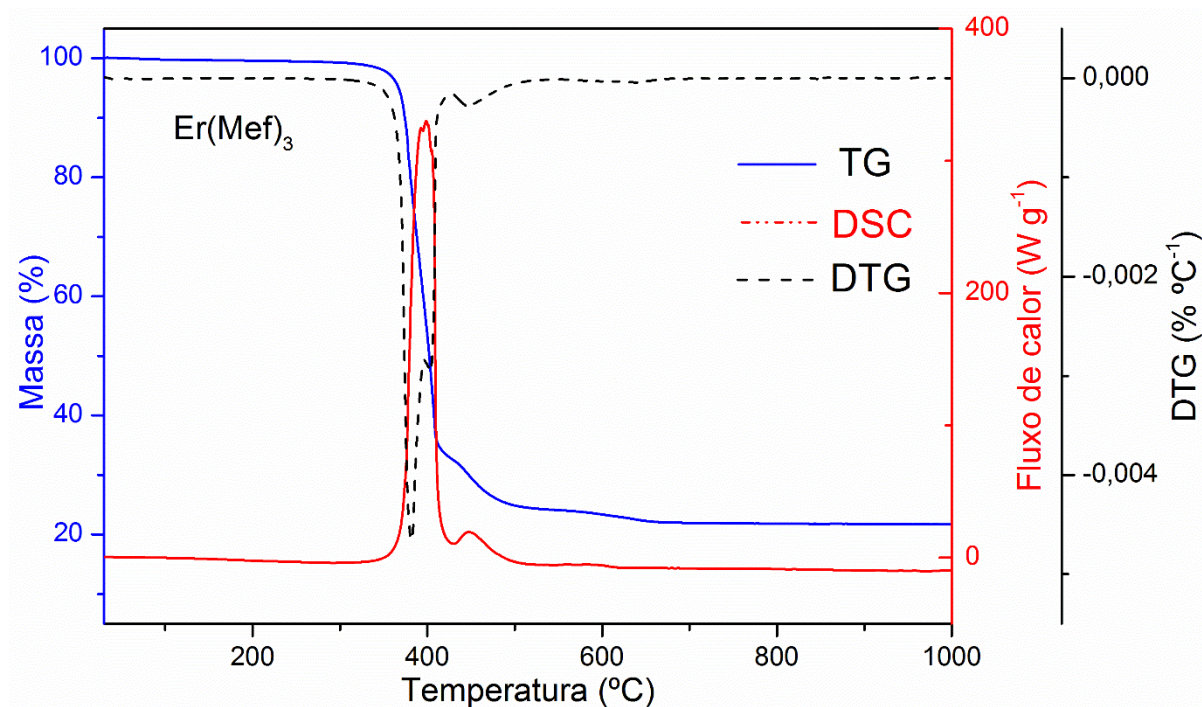
Fonte: próprio autor.

Figura 20 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de hólmio, m=5,030 mg.



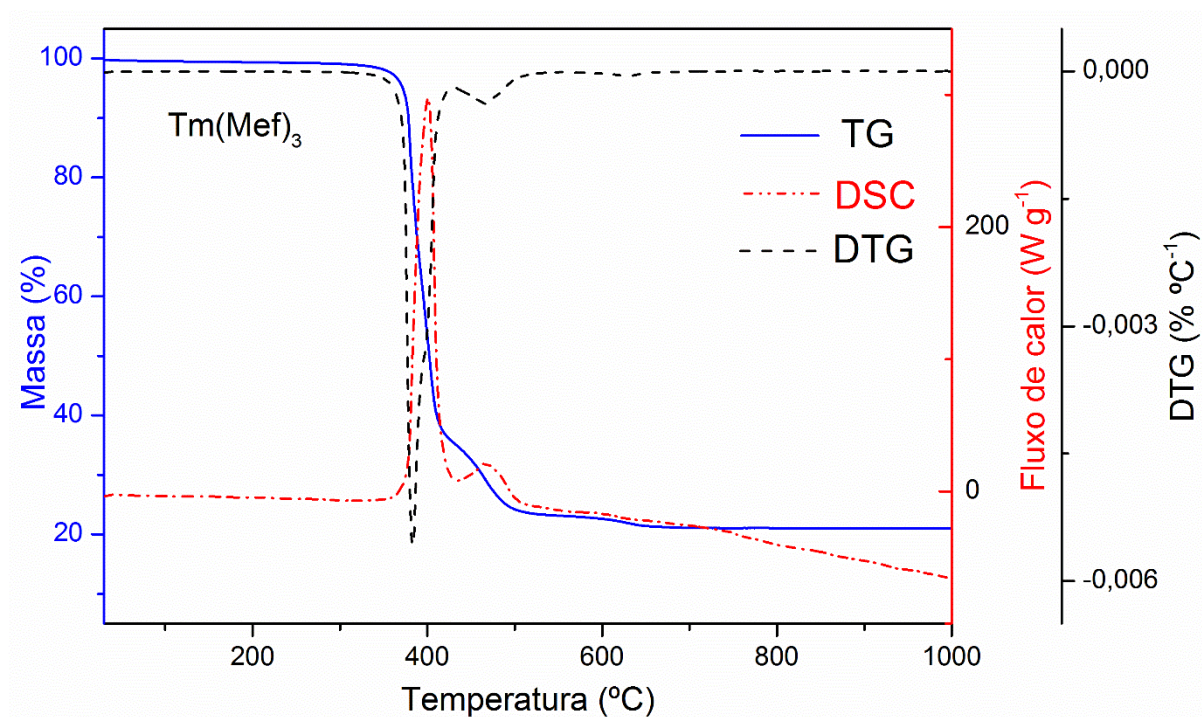
Fonte: próprio autor.

Figura 21 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de érbio, m=5,120 mg.



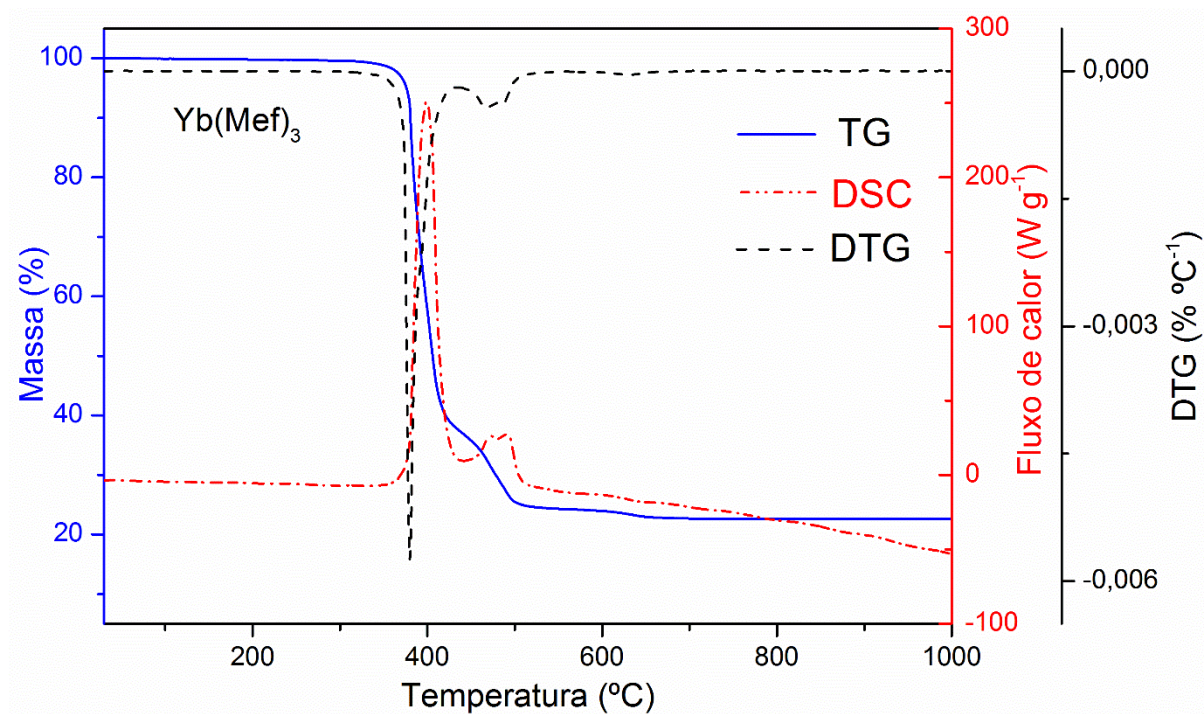
Fonte: próprio autor.

Figura 22 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de túlio, m=5,059 mg.



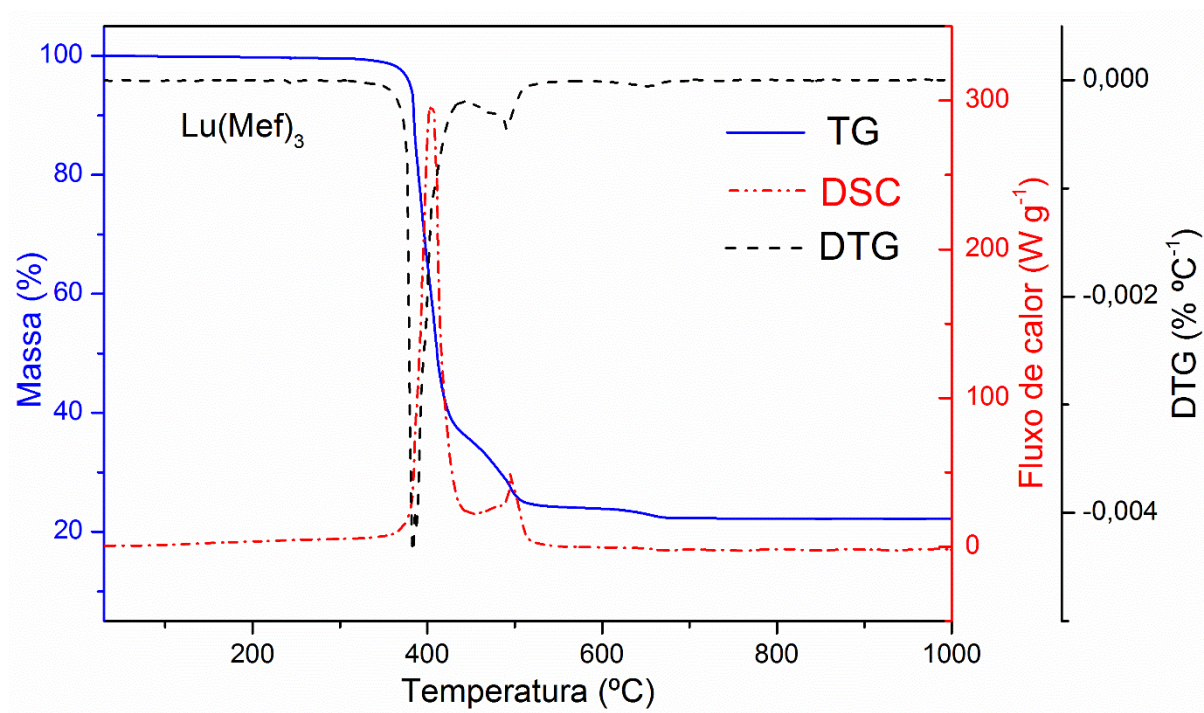
Fonte: próprio autor.

Figura 23 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de íterbio, m=5,117 mg.



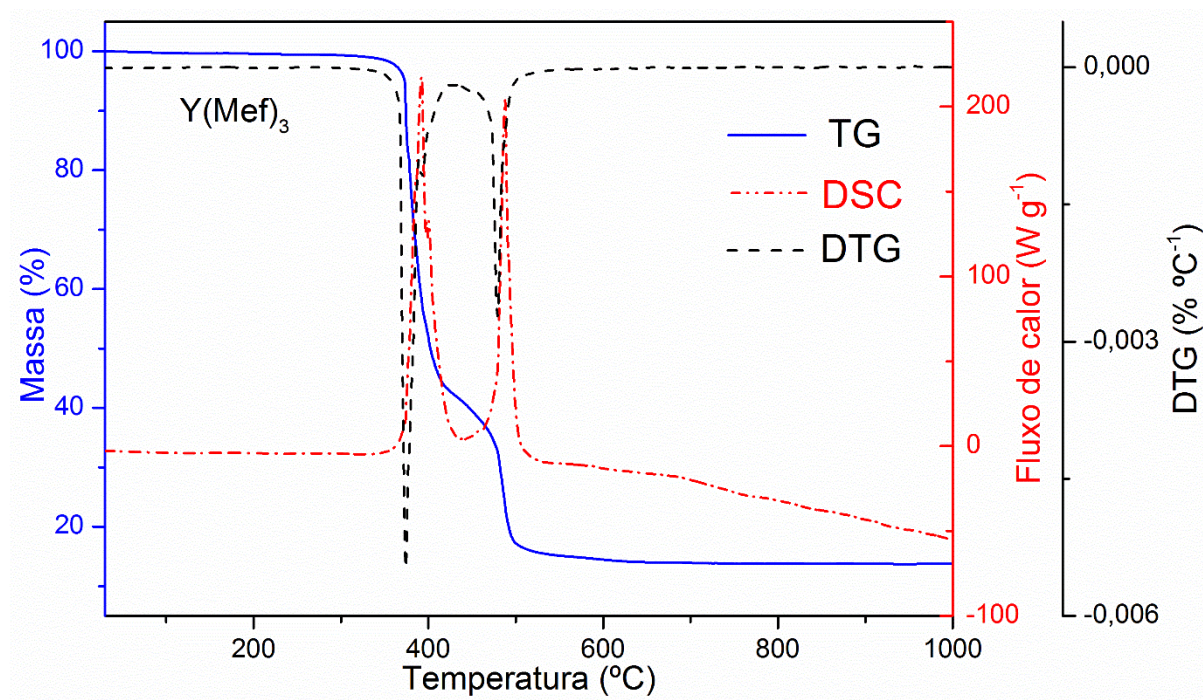
Fonte: próprio autor.

Figura 24 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de lutécio, m=4,999 mg.



Fonte: próprio autor.

Figura 25 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de ítrio, m=4,999 mg.

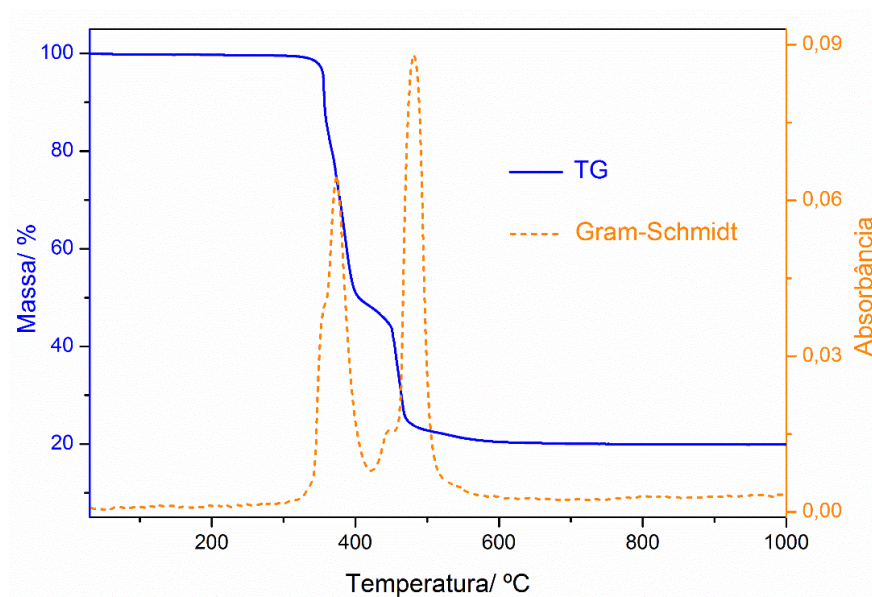


Fonte: próprio autor.

5.3 Análise dos gases evoluídos (EGA)

É possível observar a relação das perdas de massa da curva TG com as intensidades de liberação de gases na curva Gram-Schmidt (GS) na decomposição térmica do composto de samário através da curva TG-GS, Figura 28.

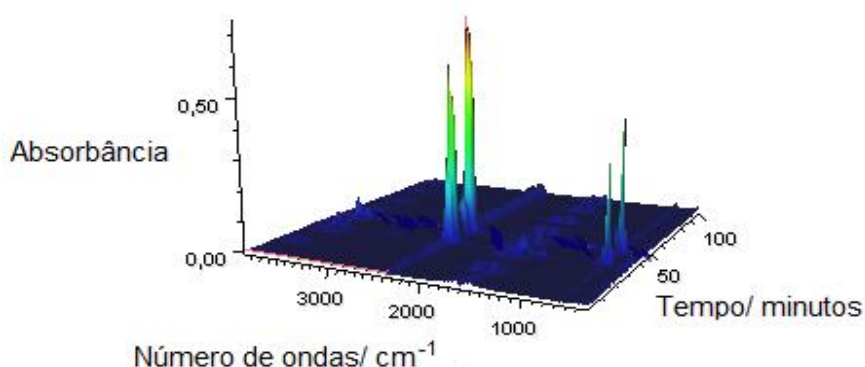
Figura 26 - TG-Gram-Schmidt do composto de samário.



Fonte: próprio autor.

A maior intensidade do segundo pico da curva GS indica que há um maior número de gases sendo liberado nas segunda e terceira etapas de decomposição térmica, ver Figura 29, esse comportamento dificulta a identificação de todos os tipos de compostos gasosos através da utilização da biblioteca do software OMNIC, já que através do equipamento é possível ler um espectro dentro da mistura de bandas dos vários compostos liberados simultaneamente em cada tempo ou etapa de decomposição.

Figura 27 - Curva gram-schmidt no formato 3D.

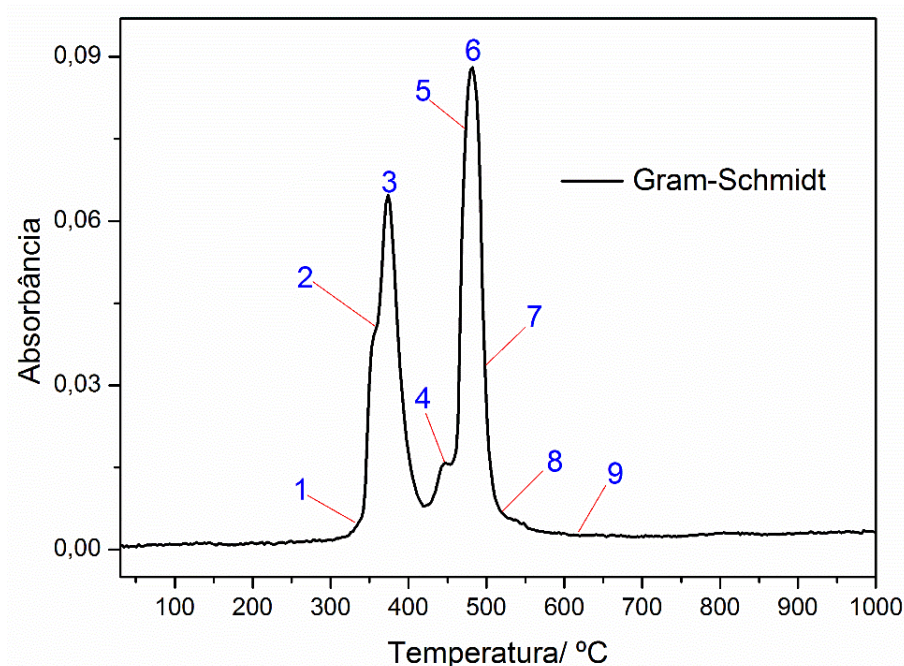


Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto na figura 30, foram escolhidas algumas regiões (1-9) na curva Gram-Schmidt e em cada um desses pontos foi analisado seu espectro de absorção na região do infravermelho médio. Na figura 31 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho médio da mistura dos gases que são liberados da decomposição térmica do composto e a temperatura na qual o evento ocorre.

Relacionando-se o aumento da temperatura com a curva Gram-Schmidt (Figura 30 e 31) com os espectros de mistura de gases liberados em cada temperatura marcada de 1 a 9 (Figura 31) pode-se observar que há uma maior intensidade nos espectros 2, 3, 5 e 6, exatamente onde a curva Gram-Schmidt (Figura 30) é mais intensa demonstrando uma maior saída de número de gases descritos como CO₂, CO, 2,3-dimetil-N-Difenilamina e NH₃.

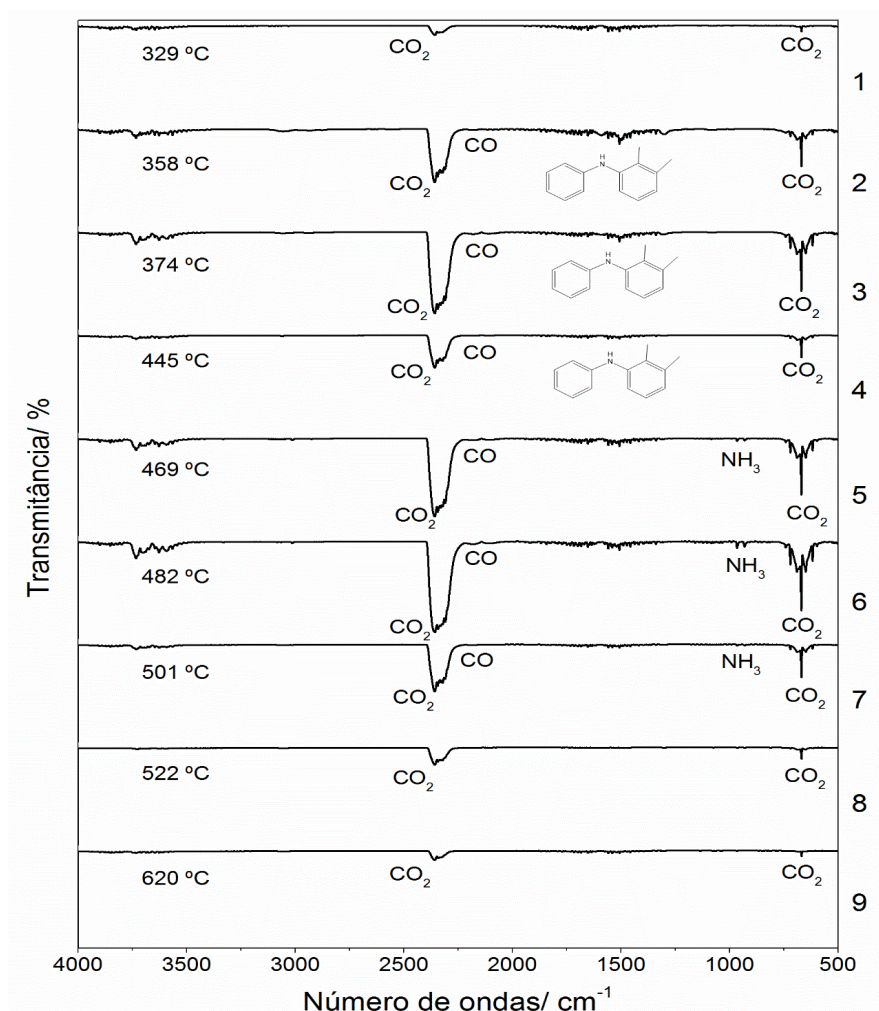
Figura 28 - Curva Gram-Schmidt marcada com as temperaturas 1 (329 °C); 2 (358 °C); 3 (374 °C); 4 (445 °C); 5 (469 °C); 6 (482 °C); 7 (501 °C); 8 (522 °C); 9 (620 °C).



Fonte: Próprio autor.

Os espectros FTIR foram comparados com os existentes na biblioteca do *software OMNIC* e identificados como produtos de degradação o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), 2,3-dimetil-N-fenilalanina (C₁₄H₁₅N), e amônia (NH₃). Também é identificado uma mistura de água (H₂O) e dióxido de carbono no início e término da decomposição térmica dos compostos, esta mistura de gases (H₂O e CO₂) pode ser considerado ruído no sistema de análise, por presença de um percentual de humidade e CO₂ existente no ar, o qual é utilizado como gás de purga no sistema, e que não foi possível ser corrigido através da normalização da linha base (background). Os espectros padrões das espécies identificadas são mostrados no apêndice C, previamente copiados da biblioteca do *software OMNIC*, ver Tabela 5.

Figura 29 - Espectros de absorção na região do infravermelho das substâncias liberadas na decomposição térmica em cada temperatura de 1 (329 °C); 2 (358 °C); 3 (374 °C); 4 (445 °C); 5 (469 °C); 6 (482 °C); 7 (501 °C); 8 (522 °C); 9 (620 °C).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para os compostos.

Substância	Bandas de absorção na região do infravermelho
CO ₂	2355 e 2311 cm ⁻¹ (ν CO ₂) e 669 cm ⁻¹ (δ CO ₂)
CO	2154 cm ⁻¹ (ν CO)
NH ₃	3334 cm ⁻¹ (ν NH ₃) e 1626, 966 cm ⁻¹ (δ NH ₃)
2,3-dimetil-N-Difenilamina	3425 (ν N-H de amina aromática secundária); 3050 (ν C-H aromático); 2930 (ν C-H alifático); 1588/ 1500 (ν C=C do anel); e 1302 (ν C-C).
H ₂ O	Bandas ao redor de 3800 cm ⁻¹ e ao redor de 1600 cm ⁻¹

Fonte: (SILVERSTEIN et al., 2005).

5.4 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho revela que todos os compostos apresentam mesmo modo de coordenação, como pode ser observado nas Figuras 32, 33 e 34.

Na Figura 35 é possível comparar os espectros teórico e experimental do $\text{La}(\text{Mef})_3$ e dessa comparação pode-se inferir que o espectro produzido pelo cálculo se aproxima do real com qualidade boa, permitindo a comparação das frequências de absorção características dos principais grupos funcionais dos compostos.

A partir do cálculo teórico e da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, Figuras 32, 33 e 34 e com auxílio das referências (NAKAMOTO, 1986; PAVIA et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 2005) pode-se fazer as atribuições das frequências características dos principais grupos funcionais presentes nas substâncias sintetizadas. Como representativo dos compostos foi escolhido o composto de Lantânio do qual seus dados são apresentados na Tabela 6.

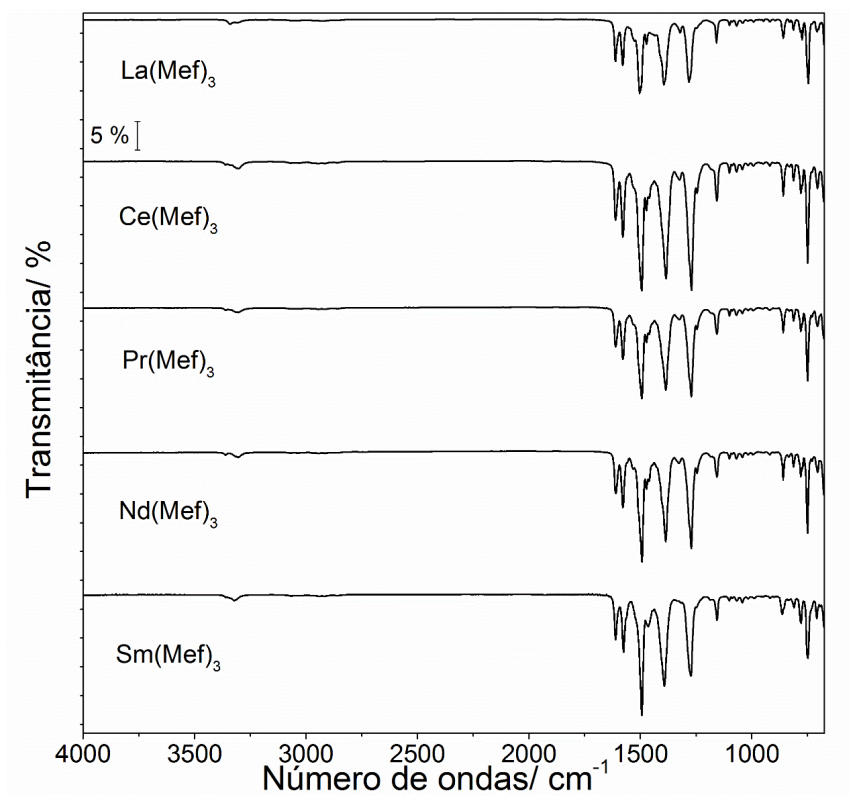
Tabela 6 - Atribuições de frequências de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os compostos sintetizados.

Atribuições	Frequências/ cm^{-1}	
	$\text{La}(\text{Mef})_3$ teórico	$\text{La}(\text{Mef})_3$ experimental
$\nu_{\text{N-H}}$	3557	Não observado
$\nu_{\text{N-H}}$	3432	3341 fraco
$\nu_{\text{N-H}}$	3416	3310 fraco
$\nu_{\text{C-H ar}}$	3201, 3179, 3167, 3150	(3067, 3032) muito fraco
$\nu_{\text{C-H metil}}$	3096, 3076, 3057, 3012, 2982	(2967, 2935, 2918, 2859) muito fraco
$\nu_{\text{C=C anel}} + \delta_{\text{C-H ar}} + \delta_{\text{N-H}}$	1653, 1616	1613, 1580 forte
$\nu_{\text{C=C anel}} + \delta_{\text{C-H ar}} + \delta_{\text{N-H}} + \delta_{\text{C-H metil}}$	1545	1527 fraco
$\nu_{\text{as COO}^-} + \nu_{\text{C=C anel}} + \delta_{\text{C-H ar}} + \nu_{\text{C-H metil}}$	1523	1505 muito forte
$\nu_{\text{s COO}^-} + \delta_{\text{C-H ar}} + \delta_{\text{N-H}}$	1425	1396 muito forte
$\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{C-H ar}}$	1317	1284 forte

ν = estiramento vibracional; $\nu_{\text{as COO}^-}$ = frequência de estiramento assimétrico da carboxila; $\nu_{\text{s COO}^-}$ = frequência de estiramento simétrico da carboxila; δ = Dobramento vibracional.

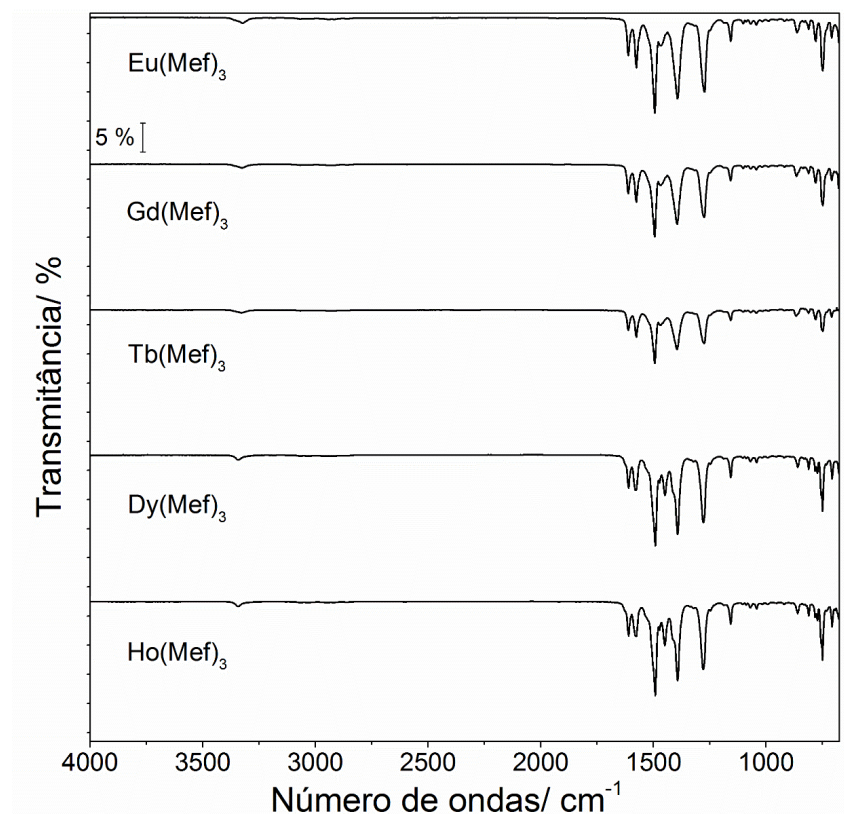
Segundo relataram Deacon e Phillips (1980), as principais bandas a serem consideradas para elucidar o modo de coordenação metal ligante são as bandas correspondentes ao grupo carboxilato, que são a assimétrica próxima a 1600 cm^{-1} e a simétrica próxima a 1400 cm^{-1} (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Figura 30 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário.



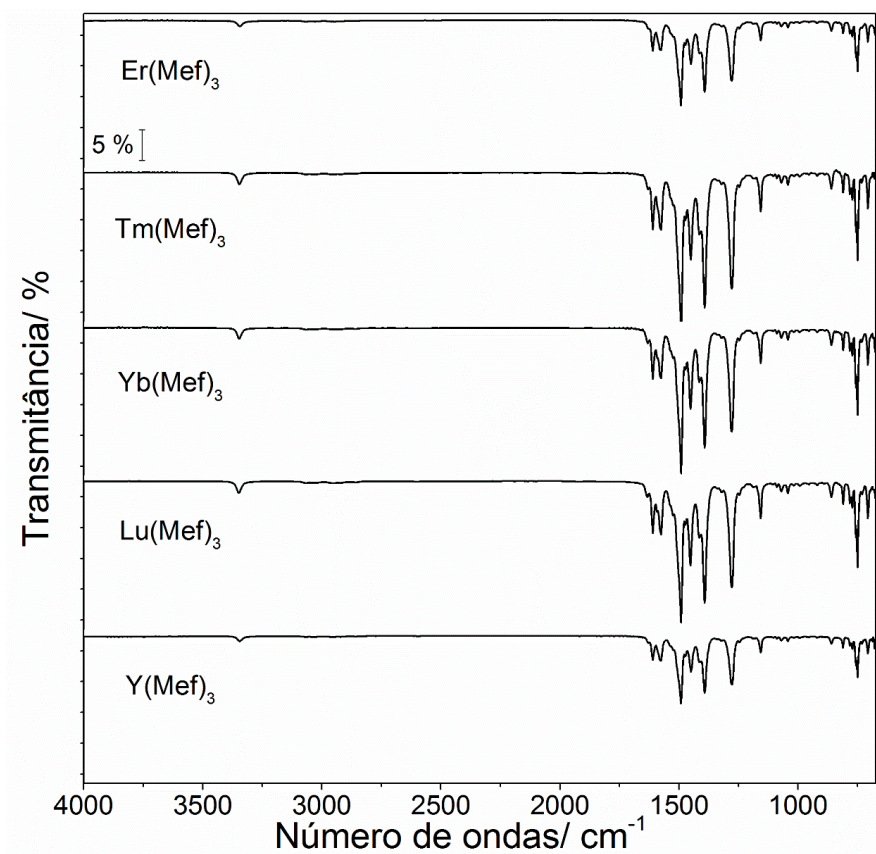
Fonte: próprio autor

Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de európio, gadolínio, térbio, disprósio e hólmio.



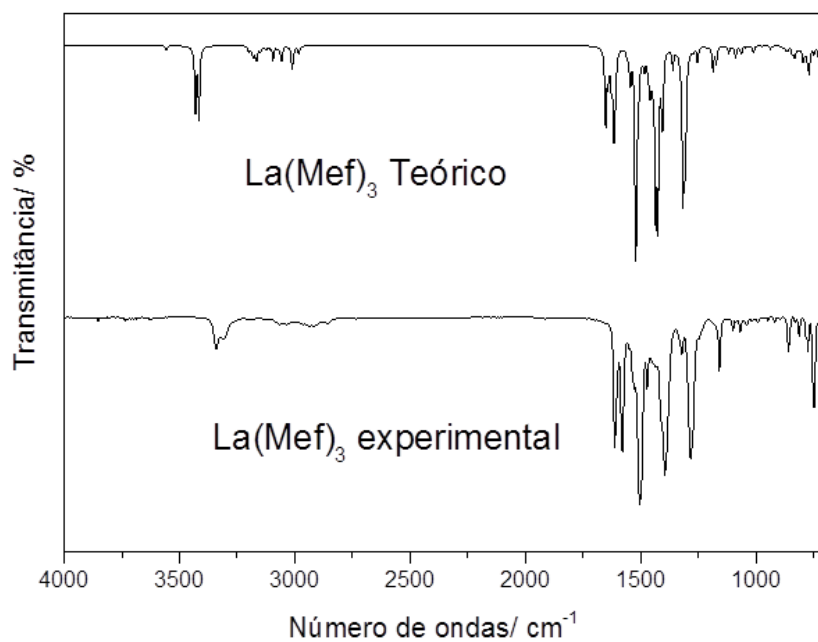
Fonte: próprio autor

Figura 32 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.



Fonte: próprio autor

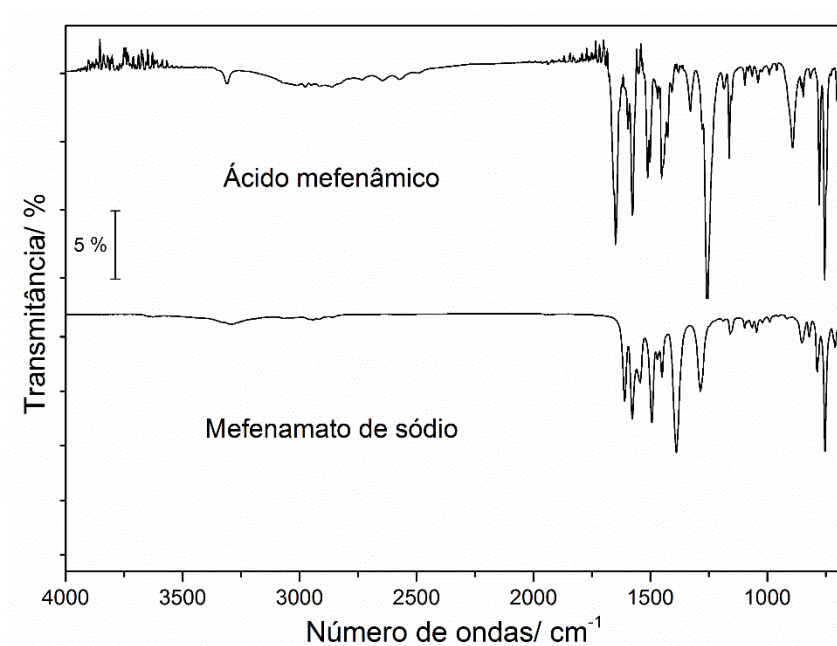
Figura 33 - Comparação entre espectros na região do infravermelho do $\text{La}(\text{Mef})_3$ teórico e $\text{La}(\text{Mef})_3$ experimental.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto na Figura 36, no espectro do ácido mefenâmico ocorre uma banda em 1649 cm^{-1} referente ao ácido carboxílico, essa banda de estiramento origina, no composto de sódio, duas novas bandas do carboxilato $\nu_{as\text{ COO}^-}$ (Estiramento assimétrico) em 1577 cm^{-1} e $\nu_{s\text{ COO}^-}$ (Estiramento simétrico) em 1389 cm^{-1} relacionadas com a coordenação desse carboxilato com o metal.

Figura 34 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mefenâmico e do mefenamato de sódio.



Fonte: Próprio autor.

Os dados de estiramento assimétrico e simétrico construídos a partir dos espectros das Figura 32, 33, 34, 35 e 36 são apresentados na Tabela 7, com esses dados e com o critério baseado no cálculo da diferença de valores do estiramento assimétrico e simétrico, $\Delta\nu = (\nu_{as\text{ COO}^-} - \nu_{s\text{ COO}^-})$, descrito por Deacon e Phillips (1980), podemos comparar os valores de $\Delta\nu$ do composto de sódio, que é genuinamente iônico, com os mefenamatos dos lantanídeos para então definir o tipo de coordenação que ocorre entre o metal e o ligante.

Os compostos apresentam valores de $\Delta\nu$ menores que o sal de sódio (iônico), esse fato sugere uma grande tendência de caráter iônico dos compostos sintetizados e que o carboxilato dos mesmos, estão coordenados através de uma estrutura bidentada, ver Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das frequências de estiramento assimétrica e simétrica do carboxilato e $\Delta\nu$.

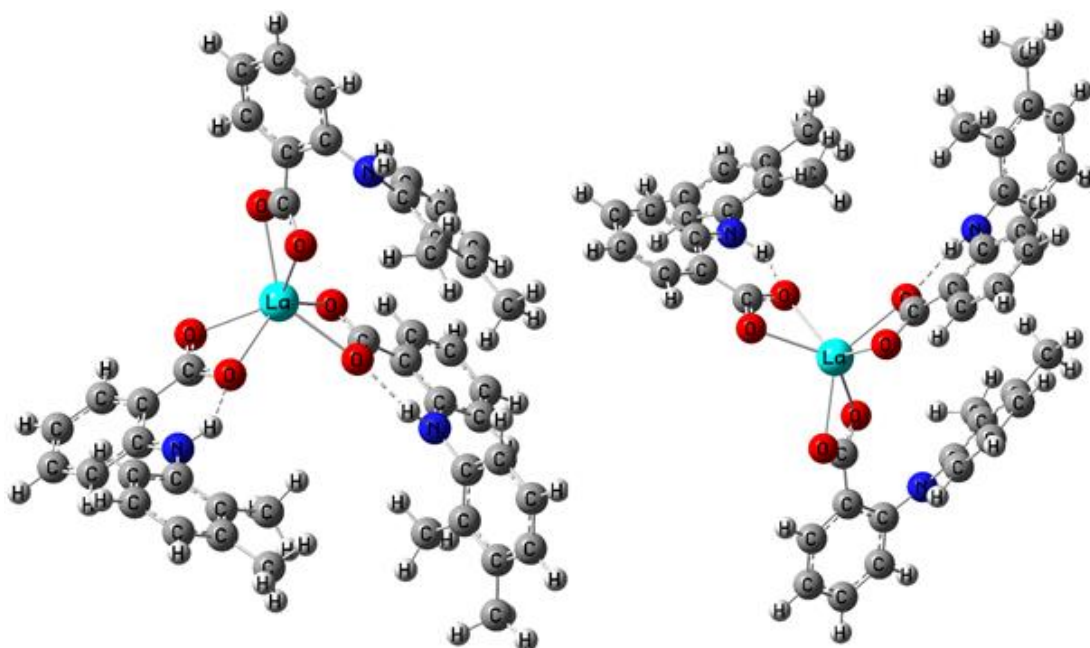
Compostos	FTIR		
	$\nu_{as\ COO^-} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{s\ COO^-} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
NaMef	1577 m	1389m	188
La(Mef)₃	1505 f	1395m	110
La(Mef)₃ teórico	1523 f	1425m	98
Ce(Mef)₃	1495 f	1386m	109
Pr(Mef)₃	1494 f	1386m	108
Nd(Mef)₃	1494 f	1387m	107
Sm(Mef)₃	1494 f	1393m	101
Eu(Mef)₃	1494 f	1393m	101
Gd(Mef)₃	1495 f	1395m	100
Tb(Mef)₃	1494 f	1395 f	99
Dy(Mef)₃	1492 f	1393 m	99
Ho(Mef)₃	1492 f	1393 m	99
Er(Mef)₃	1492 f	1393 m	99
Tm(Mef)₃	1492 f	1392 m	100
Yb(Mef)₃	1491 f	1392 m	99
Lu(Mef)₃	1492 f	1392 m	100
Y(Mef)₃	1492 f	1392 f	100

Mef=mefenamato; f= fraco; m= médio. $\nu_{as\ COO^-}$ = frequência de estiramento assimétrico do grupo carboxilato, $\nu_{s\ COO^-}$ = frequência de estiramento simétrico do grupo carboxilato, $\Delta\nu$ = diferença entre $\nu_{as\ COO^-}$ e $\nu_{s\ COO^-}$.

Fonte: próprio autor.

Como foi discutido e proposto através dos dados experimentais e teórico, existe grande similaridade entre os valores dos espectros, os quais sugerem que o composto de Lantânio tem a estrutura como mostra a Figura 37, a qual foi gerada a partir do cálculo teórico e gráfico do software GaussView 5.0.2 W. A grande similaridade entre os espectros sugere que todos os compostos são coordenados ao íon metálico do mesmo modo, bidentado.

Figura 35 - Estrutura teórica 3D do composto de $\text{La}(\text{Mef})_3$.

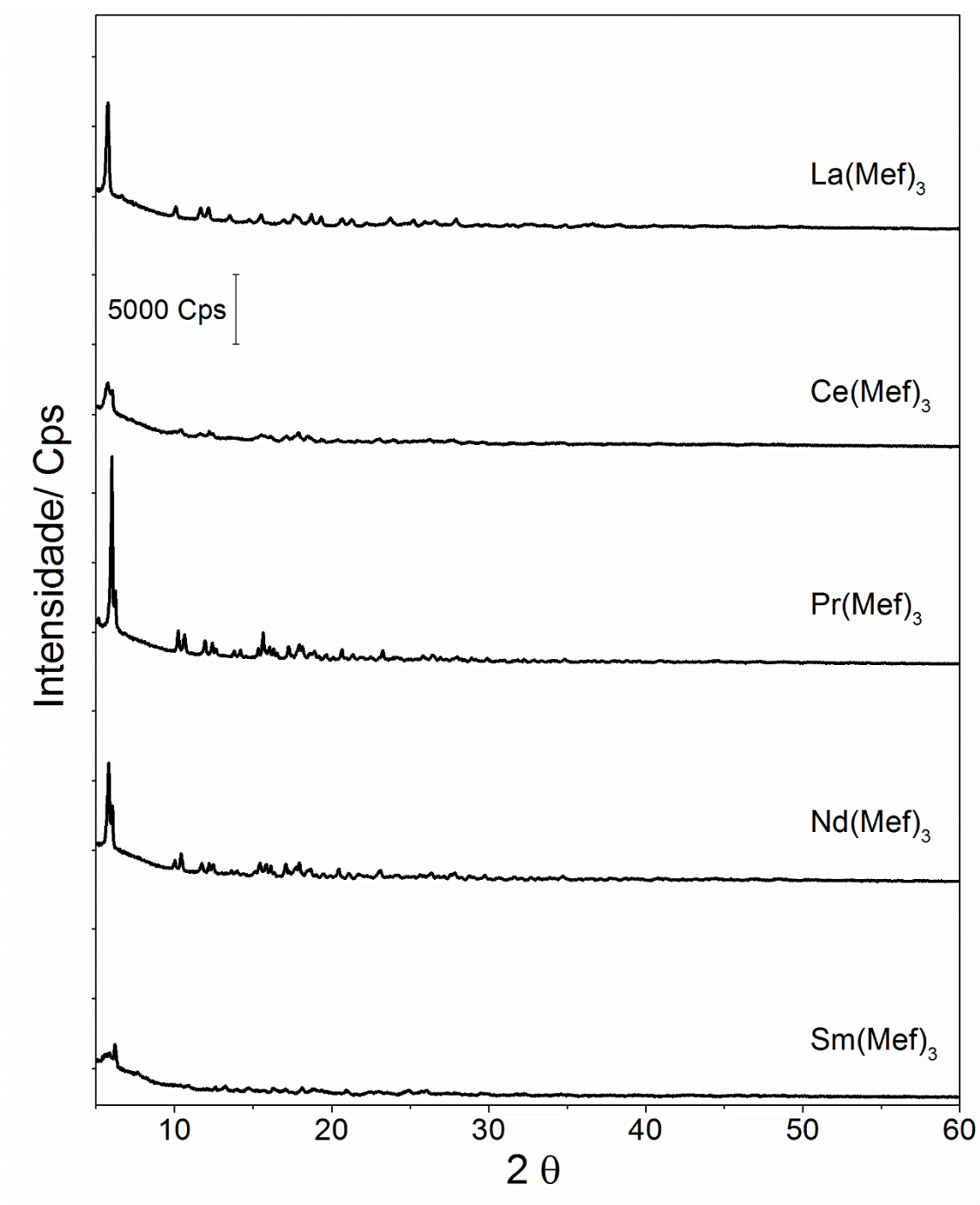


Fonte: Próprio autor.

5.5 Difractometria de raios X (DRX)

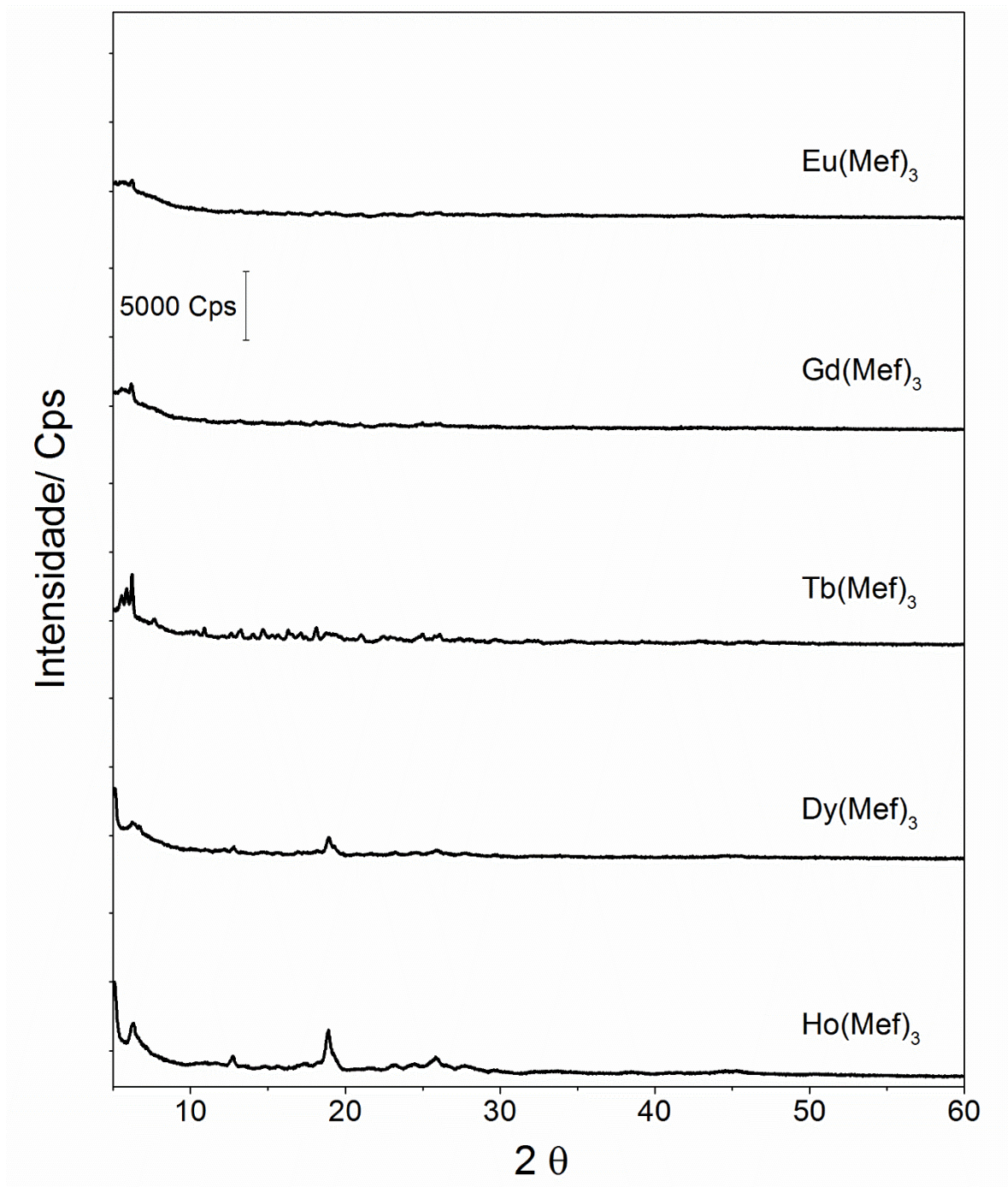
Os difratogramas de raios X de todos os compostos são mostrados nas Figuras 38, 39 e 40. Os resultados da difratometria mostram que os compostos foram obtidos no estado não cristalinos (Ce, Sm, Eu, Gd) ou com baixa cristalinidade (La, Pr, Nd, Tb ao Lu e Y). A formação de compostos não cristalinos ou com baixa cristalinidade, ocorreu provavelmente porque as condições de precipitação não foram controladas.

Figura 36 - Difratoformas de raios X dos compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário.



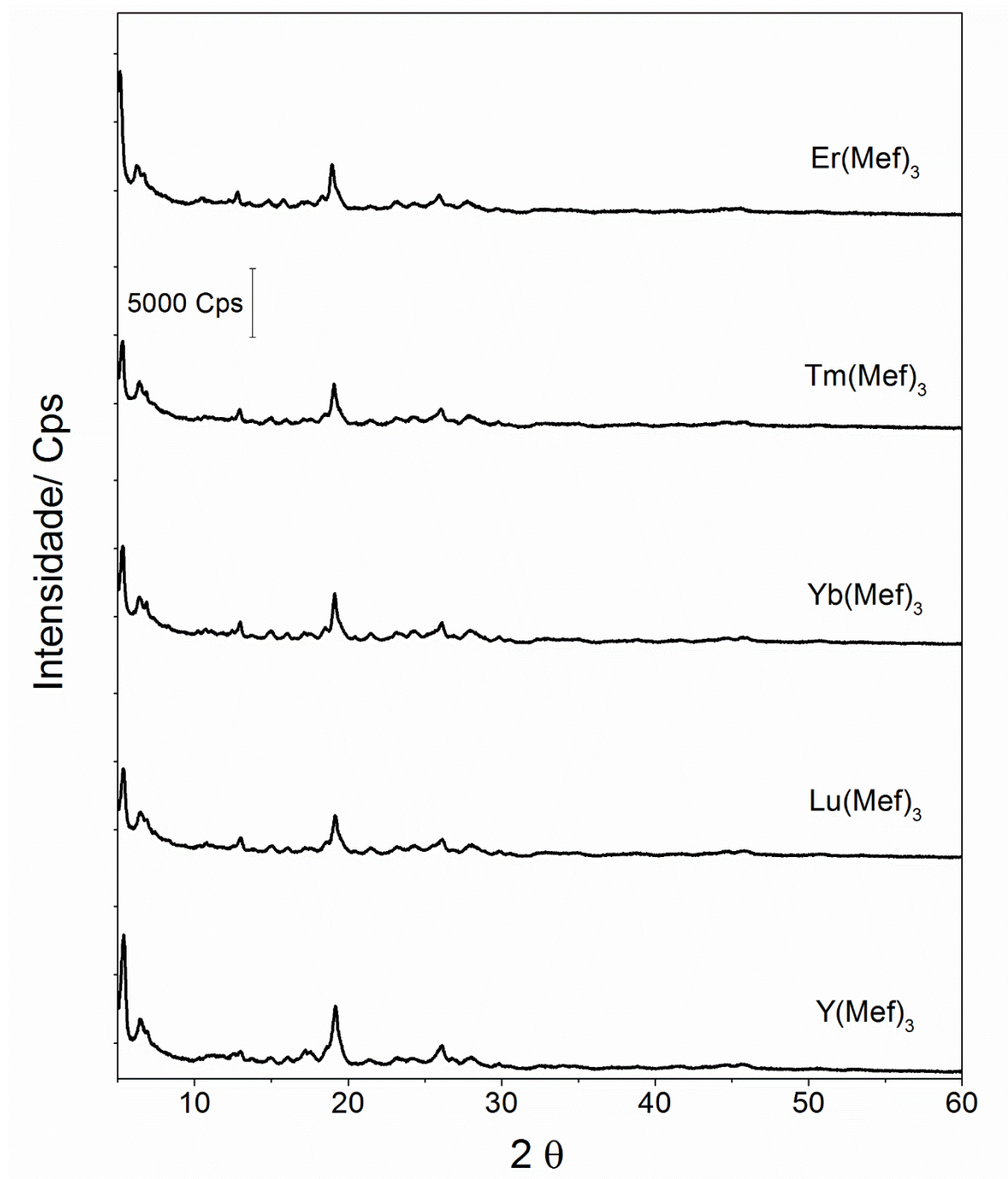
Fonte: próprio autor.

Figura 37 - Difrátogramas de raios X dos compostos európio, gadolínio, térbio, disprósio e hólmio.



Fonte: próprio autor.

Figura 38 - Difrátogramas de raios X dos compostos érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.



Fonte: próprio autor.

6 Conclusões

Os mefenamatos de lantanídeos e de ítrio trivalentes foram sintetizados, caracterizados por TG/DTG-DSC, EGA (TG-FTIR), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e complexometria com EDTA.

Baseado nas curvas TG, AE e nos resultados de titulação complexométrica uma fórmula mínima geral pode ser estabelecida para os compostos sintetizados: $\text{Ln}(\text{Mef})_3$, onde Ln = Y e lantanídeos, Mef = mefenamato.

As curvas TG/DTG-DSC simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos: estabilidade e etapas de decomposição térmica, e mostram que a decomposição dos compostos ocorre em duas etapas (Ce) e em três etapas (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y).

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram os mesmos para todos os compostos sintetizados, sendo eles CO_2 , CO, 2,3-dimetil-N-fenilalanina e NH_3 durante a decomposição e oxidação da matéria orgânica.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho experimental e teórica sugerem que o mefenamato atua como um ligante bidentado aos íons metálicos através do grupo carboxilato e a grande similaridade entre os espectros de infravermelho experimentais dos complexos sugere que todos estão coordenados na mesma maneira.

Os difratogramas de raios X (método do pó) mostraram que os compostos (Ce, Sm, Eu, Gd) são não cristalinos e que os compostos (La, Pr, Nd, Tb ao Lu e Y) são de baixa cristalinidade. Tal comportamento é atribuído ao não controle das condições de precipitação dos compostos.

Referências

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- BRITISH pharmacopoeia 2009. London: Stationary Office, c2008. v. 1/2-medicinal substances.
- BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis**: techniques and applications. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. (Hot topics in thermal analysis and calorimetry, v. 1).
- BRZYSKA, W.; OZGA, W. Thermal decomposition of yttrium and lanthanide complexes with mephenamic acid. **Thermochimica Acta**, v. 195, p. 149-155, 1992.
- CAMPOS, F. X. et al. Synthesis, characterization, and antioxidant evaluation of solid-state mefenamates of some bivalent metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 167-176, 2014.
- CAMPOS, F. X. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 91-103, 2016.
- CESUR, S.; GOKBEL, S. Crystallization of mefenamic acid and polymorphs. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 7, p. 720-728, 2008.
- COLMAN, T. A. D. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido**. 2016. 103 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.
- DEACON, G. B.; PHILIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- DIMIZA, F. et al. Biological evaluation of non-steroidal anti-inflammatory drugs-cobalt(II) complexes. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 19, p. 4517-4528, 2010.
- DIMIZA, F. et al. Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: structure and biological perspectives. **Dalton transactions**, v. 40, n. 34, p. 8555-8568, 2011.
- DUVAL, C. **Inorganic thermogravimetric analysis**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1963.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: revision A. 1. Wallingford: Gaussian, 2009.

GILPIN, R. K.; ZHOU, W. Infrared studies of the polymorphic states of the fenamates. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, n. 3, p. 509-515, 2005.

GOODSON, D. et al. Influence on isotope effect calculations of the method of obtaining force constants from vibrational data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 659-663, 1982.

HAYNES, W. M. (Ed.) **Handbook of chemistry and physics**. 95th ed. Boca Raton: CRC Press, c2014.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. **Giólito**: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2. ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.

KRUSZYNSKI, R. et al. Structure and properties of the sodium, potassium and calcium salts of 2-(2,3-dimethylphenyl)aminobenzoic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 970, n. 13, p. 79-89, 2010.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545-553, 2014.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York: Reinhold, 1963.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4th ed. Belbont: Cengage Learning, 2009.

PEARSON, G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

SCHELEGEL, H. B. **New theoretical concepts for understanding organic reactions**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Klesken: John Wiley & Sons, 2005.

STUART, B. **Infrared spectroscopy**: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

TenHOOR, C. N.; BAKATSELOU, V.; DRESSMAN, J. Solubility of mefenamic acid under simulated fed- and fasted-state conditions. **Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 9, p. 1203-1205, 1991.

TREU FILHO, O.; PINHEIRO, J. C.; KONDO, R. T. Designing Gaussian basis sets to the theoretical study of the piezoelectric effect of perovskite (BaTiO_3). **Journal of Molecular Structure**, v. 671, n. 13, p. 71-75, 2004.

TREU FILHO, O. et al. Gaussian basis sets to the theoretical study of the electronic structure of perovskite (LaMnO_3). **Journal of Molecular Structure**, v. 631, p. 93-99, 2003.

TREU FILHO, O. et al. Experimental and theoretical study of the compound $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{imz})]$. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, n. 13, p. 195-201, 2007.

USP Pharmacists' Pharmacopeia. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention, suppl. 3, May/Aug. 2009. 166 p.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-ray diffraction crystallography**: introduction, exemple and solved problems. New York: Springer, 2011.

ZAPALA, L.; KOSINSKA, M.; WOZNICKA, E.; BYCZYNSKI, L.; ZAPALA, W. Synthesis, spectral and thermal study of La (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III) and Tb (III) complexes with mefenamic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, p. 363-374, 2016.

ZELEŇÁK, V.; VARGOVÁ, Z.; GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 262-272, 2007.

APÊNDICE A - Espectros de referência utilizados para a determinação da natureza dos gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos.

