

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 01/03/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

João Antonio Oliveira Santos

**Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em
nanopartículas de sílica densa decoradas com grupos
carboxilatos e complexos luminescentes de európio**

São José do Rio Preto

2019

João Antonio Oliveira Santos

Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em nanopartículas de sílica densa decoradas com grupos carboxilatos e complexos luminescentes de európio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto

2019

S237d

Santos, João Antonio Oliveira

Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em nanopartículas de sílica densa decoradas com grupos carboxilatos e complexos luminescentes de európio / João Antonio Oliveira Santos. -- São José do Rio Preto, 2019

128 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Ácidos carboxílicos. 4. Marcadores bioquímicos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

João Antonio Oliveira Santos

Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em nanopartículas de sílica densa decoradas com grupos carboxilatos e complexos luminescentes de európio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientador.

Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
FFCLRP – Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente

01 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, por atender aos meus pedidos de força e calma durante vários momentos desta trajetória acadêmica. A Ti, por permitir que todos os dias acordasse com saúde e disposto a enfrentar mais um dia. Agradeço por me acalmar nos momentos de turbulências em que aparentemente tudo estava perdido, por escutar meus pedidos de socorro, calma e tranquilidade me ajudando sempre a contornar e enfrentar a situação.

À minha família, em especial a minha mãe e irmã, as duas mulheres mais fortes, lindas, e batalhadoras que conheço, e que sempre fizeram de tudo para conseguir chegar onde cheguei. Por sempre acreditarem, cuidarem, incentivarem, aceitarem, respeitarem e principalmente amarem e me apoiarem em todas as minhas escolhas. Mãe, eu jamais vou esquecer a guerreira que é. Eu te agradeço por todo o seu amor, carinho, apoio e preocupação, sem você jamais teria chegado até aqui e dedico esta conquista inteiramente a senhora, por nunca ter perdido a esperança e a fé em seu filho. Espero um dia conseguir retribuir tudo o que a senhora fez. À minha irmã Giovana, obrigado! Não poderia ter um papel de irmã mais velha melhor do que o seu, hoje vejo que seu amor, carisma, empenho e animação foram importantes para mim. Obrigado por trazer a vida nosso amor, Pedro Henrique, que mesmo pequeno nos enche de alegria e paixão, e que sinto muita falta todos os dias. À minha vó Maria, por todas as orações e por sempre acreditar em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, por ser realmente um orientador, disposto a sempre transmitir o seu conhecimento desde minha iniciação científica, contribuindo sempre para meu crescimento profissional e acadêmico. Obrigado por todas as conversas científicas, o apoio, a ajuda, as correções em conjunto de relatórios de IC e até da própria dissertação. Obrigado pela amizade e contribuição neste trabalho, tenho certeza que não só para mim, mas como para muitos alunos, o senhor é o tipo de professor que serve de espelho a ser seguido nesta profissão.

A Prof^a Dr^a Ana Maria Pires, por ser a professora mais amável, carinhosa, acolhedora e inteligente, que sempre cativa os alunos desde a primeira semana de aula. Agradeço a enorme contribuição neste trabalho, por todos ensinamentos durante as reuniões de grupo de pesquisa, por todo apoio e preocupação em vários momentos desta trajetória, tudo isso faz da senhora outra professora exemplar e também um espelho a ser seguido. Muito obrigado!

A Prof^ª Dr^a Maria de Lourdes Corradi Custodio da Silva, a qual admiro pelas excelentes aulas de Bioquímica que a senhora lecionava como ninguém, passando segurança e domínio total do conteúdo. Obrigado, por ajudar em meu ingresso no mestrado e estar sempre disposta a qualquer pedido de ajuda ou conselho. Sou totalmente grato a senhora.

Aos professores, Prof. Dr. Eduardo José Nassar e Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira, pela grande contribuição em meu exame de qualificação.

Aos professores, Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut e Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, pelas contribuições na versão final de minha dissertação.

Ao Prof. Dr. Eduardo José Nassar por disponibilizar seu equipamento para as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, por ceder espaço em seu laboratório enquanto o LLuMeS passava por mudanças, e também por disponibilizar seu equipamento de UV-Vis.

Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, por disponibilizar seu equipamento de Análise Térmica e ao seu aluno, também meu amigo, Luis Fernando, por sempre estar disposto a me ajudar nas medidas de TG.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, DF – FCT UNESP, e a sua aluna de pós-doutorado, Cibely, por ajudar nas medidas de Potencial Zeta e SERS.

À Prof^a Dr^a Silvia Helena Santagneli, pelas medidas de RMN-²⁹Si realizadas no IQ-UNESP Araraquara.

Ao Prof. Dr. Neri Alves, supervisor do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, e também a Glenda pelas imagens de MEV.

Ao Prof. Dr. Walter Botta, coordenador do Laboratório de Caracterização Estrutural, UFSCar, e a Ana pelas imagens de MEV-FEG.

Aos meus amigos de laboratório LLuMeS que já saíram André, Edy e Nagyla e aos que ainda estão, Alessandra, Airton, Alessandro, Bruno, Bianca, Camila, Felipe e Vytor, por tornarem tudo tão mais fácil e divertido durante a rotina de laboratório. Desses, agradeço aos cafezeiros Alessandro, Bruno, Bianca, Camila, Felipe e Vytor por todas os cafés acompanhados de muitas risadas! Agradeço aos IC's, Bianca, Vytor e Bruno, por estarem sempre dispostos a

ajudar no que for preciso. Em especial agradeço ao Bruno por ter me ajudado muito na parte experimental final deste mestrado e também por sua grande amizade!

Deixo aqui meu agradecimento mais do que especial para a Alessandra, que tive a sorte de trabalhar junto desde 2013 quando entrei pra IC. Foram vários anos de parceria em trabalhos, sínteses e discussões de resultados, até nascer uma bela amizade da qual tenho muito carinho. Muito obrigado por todos ensinamentos, risadas, palhaçadas, caronas e pela grande orientação! Você faz parte total deste trabalho. Agradeço também, em especial, ao Alessandro, por sua amizade de longa data e que acabamos por ironia do destino seguindo os mesmos passos, sempre se ajudando e apoiando em todas as conquistas e momentos.

Aos amigos em que a UNESP me deu de presente, em especial a turma do entropia, Aressa, Midori, Miriam, Felipe, Nathália e Matheus, por passarmos a graduação sempre nos ajudando e nos divertindo da melhor forma possível! Aos meus amigos Fabiano Praxedes, Airton e Patrícia, obrigado pela amizade sincera e por todos os momentos em que nos reunimos para beber e ficamos horas conversando, rindo e principalmente, comendo até ninguém aguentar mais! Vocês são muito especiais e guardarei todos esses momentos em meu coração.

Aos meus amigos Matheus (Bob) e a Vaninha, não cabe aqui o amor e a felicidade que sinto por tê-los como amigos. Vocês fizeram e fazem toda a diferença em minha vida. Obrigado, pelos “rolês” mais insanos, balancês, pelas risadas mais gostosas, pelos áudios mais engraçados, pelos momentos mais bem aproveitados, pelos “bulldogs” com (ou sem) catupiry, enfim, por todos os momentos juntos. Amo vocês! A minha amiga Shirley, por sempre se preocupar comigo, me apoiar e acreditar em mim, por sempre me fazer rir da forma mais gostosa e por estar presente quando eu preciso de seu abraço ou de seus conselhos. A minha amiga Kelly, que de longe, é uma das pessoas mais importantes em minha vida, obrigado por sempre estar comigo, em todos os momentos e sempre ser essa amiga linda, fofa e companheira, tornando meus dias sempre mais divertidos, amo você! Ao Tiago Rodrigues, um achado inesperado em minha vida, que há algum tempo tem conseguido tornar tudo mais bonito e fácil mesmo nos tempos mais difíceis, eu te agradeço por tudo de coração! A Thamirys, que desde o ensino fundamental sempre me apoiou e acreditou em mim, amo muito você!

Ao Programa de Pós Graduação em Química, IBILCE-UNESP.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Biomarcadores luminescentes a base de íons lantanídeos tivalentes (Ln^{3+}) vêm sendo aplicados como sondas luminescentes em imageamento celular e marcação biológica devido às suas excelentes propriedades óticas. Sua obtenção pode ser feita pela funcionalização da superfície de nanopartículas de sílica com complexos de lantanídeos, assim um novo material híbrido é formado unindo as propriedades luminescentes do complexo com a alta estabilidade e baixa toxicidade da matriz de sílica. Este trabalho teve como objetivo principal a caracterização morfológica, estrutural e espectroscópica de novos híbridos luminescentes obtidos através da decoração da superfície de nanopartículas de sílica com grupos ácidos carboxílicos responsáveis por intermediar a formação de complexos de Eu^{3+} utilizando o ligante β -dicetonato, Hdbm (dibenzoilmetano). Desta forma, esses híbridos luminescentes foram sintetizados através de uma sequência de cinco etapas reacionais. Primeiramente, nanopartículas de sílica esféricas/esferoidais foram sintetizadas via metodologia sol-gel e através de medidas de MEV-FEG foram estimados diâmetros médios entre 32 e 80 nm. As posteriores etapas de modificação de superfície foram avaliadas principalmente pelas técnicas de MEV-FEG, EDS, RMN- ^{29}Si , Termogravimetria, Potencial Zeta, FTIR, Raman/SERS e Fotoluminescência. As propriedades luminescentes dos híbridos foram avaliadas e observou-se que os grupos carboxilatos superficiais não sensibilizam os íons Eu^{3+} por efeito antena, servindo apenas de sítios quelantes para o íon. Os híbridos luminescentes formados após a coordenação dos ligantes dbm ao íon Eu^{3+} apresentaram forte luminescência na região do vermelho e tiveram seus parâmetros de intensidade avaliados, eles ainda apresentaram elevada pureza de cor e alto tempo de vida de estado excitado, fazendo destes materiais excelentes candidatos a atuarem como futuros biomarcadores.

Palavras chave: SiO_2 , processo sol-gel, luminescência, lantanídeo, ácido carboxílico.

ABSTRACT

Luminescent biomarkers based on trivalent lanthanoid (IUPAC recommendation) ions (Ln^{3+}) have been applied as luminescent probes in cellular imaging and biological labeling due to their excellent optical properties. They can be obtained by the surface functionalization of silica nanoparticles with lanthanoid complexes, thus a novel hybrid material is formed by joining the luminescent properties of the complex with the high stability and low toxicity of the silica matrix. The main aim of this work was the morphological, structural and spectroscopic characterization of new luminescent hybrids obtained through the decoration of the silica nanoparticles with carboxylic acid groups responsible for intermediating the formation of Eu^{3+} complexes using the β -diketone ligand, Hdbm (dibenzoilmetano). In this way, these luminescent hybrids were synthesized through a sequence of five reactional steps. First, spherical / spheroidal silica nanoparticles were synthesized via the sol-gel methodology and diameters between 32 and 80 nm were estimated by through SEM-FEG. Subsequent surface modification steps were evaluated mainly by SEM-FEG, EDS, ^{29}Si NMR, Thermogravimetry, Zeta Potential, FTIR, Raman / SERS and Photoluminescence techniques. The luminescent properties of the hybrids were evaluated and it was observed that surface carboxylate groups do not sensitize Eu^{3+} ions by antenna effect, serving only as chelating sites. The luminescent hybrids formed only after the Eu^{3+} ion coordination with dbm ligands e showed strong luminescence in the red region, their intensity parameters were evaluated, and they presented high color purity and high-excited state lifetime, and they, making these materials excellent candidates to act as future biomarkers.

Keywords: SiO_2 , sol-gel process, luminescence, lanthanoids, carboxylic acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Micrografias de (a) MET e MEV da amostra de sílica sintetizadas em metanol a temperatura ambiente no projeto de IC e (b) MEV-FEG da amostra de sílica sintetizada em etanol a 60°C.	21
Figura 2 - Esquema ilustrativo representando uma nanopartícula de sílica densa com enfoque nos grupos silanóis superficiais e siloxanos no interior da partícula.....	26
Figura 3 - Representação das possíveis conformações que os grupos silanóis podem adotar na superfície de uma nanopartícula de sílica (a) vicinais (b) geminais e (c) isolados	26
Figura 4 - Esquema representando as reações de hidrólise e condensação do TEOS responsáveis pela formação da rede estrutural das nanopartículas de sílica.	28
Figura 5 - Representação ilustrativa da etapa de funcionalização da superfície de uma partícula de sílica com o organossilano APTES.....	29
Figura 6 - Diagrama de Jablonski simplificado exemplificando o processo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo.....	34
Figura 7 - Diagrama apresentando os níveis de energia do estado fundamental e excitado dos íons lantanídeos (Ln^{3+}) e de alguns estados tripletos referentes a algumas β -dicetonas.....	36
Figura 8 - (a) Estrutura genérica de uma β -dicetona (b) equilíbrio ceto-enólico característico de β -dicetonas (c) estabilização por ressonância da carga negativa.....	37
Figura 9 - Diagrama de energia mostrando a influência do acoplamento vibrônico da água o estado excitado $^5\text{D}_0$ resultando na supressão da luminescência do íon Eu^{3+}	39
Figura 10 - Esquema simplificado de uma partícula de sílica esférica.	42
Figura 11 - Esquema ilustrando a estrutura de uma partícula aminofuncionalizada.....	43
Figura 12 – Esquema ilustrando a reação SN_2 referente a etapa de carboxilfuncionalização das partículas de sílica.	44
Figura 13 - Esquema ilustrativo da estrutura de uma partícula de sílica carboxilfuncionalizada.	45
Figura 14 - (a) Estrutura do reagente Ninidrina (b) Solução etanólica de ninidrina 5% (m/v) (c) Teste positivo para identificação de grupos aminos por ninidrina (d) Representação da reação de um grupo amino com o reagente ninidrina.	46
Figura 15 – (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis do composto purpura de Ruhemann obtido a partir da reação de uma solução de APTS 5×10^{-3} mol/L com uma solução etanólica de ninidrina 5% (m/v) (b) Espectros de Absorção no UV-Vis de todas as soluções padrões de APTES.....	47

Figura 16 - Esquema ilustrativo de uma nanopartícula de sílica após a coordenação de íons Eu^{3+} através dos grupos carboxilatos.....	50
Figura 17 – Fotografias após a adição de Hbdm e sob radiação de uma lâmpada de luz negra, $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, na forma de pó das amostras (a) $*\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$ (b) $\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ (c) $\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$ (d) $*\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ (e) $*\text{S}_2\text{-[Eu}_{0.5}\text{(dbm)}_x\text{]Cl}$	52
Figura 18 – Esquema ilustrativo representando a estrutura esperada do híbrido luminescente final após a adição de Hbdm.	52
Figura 19 - Imagens de MEV-FEG das amostras de sílica sintetizadas em metanol a temperatura ambiente (a) S_1 (b) $*\text{S}_1$. Os histogramas da contagem de 100 partículas das amostras são apresentados em (c) para S_1 e (d) para $*\text{S}_1$. Em (e) sobreposição das curvas médias de diâmetros obtidas para as duas amostras resintetizadas.	57
Figura 20 - Imagens de MEV-FEG das amostras de sílica sintetizadas em etanol a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) S_2 (b) $*\text{S}_2$. Os histogramas da contagem de 100 a 200 partículas das amostras são apresentados em (c) para S_2 e (d) $*\text{S}_2$. Em (e) sobreposição das curvas médias de diâmetros obtidas para as duas amostras.	58
Figura 21 - Micrografias obtidas por FEG referente ao híbrido final obtidos a partir das amostras $*\text{S}_1$ e S_1 , respectivamente com precursor de (a) cloreto (amostra $*\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$) e (b) nitrato (amostra $*\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$) de európio.	60
Figura 22 - Microscopias referente as amostras de sílica S_2 contendo os complexos de európio ancorados na superfície (a) $\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$ (b) $*\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ (c) $*\text{S}_2\text{-[Eu}_{0.5}\text{(dbm)}_x\text{]Cl}$. Os histogramas da contagem de 100 a 200 partículas das amostras são apresentados em (d) para $\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$ (e) $*\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ e (f) $*\text{S}_2\text{-[Eu}_{0.5}\text{(dbm)}_x\text{]Cl}$	61
Figura 23 - Espectro obtidos por EDS apresentando a composição química dos híbridos luminescentes finais sendo os espectros referente as amostras (a) $\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ (b) $*\text{S}_1\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ (c) $\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$ (d) $*\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]NO}_3$ e (e) $*\text{S}_2\text{-[Eu(dbm)}_x\text{]Cl}$	62
Figura 24 - (a) TG e DTG da amostra de sílica S_1 e das posteriores amostras aminofuncionalizada S_1N e carboxilfuncionalizada S_1NC (b) TG e DTG da amostra de sílica S_2 e das posteriores amostras aminofuncionalizada S_2N e carboxilfuncionalizada S_2NC . Em (c) são apresentados ilustrações das superfícies das amostras após cada etapa da funcionalização e a tendência de perda de massa em função da temperatura.	64
Figura 25 - Representação ilustrativa dos eventos térmicos que podem acontecer na superfície de nanopartículas de sílica quando submetidas a um tratamento térmico.	66

Figura 26 - Representação genérica das estruturas dos grupos Q atribuídos às espécies de silício encontradas em amostras de sílica.....	68
Figura 27 - Representação genérica das estruturas dos grupos T atribuídos às espécies de silício encontradas em amostras de sílica funcionalizada com agente sililante.	69
Figura 28 - Espectros de RMN- ²⁹ Si quantitativo para a amostra (a) S ₁ e (b) S ₁ N e em (c) espectro de RMN- ²⁹ Si CP/MAS qualitativo para a amostra S ₁ N.....	70
Figura 29 - Espectros de RMN- ²⁹ Si qualitativos para as amostras (a) S ₂ e (b) S ₂ N.....	72
Figura 30 - (a) Solução de ninidrina 5 % (m/v) (b) Ninidrina + amostra S ₁ N (c) Ninidrina + amostra S ₁ NC (d) Ninidrina + amostra S ₂ N (e) Ninidrina + amostra S ₂ NC.	73
Figura 31 - Curva analítica construída com os valores das absorções em $\lambda_{\text{máx}} = 578$ nm das soluções padrões de APTES (a) para as amostras S ₁ N, S ₂ N, S ₁ NC e S ₂ NC e (b) para as amostras *S ₁ N, *S ₂ N, *S ₁ NC e *S ₂ NC.	74
Figura 32 - Ilustração de uma nanopartícula de sílica densa com os grupos silanóis desprotonados em pH 7,64.	77
Figura 33 - Ilustração de uma nanopartícula de sílica aminofuncionalizada com APTES com os grupos aminos protonados em pH 7,64 gerando a carga resultante positiva.	78
Figura 34 - Ilustração de uma nanopartícula de sílica carboxilfuncionalizada apresentando os grupos carboxilatos e hidroxilas que podem contribuir para carga negativa e as amins secundárias contribuindo para carga positiva em pH 7,64.	79
Figura 35 - Representação simples de um aquaácido com carga inicialmente 0 passando a carga -2 em sistema aquoso.	80
Figura 36 - Possíveis cargas formadas na superfície de uma partícula de acordo com a estequiometria do complexo formado entre o íon Eu ³⁺ , o ligante carboxilato e o dbm.	81
Figura 37 - Espectros no infravermelho para todas as amostras de sílica densa, sílica aminofuncionaliza e sílica carboxilfuncionalizada.....	83
Figura 38 - Espectro SERS referente as amostras S ₂ , S ₂ N e S ₂ NC em contato com a suspensão coloidal de nanopartículas de prata.	85
Figura 39 - Espectros no infravermelho das amostras de sílica carboxilfuncionalizadas (a) S ₁ NC e (b) S ₂ NC juntamente com as posteriores amostras obtidas ao adicionar-se o cloreto ou nitrato de európio.....	88
Figura 40 - Espectro no infravermelho do ligante Hdbm e dos híbridos finais após a adição de dbm na esfera de coordenação do Eu ³⁺ . Os espectros de (a) referem-se à adição de dbm nas amostras precursoras S ₁ e (b) referem-se as amostras precursoras S ₂	90

Figura 41 - Espectros de excitação e emissão obtidos a temperatura ambiente para as amostras (A) *S ₁ NC (fenda 2,5 de em e ex), *S ₁ -[Eu]Cl (fenda 3 de em e ex) e *S ₁ -[Eu(dbm) _x]Cl (fenda 0,75 de em e ex) (B) S ₂ NC (fenda 3 de em e ex), S ₂ -[Eu]Cl (fenda 1.5 de em e ex) e S ₂ -[Eu(dbm) _x]Cl (fenda 1.5 de em e ex) (C) *S ₂ NC (fenda 2 de em e ex), *S ₂ -[Eu _{0,5}]Cl (fenda 1.5 de em e ex) e * S ₂ -[Eu _{0,5} (dbm) _x]Cl (fenda 0,75 de em e ex).....	94
Figura 42 - Espectros de excitação e emissão obtidos a temperatura ambiente para as amostras (A) S ₁ NC (fenda 2,5 de em e ex), S ₁ -[Eu]NO ₃ (fenda 2 de em e ex) e S ₁ -[Eu(dbm) _x] NO ₃ (fenda 0,75 de em e ex) (B) *S ₂ NC (fenda 1.5 de em e ex), *S ₂ -[Eu]NO ₃ (fenda 1.5 de em e ex) e *S ₂ -[Eu(dbm) _x]NO ₃ (fenda 0,75 de em e ex).....	97
Figura 43 - Comparação dos espectros de emissão quando são fixados na transição intraconfiguracional ⁷ F ₀ → ⁵ L ₆ em 394 nm e quando são fixados em posições mais energéticas do espectro de excitação entre 243 e 279 nm. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e na mesma fenda de emissão e excitação a fim de comparação de intensidade....	100
Figura 44 - Espectros de emissão resolvidos no tempo para as amostras sintetizadas com cloreto de európio (a) *S ₁ -[Eu]Cl, (b) S ₂ -[Eu]Cl, (c) *S ₂ -[Eu _{0,5}]Cl e para as amostras sintetizadas com nitrato de európio (d) S ₁ -[Eu]NO ₃ e (e) *S ₂ -[Eu]NO ₃	101
Figura 45 - Diagrama de cor das amostras de sílica carboxilfuncionalizadas, após a adição de Eu ³⁺ e após a substituição das moléculas de água por dbm.....	105
Figura 46 - Curvas de decaimento exponencial referentes ao estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ das amostras (a) S ₁ -[Eu]Cl e (b) S ₁ -[Eu(dbm) _x]Cl.	107
Figura 47 - Curvas de decaimento exponencial referentes ao estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ das amostras (a) S ₁ -[Eu]NO ₃ e (b) S ₁ -[Eu(dbm) _x]NO ₃	107
Figura 48 - Curvas de decaimento exponencial referentes ao estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ das amostras (a) S ₂ -[Eu]Cl e (b) S ₂ -[Eu(dbm) _x]Cl.	108
Figura 49 - Curvas de decaimento exponencial referentes ao estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ das amostras (a) S ₂ -[Eu]NO ₃ e (b) S ₂ -[Eu(dbm) _x]NO ₃	108
Figura 50 - Curvas de decaimento exponencial referentes ao estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ das amostras (a) S ₂ -[Eu _{0,5}]Cl e (b) S ₂ -[Eu _{0,5} (dbm) _x]Cl.	108
Figura 51 - Possíveis representações da formação dos complexos de európio na superfície das nanopartículas de sílica *S ₁ e S ₂ utilizando o precursor EuCl ₃ e posteriormente adicionando o ligante dbm.	113

Figura 52 - Possível representação ilustrativa das possibilidades de formação dos complexos de európio na superfície das nanopartículas de sílica S₁ e *S₂ utilizando o precursor Eu(NO₃)₃ e posteriormente adicionando o ligante dbm 115

Figura 53 - Possíveis representações ilustrativas das possibilidades de formação dos complexos de európio na superfície das nanopartículas de sílica *S₁ e *S₂ utilizando o precursor EuCl₃ quando utilizado uma proporção (a) 1 COOH : 1 Eu³⁺ e (b) 1 COOH : 0,5 Eu³⁺ 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras após a coordenação dos íons európio aos grupos carboxilatos, considerando as proporções e reagentes utilizados.....	49
Tabela 2 - Rendimentos em massa obtido para cada material na ultima etapa de síntese.....	51
Tabela 3 - Porcentagens de perda de massa envolvidas nos dois eventos térmicos para as amostras de sílica, sílica aminofuncionalizada e sílica carboxilfuncionalizada.....	65
Tabela 4 - Composição em porcentagem dos grupos de tetraedros de silício presentes nas nanopartículas de sílica densa S ₁ e nas nanopartículas aminofuncionalizadas S ₁ N.....	71
Tabela 5 - Resultados experimentais da quantificação dos grupos aminos e carboxilas por ninidrina.....	75
Tabela 6 - Apresentação dos valores de potencial zeta para as amostras durante as etapas de síntese para obtenção dos híbridos luminescentes finais com dbm na esfera de coordenação dos íons Eu ³⁺	76
Tabela 7 - Atribuições vibracionais das bandas referente ao espectro SERS das nanopartículas carboxilfuncionalizadas, S ₂ NC.....	87
Tabela 8 - Atribuição dos principais modos vibracionais atribuídos ao Hdbm e às amostras finais.	91
Tabela 9 - Coordenadas de cores, comprimento de onda dominante (λ_{dom}), e pureza de cor para as amostras de sílica carboxilfuncionalizadas, após a adição de Eu ³⁺ e após a substituição das moléculas de água por dbm.	104
Tabela 10 - Tempo de vida do estado excitado 5D_0 (τ), Taxa de decaimentos radiativos (A_{rad}) e não-radiativos (A_{nrad}), eficiência quântica (η), número de moléculas de água de coordenação (NH_2O), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 para as amostras antes e após a adição de Hdbm.	109
Tabela 11 – Comparação das propriedades fotofísicas dos híbridos finais sintetizados com o precursor cloreto de EuCl ₃ , utilizando partículas com tamanhos diferentes, 43 nm (*S ₁) e 80 nm (S ₂).....	112
Tabela 12 – Comparação das propriedades fotofísicas dos híbridos finais sintetizados com o precursor nitrato de európio, Eu(NO ₃) ₃ , utilizando partículas com tamanhos semelhantes, 32 nm (S ₁) e 38 nm (*S ₂).....	114
Tabela 13 – Comparação das propriedades fotofísicas dos híbridos finais sintetizados com o precursor cloreto de EuCl ₃ , utilizando partículas com tamanhos, 43 nm (*S ₁) e 38 nm (S ₂), porém com proporções de COOH-Eu diferentes.....	116

LISTA DE ABREVIÇÕES

APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
Hdbm	1,3-difenil-1,3-propanodiona, dibenzoilmetano
dbm	Ligante Hdbm desprotonado
SiO₄⁴⁻	Estrutura monomérica do silicato
≡Si-O-Si≡	Ponte siloxano
≡Si-O-H	Silanol
≡Si-O⁻	Silanól desprotonado
Si(OR)₄	Alcóxido de sílcio
TEOS	Tetraetilortossilicato
pH	Potencial Hidrogeniônico
TR³⁺	Íons terras raras
SN₂	Substituição Nucleofílica Bimolecular
COOH	Grupo carboxila
COO⁻	Grupo carboxilatos
-NH₃⁺	Grupo amino protonada
-NH₂	Grupo amina
rpm	Rotações por minuto
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN-²⁹Si CP/MAS	Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29
SERS	Raman amplificado em superfície SERS (do inglês “ <i>surface-enhanced Raman scattering</i> ”)
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Primeira derivada da TG
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
EF	Espectroscopia de Fotoluminescência
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ε	Constante dielétrica
ε	Absortividade molar

R	Grupos alquilas
C_{NH2}	Concentração de grupos aminas
C_{COOH}	Concentração de grupos carboxilas
v_{ass}	Estiramento assimétrico
v_s	Estiramento simétrico
δ	Deformação
LEDs	Dispositivo emissor de luz (do inglês “ <i>light-emitting device</i> ”)
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz (do inglês “ <i>organic light-emitting diode</i> ”)
Ln³⁺	Íon lantanídeo no estado de oxidação +3
ED	Dipolo Elétrico (do inglês “ <i>dipole electric</i> ”)
S₀	Estado Singlete Fundamental
S₁	Estado Singlete Excitado
T₁	Estado Triplete Excitado
τ	Tempo de decaimento do estado excitado
η	Eficiência Quântica
NC	Ligante aminomonocarboxilato
Eu³⁺	Íon európio no estado de oxidação 3+
PZ	Potencial Zeta
λ_{max}	Comprimento de onda máximo
λ_{dom}	Comprimento de onda dominante
λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
Ω₂ e Ω₄	Parâmetros de Intensidades de Judd-Ofelt - Ômega 2 e 4
N_{H2O}	Número de moléculas de água coordenadas em complexos
A_{nrad}	Processo de decaimento não radiativo
A_{rad}	Processo de decaimento radiativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL, MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS	19
1.1	<i>Objetivo Geral</i>	22
1.1.1	Objetivos específicos	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	<i>Nanopartículas em aplicações biológicas</i>	24
2.2	<i>Modificação da superfície da sílica com organossilanos</i>	28
2.3	<i>Híbridos luminescentes a base de sílica modificada com complexos de íons lantanídeos em aplicações de bioimageamento</i>	31
2.4	<i>Luminescência e complexos de Íons Lantanídeos (Ln^{3+})</i>	33
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	41
3.1	<i>Procedimentos experimentais</i>	41
3.1.1	Síntese das nanopartículas de sílica via sol-gel.	41
3.1.2	Primeira etapa de modificação: Aminofuncionalização	42
3.1.3	Segunda etapa de modificação: Carboxilfuncionalização	43
3.1.4	Quantificação dos grupos aminos (e carboxilas indiretamente) por ninidrina ...	45
3.1.5	Coordenação dos íons Eu^{3+} aos grupos carboxilatos.....	48
3.1.6	Substituição das moléculas de água de coordenação por ligantes β -dicetonatos. 50	
3.2	<i>Caracterizações</i>	53
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.2.2	Microscopia Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) 53	
3.2.3	Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29 (RMN- ^{29}Si).....	53
3.2.4	Termogravimetria (TG)	53
3.2.5	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis (UV-Vis).....	54
3.2.6	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).....	54

3.2.7	Espectroscopia Raman (SERS)	54
3.2.8	Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....	55
3.2.9	Potencial Zeta (PZ).....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
	<i>1ª Parte: Caracterização morfológica, estrutural, superficial e espectroscópica das nanopartículas de sílica e sílica funcionalizada.</i>	<i>56</i>
4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.....</i>	<i>56</i>
4.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>63</i>
4.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29 (RMN-²⁹Si).....</i>	<i>68</i>
4.4	<i>Quantificação dos grupos aminos e dos grupos carboxilatos por ninhidrina.....</i>	<i>73</i>
4.5	<i>Medidas de Potencial Zeta.....</i>	<i>75</i>
4.6	<i>Espectroscopia de Absorção Vibracional na Região do Infravermelho e Espalhamento Raman amplificado por superfície (SERS).....</i>	<i>81</i>
	<i>2ª Parte: Caracterização Fotoluminescente e estudo fotofísico dos híbridos finais contendo complexos de íons Eu³⁺ ancorados à superfície de nanopartículas de sílica.</i>	<i>92</i>
4.7	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	<i>93</i>
4.7.1	<i>Diagrama de Cromaticidade.....</i>	<i>103</i>
4.7.2	<i>Tempo de Vida, eficiência quanta e número de moléculas de água de coordenação.</i>	<i>106</i>
4.7.3	Efeito do tamanho das nanopartículas nas propriedades fotofísicas dos híbridos finais.	111
4.7.4	Efeito de reprodutibilidade da síntese para formação dos híbridos finais.....	114
4.7.5	Efeito da concentração de Eu ³⁺ nas propriedades fotofísicas dos híbridos finais	115
5	CONCLUSÃO FINAL.....	119
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	121
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

1 INTRODUÇÃO GERAL, MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Nos últimos anos uma classe especial de materiais denominada de biomarcadores ganhou destaque no meio científico por conta de suas propriedades ópticas e biológicas¹. Foram e são até hoje os responsáveis por grandes avanços em áreas medicinais, principalmente no tratamento e diagnósticos por imagens de vários tipos de patologias. Biomarcadores luminescentes podem ser considerados materiais que apresentam a emissão de luz normalmente na faixa do visível ou infravermelho próximo, atuando principalmente como sondas, melhorando a visualização do ambiente biológico em que se encontram, seja este ambiente saudável ou não¹.

Uma preocupação atual é produzir biomarcadores que apresentem propriedades luminescentes cada vez mais eficientes, como alta eficiência quântica e intensidade de emissão, e ao mesmo tempo apresentem baixa citotoxicidade e alta especificidade biológica². A luminescência desses biomarcadores pode ser de origem orgânica ou inorgânica. Segundo Jaque, D. et al. (2016)¹ os estudos de sondas luminescentes para aplicações em bioimageamento iniciaram-se na década de 1970 e eram baseados em fenômenos luminescentes de moléculas orgânicas como corantes (exemplos, Rodamina e Isotiocianato de fluoresceína), conjugados biológicos ou até mesmo proteínas. A utilização desses componentes orgânicos limita a visualização por imagens, pois o tipo de luminescência nestas moléculas é a fluorescência, que apresenta tempo de decaimento radiativo extremamente rápido na ordem de nanossegundos (10^{-9} s)^{3, 4}. Como a maioria das moléculas dentro do ambiente celular também apresentam fluorescência, não torna possível separar eficientemente a autofluorescência do meio biológico e o sinal fluorescente do biomarcador, já que ambos ocorrem na mesma ordem de grandeza de tempo. Para contornar esse problema, buscou-se utilizar compostos com luminescência que apresentassem um tempo de decaimento radiativo maior do que o da autofluorescência do meio biológico, permitindo que após cessar a autofluorescência ainda fosse possível medir o sinal de luz provindo do biomarcador⁵. Dentre vários compostos estudados, uma nova classe de biomarcadores foi desenvolvida baseada em nanopartículas luminescentes contendo íons lantanídeos (Ln^{3+})^{1, 6, 7}, já que esses íons são responsáveis por fenômenos fosforescentes que apresentam um tempo de decaimento de estado excitado na ordem de *mili a microsegundos* (10^{-6} e 10^{-3} s), facilitando a identificação de sinais de fosforescência referentes apenas do biomarcador e não do meio biológico^{8, 9}. Além disso, os íons lantanídeos apresentam propriedades espectroscópicas interessantes para áreas de bioimagens como boa

fotoestabilidade, deslocamentos pseudo-Stokes promovendo maiores eficiências quânticas de emissão, bandas finas devido as transições intraconfiguracionais 4f-4f gerando cores próximas a monocromaticidade e com elevada pureza de cor.

Esses íons podem ser inseridos em matrizes inorgânicas ou na forma de complexos ancorados em nanopartículas^{8, 10}. A ancoragem de complexos de íons lantanídeos em uma matriz inorgânica abre um leque de possibilidades que permite preparar diferentes tipos de biomarcadores com propriedades luminescentes específicas, dependendo do centro metálico e dos ligantes utilizados.

Nanopartículas de sílica são atualmente uma das classes de nanopartículas mais atrativas no mercado para se funcionalizar a superfície com complexos luminescentes¹¹. Isto deve-se a característica atóxica da sílica permitindo produzir biomarcadores com baixa toxicidade e maior biocompatibilidade celular. A baixa toxicidade faz com que as nanopartículas de sílica sejam escolhidas ao invés de outros tipos de óxidos e dos *quantum dots*, já que estes apresentam maior toxicidade em meio biológico por conterem metais potencialmente tóxicos^{12, 13}.

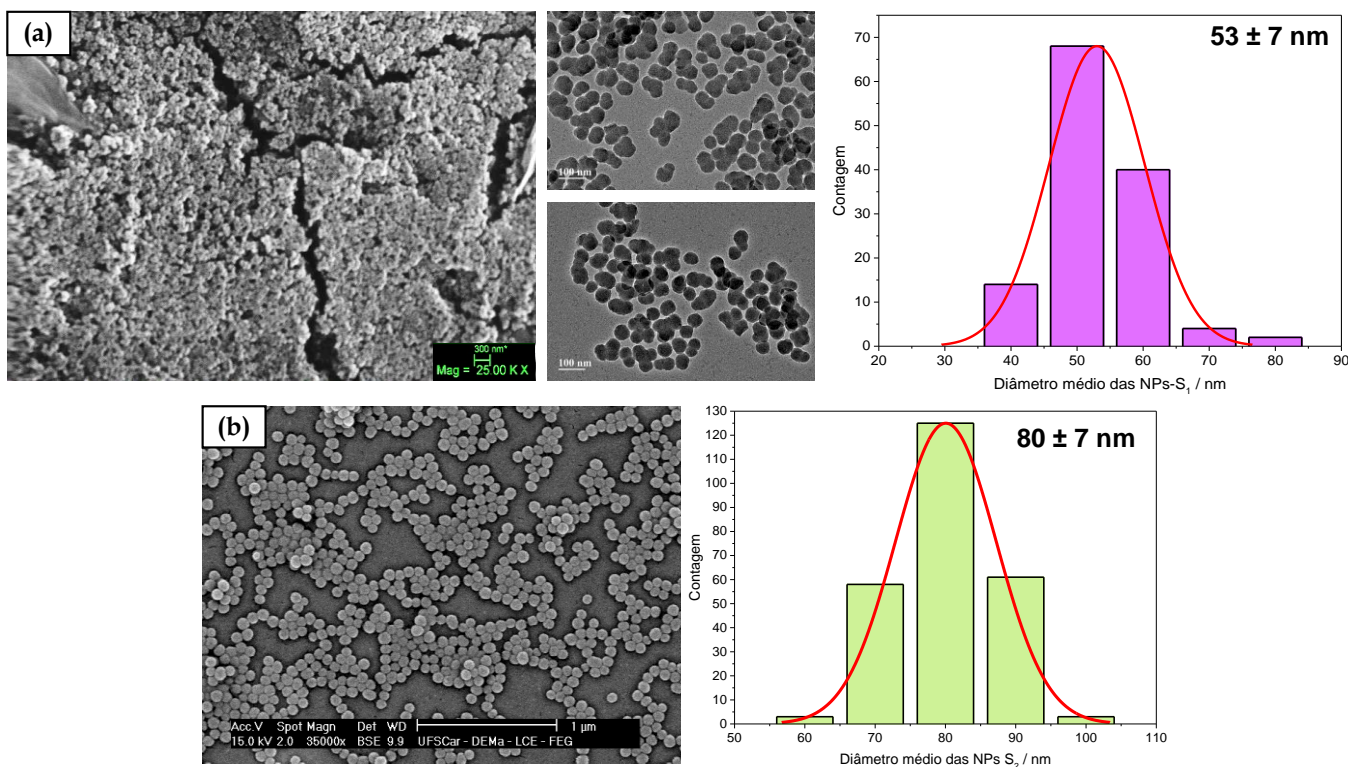
Sistemas aplicados em imageamento celular e marcação biológica foram estudados e desenvolvidos no grupo de pesquisa de Luminescência em Materiais e Sensores (LuMeS). Em seu trabalho de mestrado, Gelamos, J. P. (2011) desenvolveu os protocolos de conjugação de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ revestidas com sílica aminofuncionalizadas, conjugando os grupos aminos com a proteína albumina sérica bovina (BSA), utilizando os *crosslinkers* EDC, glutaraldeído e Sulfo-GMBS, destacando o EDC como o mais eficiente entre os três¹⁴. Recentemente, Mutti, A. M. G. (2015) desenvolveu em seu trabalho de mestrado partículas de sílica densa (220 nm) funcionalizadas com ligantes do tipo base de Schiff, que serviram de sítio para coordenação de íons lantanídeos utilizando ligantes β -dicetonas para intensificação das propriedades luminescentes do material¹⁵ e em seu doutorado esta linha foi estendida para outros sistemas com propriedades luminescentes interessantes para área de bioimageamento¹⁶. Esses protocolos já foram adotados por integrantes do grupo de pesquisa, como Costa, A. L. (2017) que em seu trabalho de mestrado, ancorou os complexos luminescentes utilizando bases de Schiff como ponte em partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} recobertas com sílica aminofuncionalizadas¹⁷.

Para este trabalho, procuramos modificar a funcionalização do material, investindo em ligantes com grupos orgânicos contendo a função ácidos carboxílicos já que são grupos coordenantes capazes de formar complexos estáveis com íons lantanídeos. Para isso, foram escolhidas nanopartículas de sílica com diâmetros próximos a 53 e 80 nm. Os diâmetros das

partículas foram selecionados a partir de estudos prévios durante o período de Iniciação Científica (IC-FAPESP *Processo*: 2014/04907-3). Durante o estudo de IC, foram obtidas partículas de sílica com diferentes tamanhos através da mudança de parâmetros reacionais da metodologia sol-gel como: a alteração da temperatura e do tipo de álcool utilizado na síntese. A partir deste estudo foi possível obter partículas com formatos homogêneos e heterogêneos dependendo das condições de síntese adotada, com os diâmetros médios variando entre 53 nm e 977 nm.

Partindo do objetivo de produzir biomarcadores com tamanhos nanométricos (entre 1 e 100 nm) foram escolhidas as seguintes condições de síntese protocoladas: 1) Síntese a temperatura ambiente das nanopartículas de sílica utilizando metanol como solvente, na qual resulta em partículas com diâmetro estimado de 53 nm e 2) Síntese a 60 °C das nanopartículas de sílica utilizando etanol como solvente, o qual resulta ao final, partículas com diâmetro estimado de 80 nm. A Figura 1 mostra as micrografias das amostras iniciais de sílica obtidas durante o projeto de IC nas condições especificadas.

Figura 1 - Micrografias de (a) MET e MEV da amostra de sílica sintetizadas em metanol a temperatura ambiente no projeto de IC e (b) MEV-FEG da amostra de sílica sintetizada em etanol a 60°C.



Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO FINAL

Nanopartículas de sílica com diâmetros entre 32 e 80 nm foram funcionalizadas com grupos ácidos carboxílicos na qual serviram de grupos quelantes para a formação dos complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} emissores na região do vermelho.

As medidas de MEV-FEG serviram para avaliar forma e tamanho das nanopartículas e a reprodutibilidade das sínteses desses materiais. Em todos os casos foram obtidas nanopartículas com formato esférico/esferoidal, reflexo da catalise básica utilizada. Concluimos que, o protocolo utilizado em metanol mostrou um melhor controle de síntese do que o utilizado em etanol, levando a obter partículas resintetizadas com diâmetros mais próximos entre si. Ainda por MEV-FEG, observou-se que a morfologia das nanopartículas finais não foram alteradas mesmo após cinco etapas reacionais, indicando que os processos de síntese são considerados topotáticos. Por EDS foram identificados picos atribuídos aos átomos de Eu, indicando que os mesmos estão presentes e não foram lixiviados mesmo após vários processos de lavagens e centrifugações.

O RMN- ^{29}Si comprovou a ancoragem do APTES na superfície das nanopartículas aminofuncionalizadas e a concentração de grupos aminos ($-\text{NH}_2$) e carboxilatos (COOH , indiretamente) foram obtidas através da quantificação utilizando o reagente ninidrina. Valores variando entre 3,7 a 11,7 mmol de NH_2/g foram encontrados e variaram de acordo com o tamanho das nanopartículas. Da mesma forma, a concentração de grupos COOH foi estimada entre 3,2 e 10,8 mmol/g de amostra.

As medidas de TG foram realizadas até a etapa das amostras carboxilfuncionalizadas, e deram fortes indícios de que as etapas de funcionalização de fato aconteceram pelo aumento de perda de massa entre 200 e 800 °C conforme aumenta-se a cadeia carbônica do ligante ancorado na superfície das nanopartículas.

A técnica de FTIR não foi tão conclusiva nas primeiras etapas de funcionalização, mas foi extremamente útil nas etapas finais, na qual comprovou a presença dos grupos carboxilatos após a coordenação dos íons Eu^{3+} , intensificando as bandas referente aos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ onde foi possível inferir o modo de coordenação bidentado do európio aos grupos carboxilatos. Além disso, por FTIR foi possível identificar vários dos modos vibracionais referentes ao ligante dbm, indicando sua coordenação ao íon európio. A técnica de Raman/SERS, mesmo

que para apenas uma amostra, apresentou resultados interessantes na caracterização das nanopartículas carboxilfuncionalizadas, sendo possível atribuir bandas referentes aos grupos carboxilatos e aminos, comprovando que a superfície de fato foi modificada. As medidas de Potencial Zeta também apresentaram fortes indícios de que as etapas de funcionalizações de fato ocorreram.

Por fim, independentemente do tamanho das nanopartículas de sílica inicial, conseguimos realizar um estudo fotoluminescente dos híbridos finais. Foi possível avaliar as etapas de formação dos complexos na superfície das nanopartículas, onde vimos que o ligante ácido carboxílico está servindo apenas como quelante dos íons Eu^{3+} , não apresentando sensibilização por efeito antena.

Em todos os casos estudados, os espectros de emissão para as amostras antes da adição de dbm apresentaram uma banda larga na região do azul atribuída a emissão da sílica e bandas alargadas na região do vermelho atribuídas ao Eu^{3+} . Essas bandas largas refletiram em baixas purezas de cor, tempo de vida e eficiência quântica desses materiais. Nesta etapa foi avaliado através dos perfis dos espectros de emissão e das propriedades fotofísicas o efeito dos contra íons cloreto e nitrato, concluindo que possivelmente esses íons ainda podem permanecer na esfera de coordenação do Eu^{3+} e que quando utilizamos nitrato de európio, obtemos amostras com valores de tempo de vida, A_{rad} e Ω_2 maiores, dando fortes indícios de que realmente íons nitratos podem permanecer na esfera de coordenação do európio já que são ligantes mais coordenantes do que os íons cloretos.

Ao adicionar o ligante dbm, em todos os híbridos houve o favorecimento da intensidade de emissão na região do vermelho referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, promovendo um aumento no tempo de vida, eficiência quântica e Ω_2 . Através da avaliação dos parâmetros fotofísicos concluiu-se que a estrutura desses complexos apresentam-se praticamente a mesma após adicionar dbm, indicando que mesmo que estes ânions estejam coordenados, estes são deslocados juntamente com as moléculas de água.

Os parâmetros fotofísicos foram extremamente importantes, no qual a sua análise permitiu concluirmos que o efeito do tamanho das nanopartículas não alterou fortemente as propriedades do material final, mesmo indicando que partículas menores apresentaram valores de eficiência quântica levemente maiores. Vimos que houve uma reprodutibilidade de síntese na formação dos complexos luminescentes. E que ao diminuir a concentração de európio

promovemos um aumento na eficiência quântica do material, provavelmente devido a uma maior distância entre os íons Eu^{3+} o que leva a uma menor perda por transferência.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterização dessas nanopartículas por MET afim de avaliar com maior precisão tamanho e forma.
- Realizar medidas de RMN de Carbono (^{13}C) para as amostras amino e carboxilfuncionalizadas.
- Realizar medidas de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) das amostras amino e carboxilfuncionalizadas.
- Terminar a caracterização por SERS das amostras funcionalizadas.
- Concluir os estudos por TG das amostras com os complexos luminescentes.
- Realizar medidas de fotoluminescência a baixa temperatura.
- Avaliar a toxicidade desses materiais e realizar testes de imageamento celular avaliando a possível atuação desses híbridos em meio biológico.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ JAQUE, D. et al. Inorganic nanoparticles for optical bioimaging. **Advances in Optics and Photonics**, v. 8, p. 1 – 103, 2016.

² WANG, L.; ZHAO, W.; TAN, W. Bioconjugated Silica Nanoparticles: Development and Applications. **Nano Research**, v. 1, p. 99-115, 2008.

³ SOINI, E.; HEMMILA, I. Fluoroimmunoassay: Present Status and Key Problems. **Clinical Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 353-361, 1979.

⁴ ESCRIBANDO, P. et al. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic – inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 23–40, 2008.

⁵ LI, Q.-F. et al. Hybrid luminescence materials assembled by $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ and mesoporous host through ion-pairing interactions with high quantum efficiencies and long lifetimes. **Scientific Reports**, v. 5: 8385, p. 1-9, 2015.

⁶ GIAUME, D. et al. Organic Functionalization of Luminescent Oxide Nanoparticles toward Their Application As Biological Probes. **Langmuir**, v. 24, p. 11018-11026, 2008.

⁷ AZEVEDO, C. B. et al. Nanospherical silica as luminescent markers obtained by sol-gel. **Journal of Fluorescence**, v. 25(2), p. 433–40. 2015.

-
- ⁸ RANJAN, S.; JAYAKUMAR, M. K. G.; ZHANG, Y. Luminescent lanthanide nanomaterials: an emerging tool for theranostic applications. **Nanomedicine (Lond.)**, v. 10(9), p. 1477–1491, 2015.
- ⁹ SILVA, R. R. et al. Silylated Bipyridine Tris (β -diketonate) Complex. **ChemistrySelect**, v. 1, p. 5923–5928, 2016.
- ¹⁰ DUARTE, A. P. et al. Organosilylated complex [Eu(TTA)₃(Bpy-Si)]: a bifunctional moiety for the engineering of luminescent silica-based nanoparticles for bioimaging. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 29, n. 19, p. 5878–88, 2013.
- ¹¹ SÁBIO, R. M. et al. Luminescent multifunctional hybrids obtained by grafting of ruthenium complexes on mesoporous silica. **Materials Letters**, v. 174, p. 1–5, 2016.
- ¹² TANG, L., CHENG, J. Nonporous silica nanoparticles for nanomedicine application. **Nano Today**, v. 8(3), p. 290–312, 2013.
- ¹³ FONTES, A.; SANTOS, B. S. **Quantum Dots: Applications in Biology. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)**. Humana Press, New York, NY, 2014.
- ¹⁴ GELAMOS, J. P. et al. Up-converter nanophosphor Y₂O₂S:Er,Yb aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. **Jornal of Luminescence**, v. 129, p. 1726-1730, 2009.
- ¹⁵ MUTTI, Alessandra Mara Garbosa. **Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff**. 2015, 185 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.
- ¹⁶ MUTTI, A.M.G. et al. Decorated silica particles with terbium complexes as luminescent biomarker for cell imaging. **Optical Materials**, v.90, p.57 - 63, 2019.
- ¹⁷ COSTA, André Lucas. **Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo core@shell luminescentes visando aplicação em marcação biológica**. 2017, 201 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.
- ¹⁸ STERN, S. T.; MCNEIL, S. E. Nanotechnology safety concerns revisited. **Toxicological Sciences**, v. 101(1), p. 4–21, 2008.
- ¹⁹ LIBERMAN, A. et al. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. **Surface Science Reports**, v. 69(2-3), p. 132–158, 2014.
- ²⁰ YOSHIDA, T.; YOSHIOKA, Y.; MATSUYAMA, K. Surface modification of amorphous nanosilica particles suppresses nanosilica-induced cytotoxicity, ROS generation, and DNA damage in various mammalian cells. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 427(4), p. 748–752, 2012.
- ²¹ BELTRÁN-OSUNA, Á. A., PERILLA, J. E. Colloidal and spherical mesoporous silica particles: synthesis and new technologies for delivery applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, p. 480-496, 2016.
- ²² LIU, T-M. et al. Smart NIR linear and nonlinear optical nanomaterials for cancer theranostics: Prospects in photomedicine, **Progress in Materials Science**, v 88, p. 89–135, 2017.

-
- ²³ OLIVEIRA, L. F. et al. Functionalized Silica Nanoparticles As an Alternative Platform for Targeted Drug-Delivery of Water Insoluble Drugs. **Langmuir**, v. 32, p. 3217-3225, 2016.
- ²⁴ FLUENTE, J. M.; GRAZU, V. **Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles**. Vol 4. Elsevier. 2012.
- ²⁵ FRANGIONI, J. V.; HAJJAR, R. J. In vivo tracking of stem cells for clinical trials in cardiovascular disease. **Circulation**. v. 110, p. 3378–3383, 2004.
- ²⁶ LIN, W. et al. In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells. **Toxicology and applied pharmacology**. v 217. p 252-259. 2006.
- ²⁷ KIM I. Y. et al. Toxicity of silica nanoparticles depends on size, dose, and cell type. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 11, p. 1407–1416, 2015.
- ²⁸ RABOLLI, V. et al. The cytotoxic activity of amorphous silica nanoparticles is mainly influenced by surface area and not by aggregation, **Toxicology Letters**, v. 206, p. 197–203, 2011.
- ²⁹ SHAO, D. et al. The shape effect of magnetic mesoporous silica nanoparticles on endocytosis, biocompatibility and biodistribution. **Acta Biomaterialia**, v. 49, p. 531–540, 2017.
- ³⁰ HUANG, X. et al. The effect of the shape of mesoporous silica nanoparticles on cellular uptake and cell function. **Biomaterials**, v. 31(3), p. 438–448, 2010.
- ³¹ LI, Y.; KRÖGER, M.; LIU, W. K. Shape effect in cellular uptake of PEGylated nanoparticles: Comparison between sphere, rod, cube and disk. **Nanoscale**, v. 7(40), p. 16631–16646, 2015.
- ³² NAPIERSKA, D. et al. The nanosilica hazard: Another variable entity. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 7, p. 1–32, 2010.
- ³³ MURUGADOSS, S. et al. Toxicology of silica nanoparticles: an update. **Archives of Toxicology**, v. 91(9), p. 2967–3010, 2017.
- ³⁴ SHRIVER; ATKINS; **Química Inorgânica**. 4ª edição. Bookman. 2008.
- ³⁵ FARIAS, R. F. **Química de Coordenação – fundamentos e atualidades**. 2ª ed. Editora Átomo. 2009.
- ³⁶ NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol–gel. **Química Nova**. v. 25, p. 27–31, 2002
- ³⁷ PRADO, A. G. S., PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- ³⁸ AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- ³⁹ RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-16, 2012.
- ⁴⁰ BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.

-
- ⁴¹ STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- ⁴² BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1926-1933, 2009.
- ⁴³ MALAY, O.; YILGOR, I.; MENCELOGLU, Y. Z. Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, p. 351–361, 2013.
- ⁴⁴ JAFARZADEH, M.; RAHMAN, I. A.; SIPAUT, C. S. Synthesis of silica nanoparticles by modified sol–gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 328-336, 2009.
- ⁴⁵ PLUMERÉ, N. et al. A. Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368(1), p. 208–219, 2012.
- ⁴⁶ NASSOR, E. C. O. et al. Influence of the Hydrolysis and Condensation Time on the Preparation of Hybrid Materials. **Materials Research**. v. 14(1), p. 1-6, 2011.
- ⁴⁷ SADASIVAN, S. et al. Alcoholic Solvent Effect on Silica Synthesis — NMR and DLS Investigation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 12, p. 5-14, 1998.
- ⁴⁸ NOZAWA, K. et al. Smart control of monodisperse Stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 21, n. 4, p. 1516-23, 2005.
- ⁴⁹ SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 368, p. 1333–1383, 2010.
- ⁵⁰ KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic – inorganic nanocomposites — A review, **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1232–1261, 2013.
- ⁵¹ POPOVA, M. D. et a. Carboxylic modified spherical mesoporous silicas as drug delivery carrier. **International Journal of Pharmaceutics** v. 436, p. 778– 785, 2012.
- ⁵² BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4283–4374, 2009.
- ⁵³ JUNG, H.-S.; MOON, D.-S.; LEE, J.-K. Quantitative Analysis and Efficient Surface Modification of Silica Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–8, 2012.
- ⁵⁴ WIGHT, A. P.; DAVIS, M. E. Design and Preparation of Organic – Inorganic Hybrid Catalysts, **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3589–3614, 2002.
- ⁵⁵ QIAN, J. et al. Carboxyl-functionalized and bio-conjugated silica-coated quantum dots as targeting probes for cell imaging. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10(3), p. 1668–1675, 2010.
- ⁵⁶ CHEN, Z. et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130(10), p. 3023–3029, 2008.

-
- ⁵⁷ HE, Y. P. et al. Synthesis and characterization of functionalized silica-coated Fe₃O₄ superparamagnetic nanocrystals for biological applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38(9), p. 1342–1350, 2005.
- ⁵⁸ ZHANG, Z. et al. One-step synthesis of carboxyl-functionalized rare-earth fluoride nanoparticles for cell imaging and drug delivery. **RSC Advances**, v. 5, p. 33999–34007, 2015.
- ⁵⁹ AN, Y. et al. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 507–513, 2007.
- ⁶⁰ PRADO, A.G.S.; MOURA, A. O.; R. NUNES, A. R. Nanosized Silica Modified with Carboxylic Acid as Support for Controlled Release of Herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8847–8852, 2011.
- ⁶¹ XIE, M. et al. A multifunctional mesoporous silica nanocomposite for targeted delivery, controlled release of doxorubicin and bioimaging, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 110, p. 138–147, 2013.
- ⁶² MAJEWSKI, P.; ALBRECHT, T.; WEBWE, S. COOH-functionalisation of silica particles. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9282–9286, 2011.
- ⁶³ COHEN, R.; C.N. SUKENIK, C. N. Highly loaded COOH functionalized silica particles, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 242–251, 2016.
- ⁶⁴ EKKAPONGPISIT, M. et al. Biocompatibility, endocytosis, and intracellular trafficking of mesoporous silica and polystyrene nanoparticles in ovarian cancer cells: effects of size and surface charge groups, **International Journal of Nanomedicine** v. 2012:7, p. 4147–4158, 2012.
- ⁶⁵ MOORE, C. J. et al. Controlling colloidal stability of silica nanoparticles during bioconjugation reactions with proteins and improving their longer-term stability, handling and storage. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, p. 2043–2055, 2015.
- ⁶⁶ SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 368, p. 1333–1383, 2010.
- ⁶⁷ JANICKI, R.; MONDRY, A.; STARYNOWICZ, P. Carboxylates of rare earth elements. **Coordination Chemistry**, v. 340, p. 89–133, 2017.
- ⁶⁸ ASSUNÇÃO, I. P. **O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras**. 2017, 206 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- ⁶⁹ ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent Metal-Organic Frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1330–52, 2009.
- ⁷⁰ ZHAO, J. et al. Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 8(3), p. 320–338, 2018.
- ⁷¹ PATTERSON, A. P.; BOOTH, S. A.; SABA, R. The Emerging Use of In Vivo Optical Imaging in the Study of Neurodegenerative Diseases. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–14, 2014.

-
- ⁷² GARCIA, R. S.; STAFFORD, S.; GUN'KO, Y.K. Recent Progress in Synthesis and Functionalization of Multimodal Fluorescent-Magnetic Nanoparticles for Biological Applications. **Applied Sciences**, v. 8(2), p. 1-23, 2018.
- ⁷³ CHAN, W. T. K.; WONG, W. T. Recent development in lanthanide coordination compounds for biomedical imaging applications. **Polyhedron**, v. 83, p. 150–158, 2014.
- ⁷⁴ TIAN, Y. et al. Silica-Coated CaF₂:Eu³⁺ Nanoparticles Functionalized with Oxalic Acid for Bio-conjugation to BSA Proteins. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 28, p. 921–927, 2010.
- ⁷⁵ DeOLIVEIRA, E. et al. Antenna effect in highly luminescent Eu³⁺ anchored in hexagonal mesoporous silica. **Chemistry of Materials**, v. 19(22), p. 5437–5442, 2007.
- ⁷⁶ LI, Y.; SUI, Y. L.; YAN, B. Photofunctional terbium centered inorganic/organic hybrid material with the functionalized 5-dihydroxybenzoate linkage. **Materials Science- Poland**, v. 30(1), p. 39–44, 2012.
- ⁷⁷ LIMA, P. P. et al. Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic–Inorganic Hybrids Incorporating an Eu³⁺ β-Diketonate Complex. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 735 – 746, 2006.
- ⁷⁸ GAGO, S. et al. Highly Luminescent Tris (β-diketonate)europium(III) Complexes Immobilized in a Functionalized Mesoporous Silica. **Chemistry of Materials**, v. 17(20), p. 5077–5084, 2005.
- ⁷⁹ BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging, **Chemical Reviews**, v.110, p. 2729-2755, 2010.
- ⁸⁰ CONNELLY, N.G., DAMHUS, T. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. **Cambridge: RSC Publ.**, 2005.
- ⁸¹ ROCHA, L. A. et al. Luminescence properties of Eu-complex formations into ordered mesoporous silica particles obtained by the spray pyrolysis process. **Nanotechnology**, v. 26(33), p. 335604, 2015.
- ⁸² HUANG, C. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications. **Singapura: JohnWiley & Sons**, 2010.
- ⁸³ AGUIAR, F. P. et al. Luminescent hybrid material sfunctionalized with lanthanide ethylenodiaminetetraacetate complexes containing β-diketonate as antenna ligands. **Journal of Luminescence**. v. 170, p. 538–546, 2016.
- ⁸⁴ ZHANG, X. Spectroscopic studies on the luminescence properties of ternary europium complexes with different ligands. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1060–1066, 2010.
- ⁸⁵ BRITO, H.F. et al. Luminescence phenomena involving metal enolates, *in*: ZABICKY, J. (ed.) **The Chemistry of Metal Enolates**, John Wiley & Sons Ltd, 2009, Cap 4.
- ⁸⁶ SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, v. 6(93), p. 90934–90943, 2016.
- ⁸⁷ HORROCKS, W. D. SUDNICK, D. R. Lanthanide Ion Luminescence Probes of the Structure of Biological Macromolecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, p. 384–392, 1981.
- ⁸⁸ NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Propriedades fotofísicas de Eu³⁺ e Tb³⁺ imobilizados em sílica gel funcionalizada com β-dicetonas. **Química Nova**, v. 23(1), p. 16–19, 2000.

-
- ⁸⁹ AJLOO, D. et al. Synthesis , characterization , spectroscopy , cytotoxic activity and molecular dynamic study on the interaction of three palladium complexes of phenanthroline and glycine derivatives with calf thymus DNA. **Inorganica Chimica Acta**, v. 430, p. 144–160, 2015.
- ⁹⁰ HOZHABR, S.; ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**. v. 333, p. 68-77, 2015.
- ⁹¹ LU, H. T. Synthesis and Characterization of Amino Functionalized Silica Nanoparticles. **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311–318, 2013.
- ⁹² YOO, J.W.; YUN, D.S.; KIM, H.J. Influence of Reaction Parameters on Size and Shape of Silica Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 11, p. 3343-6, 2006.
- ⁹³ Image J 1.52^a. Wayne Rasband. National Institutes of Health, USA. <http://imagej.nih.gov/ij>. Java 1.8.0_112 (64 bit).
- ⁹⁴ KIM, J. M. et al. Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process. **Ceramics International**, v. 35(3), p. 1015–1019, 2009.
- ⁹⁵ SHARMA, R. K. et al. Novel, efficient and recyclable silica based organic – inorganic hybrid Nickel catalyst for degradation of dye pollutants in a newly designed chemical reactor. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 125, p. 247–258, 2012.
- ⁹⁶ BAGWE, R. P.; HILLIARD, L. R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. **Langmuir**, v. 22(9), p. 4357–4362, 2006.
- ⁹⁷ SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3^a ed. JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.
- ⁹⁸ FELICZAK-GUZIŁ, A. et al. Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 220, p. 231–238, 2016.
- ⁹⁹ GAO, J. et al. Adsorption of benzoic acid, phthalic acid on gold substrates studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and density functional theory calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 104, p. 41–47, 2012.
- ¹⁰⁰ CAMACHO, Sabrina Aléssio. Síntese de nanopartículas de ouro para amplificação do espalhamento Raman (SERS) e da fluorescência (SEF) visando aplicações sensoriais. 2018, 179 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2018.
- ¹⁰¹ PODSTAWKA, E.; OZAKI, Y.; PRONIEWICZ, L. M. Part III: Surface-Enhanced Raman Scattering of Amino Acids and Their Homodipeptide Monolayers Deposited onto Colloidal Gold Surface, **Applied Spectroscopy**, v. 59, p. 1516-1526, 2005.
- ¹⁰² DEACON, G.; PHILLIPS, 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.
- ¹⁰³ MALBA, C. et al. Structural and photophysical properties of rare-earth complexes encapsulated into surface modified mesoporous silica nanoparticles. **Dalton Transactions.**, v. 43(43), p. 16183–16196, 2014.

-
- ¹⁰⁴ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- ¹⁰⁵ CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**. v. 10, p. 4450-4455, 1968.
- ¹⁰⁶ NASSAR, E. J. et al. Spherical hybrid silica particles modified by methacrylate groups. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 43(1), 21–26, 2007.
- ¹⁰⁷ SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. Spectra Lux Software v.2.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, UFPE, 2003
- ¹⁰⁸ SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, v. 6(93), p. 90934–90943, 2016.
- ¹⁰⁹ DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 35, p. 772-775, 2014.