

Artigo

Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro em Óleo de Mamona

Morais, S. F. A.; da Silva, M. G. A.; da Silva, E. C.; de Melo, A. M. F.; Pacheco, L. H.; Meneghetti, M. R.*

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 95-105. Data de publicação na Web: 26 de novembro de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles in Castor Oil

Abstract: In this manuscript we show some examples of the scientific literature about formation of hybrid organic-inorganic colloids based on vegetable oils as stabilizing and dispersing agents of metal nanoparticles (or salts). These systems display a strong Green Chemistry link, since a matrix of vegetable oil-based, being an organic, renewable, and non toxic medium, allows the development of new devices that can be applied in biomedical and environmental areas. We also show some of our main results related to the synthesis of stable colloidal castor oil-based systems containing gold nanoparticles dispersed into them.

Keywords: Nanoparticles; gold; castor oil; colloids.

Resumo

Neste artigo apresentamos alguns resultados da literatura com relação à formação de sistemas coloidais híbridos orgânicos-inorgânicos a base de óleos vegetais como agente de estabilização e dispersão de nanopartículas metálicas (ou sais). Esses sistemas apresentam um forte apelo relacionado à Química Verde, visto que uma matriz baseada em óleos vegetais, que são materiais orgânicos renováveis e não tóxicos, pode permitir o desenvolvimento de dispositivos com aplicação nas áreas biomédica e ambiental. Em seguida, são apresentados os principais trabalhos de nosso Grupo de Pesquisa nesse tema e são mostrados alguns de nossos resultados relacionados à obtenção de sistemas coloidais estáveis à base de óleo de mamona, contendo nanopartículas de ouro (NPs de Au) nele dispersas.

Palavras-chave: Nanopartículas; ouro; óleo de mamona; coloides.

* Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Instituto de Química e Biotecnologia, Av. Lourival de Melo Mota s/n, Campus A. C. Simões, Cidade Universitária, CEP.: 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

✉ mrm@qui.ufal.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130009](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130009)

Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro em Óleo de Mamona

Sara F. A. Morais, Monique G. A. da Silva, Eid C. da Silva, Ariana M. F. de Melo, Laís H. Pacheco, Mario R. Meneghetti*

Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), Instituto de Química e Biotecnologia, Av. Lourival de Melo Mota s/n, Campus A. C. Simões, Cidade Universitária, CEP.: 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

* mrm@qui.ufal.br

Recebido em 6 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 23 de novembro de 2012

1. Introdução

2. Síntese por via úmida de nanopartículas (NPs) de Au em óleo de mamona

2.1. Coloides a base de NPs de Au dispersas em óleo de mamona via KOH

2.2. Coloides a base de NPs de Au dispersas em óleo de mamona via redução com citrato

3. Considerações finais

1. Introdução

Os principais apelos para o uso de óleos vegetais como solventes e agentes estabilizantes para a geração de nanopartículas metálicas (ou de seus sais) estão relacionados à elaboração de processos baseados em conceitos de Química Verde e de biocompatibilidade.¹ Óleos vegetais são fontes de recursos renováveis que, em sua maioria são biocompatíveis e não tóxicos, seus preços são relativamente baixos e apresentam uma estrutura química, até certo ponto, bastante controlada (são basicamente triacilglicerídeos).

Contudo, o emprego direto de óleos, ou até mesmo gorduras, para a preparação de nanopartículas (NPs) pode ser considerado uma estratégia bastante recente e inovadora.

O que antecedeu essa aplicação foi o uso de ácidos graxos (ou seus sais) como agentes estabilizantes de nanopartículas magnéticas^{2,3} e de *quantum dots*⁴.

Um dos primeiros trabalhos empregando diretamente óleos vegetais para síntese de NPs utilizou óleo de oliva. Nesse trabalho, *quantum-dots*^{5,6} de seleneto de cádmio (CdSe) foram preparados de forma bastante controlada, através de uma metodologia relativamente simples e barata.⁷ Nesse caso, aproveitou-se a alta temperatura de ebulição do óleo vegetal para realizar a síntese térmica^{8,9} de NPs de CdSe, a partir de CdO e Se, que, dependendo das condições de reação empregada, levou a geração de NPs da ordem de 2,3 a 6,0 nm. Mais recentemente foram obtidos *quantum dots* anisotrópicos.¹⁰

Outros trabalhos buscaram o

desenvolvimento de tintas à base de óleo, com as quais seriam formadas películas protetoras contendo NPs de Ag e Au. Nessas pesquisas, tais NPs poderiam ser formadas durante o processo de “secagem” ou “cura” da tinta,^{11,12} ou ainda adicionadas previamente à formulação.¹³ De fato, os objetivos da maior parte desses trabalhos estão relacionados à formação de filmes poliméricos protetores que atuassem como agentes bactericidas,^{14,15} pois partículas de Ag e Au mostraram excelentes propriedades bactericidas quando estas estão em escala nanométrica, assim evitando a proliferação de micro-organismos na tinta.¹⁶ Da mesma forma, compósitos de polímeros a base de óleos vegetais e NPs de Ag também estão sendo estudados.^{17,18}

É possível citar ainda outras soluções coloidais de NPs como de Ni,¹⁹ Mn₃O₄²⁰ e Fe₃O₄²¹ nas quais o agente dispersante são óleos vegetais.

Com a perspectiva de elaborar sistemas com um viés de Química Verde, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo materiais nanoestruturados a base de NPs metálicas, principalmente de Au, dispersas em óleos vegetais, principalmente em óleo de mamona. Juntamente com o grupo do professor J. Dupont do IQ/UFRGS e outros colaboradores constatamos que óleos vegetais são excelentes agentes dispersantes para NPs de Au preparadas pela técnica de *sputtering*. Essa técnica é baseada na geração de NPs no qual elas são formadas pela pulverização de um alvo, por exemplo, uma placa de ouro, que é sucessivamente bombardeada com íons em alta velocidade, chegando a pulverizar o material até atingir partículas de nível atômico (neste caso, átomos de ouro). Esses átomos se depositam na superfície do óleo onde se reaglomeram até atingir partículas de tamanho nanométrico.²² Praticamente na mesma época, Zacaria e colaboradores realizaram estudos semelhantes empregando técnicas baseadas em ablação a laser.^{23,24}

Nossas pesquisas concentraram-se no desenvolvimento de técnicas por via úmida, i.e. via transformações químicas, para gerar

as desejadas NPs de Au diretamente no óleo vegetal. Cabe citar que as técnicas de obtenção de NPs por via úmida proporcionam uma maior flexibilidade no que diz respeito à geração de NPs com formas e tamanhos diferentes,²⁵ possibilitando a obtenção de materiais nanoestruturados com diferentes características.²⁶

2. Síntese por via úmida de nanopartículas (NPs) de Au em óleo de mamona

Antes de iniciar a discussão, vale lembrar que sistemas coloidais a base de NPs de Au dispersas em meio orgânico já foram sintetizadas. Contudo o solvente empregado foi o tolueno, o que, sem dúvida, não caracteriza um processo baseado nos preceitos da Química Verde²⁷ ou, ainda, que possa ser empregado para aplicações biomédicas.

Como já destacado anteriormente, nosso grupo de pesquisa buscou desenvolver métodos de síntese de NPs de Au de forma simples, barata, controlada, empregando reagentes não tóxicos para gerar sistemas coloidais não aquosos, híbridos orgânicos-inorgânicos, biocompatíveis e que permitissem ainda preparar NPs com diferentes características (tamanho e morfologia), apenas modificando as condições de reação.

Esses sistemas, com tais características, poderiam ser diluídos em outros solventes orgânicos, levando a formação de polímeros, resinas etc. que conduzissem a novos materiais nanoestruturados. Tal estratégia conduziria a uma ampliação da aplicação das NPs que são normalmente geradas e estabilizadas em meio aquoso.

Recentemente, nosso grupo publicou um artigo em que mostra as primeiras tentativas em desenvolver métodos por via úmida de elaboração de sistemas coloidais de NPs de Au dispersas em óleos vegetais. Neste estudo

verificamos que o óleo de mamona era um excelente candidato como matriz dispersante com propriedades que levassem a coloides estáveis ao longo do tempo.²⁸ Além disso, dois métodos de síntese se destacaram. Um baseado na redução de espécies químicas de Au(III), tal como: HAuCl_4 , empregando como agente redutor citrato²⁹ e outro na instabilidade de sais de Au(III) em meio básico³⁰.

A seguir, estão descritos alguns resultados de nossas pesquisas que levaram ao desenvolvimento de partículas coloidais de ouro (AuNPs) dispersas em óleo de mamona, além de elucidar que tipo de partículas podem ser obtidas em função das condições de síntese.

2.1. Coloides a base de NPs de Au dispersas em óleo de mamona via KOH

Nesse trabalho empregou-se metodologia muito antiga, em que NPs de Au podem ser geradas em meio alcalino.³⁰ Nossa estratégia foi desenvolver um método de transferência de fase em que no meio se adicionasse de uma só vez sais de Au(III) dissolvidos em água, o óleo vegetal e um agente que promovesse a formação das NPs de Au, bem como um agente de transferência de fase. Dessa forma, à medida que as NPs de Au fossem formadas, elas seriam transferidas para o meio orgânico. Depois de várias tentativas, verificamos que nesse caso, o óleo de mamona era o melhor óleo para a estabilização das NPs de Au e etanol o agente de transferência de fase, visto que esse álcool era tanto solúvel em água quanto em óleo de mamona.²⁸

De fato, o óleo de mamona, parece ter a estrutura química ideal para a produção de sistemas coloidais estáveis de NPs de Au. O

óleo de mamona, também conhecido por óleo de rícino, é um óleo límpido de cor amarelada e odor suave característico. Sua composição consiste numa mistura de triglicerídeos, com a predominância de cerca de 90 % da forma esterificada de um ácido graxo insaturado e hidroxilado, o ácido ricinoleico, ácido (9Z,12R)-12-hidróxi-9-octadecanoico.³¹ Esse tipo de ácido não é comumente observado na constituição de óleos vegetais, e uma ilustração representativa da constituição molecular do óleo de mamona é apresentada na Figura 1. A presença desse derivado de ácido graxo hidroxilado em quantidades elevadas confere ao óleo de mamona, propriedades físicas e químicas singulares em relação a outros óleos vegetais. Por exemplo, sua polaridade e viscosidade são bastante elevadas comparativamente aos demais. Dessa forma, suas propriedades são exploradas para diversas aplicações, tais como na produção de revestimentos, plásticos, tintas, vernizes, cosméticos.^{12,32} Como veremos a seguir, postulamos que a presença do grupo hidroxila é fundamental para a estabilização das nanopartículas formadas.

A Figura 2 mostra nossa proposta de como as NPs de Au são estabilizadas em óleo de mamona. Neste caso, especula-se que haja interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio que promovem a estabilização das partículas no meio. De fato, a deficiência eletrônica sobre a NP de Au, gerada pelo potencial de superfície, pois esta é insaturada em termos de coordenação, é compensada por espécies doadoras de elétrons, bases de Lewis, tal como ânions hidróxido e espécies contendo grupos hidroxila e alcoolato alcoxila. Isso pode explicar, porque outros óleos vegetais não são capazes de gerar coloides estáveis, pois não possuem em sua estrutura molecular triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos hidroxilados.

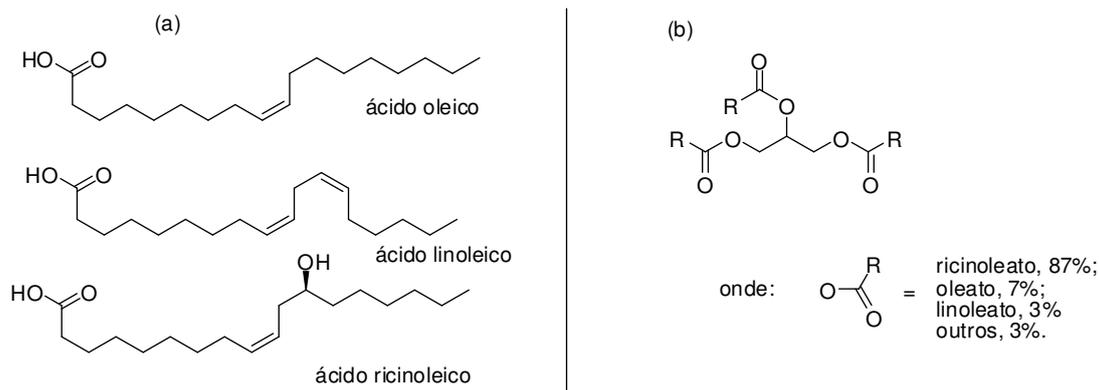


Figura 1. (a) Estrutura molecular geral dos principais ácidos graxos presentes no óleo de mamona; (b) estrutura molecular típica do óleo de mamona mostrando os percentuais desses derivados de ácidos graxos presentes na mistura na forma de ésteres do glicerol, triacilglicerídeos

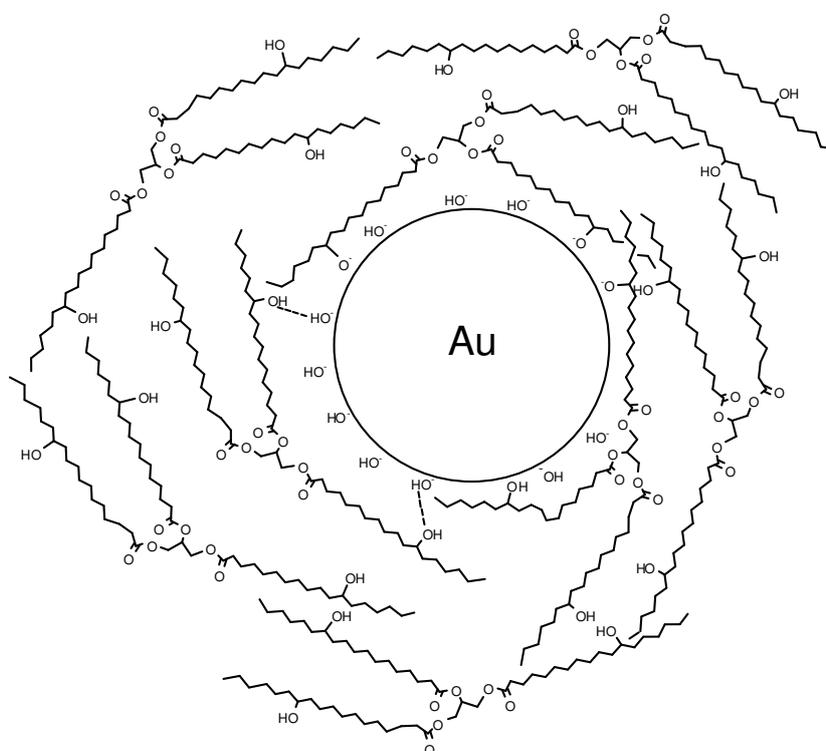


Figura 2. Possíveis interações entre as NPs de Au e o óleo de mamona. Figura adaptada da referência 28. As ligações duplas da estrutura do triacilglicerídeo, bem como, dos contra-íons, foram suprimidas para fins de melhor visualização

Em função das diferentes quantidades de ouro empregadas para a preparação dos coloides, bem como das razões molares Au/OH^- , foram obtidos coloides com diferentes colorações (Figuras 3). Esse fato está ligado à formação de NPs de características diferentes.³³ Tais cores são decorrentes do surgimento de ressonâncias

de plasmon de superfície das partículas metálicas, principalmente em partículas de metais condutores como o ouro. Em outras palavras, fótons da região do espectro visível são capazes de provocar uma oscilação ressonante dos elétrons da banda de condução da partícula metálica. Tal oscilação só ocorre quando fótons incidentes de uma

determinada região do espectro encontram nanopartículas de determinada natureza, forma e tamanho. Este fenômeno também é influenciado pela natureza do meio em que as NPs se encontram. Nesse processo, temos, de fato, uma interação do campo elétrico do fóton incidente com os elétrons da banda de condução da partícula. Como esse assunto vai além do proposto neste artigo, propomos a leitura de artigos referentes a esse assunto, tal como o de El-Sayed.³⁴

Esse fenômeno, em que um mesmo

material pode apresentar diferentes cores, pode ser descrito como de “efeito nano”, pois as propriedades de materiais mássicos são profundamente alteradas quando estes estão em escala nanométrica. Esse caso, em particular, mostra que as propriedades ópticas do ouro são alteradas, pois o ouro em sua forma mássica (macroscópica) tem coloração amarela, mas em escala nanométrica é completamente diferente (vermelho, púrpura, azul etc.).



Figura 3. Colorações obtidas para coloides preparados com diferentes razões Au/OH

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma excelente ferramenta para avaliar as características dos nossos sistemas coloidais coloridos. A Figura 4 apresenta uma série de

espectros de absorção na região do UV-Vis empregando-se diferentes razões Au:OH⁻. Podemos ver nitidamente que seus espectros são bem diferentes.

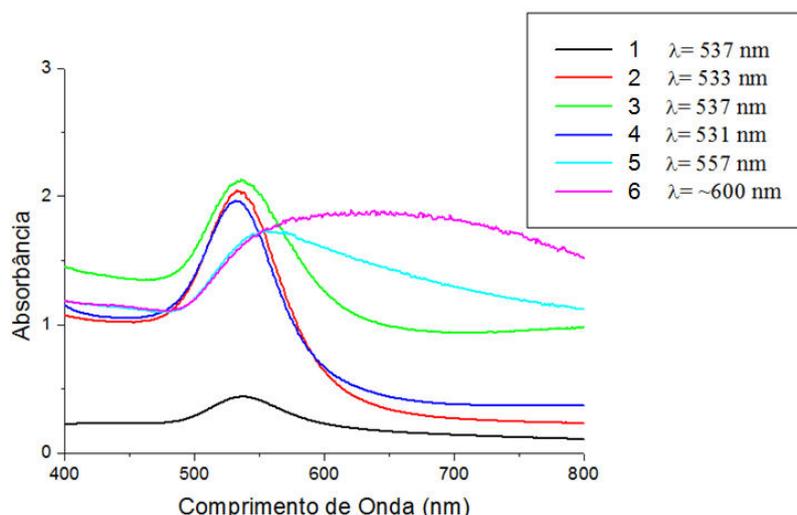


Figura 4. Espectros de UV-Vis de seis amostras preparadas em que se aumentou a razão molar Au:OH⁻ (1 < 6)

Na Figura 5 temos as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Au presentes nestes coloides. É

possível observar que algumas delas apresentam características morfológicas diferentes.

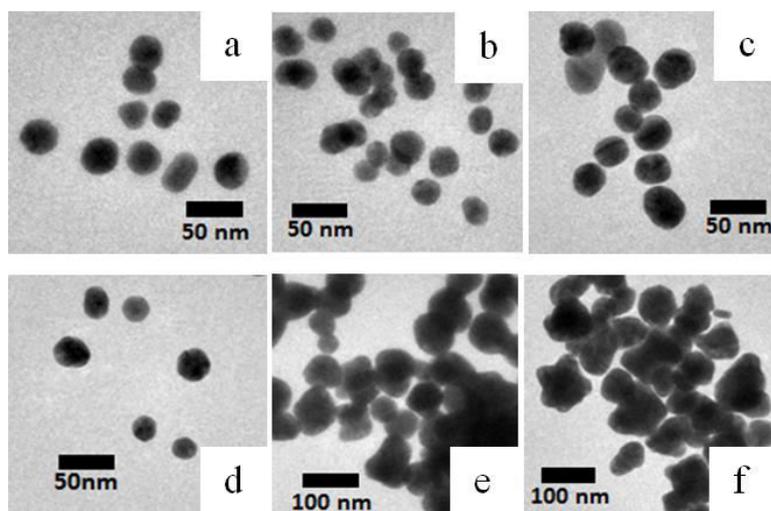


Figura 5. Imagens de MET a) Amostra 1, b) Amostra 2, c) Amostra 3, d) Amostra 4, e) Amostra 5, f) Amostra 6

Recentemente verificamos também que a acidez do óleo empregado na síntese é importante, pois dependendo dessa propriedade, diferentes coloides são produzidos. Ao modelar-se a acidez do óleo de mamona, adicionando-se quantidades específicas de ácido mirístico (ácido graxo, AG, de cadeia linear saturada de 14 carbonos), se observou que nas mesmas condições de reação, as características do coloide obtido eram diversas, porque as NPs de Au geradas eram diferentes (Figura 6).

Analisando os espectros de UV-Vis (Figura 6) nós observamos o deslocamento do

comprimento de onda para a direita, quando se adiciona maiores concentrações de ácido mirístico. Essa tendência leva a crer que com o aumento da acidez do óleo, NPs de Au maiores são formadas; o que pode ser observado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs presentes nestes coloides (Figura 7). Além disso, podemos verificar que se há certo grau de acidez no meio, é possível obter NPs de Au anisotrópicas, ou seja, são partículas com formatos diferentes da esférica, tal como, bastões, triângulos, cubos, etc.

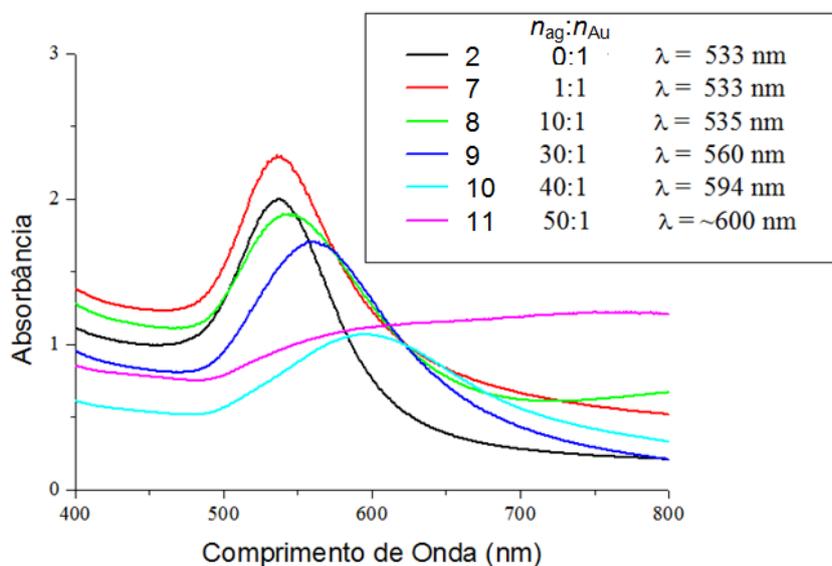


Figura 6. Espectro de UV-Vis das amostras preparadas com óleo de mamona gradativamente mais ácido. O grau de acidez aumentou aumentando a razão molar Au:AG

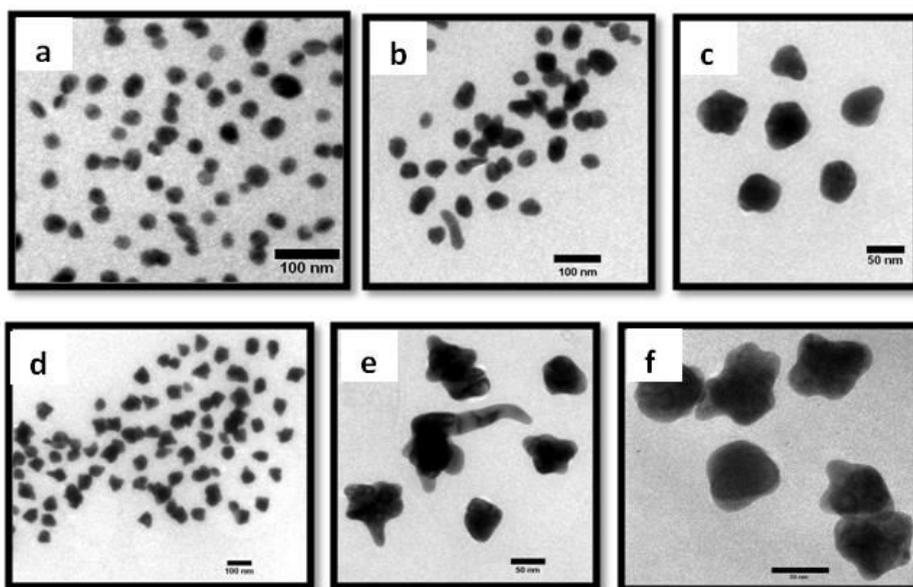


Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras com razão AG:Au de a) 0:1 ; b) 1:1 ; c) 10:1 ; d) 20:1 ; e) 30:1; e f) 40:1

2.2. Coloides a base de NPs de Au dispersas em óleo de mamona via redução com citrato

Para essa síntese nosso grupo adaptou uma das metodologias mais empregadas atualmente para a produção de NPs de Au,

desenvolvida por Turkevich,²⁹ em que, em meio aquoso, utiliza-se um citrato como agente redutor e estabilizante. Novamente investigamos se essa adaptação poderia ser empregada para a síntese de NPs de Au por transferência de fase.²⁸

Imediatamente verificamos que a

metodologia era eficaz e que, dependendo das condições de síntese, diferentes coloides poderiam ser obtidos e, conseqüentemente, diferentes nanoestruturas. A caracterização dos coloides foi feita por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis e por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Na Figura 8 são apresentados os espectros

de absorção dos coloides na região do UV-Vis. Comparando-se os coloides de **12** a **17**, em que se aumentou a razão molar Citrato:Au, é possível verificar que os comprimentos de onda (λ) máximos de absorção se desloca de λ_{\max} maiores para menores e novamente para maiores a medida que a razão citrato:Au aumenta.

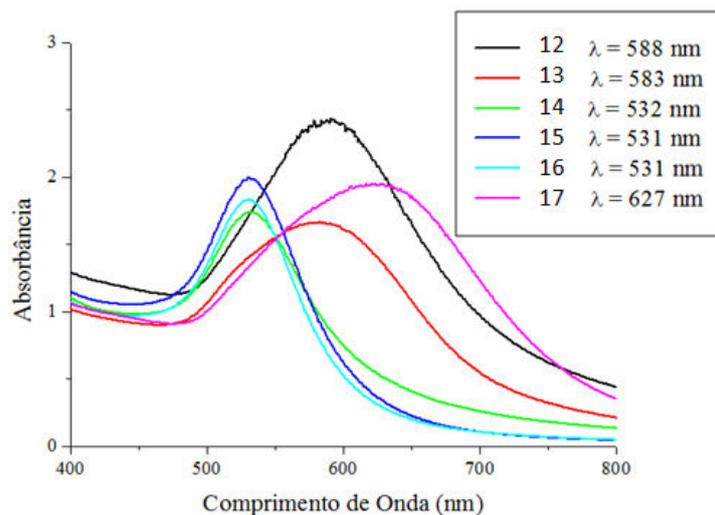


Figura 8. Espectros de absorção dos coloides na região do UV-Vis. De **12** a **17** aumenta-se a razão molar Citrato:Au

Particularmente, o colóide **12** mostrou-se bastante interessante após a visualização de suas NPs de Au com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 9). Suas NPs apresentam o formato de estrelas o que de imediato, nos fez pensar em utilizar tal

sistema na elaboração de um dispositivo *SERS*, Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*.³⁵ Tais estudos estão em andamento e serão apresentados em outra edição da RVq.

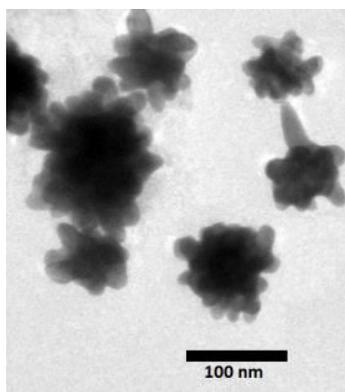


Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **12** preparada com citrato

3. Considerações finais

Nesse trabalho foi possível apresentar o desenvolvimento de técnicas de síntese de NPs de Au em óleo de mamona e dependendo das condições de síntese se obteve sistemas coloidais estáveis contendo NPs de Au de diferentes formas e tamanhos, garantido assim a elaboração de um sistema dentro dos preceitos da Química Verde, i.e. um material híbrido em que a matriz é orgânica, não tóxica, de origem renovável e com alto potencial para ser empregada na elaboração de dispositivos de interesse biológico.

Referências Bibliográficas

- ¹ Peng, X. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 334. [CrossRef]
- ² Jana, N. R.; Chen, Y.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3931. [CrossRef]
- ³ Jacintho, G. V. M.; Brolo, A. G.; Corio, P.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7684. [CrossRef]
- ⁴ Narayanaswamy, A.; Xu, H.; Pradhan, N.; Peng, X. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5487. [CrossRef]
- ⁵ Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933. [CrossRef]
- ⁶ Fu, A.; Gu, W.; Boussert, B.; Koski, K.; Gerion, D.; Manna, L.; LeGros, M.; Larabell, C. A.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 179. [CrossRef]
- ⁷ Sapra, S.; Rogach, A. L.; Feldmann, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3391. [CrossRef]
- ⁸ Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706. [CrossRef]
- ⁹ Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183. [CrossRef]
- ¹⁰ Sun, M.; Yu, H.; Yang, W.; Qi, L.; Yang, F.; Yang, X. *Colloids Surf.* **2009**, *350*, 91. [CrossRef]
- ¹¹ Meneghetti, S. M. P.; de Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; de Souza, M. O. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 219. [CrossRef]
- ¹² Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667. [CrossRef]
- ¹³ Konwar, U.; Karak, N.; Mandal, M. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *68*, 265. [CrossRef]
- ¹⁴ Halder, J.; Na, D.; de Cienfuegos, L. A.; Chen, J.; Klivanov, A. M. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17667. [CrossRef]
- ¹⁵ Lewis, K.; Klivanov, A. M. *Trends Biotechnol.* **2005**, *23*, 343. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁶ Kumar, A.; Vemula, P. K.; Ajayan, P. M.; John, G. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 236. [CrossRef]
- ¹⁷ Karak, N.; Konwarh, R.; Voit, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 159. [CrossRef]
- ¹⁸ Eksik, O.; Tasdelen, M. A.; Erciyes, A. T.; Yagci, Y. *Compos. Interfaces* **2010**, *17*, 357. [CrossRef]
- ¹⁹ Raj, K. J. A.; Viswanathan, V. *Indian J. Chem.* **2011**, *50A*, 176.
- ²⁰ Bastami, T. R.; Entezari, M. H. *Chem. Eng. J.* **2010**, *164*, 261. [CrossRef]
- ²¹ Cano, M.; Sbagoud, K.; Allard, E.; Larpent, C. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1786. [CrossRef]
- ²² Wender, H.; de Oliveira, L. F.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Migowski, P.; Meneghetti, M. R.; Teixeira, S. R.; Dupont J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7019. [CrossRef]
- ²³ Zamiri, R.; Zakaria, A.; Ahangar, H. A.; Sadrollhosseini, A. R.; Mahdi, M. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 4764. [CrossRef]
- ²⁴ Zamiri, R.; Zakaria, A.; Abbastabar, H.; Darroudi, M.; Husin, M. S.; Mahdi, M. A. *Int. J. Nanomed.* **2011**, *6*, 565. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293. [CrossRef]
- ²⁶ Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025. [CrossRef]

- ²⁷ Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U.; *Green Chemistry and Catalysis*, 1a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2007. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ da Silva, E. C.; da Silva, M. G. A.; Meneghetti, S. M. P.; Machado, G.; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M.; Meneghetti, M. R. *J. Nanopart. Res* **2008**, *10*, 201. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Morita, T.; Assumpção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1972.
- ³¹ Moretto, E; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Livraria Varela: São Paulo, 1998.
- ³² Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2262. [[CrossRef](#)]
- ³³ Liz-Marzán, L. M.; *Mater. Today* **2004**, *7*, 26. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Link, S.; El-Sayed, M. A. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6a. Ed., Bookman: Porto Alegre, 2007.