

Artigo

Automontagem de Nanopartículas Metálicas, um Importante Processo para o Desenvolvimento de Novos Materiais e Dispositivos Nanoestruturados

Oliveira, I. M.; Bezerra, S. M.; Silva, M. G. A.; Meneghetti, M. R.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (1), 99-119. Data de publicação na Web: 31 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Self-Assembly of Metal Nanoparticles, an Important Process to the Development of New Nanostructured Materials and Devices

Abstract: The growing interest of researchers in the development of nanomaterials can be measured by the large number of articles and patents that have been published in recent years. In particular, inorganic, organic or even hybrid nanoparticles of different sizes and shapes are already synthesized in a very controlled manner and without very elaborated experimental conditions. However, despite the advances, much work remains to be done on the use of nanoparticles as building blocks for the generation of new nanostructured materials and devices. Actual manipulation of nanoparticles for the construction of a particular device has many limits and usually requires high cost and high technology equipment. However, a promising strategy that can lead to the formation of nanostructured arrangements in a very controlled manner is based on nanoparticle self-assembly processes. Directed particle self-assembly can be described as a planned, controlled and organized aggregation of the particles to obtain a specific particles arrangement or device. Self-assembling material not only serves to generate a structure itself, but also to achieve unique chemical and physical properties in the material that arise only due to the arrangement and interactions between the nanoparticulates. Due to the importance of this subject for the development of nanotechnology products, this article shows, through a broad and generalized approach, some of the most common methods found in the specialized literature about self-assembly of metallic nanoparticles.

Keywords: Self-assembly; nanoparticles; nanostructured material; template; interface.

Resumo

O crescente interesse de pesquisadores no desenvolvimento de nanomateriais pode ser medido pelo grande número de artigos e patentes que vêm sendo publicados nos últimos anos. Particularmente, nanopartículas inorgânicas, orgânicas ou mesmo híbridadas, das mais variadas formas e tamanhos, já são sintetizadas de maneira bastante controlada e sem condições experimentais muito elaboradas. Entretanto, apesar dos avanços, ainda há muito trabalho por ser realizado quanto ao emprego de nanopartículas como blocos de construção para a geração de novos materiais e dispositivos nanoestruturados. A real manipulação de nanopartículas para a construção de um determinado dispositivo apresenta muitos limites e geralmente requer equipamentos de elevado custo e alta tecnologia. Contudo, uma estratégia promissora que pode levar à formação de arranjos nanoestruturados de maneira bastante controlada baseia-se em processos de automontagem de nanopartículas. A automontagem planejada de partículas pode ser descrita com uma agregação planejada, controlada e organizada das mesmas para a obtenção de um arranjo ou dispositivo. O material obtido por automontagem não serve apenas para a geração de uma estrutura em si, mas também para alcançar propriedades químicas e físicas singulares no material que se manifestam apenas devido ao arranjo e a interação entre seus componentes nanoparticulados. Devido à importância desse tema para o desenvolvimento de produtos nanotecnológicos, este artigo de revisão mostra, através de uma abordagem ampla e generalizada, alguns dos métodos mais abordados pela literatura especializada sobre automontagem de nanopartículas metálicas.

Palavras-chave: Automontagem; nanopartículas; material nanoestruturado; molde; interface.

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

 mrm@qui.ufal.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200010](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200010)

Automontagem de Nanopartículas Metálicas, um Importante Processo para o Desenvolvimento de Novos Materiais e Dispositivos Nanoestruturados

Ícaro Mota Oliveira, Sarah Morais Bezerra, Monique Gabriella Angelo da Silva, Mario Roberto Meneghetti*

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

*mrm@qui.ufal.br

Recebido em 1 de outubro de 2019. Aceito para publicação em 15 de janeiro de 2020

1. Introdução
2. Nanopartículas
3. Automontagem (*Self-assembly*) de Nanopartículas
4. Homo e Heteroautomontagem
5. Métodos de Automontagem de Nanopartículas
 - 5.1. Evaporação de solventes
 - 5.2. Funcionalização de superfície de nanopartículas com moléculas e biomoléculas
 - 5.3. Automontagem em suspensão
 - 5.4. Uso de moldes para indução de automontagem de nanopartículas
6. Conclusão

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados está entre os principais focos de pesquisa na área de química. Esse interesse não é apenas acadêmico, mas fortemente perseguido por setores que empregam alta tecnologia, como a indústria automobilística,¹ farmacêutica,² eletrônica,³ aeroespacial,⁴ de embalagens,⁵ entre outras.^{6,7} Um dos melhores exemplos do sinergismo entre descobertas científicas e desenvolvimento tecnológico empregando materiais nanoestruturados foi visto com a indústria de fabricação de equipamentos eletrônicos. De fato, a descoberta de novos

materiais semicondutores permitiu a produção de *chips* cada vez menores, criando dispositivos com alto nível de miniaturização.⁸ Atualmente, há uma ampla e variada bibliografia que é disponibilizada diariamente mostrando novos estudos, aplicações e expectativas nas mais diversas áreas⁹ (medicina,¹⁰ agronomia,¹¹ catálise^{12,13} etc.) que fazem uso de materiais nanoestruturados.

Antes do *boom* da miniaturização de dispositivos, pesquisas já mostravam que materiais nanoparticulados apresentavam propriedades distintas dos respectivos materiais em sua forma mássica (também conhecida como *bulk*). Partículas de dimensão nanométrica apresentam propriedades físicas e químicas que não podem ser classificadas nem como de caráter atômico-

molecular nem como de caráter mássico.¹⁴ De fato, as propriedades observadas em nanomateriais podem ser consideradas intermediárias entre propriedades tipicamente atômicas e mássicas. Estruturas atômico-moleculares são regidas por leis quânticas, forças de van der Waals e eletrostática e movimento browniano, por outro lado, estruturas mássicas são regidas por leis newtonianas, com forte influência da gravidade.¹⁵ É justamente essas características intermediárias e singulares observadas nos materiais nanoparticulados que têm atraído a atenção de vários grupos de pesquisa, englobando diversas áreas do conhecimento científico-tecnológico que se classificam hoje como nanociência e nanotecnologia.¹⁶

O termo Nanotecnologia foi empregado oficialmente pela primeira vez por Norio Taniguchi em 1974 e é comumente utilizado para designar uma gama de tecnologias que manipulam ou elaboram materiais em escala nanométrica, compreendendo desde o seu design, produção, caracterização e aplicação.¹⁷ Por outro lado, nanociência é um termo mais recente, que surgiu devido ao aumento da produção científica relacionada com nanomateriais e sua popularização no meio acadêmico e industrial. Esse aumento pode ser atribuído as modernas técnicas analíticas de microscopia, de caracterização de superfície etc.) que permitem uma melhor compreensão desses sistemas.¹⁸ Isso, conseqüentemente, levou à formação de um grande número de pesquisadores especialistas nas áreas de síntese, caracterização, manipulação e aplicação de nanomateriais, formando recursos humanos com visão multi e interdisciplinar, abrangendo áreas do conhecimento da química, física, biologia, medicina, ciência e engenharia de materiais.

Nanociência pode ser definida com o estudo, preparação e caracterização de estruturas e materiais em diminuta escala, geralmente entre 1 e 100 nm.^{17,19,20} De fato, essa fronteira de dimensões não é tão rígida, mas é, em geral, dentro desse intervalo que se verifica a manifestação de propriedades peculiares de um determinado material, pois, como já mencionado, é nesse intervalo que a matéria se encontra entre os limiares das características atômico-moleculares e mássicas.²¹

Cabe salientar que o Brasil tem incentivado fortemente a pesquisa básica e aplicada no estudo e desenvolvimento de materiais nanoestruturados,

o que vem permitindo significativos avanços da nanotecnologia em nosso país. As primeiras iniciativas de política de estado em nanotecnologia datam de 1987, quando houve um grande investimento no desenvolvimento de materiais semicondutores. A partir desse período, centros de pesquisa científica e tecnológica foram criados, como por exemplo, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP) e o Cetene (Centro de Tecnologias e Estratégias do Nordeste, Recife – PE), com importantes focos de atuação em atividades de pesquisa em nanociência. Da mesma forma, foi incentivada a criação de redes nacionais de pesquisas em nanotecnologia como o SisNano (Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias).²² De fato, atividades de pesquisa, científicas, tecnológicas e de inovação em nanociência e nanotecnologia estão incluídas no plano de Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação – 2016/2022 – do MCTIC (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Telecomunicações) como uma das áreas prioritárias para o Desenvolvimento Nacional.²³ A ABC (Academia Brasileira de Ciências) publicou recentemente o livro “Projeto de Ciência para o Brasil” no qual cita a importância do desenvolvimento de novos materiais e nanotecnologia como destaques para o desenvolvimento da Química e do Setor Industrial- tecnológico no Brasil.²⁴

2. Nanopartículas

Os componentes básicos empregados para a elaboração e construção de materiais e dispositivos nanoestruturados são em geral à base de nanopartículas que podem ser constituídas por materiais duros, tal como metais, óxidos metálicos, sais inorgânicos, ou por materiais macios e flexíveis, tal como proteínas, lipídios, polímeros, dendrímeros, surfactantes. Particularmente, nanopartículas, principalmente aquelas à base de metais (bem como de seus óxidos e sais), têm atraído a atenção de vários grupos de pesquisa devido as grandes variações que podem ser alcançadas em suas propriedades físicas e químicas tais como cor, ponto de fusão, reatividade química etc..²⁵

Nanopartículas, em geral, podem ser obtidas a partir de duas abordagens: a *top-down* e a

bottom-up (Figura 1).²⁶ A abordagem conhecida como *top-down* (de cima para baixo) baseia-se na fragmentação de estruturas maiores, utilizando técnicas de ablação, corte e moagem de materiais até atingir a condição de nanoescala. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), que normalmente explora as propriedades químicas de moléculas ou átomos individuais que interagem entre si, aglomerando-se de forma organizada até formarem uma estrutura em nanoescala. A Tabela 1 mostra algumas metodologias utilizadas para a produção de nanopartículas empregando as abordagens *top-down* e *bottom-up*.

Existem diversos artigos de revisão que abordam muito bem os métodos normalmente empregados na síntese de nanopartículas elaboradas com base em elementos metálicos, tanto através de abordagens *bottom-up*, quanto *top-down*, empregando métodos físicos ou químicos.²⁷ Os métodos de síntese por via úmida, isto é, empregando solventes, gerando suspensões coloidais, estão entre os mais utilizados para a produção de nanopartículas com base em elementos metálicos. Estes são geralmente

métodos químicos que se fundamentam na modificação de propriedades químicas do sistema para a geração das nanopartículas. Nesses processos ocorrem transformações químicas que culminam na agregação controlada de arranjos atômicos, moleculares ou iônicos até a partícula atingir as dimensões desejadas dentro de uma escala nanométrica (abordagem tipicamente *bottom-up*).²⁸

De forma geral, independentemente do método empregado para a síntese de nanopartículas, pode-se dizer que o controle dos parâmetros de síntese para a geração de nanopartículas com dimensões homogêneas, i.e. partículas com baixas dispersões de tamanho e forma, é fundamental para uma correta aplicação, seja para a produção de sensores,^{49,50} quanto de catalisadores,⁵¹ carreadores de fármacos⁵² etc.. Cabe novamente lembrar aqui que, nessa escala, partículas metálicas com diferentes tamanhos e formas podem apresentar propriedades físico-químicas bastante distintas. Assim, grandes dispersões ou variações no tamanho e na forma do material nanoparticulado sintetizado são indesejáveis. Dessa forma, quanto

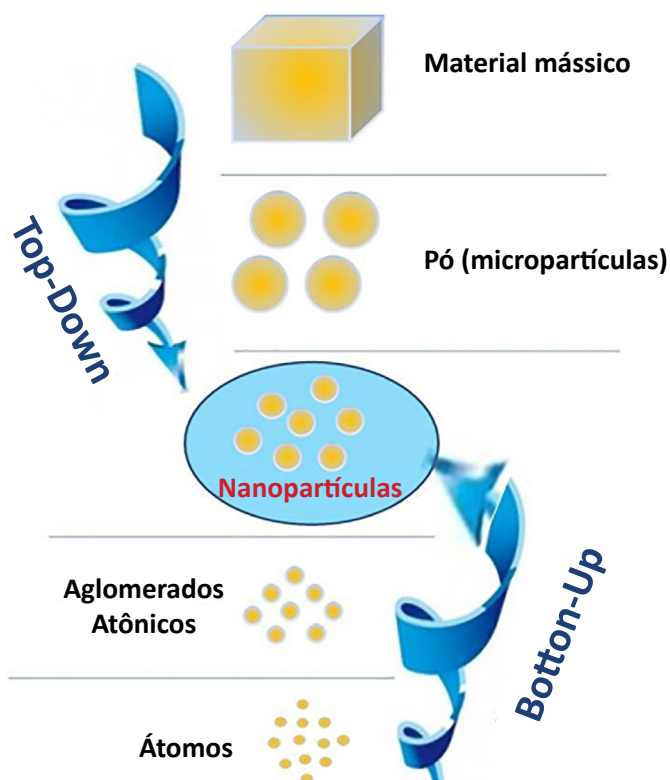


Figura 1. Abordagens *top-down* e *bottom-up* para a produção de nanopartículas

Tabela 1. Exemplos de abordagens top-down e bottom-up para síntese de nanopartículas

Abordagem	Fonte	Método de obtenção	Natureza e dimensões das nanopartículas	Referências
Top-down	Placa de ouro	Pulverização catódica (<i>sputtering</i>)	Nanoesferas de Au de 15 nm	29
	Placa de prata	Ablação por laser	Nanoesferas de Ag de 10 nm	30
	Placas de ferro	Ablação por laser	Nanoesferas de FeO _x de 5 a 30 nm	31
	Placa de cobre	<i>Sputtering</i>	Nanoesferas de Cu de 5 nm	32,33
	Placa de selênio amorfo	Ablação por laser	Semiesferas de Se de 75–100 nm Se suportadas em superfície de Au(111)	34
	Placa de platina	Ablação por laser	Esferas de Pt de 10 nm	35,36
Bottom-up	Íons de ouro(III), [AuCl ₄] ⁻	Redução química	5-50 nm (esfera)	37,38,39
	Íons de ouro(I), [AuBr ₂] ⁻	Redução química	Bastões de Au com valores entre 13 x 45 nm	40,41,42
	Íons de prata(I), AgNO ₃	Biossíntese	Esferas de Ag de 10 nm	43
	Nitrato de cádmio e selênio em pó.	Tratamento térmico	Esferas de CdSe de 11 a 32 nm	44
	Íon de ferro(III), Fe(acac) ₃	Decomposição térmica	Esferas de Fe ₃ O ₄ de 5,5 nm	45
	Íons de praseodímio(III), Pr(NO ₃) ₃	Síntese com poliol e decomposição térmica	Aglomerados de 120 nm formado por nanopartículas de 10 de Pr ₆ O ₁₁	46
	Íons de paládio(II), Na ₂ PdCl ₄	Redução química	Cubos ou octaedros de Pd com ca. 20 nm	47
	Íons de platina(IV), [PtCl ₆] ⁻	Redução química	Esferas de Pt de 3 nm	48

mais estreita for a distribuição das partículas em termos de tamanho, forma e natureza química, mais específicas serão as propriedades do sistema nanoparticulado. Contudo, a concepção de uma estratégia de síntese controlada e reprodutível de nanopartículas são uns dos principais desafios para diversos grupos de pesquisa.

Outros fatores, não menos importantes, que independem das características das partículas em si, para a determinação das propriedades de um sistema nanoparticulado, são o meio em que as partículas estão dispersas, a natureza do material que comumente encontra-se aderido à superfície da nanopartícula e a distância em que as nanopartículas se encontram uma em relação à outra.⁵³

Os sistemas coloidais são os modelos de materiais nanoestruturados mais estudados.

Aqui vale comentar que por séculos a humanidade tem se valido de sistemas coloidais contendo nanopartículas metálicas, principalmente, para decoração e arte em vidro (veja exemplos na Figura 2) baseando-se em uma tecnologia obtida por resultados empíricos e de tentativa e erro.⁵⁴ Contudo, um estudo mais sistemático com soluções coloidais líquidas, contendo nanopartículas metálicas, iniciou-se com M. Faraday (século XIX). A partir de então, um grande número de trabalhos com base científica relacionado à síntese de coloides, estabilidade coloidal, interações entre partículas, aplicações etc. tem sido publicado.⁵⁵ Cabe destacar aqui que soluções coloidais líquidas se caracterizam por manter as partículas dispersas e em suspensão na matriz em virtude dos movimentos Browniano e térmico.⁵⁶



Figura 2. A. Taça de Licurgo com luz incidente e transmitida, respectivamente. **B.** Vitral da Catedral de Notre Dame de Paris. Ambos os itens contam com a presença de nanopartículas de ouro e prata no interior do vidro para observação de efeitos óticos. Adaptada da referência 57

Um dos principais interesses dos pesquisadores em preparar e estudar nanopartículas metálicas está relacionado às propriedades óticas peculiares que estas podem apresentar. Por estarem em uma escala nanométrica, essas propriedades são significativamente dependentes do tamanho e da forma dessas partículas. Um exemplo clássico é o ouro que, em sua forma mássica, é de cor amarela, porém nanoparticulado pode apresentar colorações diversas, do vermelho ao violeta, dependendo, em grande parte, do tamanho e forma das partículas presentes no meio (Figura 3A). Esse efeito é resultado da ressonância plasmônica de superfície localizada (cuja sigla em inglês é LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*) que se observa nessas partículas quando da incidência de luz (Figura 3B)^{49,58}; ou seja, é a frequência na qual os elétrons são condicionados a oscilarem em resposta a um campo elétrico alternado proveniente de uma radiação eletromagnética incidente (Figura 3C).

Embora haja uma grande variedade de metodologias para o preparo de colóides estáveis à base de nanopartículas metálicas,⁶¹ o desenvolvimento de novos processos continua um desafio para os químicos, pois novos e diferenciados sistemas estão sendo exigidos para novas e mais rentáveis aplicações.^{58,62} A Figura 4 ilustra outros exemplos de formatos de nanopartículas metálicas que podem ser obtidos atualmente.⁶³

Toda essa gama de variadas formas de nanopartículas metálicas que já podem ser obtidas de maneira controlada pode ser empregada como blocos de construção (*building*

blocks) para a geração de novos materiais nanoestruturados obtidos por automontagem dessas mesmas partículas! Com essa abordagem, é possível construir estruturas e dispositivos pequenos e complexos a partir do encaixe ou conexão ordenados de nanopartículas. De fato, obter sistemas nanoestruturados organizados e de forma reprodutível a partir de nanopartículas é de extrema importância para ter o controle das propriedades e aplicações do material desejado.

A manipulação direta e individual de átomos, moléculas e nanopartículas para a obtenção de um dispositivo ou material já é possível, mas requer o emprego de técnicas muito avançadas e de alto custo.⁶⁴ Exemplos clássicos desses processos são mostrados na Figura 5, em que átomos foram manipulados individualmente com o auxílio de um microscópio de tunelamento com varredura⁶⁵ (STM – *Scanning Tunneling Microscope*).^{66,67}

Entretanto, existem procedimentos que permitem obter um arranjo organizado de nanopartículas de forma espontânea, gerando um material com características nanoestruturadas. Esses processos são denominados de automontagem (*self-assembly*) de nanopartículas.⁶⁸ Processos de automontagem podem ser empregados para construir materiais nanoestruturados com características únicas e funcionais.⁶⁹ Por exemplo, nanopartículas de ouro automontadas podem ser aplicadas na fabricação de sensores,⁷⁰ em tratamentos fototérmico,⁷¹ em processos catalíticos⁷² entre outros.

Além disso, um material que é concebido a partir de estruturas nanométricas pode

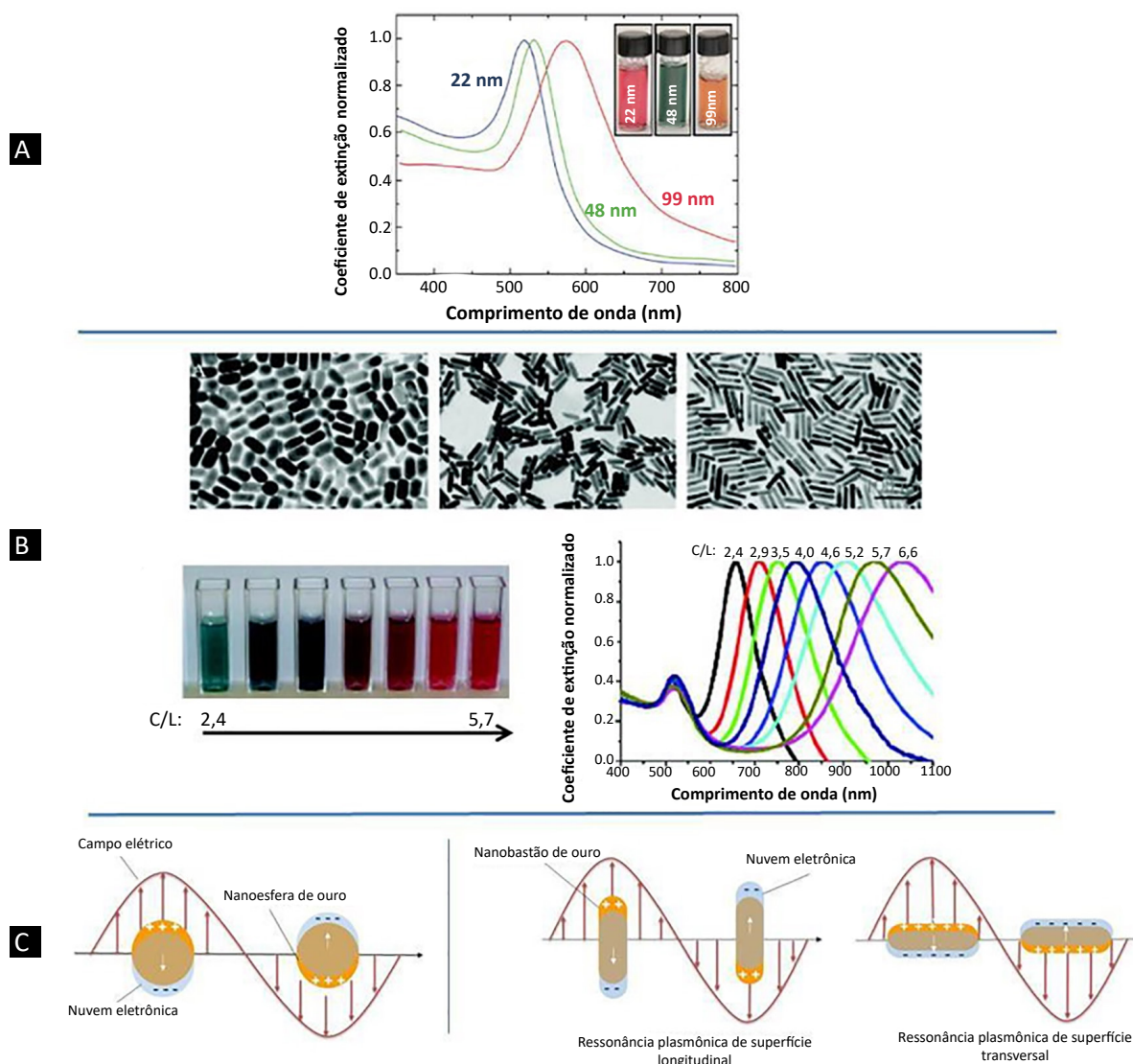


Figura 3. Imagens mostrando a correlação existente entre o tamanho e o formato de nanopartículas de ouro e a absorção plasmônica observada. **A.** Soluções aquosas contendo nanoesferas de ouro diferentes diâmetros e os respectivos espectros de extinção. **B.** Nanobastões de ouro com diferentes razões de comprimento/largura (C/L) e os respectivos espectros de extinção, indicando as duas absorções plasmônicas de superfícies esperadas e dependentes da relação C/L da partícula. **C.** Esquema mostrando o único modo de LSPR para uma partícula esférica e os dois modos previstos (longitudinal e transversal) para uma partícula na forma de bastão. Imagem adaptada das referências 59 e 60

apresentar propriedades diferenciadas derivadas da condição nanoestruturada do material.⁷³ De fato, processos de automontagem de nanopartículas têm sido utilizados para construir superestruturas com composições bem definidas e com propriedades que podem ser modeladas para novas aplicações. Apesar dos estudos e avanços já alcançados no desenvolvimento

de metodologia envolvendo processos de automontagem de nanopartículas há muito trabalho ainda por ser feito.⁷⁴

Dentro desse contexto, pretende-se, com este artigo, mostrar de forma ampla e simplificada o conceito de automontagem de nanopartículas, principalmente inorgânicas, como blocos de construção para a obtenção de novos materiais.

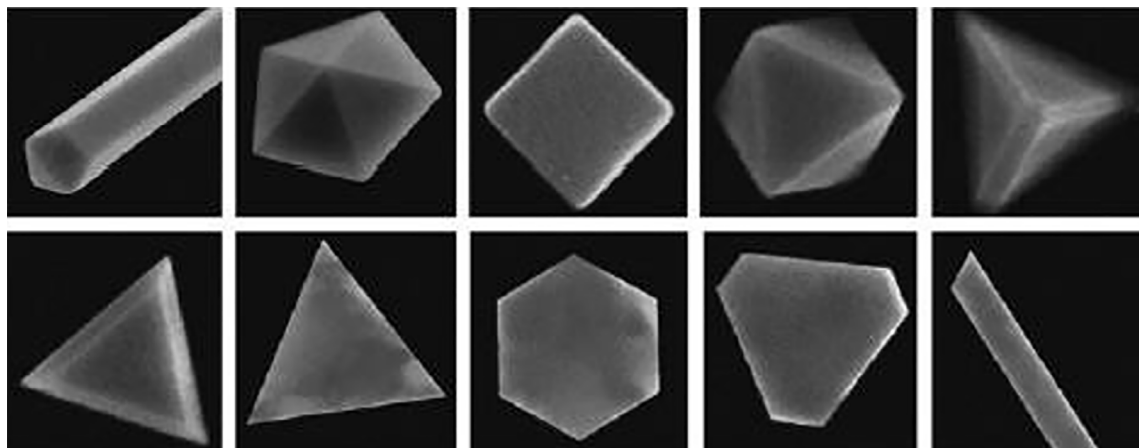


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanopartículas metálicas de diferentes formas. Imagem adaptada a partir da referência 63

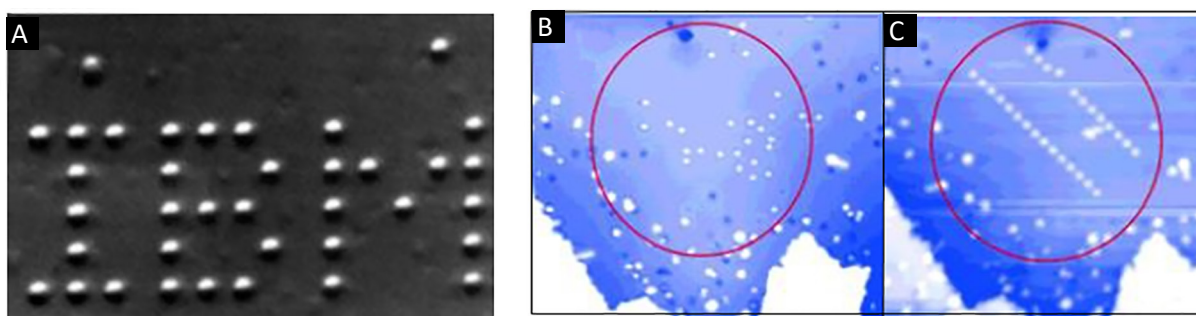


Figura 5. A. Primeira imagem obtida (em 1989) após a manipulação de 35 átomos de xenônio com o auxílio de um STM sobre uma superfície de níquel, formando a sigla IBM. **B e C.** Imagens de microscopia de tunelamento com varredura de átomos de prata numa superfície de prata antes e depois de serem manipulados lateralmente com a ponta do STM. Imagem adaptada a partir das referências 66 e 67

3. Automontagem (*Self-assembly*) de Nanopartículas

De acordo com Whitesides, automontagem trata-se de um processo em que os componentes de um sistema, sejam moléculas, polímeros, partículas coloidais ou partículas macroscópicas, se organizam de forma autônoma em estruturas com padrões ordenados ou funcionais sem intervenção humana.⁷⁵ Exemplos de arranjos automontados, nas mais diferentes escalas, são mostrados na Figura 6. Em todos os casos indicados, foi importante que todos os componentes do sistema tiveram de ser capazes de se moverem de algum modo um em relação ao outro até que um determinado padrão de arranjo fosse atingido, seja um padrão dinâmico ou estático.

Em nível biomolecular, os processos de

automontagem mais conhecidos e estudados estão relacionados à formação da bicamada lipídica de células, no emparelhamento de bases, na dobra de algumas proteínas, entre outros, revelando uma sequência ordenada de automontagem dinâmica como artifício essencial para o funcionamento de uma célula.^{75,81} Quando do uso de nanopartículas, a grande maioria dos estudos estão relacionados com a formação de super-redes 2D ou 3D.

De modo geral, nanopartículas ficam dispersas logo após síntese; assim, para a obtenção de arranjos funcionais nanoestruturados com essas partículas, um processo de automontagem pode ser requerido.⁸² Algumas metodologias de automontagem de nanopartículas já são conhecidas e adotadas como formas de obtenção de sistemas nanoestruturados, tanto de naturezas orgânica como inorgânica. Os materiais obtidos podem apresentar distintas dimensões (1D, 2D

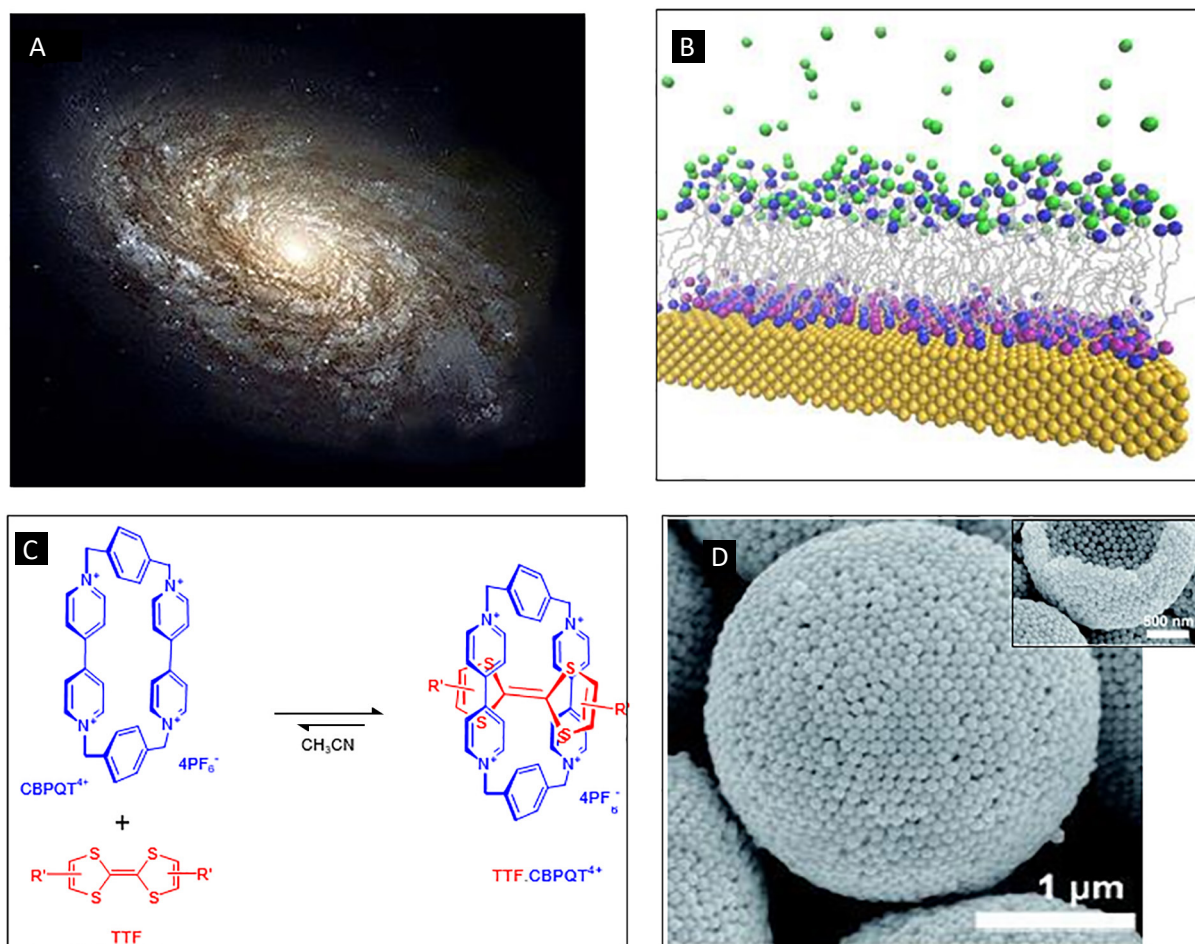


Figura 6. A. Imagem da galáxia NGC 4414, cujos componentes do sistema (estrelas, planetas, gás, poeira etc.) estão ligados por forças gravitacionais. Imagem adaptada a partir da referência 76. **B.** Arranjos micelares de surfactantes adsorvidos em uma superfície de ouro em meio aquoso. Imagem adaptada a partir da referência 77. **C.** Processo de automontagem entre o ciclo-bis(paraquat-para-fenileno) (CBPQT⁴⁺) e derivados de tetratiofulvaleno (TTF) em solução interagindo de forma dinâmica por forças intermoleculares. **D.** Imagens de MEV de nanopartículas de ouro automontadas na forma de vesículas. Imagem adaptada a partir da referência 80

ou 3D) e são normalmente gerados a partir de interações específicas entre as partículas ou substratos.^{83,84}

A grande dificuldade em conceber novas estratégias reprodutíveis de automontagem de nanopartículas reside no fato de vislumbrar e controlar, ao mesmo tempo, todos os parâmetros que determinam o comportamento de todos os componentes do sistema e a correlação e interação entre eles. Além disso, há a necessidade de proporcionar interações específicas entre milhares de nanopartículas para a construção de uma superestrutura com arranjo padrão e não caótico.⁷⁵ Com técnicas analíticas relativamente simples e acessíveis, é possível acompanhar alguns processos de interação e automontagem

de nanopartículas. Por exemplo, como indicado anteriormente, dispersões coloidais de nanopartículas metálicas, como de ouro, prata e cobre, apresentam colorações características que dependem da forma, tamanho e do material próximo à superfície dessas partículas.⁸⁵ Assim, quando nanopartículas desses metais sofrem algum tipo de interação ou organização específica, ainda em solução, antes do processo de secagem,⁸⁶ observa-se um deslocamento no espectro de absorção na região do visível e proximidades devido ao acoplamento dos plásmons de superfície das partículas em interação (ver Figuras 7 e 8).^{87,88}

A partir dos exemplos mostrados nas figuras 7 e 8, é possível afirmar que encontrar novos

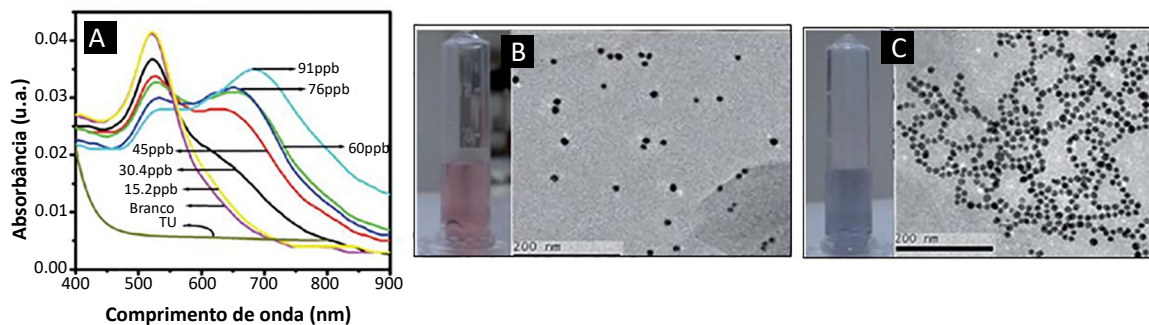


Figura 7. A. Evolução do espectro de absorção plasmônica de soluções coloidais contendo nanoesferas de ouro-citrato (AuNS-citrato) com o aumento da concentração de tiourea. **B e C.** Soluções coloidais de AuNS-citrato sem e com 91 ppb de tiourea (TU) e as correspondentes imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando o arranjo das nanopartículas. Imagem adaptada a partir da referência 87

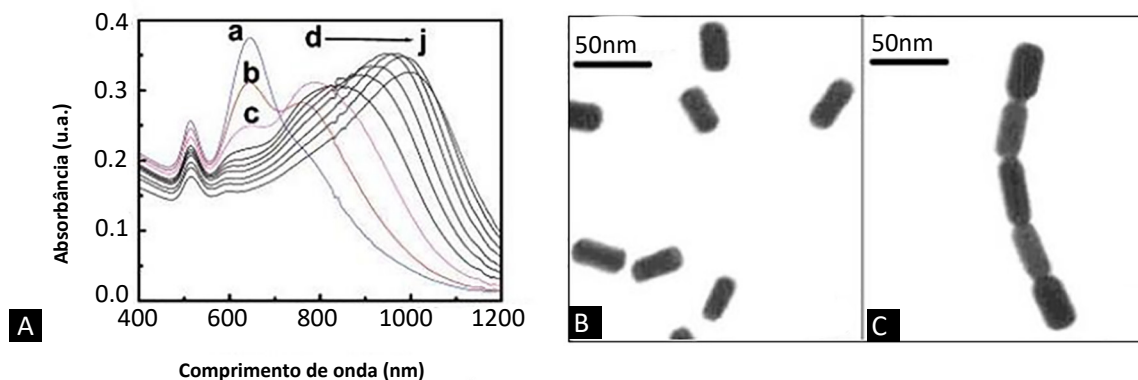


Figura 8. A. Evolução dos espectros de absorção de uma solução coloidal de nanobastões de Au em acetoneitrila:água (4:1), indicando a ocorrência de acoplamentos plasmônicos durante o processo de automontagem após a adição de um agente conector, ácido 3-mercaptopropiônico. **B e C.** Imagens de MET do arranjo das nanopartículas na ausência e na presença do agente conector, respectivamente. Imagem adaptada a partir da referência 88

modos de fazer interagir e organizar nano-objetos é uma tarefa importante, pois as propriedades do sistema gerado não dependem apenas do tamanho e da forma das partículas envolvidas, mas também do arranjo e o grau de organização em que elas se encontram.

As nanopartículas, como unidades de formação ou blocos de construção em um processo de automontagem, precisam se mover até atingir um equilíbrio estacionário em meio às forças de repulsão e atração que ocorrem entre si. Em geral, as interações que ocorrem durante esse processo envolvem ligações covalentes ou não covalentes (van der Waals, eletrostáticas, de hidrogênio e de coordenação).^{82,89} Em processos de automontagem de unidades em escalas meso a macroscópicas, as interações podem ser predefinidas e adaptadas, incluindo

força gravitacional, campos eletromagnéticos, interações magnéticas, capilares e entrópicas,⁷⁵ apesar de que tais forças podem também estar envolvidas em maior ou menor grau nos processos de automontagem com nanopartículas.

É necessário que os componentes possuam pelo menos dois sítios de possível interação para poder se efetuar concretamente um processo de automontagem capaz de estabilizar as conexões.

4. Homo e Heteroautomontagem

Essas interações podem conduzir a um sistema sob homoautomontagem ou sob heteroautomontagem. Um processo de homoautomontagem se limita a interação entre

nanopartículas com forma e natureza química semelhantes (Figura 9A). Diferentemente, nos processos de heteroautomontagem existe uma gama de possibilidades e combinações, podendo ocorrer entre partículas com a mesma morfologia, mas estrutura química diferente, e morfologias distintas, mas com a mesma estrutura química e morfologias e estruturas químicas diferentes (Figura 9B).^{90,91}

5. Métodos de Automontagem de Nanopartículas

Existem diferentes métodos e estratégias desenvolvidos e propostos para a automontagem controlada e planejada de nanopartículas, mas em todos os casos, a Química é ferramenta para o controle adequado das interações entre as mesmas.⁹² Os métodos mais representativos são mostrados a seguir.

5.1. Evaporação de solventes

A indução de automontagem de nanopartículas através da evaporação de solventes é uma das estratégias mais simples e antigas para obter arranjos organizados de nanoestruturas. Em linhas gerais, as nanopartículas se movimentam e se organizam à medida que o solvente (ou mistura

de solventes) evapora sobre um determinado substrato. Através dessa abordagem, Khanal e Zubarev obtiveram estruturas em forma de círculos conhecidas como “anel-de-café”⁹³ utilizando nanobastões de ouro (AuNRs, *gold nanorods*) como blocos de construção. Para tanto, adicionaram uma pequena quantidade de água em uma solução coloidal de AuNRs em diclorometano, seguida de uma secagem controlada (Figura 10).⁹⁴

Empregando estratégia semelhante, Wang e colaboradores obtiveram diferentes arranjos e empacotamento de nanosetas de ouro (GNAs) que dependeram basicamente dos parâmetros geométricos das partículas e da concentração das mesmas no meio durante o processo de secagem do solvente (Figura 11).⁹⁵

5.2. Funcionalização de superfície de nanopartículas com moléculas e biomoléculas

Uma das estratégias que tem atraindo a atenção de pesquisadores para alcançar maior controle do processo de automontagem de nanopartículas é a funcionalização química da superfície de nanopartículas. Essa estratégia baseia-se na promoção de modificações da superfície de nanopartículas que permitam a ocorrência de interações relativamente fortes entre elas, mas de forma específica. Para esse objetivo, estes agentes de modificação, ou melhor, “conectores” devem apresentar

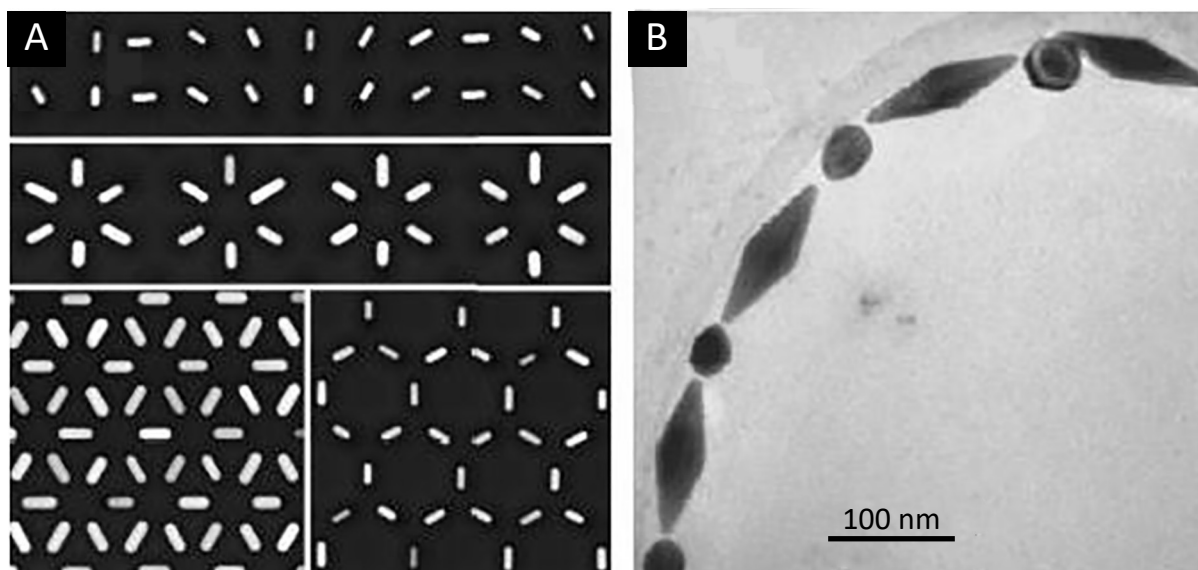


Figura 9. Exemplo de um processo de: **A.** homoautomontagem de nanopartículas de ouro na forma de bastões; e de **B.** heteroautomontagem de nanopartículas de ouro na forma de bastões e esferas. Imagem adaptada a partir das referências 90 e 91

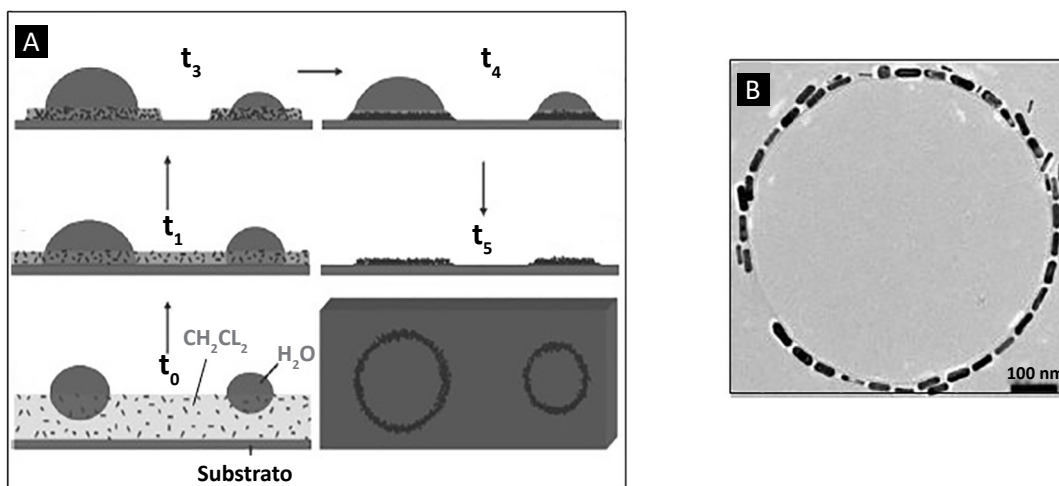


Figura 10. A. Ilustração mostrando a seqüência diferentes momentos de evaporação de solventes com diferentes taxas de evaporação ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$), conduzindo a formação de arranjos específicos de AuNRs na forma de anéis. B. Imagem de MET de um anel formado a partir de AuNRs. Imagem adaptada a partir da referência 94

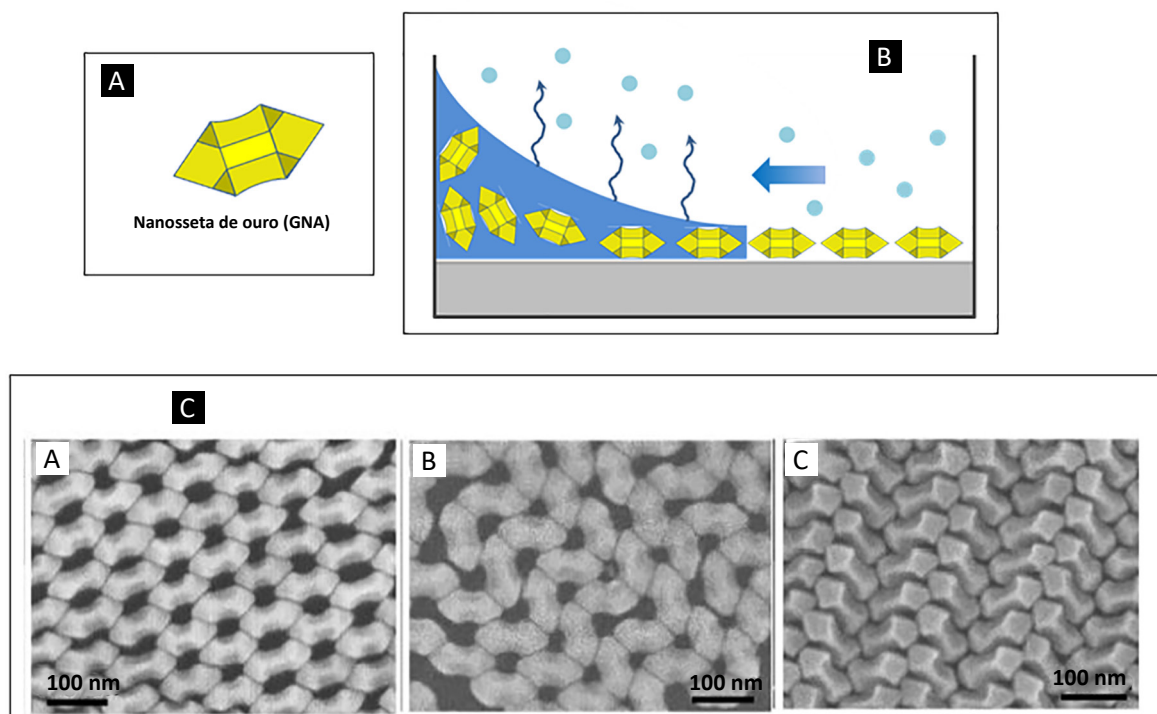


Figura 11. A. Ilustração mostrando a morfologia básica das GNAs. B. Esquema genérico do processo de automontagem de GNAs por meio da evaporação controlada do solvente. C. Imagens de MET mostrando os diferentes arranjos automontados que podem ser obtidos empregando GNAs como blocos de construção. Figura adaptada da referência 95

pelo menos duas funções químicas em sua estrutura: i) uma que permita ancorar o conector sobre a superfície da partícula; e outra ii) que permita uma interação específica com outras nanopartículas. Assim, particularmente, para nanopartículas de metais nobres, por exemplo, aquelas à base de ouro, os conectores mais utilizados contêm um grupo tiol (-SH) em sua estrutura.^{14,96} Nesses casos, essa função química está normalmente presente em agentes de modificação de superfície de nanopartículas de ouro para promover a ancoragem da molécula na superfície da partícula, pois a mesma tem alta afinidade química com esse metal.^{97,98} Com a ancoragem garantida, as outras funções químicas que possam estar presentes no agente conector devem então garantir a interação específica entre as partículas então modificadas quimicamente.

Neste momento, vale lembrar que quando se faz uma modificação de superfície, deve-se também garantir a estabilidade do coloide para evitar o colapso do sistema (aglomeração aleatória de nanopartículas, seguido de precipitação). Assim, para que haja a garantia da estabilidade do sistema coloidal, a efetiva ancoragem dos agentes de conexão na superfície das nanopartículas e a interação/conexão controlada entre as nanopartículas, o design da estrutura química do agente conector requer um profundo planejamento e não é uma ação

trivial. Vale também comentar que agentes de modificação de superfície podem apresentar uma maior afinidade por um tipo de faceta cristalina da nanopartícula que outra. Essa propriedade é importante tanto para a geração de nanopartículas anisotrópicas,⁴⁰ quanto para realizar automontagens com orientações específicas das nanopartículas, gerando, conseqüentemente, arranjos nanoestruturados singulares.⁹⁹

Devido à promoção de interações químicas específicas e seletivas, muitos conectores são à base de biomoléculas (proteínas, peptídeos, filamentos da cadeia do DNA etc.).^{100,101} Em particular, a automontagem induzida pelo uso de DNA como agente modificador de superfície de nanopartículas tem se tornado uma ferramenta poderosa na formação de arranjos nanoestruturados altamente organizados (Figura 12).^{102,103}

5.3. Automontagem em suspensão

Este tipo de processo de automontagem faz uso de moléculas anfifílicas, tal como surfactantes, que interagem entre si e com nanopartículas, gerando estruturas semelhantes a micelas suspensas contendo nanopartículas. Um trabalho muito elegante que envolve automontagem de nanopartículas em suspensão foi realizado recentemente por Wei e colaboradores.¹⁰⁴ Estes pesquisadores mostraram que com o uso de agentes

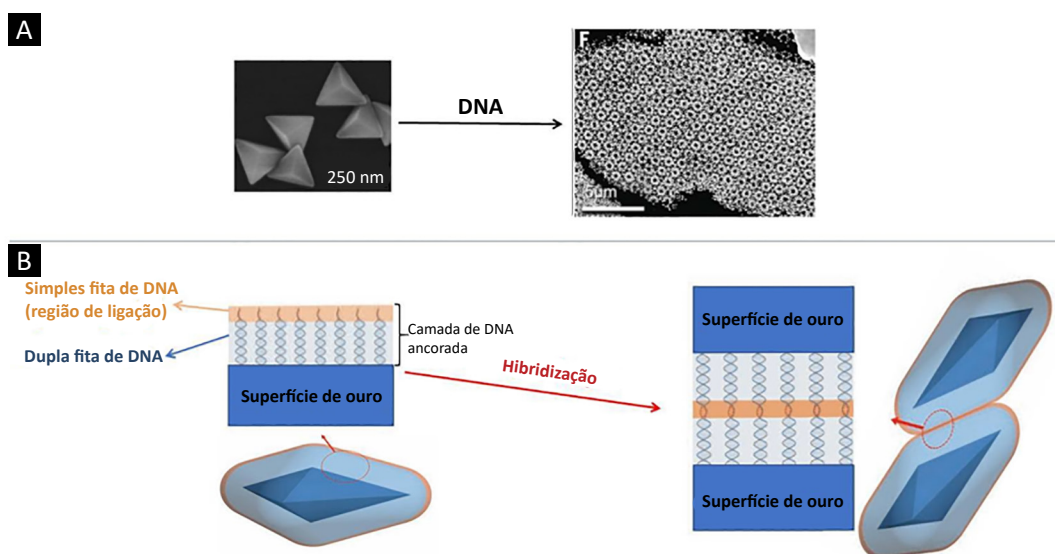


Figura 12. A. Imagem de MEV de nanopartículas de ouro na forma de bipirâmide trigonal (Au-TBP) que após funcionalização com DNA, as nanopartículas formam superestruturas automontadas como mostra a imagem de MET; **B.** Ilustração mostrando a interação entre as nanopartículas funcionalizadas com DNA. Imagem adaptada da referência 103

modificadores de superfície à base de oligômeros de etileno glicol fluorados, contendo em suas extremidades uma função tiol e um fragmento de glicose (Figura 13A), era possível promover interações adequadas sobre a superfície da partícula e entre as partículas então modificadas. Nesse trabalho, os pesquisadores foram capazes de obter estruturas heteroautomontadas entre nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos, como pode ser visto através das imagens de microscopia eletrônica

de transmissão na Figura 13B. Pelas imagens de microscopia é possível verificar que os arranjos observados são do tipo gema/casca em que as nanopartículas maiores se encontram no centro do arranjo (gema) e as partículas menores ao redor (casca). Cabe destacar que esse arranjo singular foi detectado também em solução (solvente dioxano) através da técnica de imageamento por difração de raios X coerente pulsado (Figura 13C). Além disso, estes estudos foram realizados com sistemas

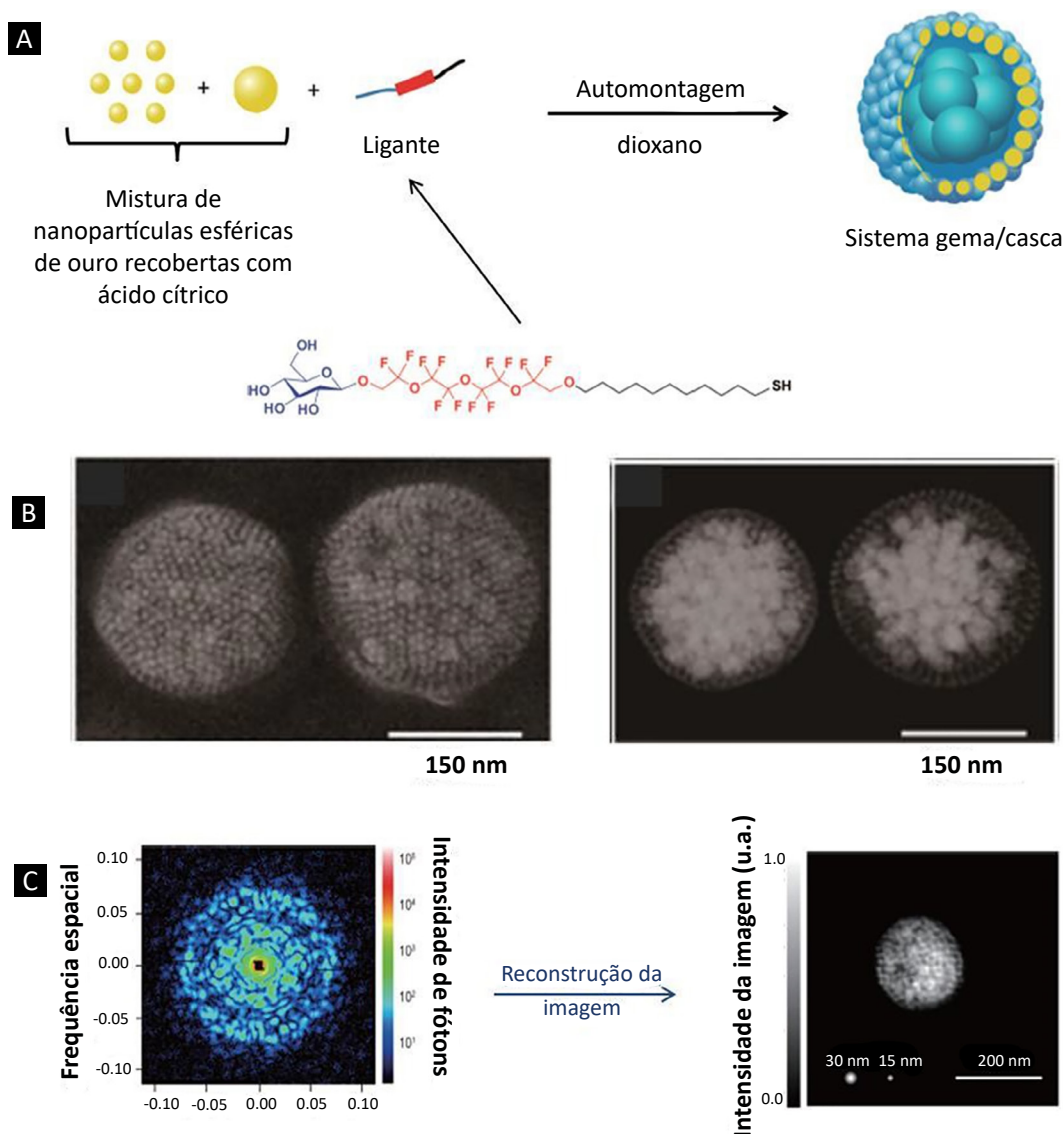


Figura 13. A. Ilustração mostrando que na presença do ligante à base de oligômeros de etileno glicol fluorados, contendo em suas extremidades uma função tiol e um fragmento de glicose, nanopartículas esféricas de ouro de diferentes tamanhos se auto-organizaram na forma de estruturas gema/casca. B. Imagens de microscopia eletrônica do arranjo de nanopartículas de ouro de 10 e 30 nm; a imagem a esquerda é de microscopia eletrônica de transmissão com varredura; a imagem a direita é de microscopia eletrônica de transmissão com varredura em alto ângulo anular. C. Imagem do padrão de difração de raios X coerente pulsado do sistema contendo nanopartículas de ouro esféricas de 15 e 30 nm, seguida da sua imagem reconstruída computacionalmente. Imagens adaptadas da referência 104

contendo diferentes tamanhos e proporções de nanoesferas e em diversos casos observou-se um padrão auto-organizado das partículas.

5.4. Uso de moldes para indução de automontagem de nanopartículas

Como já mencionado, processos de automontagem de nanopartículas necessitam que as mesmas apresentem certo grau de mobilidade para alcançar o arranjo desejado, por isso, ocorrem comumente em meios líquidos ou superfícies maleáveis. De fato, o meio no qual se origina o processo de automontagem é o fator que provoca as interações entre as unidades. Contudo, é com o uso de agentes direcionadores de agregação e/ou moldes que se minimizam as características não desejáveis e aleatórias de agregação no produto final automontado.⁷⁵

São encontrados em literatura especializada diversos exemplos de processos de automontagem

de nanopartículas empregando algum tipo de molde para um determinado arranjo.¹⁰⁵ Um trabalho que ilustra bem esse método de automontagem foi apresentado por Thai e colaboradores.¹⁰⁶ Nesse trabalho empregou-se um substrato-molde à base de *wafers* de silício recoberto com sílica contendo uma série periódica de quadrados de ouro com dimensões de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ gerados por fotolitografia.¹⁰⁷ O molde é mergulhado verticalmente numa solução coloidal contendo nanobastões de ouro recobertos com tiol-PEG-carboxil ($\text{HS-C}_{11}\text{H}_{22}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{-OCH}_2\text{-COOH}$) (Figura 14A). Efeitos de capilaridade e secagem, bem como da diferença de molhabilidade entre as superfícies de ouro e sílica do molde é que direcionam automontagem (“cristalização”) das nanopartículas de ouro em sítios específicos do suporte.¹⁰⁸ Devido à interação adequada entre as superfícies funcionalizadas dos nanobastões de ouro, observa-se um alinhamento vertical das partículas dentro dos moldes (Figura 14).

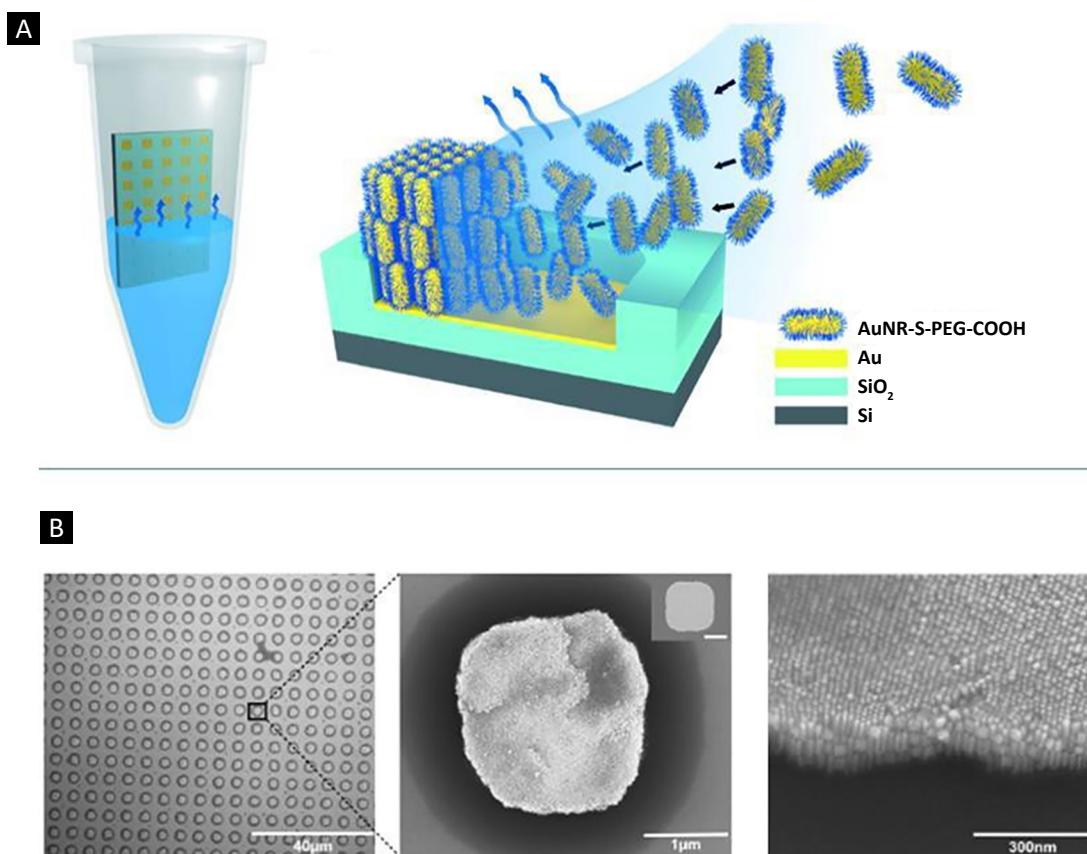


Figura 14. A. Ilustração mostrando o processo de automontagem de nanobastões de ouro com um molde. B. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte após o processo de automontagem dos nanobastões de ouro, indicando claramente a presença das nanopartículas de forma orientada no interior dos moldes. Imagens adaptadas da referência 106

6. Conclusão

A construção de dispositivos e materiais nanoestruturados a partir de nanopartículas pode ser realizado via ação direta sobre as mesmas, com a força da manipulação humana, ou através de processos de automontagem. Optando-se por técnicas de manipulação, cada nanopartícula deve ser manipulada, obviamente, com o auxílio de equipamentos e acessórios adequados e específicos. Apesar dessa fantástica ação ser atualmente possível, o custo e o tempo para alcançar o produto final através da manipulação direta são, em geral, ainda muito elevados. Por sua vez, o desenvolvimento planejado de estratégias de automontagem de nanopartículas para a geração de microdispositivos e novos materiais parece extremamente promissor e com custos menores e tempos menores para a obtenção do material desejado, visto que a priori, todas as partículas se movimentam por si só e se direcionam para formar a estrutura final desejada. De fato, o processo de automontagem, como em muitas transformações químicas, está sujeito aos controles cinético e termodinâmico em que vários fatores devem ser levados em consideração para o planejamento de uma automontagem dirigida. Neste caso, as características da nanopartículas (tamanho, forma, sua natureza química, natureza química da superfície), solvente empregado, substrato ou molde, temperatura e campos externos devem ser todos avaliados no processo. Apesar desses inúmeros fatores, é justamente com o controle destes que pesquisadores podem formular estratégias para a obtenção de diversos materiais obtidos por automontagem de nanopartículas. Por fim, cabe destacar que a Química desempenha papel fundamental junto a todos esses fatores que estão presentes em processos de automontagem, pois a funcionalização química adequada da superfície das nanopartículas, bem como dos moldes, é de extrema importância para permitir as interações adequadas entre as partículas, promovendo associações ordenadas e desejadas entre elas.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências nacionais de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) INCT-Catálise e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (Fapeal), pelo suporte financeiro à pesquisa. SMB e MRM agradecem ao CNPq por suas bolsas de pesquisa. IMO agradece à Capes por sua bolsa de pesquisa. Todos os autores agradecem à Capes pelo uso do Portal Periódicos Capes.

Referências Bibliográficas

- ¹ Presting, H. ; König, U. Future nanotechnology developments for automotive applications. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, *23*, 737. [[CrossRef](#)]
- ² Schaffazick, S. R.; Guterres, S. S. U.; Freitas, L. D.; Pohlmann, A. R. Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration. *Química Nova* **2003**, *26*, 726. [[CrossRef](#)]
- ³ Zhao, F.; Shi, Y.; Pan, L.; Yu, G. Multifunctional Nanostructured Conductive Polymer Gels: Synthesis, Properties, and Applications. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 1734. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Prasad, N. E.; Wanhill, R. J. H *Aerospace Materials*. Springer: Singapore, 2017.
- ⁵ Almeida, A. C. S.; Franco, E. A. N.; Peixoto, F. M.; Pessanha, K. L. F.; Melo, N. R. Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos. *Polímeros* **2015**, *25*, 89. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Alencar, M. S. M.; Bochner, R.; Dias, M. F. F. Nanotecnologia em Ciências da Saúde no Brasil: um olhar informétrico sobre os grupos de pesquisa. *Liinc em Revista* **2013**, *9*, 48. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Pohlmann, A. R.; Dimer, F. A.; Friedrich, R. B.; Beck, R. C.; Guterres, S. S. Impactos da Nanotecnologia na Saúde: Produção de Medicamentos. *Química Nova* **2013**, *36*, 1520. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Tonet, M. D.; Leonel, A. A. Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* **2019**, *36*, 431. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Havancsák, K. Nanotechnology at Present and its Promise for the Future. *Materials Science Forum* **2003**. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. *Nanomedicine* **2007**, *2*, 681. [[CrossRef](#)]

- ¹¹ Hochella, M. F. Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* **2002**, *203*, 593. [CrossRef]
- ¹² Rossi, L. M.; Fiorio, J. L.; Garcia, M. A. S.; Ferraz, C. P. The role and fate of capping ligands in colloiddally prepared metal nanoparticle catalysts. *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 5889. [CrossRef]
- ¹³ Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1888. [CrossRef]
- ¹⁴ Babes, L.; Denizot, B.; Tanguy, G.; Le Jeune, J. J.; Jallet, P. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *212*, 474. [CrossRef]
- ¹⁵ Kovalchuk, N. M.; Starov, V. M. Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2012**, *179–182*, 99. [CrossRef]
- ¹⁶ Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 4981. [CrossRef]
- ¹⁷ Ferreira, H. S.; Rangel, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova* **2009**, *32*, 1860. [CrossRef]
- ¹⁸ Paschoalino, M. P.; Marcone, G. P. S.; Jardim, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova* **2010**, *33*, 421. [CrossRef]
- ¹⁹ Australian Academy of Science. Disponível em: <<https://www.science.org.au/curious/nanoscience>>. Acesso em: 25 setembro 2019.
- ²⁰ Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technol. Soc.* **2007**, *29*, 43.
- ²¹ Daniel, M. C.; Astruc, D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293. [CrossRef]
- ²² Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Disponível em: <http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/incentivo_desenvolvimento/sisnano/aboratorios.html>. Acesso em: 25 setembro 2019.
- ²³ Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação. Em Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Disponível em: <http://www.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/publicacao/ciencia/ENCTI/MCTIC_ENCTI_2016-2022_210x240mm_14.03.2017.pdf>. Acesso em: 25 setembro 2019.
- ²⁴ Silva, J. L.; Tundisi, J. G. Projeto de Ciência para o Brasil. Disponível em: <<http://www.abc.org.br/atuacao/nacional/projeto-de-ciencia-para-o-brasil/>>. Acesso em: 25 setembro 2019.
- ²⁵ Coura, M.; Arroyos, G.; Correia, L.; Frem, R. Como obter nanopartículas de ouro usando suco de limão? *Química Nova* **2018**, *5*, 533. [CrossRef]
- ²⁶ Dhand, C.; Dwivedi, N.; Loh, C. L.; Ying, A. N. J.; Verma, N. K.; Beuerman, R. W.; Lakshminarayanan, R.; Ramakrishna, S.; Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances* **2015**, *5*, 105003. [CrossRef]
- ²⁷ Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1780. [CrossRef][PubMed]
- ²⁸ Pareek, V.; Bhargava, A.; Gupta, R.; Jain, N.; Panwar, J. Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review. *Advanced Science, Engineering and Medicine* **2017**, *9*, 527. [CrossRef]
- ²⁹ Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; de Oliveira, L. F.; Prechtel, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. On the formation of anisotropic gold nanoparticles by sputtering onto a nitrile functionalised ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13552. [CrossRef]
- ³⁰ Valverde-Alva, M. A.; García-Fernández, T.; Villagrán-Muniz, M.; Sánchez-Aké, C.; Castañeda-Guzmán, R.; Esparza-Alegria, E.; Sánchez-Valdés, C. F.; Llamazares, J. L. S.; Herrera, C. E. M. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study. *Applied Surface Science* **2015**, *355*, 341. [CrossRef]
- ³¹ Amendola, V.; Meneghetti, M.; Granozzi, G.; Agnoli, S.; Polizzi, S.; Riello, P.; Boscaini, A.; Anselmi, C.; Fracasso, G.; Colombatti, M.; Innocenti, C.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C. Top-down synthesis of multifunctional iron oxide nanoparticles for macrophage labelling and manipulation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3803. [CrossRef]
- ³² Gracia-Pinilla, M.; Martínez, E.; Vidaurri, G. S.; Pérez-Tijerina, E. Deposition of Size- Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation. *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5*, 180. [CrossRef]
- ³³ Tamilvanan, A.; Balamurugan, K.; Ponappa, K.; Kumar, B. M. Copper Nanoparticles: Synthetic Strategies, Properties and Multifunctional Application. *International Journal of Nanoscience* **2014**, *13*, 1430001. [CrossRef]

- ³⁴ Quintana, M.; Haro-Poniatowski, E.; Morales, J.; Batina, N. Synthesis of selenium nanoparticles by pulsed laser ablation. *Applied Surface Science* **2002**, *195*, 175. [CrossRef]
- ³⁵ Censabella, M.; Torrisi, V.; Boninelli, S.; Bongiorno, C.; Grimaldi, M. G.; Ruffino, F. Laser ablation synthesis of mono- and bimetallic Pt and Pd nanoparticles and fabrication of Pt- Pd/ Graphene nanocomposites. *Applied Surface Science* **2019**, *475*, 494. [CrossRef]
- ³⁶ Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 3805. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁷ Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700. [CrossRef]
- ³⁸ 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. Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10* (Suppl. 1), 201. [CrossRef]
- ³⁹ Morais, S. F. A.; Silva, M. G. A. da; Silva, E. C. da; Melo, A. M. F. de; Pacheco, L. H.; Meneghetti, M. R. Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles in Castor Oil. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 95. [CrossRef]
- ⁴⁰ da Silva, M. G. A.; Nunes, Á. M.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method. *Comptes Rendus Chimie* **2013**, *16*, 640. [CrossRef]
- ⁴¹ Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1957. [CrossRef]
- ⁴² Sau, T. K.; Murphy, C. J. Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution. *Langmuir* **2004**, *20*, 6414. [CrossRef]
- ⁴³ Philip, D.; Unni, C.; Aromal, S. A.; Vidhu, V. K. Murraya Koenigii leaf-assisted rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *78*, 899. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁴ Salem, A.; Saion, E.; Al-Hada, N. M.; Mohamed Kamari, H.; Shaari, A. H.; Abdullah, C. A. C.; Radiman, S. Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles via thermal treatment technique. *Results in Physics* **2017**, *7*, 1556. [CrossRef]
- ⁴⁵ Barbeta, V. B.; Jardim, R. F.; Kiyohara, P. K.; Effenberger, F. B.; Rossi, L. M. Magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 073913. [CrossRef]
- ⁴⁶ Quievryn, C.; Bernard, S.; Miele, P. Polyol-Based Synthesis of Praseodymium Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology* **2014**, *4*, 7. [CrossRef]
- ⁴⁷ Jin, M.; Zhang, H.; Xie, Z.; Xia, Y. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6352. [CrossRef]
- ⁴⁸ Castro, E. G.; Salvatierra, R. V.; Schreiner, W. H.; Oliveira, M. M.; Zarkin, A. J. G. Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 360. [CrossRef]
- ⁴⁹ Santos, J.; Santos, M.; Thesing, A.; Tavares, F.; Griep, J.; Rodrigues, M. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química Nova* **2016**, *9*, 1098. [CrossRef]
- ⁵⁰ Cao, J.; Sun, T.; Grattan, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *195*, 332. [CrossRef]
- ⁵¹ de Oliveira, F.; Nascimento, L.; Calado, C.; Meneghetti, M.; da Silva, M. Aqueous-Phase Catalytic Chemical Reduction of p-Nitrophenol Employing Soluble Gold Nanoparticles with Different Shapes. *Catalysts* **2016**, *6*, 215. [CrossRef]
- ⁵² Fen-Ying Kong; Jin-Wei Zhang; Rong-Fang Li; Zhong-Xia Wang; Wen-Juan Wang; Wei Wang Unique Roles of Gold Nanoparticles in Drug Delivery, Targeting and Imaging Applications. *Molecules* **2017**, *22*, 1445. [CrossRef]
- ⁵³ García-Lojo, D.; Núñez-Sánchez, S.; Gómez-Graña, S.; Grzelczak, M.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Plasmonic Supercrystals. *Accounts of Chemical Research* **2019**, *52*, 1855. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁴ Toma, H. E.; *O Mundo Nanométrico: A Dimensão do Novo Século*. 2^a Ed., Oficina de Textos: São Paulo, 2009.
- ⁵⁵ Lohse, S. E.; Murphy, C. J. Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15607. [CrossRef]

- ⁵⁶ Atkins, P.; Paula, J.; *Físico-Química Vol. 2*. 10a Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2018.
- ⁵⁷ Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications. Edited by Satoshi Horikoshi and Nick Serpone, 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. Chapter 1. Introduction to Nanoparticles. Satoshi Horikoshi and Nick Serpone.
- ⁵⁸ Link, S.; El-Sayed, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8410. [CrossRef]
- ⁵⁹ Link, S.; El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, *19*, 409. [CrossRef]
- ⁶⁰ Lee, K.-S.; El-Sayed, M. A. Dependence of the Enhanced Optical Scattering Efficiency Relative to That of Absorption for Gold Metal Nanorods on Aspect Ratio, Size, End-Cap Shape, and Medium Refractive Index. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20331. [CrossRef]
- ⁶¹ Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. Monolayer-Protected Cluster Molecules. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 27. [CrossRef]
- ⁶² Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3846. [CrossRef]
- ⁶³ Walters, G.; Parkin, I. P. The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 574. [CrossRef]
- ⁶⁴ Ho, W. Single-molecule chemistry. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 11033. [CrossRef]
- ⁶⁵ Bellec, A.; Lagoute, J.; Repain, V. Molecular electronics: Scanning tunneling microscopy and single-molecule devices. *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21*, 1287. [CrossRef]
- ⁶⁶ IBM (atoms). Disponível em: < [https://en.wikipedia.org/wiki/IBM_\(atoms\)](https://en.wikipedia.org/wiki/IBM_(atoms))>. Acesso em: 25 setembro 2019.
- ⁶⁷ Hla, S.-W.; Braun, K.-F.; Iancu, V.; Deshpande, A. Single-Atom Extraction by Scanning Tunneling Microscope Tip Crash and Nanoscale Surface Engineering. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1997. [CrossRef]
- ⁶⁸ Shriver, D.; Atkins, P.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Inorganic Chemistry*, 5^a Ed., Oxford University Press: Oxford, 2010, cap. 25.
- ⁶⁹ Balzani, V., Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. Geoffrey A. Ozin and André C. Arsenault. *Advanced Materials* **2006**, *2*, 5, 1774. [CrossRef]
- ⁷⁰ Huang, Y.; Chen, T.; Zhang, L.; Dai, L.; Rong, Y.; Liu, Z.; Tong, D. Light-Triggered Reversible Self-Assembly of Gold Nanoparticle Oligomers for Tunable SERS. *Langmuir* **2015**, *31*, 1164. [CrossRef]
- ⁷¹ Huang, P.; Lin, J.; Li, W. W.; Rong, P. F.; Wang, Z.; Wang, S. J.; Wang, X. P.; Sun, X. L.; Aronova, M.; Niu, G.; Leapman, R. D.; Nie, Z. H.; Chen, X. Y. Biodegradable gold nanovesicles with an ultrastrong plasmonic coupling effect for photoacoustic imaging and photothermal therapy. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13960. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷² Tian, J.; Huang, B.; Zhang, W. Precise Self-Assembly and Controlled Catalysis of Thermoresponsive Core-Satellite Multicomponent Hybrid Nanoparticles. *Langmuir* **2019**, *35*, 266. [CrossRef]
- ⁷³ Zhang, S. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nature Biotechnology* **2003**, *21*, 10, 1171. [CrossRef]
- ⁷⁴ Xu, Z.; Wang, L.; Fang, F.; Fu, Y.; Yin, Z. A Review on Colloidal Self-Assembly and their Applications. *Current Nanoscience* **2016**, *12*, 725. [CrossRef]
- ⁷⁵ Whitesides, G. M. Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295*, 2418. [CrossRef]
- ⁷⁶ Galáxia NGC 414. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Gal%C3%A1xia>>. Acesso em 25 setembro 2019.
- ⁷⁷ da Silva, J. A.; Meneghetti, M. R. New Aspects of the Gold Nanorod Formation Mechanism via Seed-Mediated Methods Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **2018**, *34*, 366. [CrossRef]
- ⁷⁸ Guterres, M. F. A. N.; Ronconi, C. M. Artificial molecular machines. *Revista Virtual Química* **2009**, *1*, 104. [CrossRef]
- ⁷⁹ Balzani, V.; Credi, A.; Mattersteig, G.; Matthews, O. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Switching of Pseudorotaxanes and Catenanes Incorporating a Tetrathiafulvalene Unit by Redox and Chemical Inputs. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 1924. [CrossRef]
- ⁸⁰ Liu, D.; Zhou, F.; Li, C.; Zhang, T.; Zhang, H.; Cai, W.; Li, Y. Black Gold: Plasmonic Colloidosomes with Broadband Absorption Self-Assembled from Monodispersed Gold Nanospheres by Using a Reverse Emulsion System. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 9596. [CrossRef]

- ⁸¹ Qj, L., Li, D. Self-assembly of inorganic nanoparticles mediated by hostguest interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2018**, 35, 59. [[CrossRef](#)]
- ⁸² Xu, L.; Ma, W.; Wang, L.; Xu, C.; Kuang, H.; Kotov, N. A. Nanoparticle assemblies: dimensional transformation of nanomaterials and scalability. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 3117. [[CrossRef](#)]
- ⁸³ Kraus, T.; Brodoceanu, D.; Pazos-Perez, N.; Fery, A. Colloidal Surface Assemblies: Nanotechnology Meets Bioinspiration. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 4529. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁴ Kitching, H.; Shiers, M. J.; Kenyon, A. J.; Parkin, I. P. Self-assembly of metallic nanoparticles into one dimensional arrays. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 6985. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁵ Santos, J.; Santos, M.; Thesing, A.; Tavares, F.; Griep, J.; Rodrigues, M. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química Nova* **2016**. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁶ Han, X.; Goebel, J.; Lu, Z.; Yin, Y. Role of Salt in the Spontaneous Assembly of Charged Gold Nanoparticles in Ethanol. *Langmuir* **2011**, 27, 5282. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁷ Gangula, A.; Chelli, J.; Bukka, S.; Poonthiyil, V.; Podila, R.; Kannanc, R.; Rao, A. M. Thione– gold nanoparticles interactions: Vroman-like effect, self-assembly and sensing. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 22866. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁸ Thomas, K. G.; Barazzouk, S.; Ipe, B. I.; Joseph, S. T. S.; Kamat, P. V. Uniaxial Plasmon Coupling through Longitudinal Self-Assembly of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 13066. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁹ Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small* **2009**, 5, 1600. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁰ Flauraud, V.; Mastrangeli, M.; Bernasconi, G. D.; Butet, J.; Alexander, D. T. L.; Shahrabi, E.; Martin, O. J. F.; Brugger, J. Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. *Nature Nanotechnology* **2016**, 12, 73. [[CrossRef](#)]
- ⁹¹ Zhang, S.; Kou, X.; Yang, Z.; Shi, Q.; Stucky, G. D.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. Nanonecklaces assembled from gold rods, spheres, and bipyramids. *Chemical Communications*. **2007**, 1816. [[CrossRef](#)]
- ⁹² Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, 4, 3591. [[CrossRef](#)]
- ⁹³ Eral, H. B.; Augustine, D. M.; Duits, M. H. G.; Mugele, F. Suppressing the coffee stain effect: how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting. *Soft Matter* **2011**, 7, 4954. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁴ Khanal, B. P.; Zubarev, E. R. Rings of Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 2195. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁵ Wang, Q.; Wang, Z.; Li, Z.; Xiao, J.; Shan, H.; Fang, Z.; Qi, L. Controlled growth and shape- directed self-assembly of gold nanoarrows. *Science Advances* **2017**, 3, e1701183. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁶ Liz-Marzán, L. M. Nanometals. *Materials Today* **2004**, 7, 26. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁷ Giljohann, D. A.; Seferos, D. S.; Daniel, W. L.; Massich, M. D.; Patel, P. C.; Mirkin, C. A. Gold Nanoparticles for Biology and Medicine. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 3280. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁸ Xue, Y.; Li, X.; Li, H.; Zhang, W. Quantifying thiol–gold interactions towards the efficient strength control. *Nature Communications* **2014**, 5, 4348. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁹ Pan, B.; Ao, L.; Gao, F.; Tian, H.; He, R.; Cui, D. End-to-end self-assembly and colorimetric characterization of gold nanorods and nanospheres via oligonucleotide hybridization. *Nanotechnology* **2005**, 16, 1776. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁰ Heddle, J. Gold Nanoparticle-Biological Molecule Interactions and Catalysis. *Catalysts*, **2013**, 3, 683. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰¹ Digiacomio, L.; Palchetti, S.; Giulimondi, F.; Pozzi, D.; Zenezini Chiozzi, R.; Capriotti, A. L.; Laganà, A.; Caracciolo, G. The biomolecular corona of gold nanoparticles in a controlled microfluidic environment. *Lab on a Chip* **2019**, 19, 2557. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰² Park, S. Y.; Lytton-Jean, A. K. R.; Lee, B.; Weigand, S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. DNA- programmable nanoparticle crystallization. *Nature* **2008**, 451, 553. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰³ Lin, H.; Lee, S.; Sun, L.; Spellings, M.; Engel, M.; Glotzer, S. C.; Mirkin, C. A. Clathrate colloidal crystals. *Science* **2017**, 355, 931. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁴ Wei, J.; Niikura, K.; Higuchi, T.; Kimura, T.; Mitomo, H.; Jinnai, H.; Joti, Y.; Bessho, Y.; Nishino, Y.; Matsuo, Y.; Ijiro, K. Yolk/Shell Assembly of Gold Nanoparticles by Size Segregation in Solution. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 3274. [[CrossRef](#)]

¹⁰⁵ Yan, C.; Wang, T. A new view for nanoparticle assemblies: from crystalline to binary cooperative complementarity. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 1483. [[CrossRef](#)]

¹⁰⁶ Thai, T.; Zheng, Y.; Ng, S. H.; Mudie, S.; Altissimo, M.; Bach, U. Self-Assembly of Vertically Aligned Gold Nanorod Arrays on Patterned Substrates. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 8732. [[CrossRef](#)]

¹⁰⁷ Jaeger, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication*, 2^a Ed., Prentice-Hall: New Jersey, 2002.

¹⁰⁸ Fustin, C.-A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20*, 9114. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]