

 <p>UFAL</p>	<p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA</p>	 <p>IQB</p>
---	--	---

Sarah Morais Bezerra

PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Maceió

2019

Sarah Morais Bezerra

PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió

2019



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 04 de fevereiro de 2019

2. Aluno / matrícula: Sarah Morais Bezerra / 13210465

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
Mario Roberto Meneghetti / IQB

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Mario Roberto Meneghetti	(Presidente)	Nota: 10,0
Abner Magalhães Nunes	(1º avaliador)	Nota: 10,0
Icaro Mota Oliveira	(2º avaliador)	Nota: 10,0
Simoni Plentz Meneghetti	(3º avaliador)	Nota: 10,0

5. Título do Trabalho: Processos de Automontagem de Nanopartículas Metálicas

6. Local: Sala de reuniões, IQB

7. Apresentação: Horário início: ~~10h00~~ Horário final: 10h35
Arguição: Horário início: 10h35 Horário final: 11h50

8. Nota final: 10,0 (dez inteiros)

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 35 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 15 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 04 de fevereiro de 2019

Presidente:

1º Avaliador: Abner Magalhães Nunes

2º Avaliador: Icaro Mota Oliveira

3º Avaliador: Simoni Plentz Meneghetti

Candidato: Sarah Morais Bezerra

 <p>UFAL</p>	<p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA</p>	 <p>IQB</p>
--	--	---

Membros da Comissão Julgadora do Trabalho de Conclusão de Curso de Sarah Morais Bezerra, apresentada ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 04 de fevereiro de 2019.

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti /IQB/UFAL (Orientador)

Prof. Dr. Simoni Margareti Plentz Meneghetti /IQB/UFAL

MSc. Ábner Magalhães Nunes IQB/UFAL

MSc. Ícaro Mota Oliveira /IQB/UFAL

A minha mãe, minha irmã e meus avós.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo que ele já me deu durante todo esse caminho que já tracei. Segundo, agradeço a minha mãe, **Sandra Roberta**, por ser essa mulher incrível que criou a mim e a minha irmã com tanto amor e dedicação, momis, você é um exemplo de superação, muito obrigada por sempre me apoiar. Agradeço a minha avó **Débora Soares**, por ter tanta paciência comigo e por ser uma pessoa tão maravilhosa que me apresentou o amor aos livros e me ensinou matemática. Agradeço também ao meu avô **Ezequiel Bezerra** por estar sempre presente na minha vida e por ter tido um papel tão importante na minha vida.

Agradeço também ao meu orientador, **Prof. Mario**, por toda paciência pra lidar comigo – principalmente quando eu não respondo por horas no whatsapp – por todos os ensinamentos que com certeza eu vou levar para o resto da minha vida e por se tornar também um amigo; agradeceria também se parasse de usar minha xícara, mas sei que essa é mais difícil de acontecer.

Ao **Ícaro Oliveira**, por inicialmente ser meu companheiro de projeto, mas que se tornou uma pessoa tão especial na minha vida, com sua alegria e danças todos os dias de manhã. Obrigada por ser uma pessoa tão positiva e compreensiva, você é um anjo e eu te desejo todo o sucesso do mundo.

As minhas amigas, **Maryana Shining**, **Lillia Lamar** e **Iris Correia**, que estão comigo desde o início da graduação e que são pessoas indispensáveis na minha vida, obrigada por aturarem minha felicidade durante todo esse tempo, vocês são minhas meninas que eu sei que estarão em minha vida pra sempre. Também agradeço aos amigos que fiz ao longo do curso, **Claudia Calado**, **Lucas Rafael**, **Douglas Rozendo**, inclusive aos que vieram um pouco depois, **Anderson Selton**, **Antonio Feitosa**, **Victoria Costa** e **Fabiana Albuquerque**. Obrigada pelas incontáveis horas na copa do laboratório (incontáveis mesmo, né haha) fofocando e tomando café. Vocês são pessoas maravilhosas as quais eu desejo tudo de melhor e espero do fundo do meu coração que nossa amizade continue pra sempre.

Agradeço também aos amigos que o GCaR me trouxe, especialmente, **Ábner Magalhães**, **Francielle Moura**, **Thatiane Veríssimo**, **Cintya D'Angeles**, **Eid Silva**, **Anne Dayse**, **Bruna Bernardes**, **Geovânia Cordeiro**, **Marcos Antônio**, **Mayara Pereira** e **Daisy Breda**. Obrigada por tantas conversas e por fazerem o GCaR um lugar tão bom, tudo por conta da presença de vocês.

A banca examinadora, Prof. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Msc. Ícaro Mota Oliveira e Msc. Abner Magalhães Nunes por aceitarem o convite de avaliação.

A Universidade Federal de Alagoas, ao Instituto de Química e Biotecnologia e todos seus professores.

RESUMO

Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse de cientistas por processos de automontagem de nanomateriais. Estes processos podem ser utilizados não apenas para a geração de dispositivos nanoestruturados, mas também para a observação e geração de propriedades singulares em materiais nanoestruturados decorrentes a interação entre seus componentes. Devido a importância desse tema para o desenvolvimento de produtos nanotecnológicos, foram descritos neste trabalho quatro processos de automontagem, com foco no uso de nanopartículas metálicas como blocos de construção, mais observados na literatura. Este trabalho foi motivado após iniciar minhas pesquisas como Iniciação Científica no Grupo de Catálise e Reatividade Química do IQB/Ufal, que a partir de então, verificou-se a necessidade de realizar uma pesquisa bibliográfica ampla, mas não extensiva, com o objetivo de abordar os principais conceitos e ideias na geração de nanoestruturas elaboradas por processos de automontagem. A partir desse estudo, foi possível notar uma preferência dos pesquisadores em certos processos de automontagem e no tipo de nanopartículas metálicas empregadas como blocos de construção. Além disso, foi verificado que muitos conceitos ainda carecem de uma exata definição, pois estudos mais amplos de processos de automontagem de nanopartículas é uma assunto relativamente novo. Não obstante, esse trabalho foi bastante enriquecedor, pois baseou-se em pesquisas de ponta numa área de ponta da nanociência e nanotecnologia.

Palavras chave: nanopartículas, automontagem, auto-organização, interação entre partículas, nanotecnologia

ABSTRACT

In recent years, scientists have been increasingly interested in self-assembling nanomaterials. These processes can be used not only for the generation of nanostructured devices, but also for the observation and generation of unique properties in nanostructured materials resulting from the interaction between their components. Due to the importance of this theme for the development of nanotechnological products, four of the most used self-assembly processes were described in this work, focusing on the use of metallic nanoparticles as building blocks. This work was motivated after starting my research as a Scientific Initiation in the IQB/Ufal Group of Chemical Catalysis and Reactivity, which it was verified the need to carry out a broad but not extensive bibliographical research with the aim of approaching the main concepts and ideas in the generation of nanostructures elaborated by self-assembly processes. From this study, it was possible to note a preference of researchers in certain self-assembly processes and in the type of metallic nanoparticles used as building blocks. In addition, it has been found that many concepts still lack an exact definition, since larger studies of nanoparticle self-assembling processes is a relatively new subject. Nevertheless, this work was very enriching, since it was based on cutting-edge research in an area of nanoscience and nanotechnology.

Key words: nanoparticles, self-assembly, self-organization, particle interaction, nanotechnology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de diferentes morfologias de nanopartículas de ouro e como suas cores são afetadas pelas mesmas.....16
- Figura 2** - Taça de Licurgo, quando iluminada em diferentes ângulos.16
- Figura 3** - (a) Representação do efeito de LSPR em AuNSs (b) espectro de UV-Vis característico formado (c) representação do efeito de LSPR em AuNRs (d) espectro de UV-Vis característico com duas bandas respectivas a morfologia da partícula. ..18
- Figura 4** - (a) Esquema mostrando uma monocamada automontadas de surfactantes em uma superfície, (b) esquema mostrando a estrutura de um cristal líquido empregando moléculas com estrutura discoide, (c) Messier 81, galáxia em espiral, (d) Formação de uma colônia de bactérias.....19
- Figura 5** - (a,b) imagens de MET das nanopartículas antes e depois do processo de automontagem e (c) UV-Vis do processo de automontagem de nanopartículas de ouro com ligante tiolado (ácido mercaptoacético) em função do tempo.....24
- Figura 6** - Exemplo de um processo de: (a) homomontagem de nanopartícula de ouro e (b) heteromontagem de nanopartícula de ouro de diferentes morfologias.25
- Figura 7** - Imagens de MET de (a) nanopartículas de ouro agregadas após a automontagem e (b) um agregado de duas dimensões das nanopartículas interagindo entre si pela funcionalização do DNA.27
- Figura 8** - Formas de origami de DNA. Primeira linha: modelos de dobraduras (a) estrela, (b) rosto sorridente (c) triângulo com domínios retangulares (d) triângulo agudo com domínios trapezoidais e pontes entre eles (linhas vermelhas no fundo). Segunda linha: dia diagramas mostrando a curva das hélices nos cruzamentos (onde as hélices se tocam) e longe dos cruzamentos (onde as hélices se dobram). Cor indica o índice do par de bases ao longo do caminho de dobramento, vermelho indica a 1ª base, púrpura a 7.000ª. Duas últimas linhas: imagens de microscopia de força atômica. Barras 100 nm.28

Figura 9 - Primeira linha: tipos de morfologias utilizadas. Segunda linha: Idealização do processo de bloqueio por meio do polímero. Terceira linha: Modificação feita com o DNA na região livre. Quarta linha: Imagens de MET feitas com contraste para visualização do polímero. Para nanocubos, foi utilizado tomograma. Barras: 20 nm.	30
Figura 10 - Esquemas das nanopartículas automontadas de a – x e imagens de MET correspondentes a direta. W e x também mostram a reconstrução do tomograma dos AuNCs. As regiões laranjas sombreadas indica a presença do polímero. Escala 50 nm.....	31
Figura 11 - (a) Estrutura do ssDNA utilizado para a funcionalização da nanopartícula. De (b) a (e) Espectroscopia UV-Vis e imagens de MET das AuNPs-ssDNA em diferentes valores de pH, (b) pH 7 (c) pH 3 (d) pH 2 e (e) pH 1. MET das AuNPs-ssDNA seca de uma solução a (b') pH 7, (c') pH 3 e (e') pH 1.	32
Figura 12 - Microscopia in situ da interação das AuNSs-ssDNA supra-cristal 3D compacto. Sequência de imagens selecionadas do filme produzido em tempos específicos. Barras 50 nm.	33
Figura 13 - Estruturas anel-de-café utilizando AuNPs feitas por Khanal e Zubarev (2007).....	34
Figura 14 - (a) Diagrama do processo de evaporação e imagem de MET dos Au@AgNCs. (b) Ilustração da câmara usada no processo de automontagem. (c) Umidade (em preto) e mudança de ângulo de contato durante todo o processo de evaporação (em vermelho) (d) Imagem microscopia de força atômica de um canto do anel.....	35
Figura 15 - Imagens MEV de dos nanocubos organizados como degraus de escada: horizontalmente (a) vista de topo, (b) vista em corte. Verticalmente (c) vista de topo, (d) vista em corte.....	35
Figura 16 - Imagens instantâneas de MET in situ de filmes automontados de NPs de Pt. (a) alta concentração, (b) média concentração e (c) baixa concentração.....	36
Figura 17 - (a) nanopartículas de PbSe em movimento no substrato de SiNx. Cinco partículas de PbSe estão marcadas para mostrar seu movimento em meio ao	

solvente. (b) imagens de MET que mostram as cinco partículas de PbSe, o solvente é mostrado em coloração roxa.37

Figura 18 - (a) Nanopartículas de ouro em estruturas de super-redes 2D formadas no filme de carbono. (b) Nanopartículas de PbS também em filme de carbonos. Soluções de baixa concentração encontram-se a esquerda e de alta concentração a direita, respectivamente.37

Figura 19 - Ligante GFL sintetizado.38

Figura 20 - (a) imagem de MET da automontagem das AuNPs de 15 nm e (b) imagem XY digitalmente cortada aproximadamente no meio da vesícula formada pela automontagem.39

Figura 21 - Processo idealizado de automontagem das nanopartículas de diferentes tamanhos.39

Figura 22 - (a)-(c) MEVT e (d)-(f) Imagem de campo escuro de alto ângulo das misturas feitas com as nanopartículas de diferentes tamanhos, (a) e (d) Au-30 e Au-15 (NAu-15:NAu-30 = 7:1), (b, e) Au-30 e Au-10 (NAu-10:NAu-30 = 10:1) e (c, f) Au-30 e Au-5 (NAu-5:NAu-30 = 100:1). Escala: 150 nm.40

Figura 23 - (a,c) Padrão de difração de raios X experimental, (b,d) imagens reconstruídas da automontagem de (a,b) GFL-Au-15/Au-30 e (c,d) GFL-Au-15NP em água medido pela iluminação única do pulso do laser do raio X.41

Figura 24 - (a) Processo de gravação dos poços de 50 nm na camada de PMMA por meio de litografia por feixe de elétrons. (b) Substrato é mergulhado em uma solução de nanopartículas de ouro, as nanopartículas não interagem com o PMMA, mas através dos grupos amino conseguem interagir com sua superfície, ligando as nanopartículas aos poços. (c) montagem das nanopartículas nos poços, dependente das proporções utilizadas no estudo.42

Figura 25 - MEV de nanopartículas de ouro, organizadas com uma força iônica de 24,5 mM, em poços de 250 nm de largura. Barra de escala, 150 nm.43

Figura 26 - (a) O molde da pirâmide inversa é primeiramente transferido do silício para selos elastoméricos por replicação dupla com polidimetilsiloxano. (b) Uma gota

da solução de nanopartículas altamente concentrada é adicionada a segunda réplica, esta então é coberta com um substrato hidrofílico. Secagem e remoção do selo para produzir os arranjos no substrato alvo.44

Figura 27 - Imagens das AuNSs@PEG montadas como pirâmides quadradas. (a) organização altamente ordenada das nanopartículas em pirâmides. (b) organização interna das nanopartículas por ablação de feixe de íon localizado. (c) rede tipo fcc com uma faceta {100} em sua base.45

Figura 28 - (a) Estruturas químicas dos ligantes tiolados de diferentes cadeias alquílicas sintetizados e utilizados nesse trabalho e (b) Os dois procedimentos utilizados para os processos de funcionalização das nanopartículas.46

Figura 29 - (a,b) imagens de MEVT das montagem das nanopartículas Janus-similares (c) Padrão de difração de raios X experimental das nanopartículas Janus-similares em água (d) imagens reconstruídas.47

Figura 30 - Poros foram fabricados em um substrato de PMMA-ouro usando litografia. O fundo de cada poro foi funcionalizado com DNA. As nanopartículas também funcionalizadas com DNA são montadas camada por camada. O molde de PMMA é removido para fazer as imagens de MET.48

Figura 31 - MEV das nanopartículas organizadas após a remoção do polímero. (a) disco-cubo, (b) disco-cubo-esfera, (c) disco-cubo-cubo, (d) cubo-cubo, (e) cubo-cubo-esfera, (f) cubo-cubo-cubo (do mesmo tamanho), (g) prisma-cubo, (h) prisma-cubo-esfera, (i) cubo-cubo-cubo (tamanhos decrescentes).49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNSs	Nanoesferas de prata, do inglês: <i>silver nanospheres</i>
AuNCs	Nanocubos de ouro, do inglês: <i>gold nanocubes</i>
AuNPs	Nanopartículas de ouro, do inglês: <i>gold nanoparticles</i>
AuNRs	Nanobastões de ouro, do inglês: <i>gold nanorods</i>
AuNSs	Nanoesferas de ouro, do inglês: <i>gold nanospheres</i>
AuTPs	Nanoprismas triangulares de ouro, do inglês: <i>gold nanoprisms</i>
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
DC	Depois de Cristo
DCA	Organização química dirigida, do inglês: <i>directed chemical assembly</i> .
DLS	Espalhamento dinâmico da luz, do inglês: <i>Dynamic light scattering</i>
DMAET	Cloridrato de 2-(dimetilamino)etanotiol.
DNA	ácido desoxirribonucleico, do inglês: <i>deoxyribonucleic acid</i> .
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier, do inglês: <i>Fourier transform infrared</i>
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado, do inglês: <i>Localized surface plasmon resonance</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEVT	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão
PCXSS	Espalhamento de solução de raios X pulsado, do inglês: <i>Pulsed coherent X-ray solution scattering</i> .
PdNCs	Nanocubos de paládio, do inglês: <i>palladium nanocubes</i>

PMMA	Polimetil-metacrilato
SERS	Espectroscopia Raman amplificada por superfície, do inglês: <i>Surface enhanced Raman spectroscopy</i> .
SPR	Ressonância de plásmon de superfície, do inglês: <i>Surface plasmon resonance</i>
TEMT	Microtomografia eletrônica de transmissão, do inglês: <i>Transmission electron microscopy</i> .
UV-vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	21
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 Tipo de estudo.....	22
4 REVISÃO DE LITERATURA	23
4.1 AUTOMONTAGEM DE NANOPARTÍCULAS.....	23
4.1.2 Diferença entre homomontagem e heteromontagem	25
4.2 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM UTILIZANDO BIOMOLÉCULAS COMO AGENTES FUNCIONALIZANTES DE SUPERFÍCIE	25
4.3 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM POR MEIO DE SECAGEM DE SOLVENTES.....	33
4.4 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM REALIZADOS EM SUSPENSÃO.....	38
4.5 USO DE MOLDES PARA INDUÇÃO DO PROCESSO DE AUTOMONTAGEM .	41
4.6 USO DE DOIS OU MAIS PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM	45
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

O estudo de interação entre nanopartículas tem tido um papel importante no campo da nanociência nos últimos anos (GWO *et al.*, 2016). Tais pesquisas têm como interesse o desenvolvimento de processos de automontagem para criação de dispositivos miniaturizados que possam ser utilizados para diversos fins, como por exemplo, para a elaboração de dispositivos eletrônicos capazes de serem cada vez menores, bem como na área de medicina e cuidados para o desenvolvimento de medicamentos cada vez mais efetivos ou com propriedades novas (KHAN; SAEED; KHAN, 2017; MODY *et al.*, 2010). Para tanto, foram abordados de forma geral conceitos e propriedades de nanopartículas e a definição de automontagem e auto-organização.

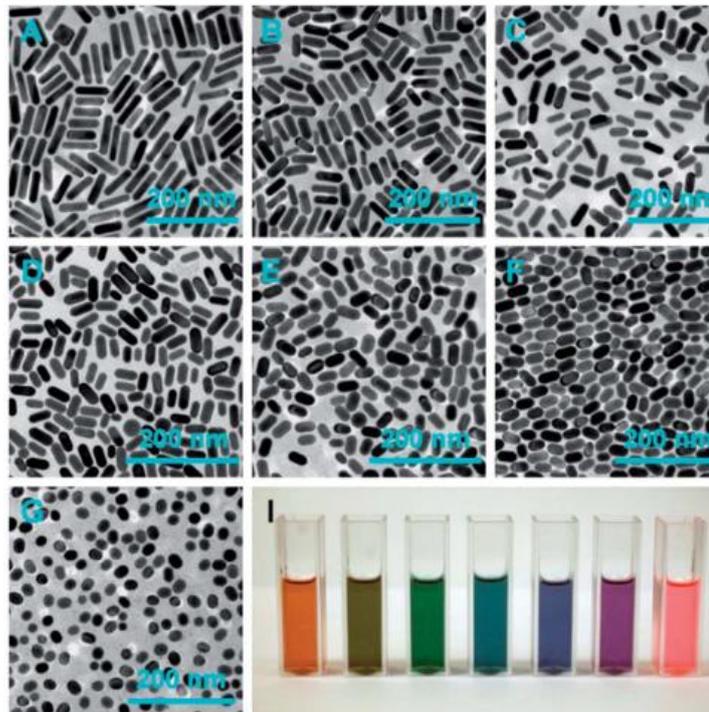
Nanopartículas

Em geral, uma nanopartícula é caracterizada pelo seu tamanho, sendo necessário que suas dimensões estejam contidas geralmente entre 1 nm e 100 nm (MURTHY, 2009). Nessa escala de tamanho, essas partículas podem ser utilizadas na produção de novos medicamentos, sistemas de armazenamento eletrônico, em processos catalíticos, óptica, entre outros. Essas diferentes possibilidades de aplicação podem advir das propriedades físico-químicas que podem se manifestar na matéria nessa escala de tamanho, i.e. diferentes daquelas encontradas sua forma mássica (VOLLATH, 2013). Essas novas propriedades – ponto de fusão, ponto de ebulição, área superficial, ópticas eletrônicas – tornam-se um dos fatores de maior interesse em pesquisas realizadas com materiais nanométricos. A diferença no tamanho e na morfologia das nanopartículas também influencia em diferentes propriedades das mesmas, como pode ser observado na Figura 1 (ZHENG *et al.*, 2013).

Apesar de ser considerado um campo de pesquisa relativamente novo, a utilização de nanopartículas pelo homem acontece desde tempos remotos (VOLLATH, 2013). Um exemplo clássico é a taça de Licurgo (quarto século DC), que apresenta uma propriedade singular de mostrar-se com diferentes cores quando iluminada internamente ou externamente (Figura 2). O fenômeno é explicado pela presença de nanopartículas de ouro e prata de cerca de 70 nm presentes no vidro da taça. O mesmo pode ser observado nas catedrais de certas igrejas, como a Catedral de

Chartes, na França, que contém vitrais coloridos por nanopartículas de diferentes tamanhos e precursores metálicos (KHAN; SAEED; KHAN, 2017; VOLLATH, 2013).

Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de diferentes morfologias de nanopartículas de ouro e como suas cores são afetadas pelas mesmas.



Fonte: ZHENG, 2013.

Figura 2 - Taça de Licurgo, quando iluminada em diferentes ângulos.



Fonte: The Trustees of the British Museum

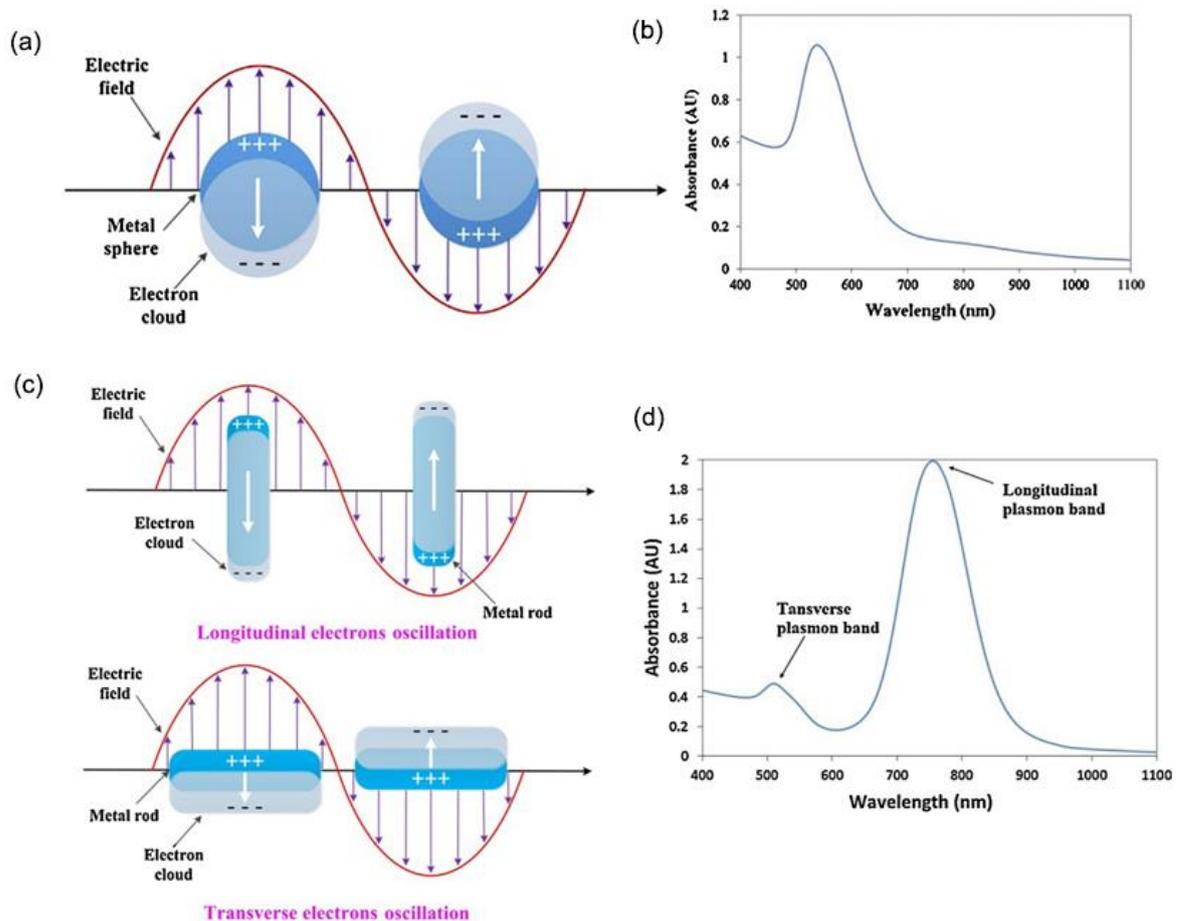
Outra classe de nanopartículas que tem aplicações similares são os pontos quânticos, *quantum dots*, que são definidos, de acordo com Yadav (2016), como

cristais semicondutores luminescentes de tamanho nanométrico que possuem propriedades químicas e físicas únicas por conta de seu tamanho e sua estrutura altamente compacta (YADAV; RAIZADAY, 2016). Estas nanopartículas apresentam propriedades luminescentes (BERA *et al.*, 2010) que podem ser utilizadas em diversos campos de pesquisa, como para a produção de biossensores de biomoléculas e na detecção de biomarcadores de câncer, como foi feito no trabalho de Pantapasis e colaboradores (2017). (BASTAKOTI; LIU, 2017)

Nanopartículas metálicas, em geral, são materiais interessantes também para a criação de biossensores. Esta aplicação está diretamente relacionada a propriedade de ressonância plasmônica de superfície localizada (da sigla em inglês, LSPR) que ocorre em nanopartículas metálicas e que não é observada quando em sua forma mássica. O efeito da LSPR é verificado quando o campo eletromagnético da luz interage com as nanopartículas e induz a oscilação coletiva de seus elétrons da banda de condução, em ressonância com a frequência da luz, o que causa uma forte absorção da luz que se traduz em espectros de absorção (Figura 3 (a) e (c)) (CAO; SUN; GRATTAN, 2014).

A LSPR é dependente da morfologia da nanopartícula metálica, assim, cada morfologia gera um espectro de absorção característico. Nanoesferas de ouro, por exemplo, têm apenas uma banda característica (Figura 3 (b)), enquanto que nanobastões de ouro apresentam duas bandas de absorção (Figura 3 (d)) – sendo uma a representação da região longitudinal e a outra, a transversal, ou seja dos eixos longos e curtos dos nanobastões. (CAO; SUN; GRATTAN, 2014; SANTOS *et al.*, 2016)

Figura 3 - (a) Representação do efeito de LSPR em AuNSs (b) espectro de UV-Vis característico formado (c) representação do efeito de LSPR em AuNRs (d) espectro de UV-Vis característico com duas bandas respectivas a morfologia da partícula.



Fonte: CAO, 2014.

Automontagem e auto-organização

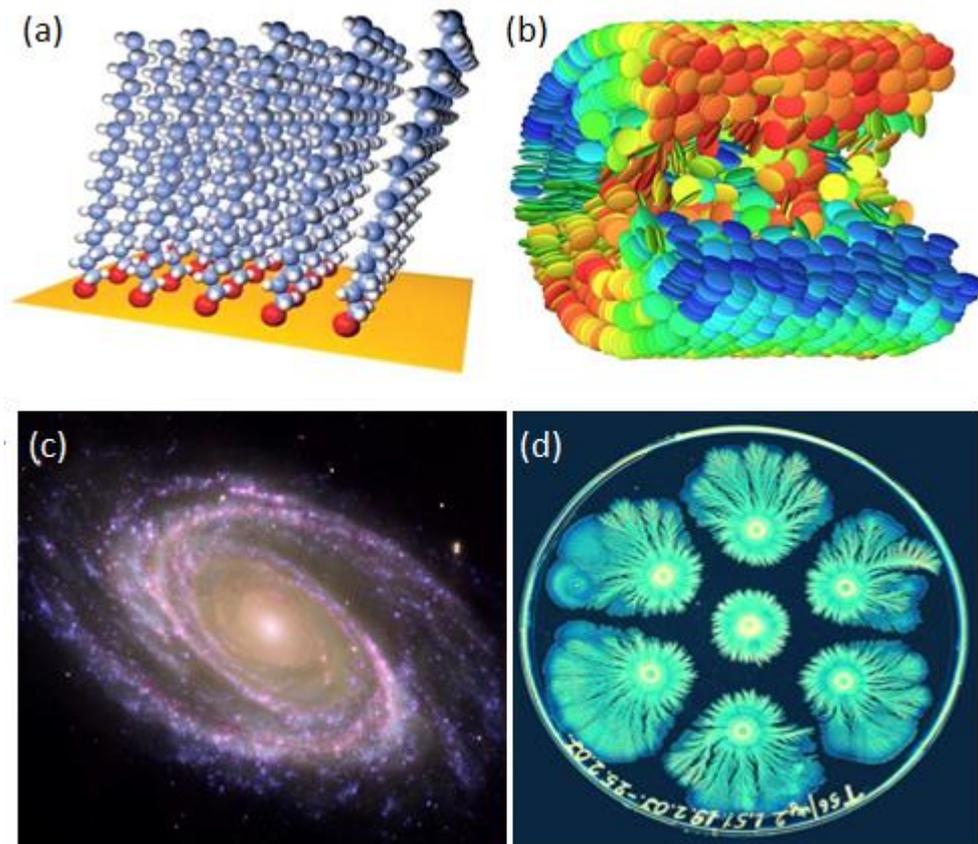
A automontagem pode ser definida, de acordo com Varga (2016), como o processo no qual os componentes de um sistema - sejam moléculas, polímeros, partículas coloidais ou partículas macroscópicas - se organizam em estruturas ou padrões ordenados e/ou funcionais como consequência de interações locais específicas entre os próprios componentes, sem direção externa. (VARGA, 2016).

Os processos de automontagem podem ser classificados como estáticos e dinâmicos, sendo o último mais complexo do que o primeiro, uma vez que a automontagem dinâmica só ocorre quando o sistema está dissipando energia, e por isso é muito mais complicado de ser estudado. Em contrapartida a automontagem estática, envolve sistemas que estão em algum tipo de equilíbrio termodinâmico.

Ressalta-se que, sistemas automontados podem ser observados em diferentes partes do universo, seja na escala macro, micro, e como já relatado, na escala nanométrica (WHITESIDES; GRZYBOWSKI, 2002).

O sistema solar, por exemplo, é um tipo de automontagem dinâmico, já cristais líquidos e coloides fazem parte da automontagem estática após sua formação. Outros exemplos de automontagem estática e dinâmica podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 - (a) Esquema mostrando uma monocamada automontadas de surfactantes em uma superfície (Estático), (b) esquema mostrando a estrutura de um cristal líquido empregando moléculas com estrutura discoide (Estático), (c) Messier 81, galáxia em espiral (Dinâmico), (d) Formação de uma colônia de bactérias (Dinâmico).



Fonte: Thermo Scientific, 2015; SENTKER, et. al, 2018; NASA, 2007; BEN-JACOB, 2009.

O estudo de processos de automontagem na Química originou-se através de pesquisas em química orgânica, onde inicialmente eram compreendidas as interações de moléculas tal como polímeros e surfactantes. No decorrer dos anos estes estudos foram expandidos para campos mais específicos, impactando sobre

as áreas da robótica, microeletrônica e nanociência (HALLEY; WINKLER, 2008; WHITESIDES; KRIEBEL; MAYERS, 2013).

Observa-se na literatura especializada alguns problemas de definição e diferenciação entre processo de automontagem e auto-organização de materiais, pois muitas vezes esses dois termos são utilizados como se fossem sinônimos. De acordo com Halley e Winkler (2008), a auto-organização requer uma energia externa para ocorrer, e se essa energia externa é retirada do meio a auto-organização vai se dissipando. Em outras palavras, um processo de auto-organização ocorre quando o sistema não esteja em equilíbrio. Por outro lado, a automontagem ocorre quando o sistema está em equilíbrio (HALLEY; WINKLER, 2008). Neste trabalho utilizaremos a expressão automontagem (que pode ser dinâmica ou estática) e a expressão auto-organização como sendo processos que geram estruturas com padrão específico. De modo geral empregar-se-á a expressão automontagem nesse trabalho.

2 OBJETIVOS

Geral

Realizar uma abordagem geral e exploratória da literatura relativa aos diferentes processos de automontagem utilizando nanopartículas metálicas bem como sua gama de aplicação na geração de materiais e dispositivos nanoestruturados.

Específicos

Conceituar automontagem de nanopartículas metálicas;

Abordar as principais características das nanopartículas metálicas assim como, processos de automontagem;

Apresentar algumas aplicabilidades destes processos.

3 METODOLOGIA

a. Tipo de estudo

Pesquisa exploratória: de acordo com Gil (2007), pesquisas exploratórias têm como objetivo principal proporcionar uma visão geral de determinado fato e esclarecer conceitos e ideias. Esse tipo de pesquisa pode ser dividido em diversas etapas (GIL, 2007).

1ª Etapa: Coleta de dados gerais

Seleção de artigos referentes a nanopartículas metálicas e os primeiros processos de automontagem citados em literatura.

Critérios utilizados: Alto índice de citações

2ª Etapa: Coleta de dados específicos

Seleção de artigos referentes a processos de automontagem de nanopartículas metálicas.

Todos os artigos foram pesquisados em diversos bancos de dados, como: Periódicos CAPES, Wiley Library Online, PubMed e Google Acadêmico.

3ª Etapa: Análise e interpretação de artigos

Análise das informações obtidas pelas leituras;

Descrição dos processos de automontagem;

Observação de relações entre os processos de automontagem e escrita dessas relações.

4 REVISÃO DE LITERATURA

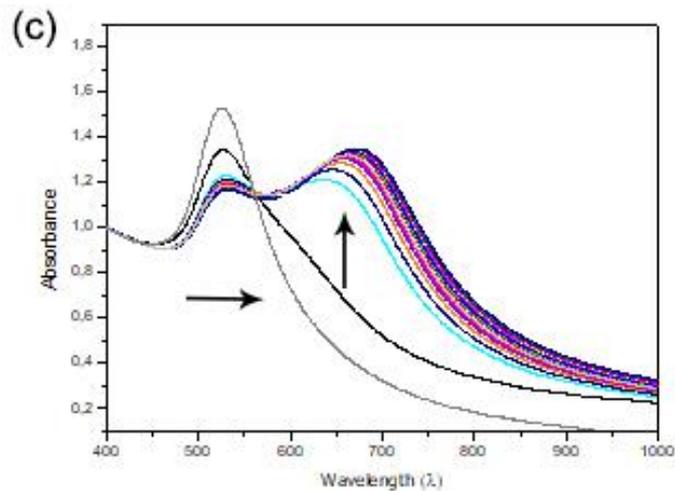
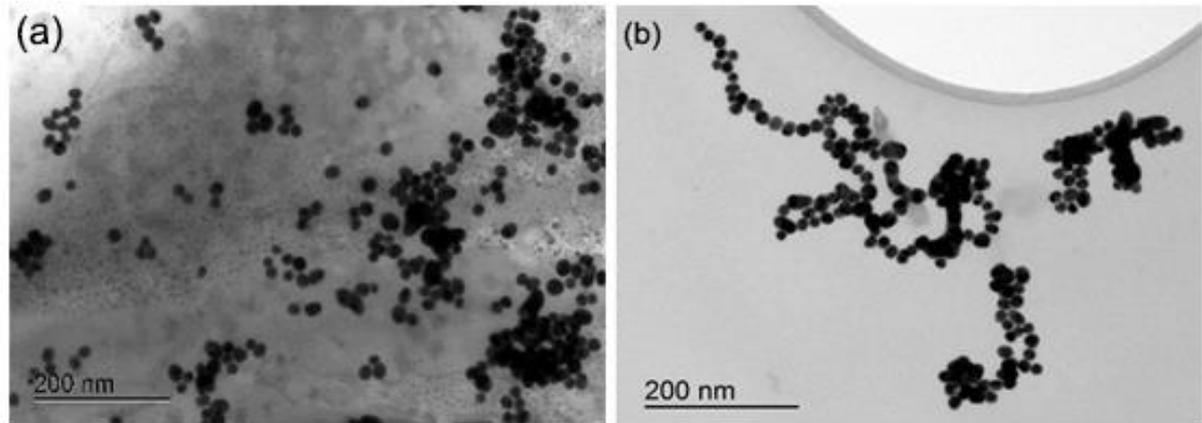
4.1 AUTOMONTAGEM DE NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas metálicas possuem diversas aplicabilidades, podendo ser utilizadas como catalisadores, sensores, marcadores forenses, células solares em medicamentos entre outros (KHAN; SAEED; KHAN, 2017; MODY *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2016). A partir de processos de automontagem de nanopartículas podem-se obter novos materiais tão quanto gerar novas propriedades e/ou aplicações. Isso acontece porque quando a interação entre as nanopartículas ocorre, suas propriedades individuais podem mudar e criar propriedades coletivas, pois as mesmas estão intrinsecamente ligadas as interações entre as partículas e por sua organização no meio (GWO *et al.*, 2016; VERMANT *et al.*, 2010).

Um exemplo clássico para demonstrar o quanto estas propriedades mudam quando as nanopartículas sofrem algum tipo de organização específica, é efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (da sigla em inglês, LSPR). Este é um fenômeno que acontece em nanopartículas metálicas que pode ser observado quando se obtém morfologias diferentes, ligantes na superfície, diferença no tamanho e na organização das nanopartículas no meio reacional. De acordo com Santos e colaboradores (2016), qualquer um desses tipos de mudança, afeta o índice de refração próximo à superfície do metal, mudando a frequência da LSPR e em consequência, mudando seu espectro de absorção, como pode ser visto na Figura 5 (CAO; SUN; GRATTAN, 2014; SANTOS *et al.*, 2016).

Tais mudanças, por exemplo, podem ser utilizadas para fabricação de biossensores extremamente específicos pela manipulação das nanopartículas no meio, seja por diferentes morfologias ou diferentes tamanhos de nanopartículas interagindo entre si. Mudanças no comprimento de onda de absorção podem ser ajustadas para regiões do infravermelho e visível, fazendo exequível o desenvolvimento de sensores especialmente fabricados para uma gama de aplicações (CAO *et. al.*, 2014).

Figura 5 - (a,b) imagens de MET das nanopartículas antes e depois do processo de automontagem e (c) UV-Vis do processo de automontagem de nanopartículas de ouro com ligante tiolado (ácido mercaptoacético) em função do tempo.



Fonte: Autor, 2017.

Além disso, estruturas geradas a partir da automontagem de nanopartículas também podem ser utilizadas para diagnóstico de doenças, como fizeram Hou e colaboradores (2016), ao promover a automontagem de nanopartículas de ouro mediada por íons de gadolínio, para melhorar a qualidade de agentes de contraste para o diagnóstico de câncer (HOU, et. al., 2016).

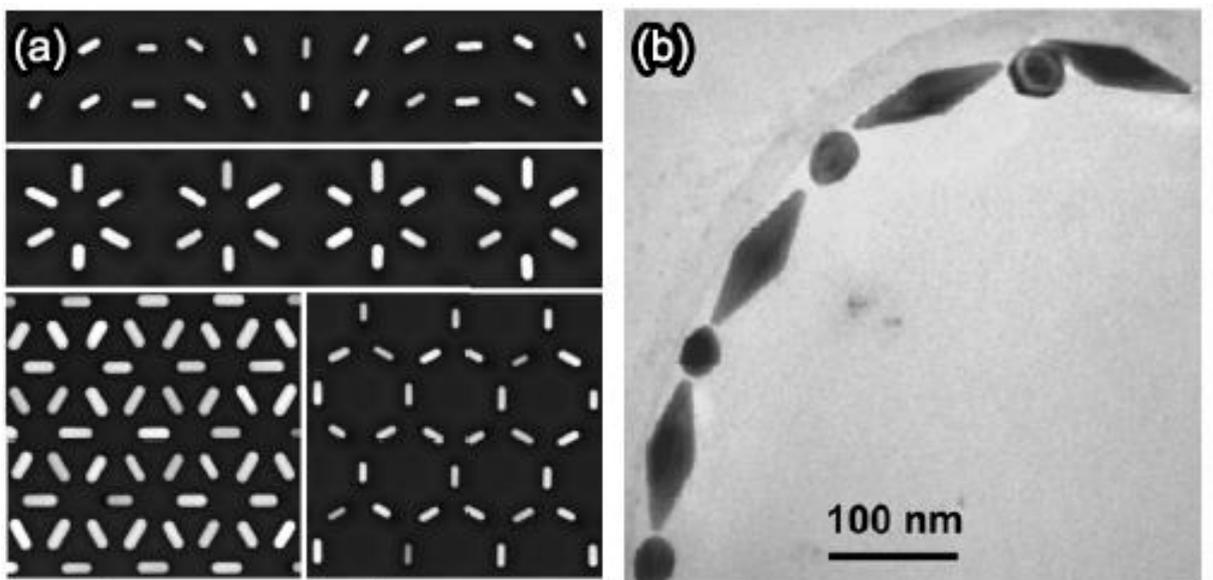
A interação controlada entre nanopartículas também pode ser utilizada em processos de fotocatalise conforme pode ser descrito no trabalho de Chen e colaboradores (2018) que sintetizaram e automontaram nanopartículas híbridas de Ag/ZnO pelo método de evaporação de solventes para utilizar em processos de fotodegradação de agentes poluentes de água, tendo resultados positivos em que a atividade fotocatalítica foi aperfeiçoada, principalmente por causa da estabilidade

coloidal das nanopartículas automontadas (CHEN, et. al., 2018).

4.1.2 Diferença entre homomontagem e heteromontagem

Os processos de homomontagem de nanopartículas são muito mais comuns de serem realizados, quando comparados aos de heteromontagem, pois lidam com menos variáveis durante o procedimento de automontagem. Em linhas gerais, um processo de homomontagem se limita a interação entre nanopartículas com forma e estrutura química semelhante (Figura 6a). Já nos processos de heteromontagem 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 6b) (FLAURAUD *et al.*, 2017; ZHANG, S. *et al.*, 2007).

Figura 6 - Exemplo de um processo de: (a) homomontagem de nanopartícula de ouro e (b) heteromontagem de nanopartícula de ouro de diferentes morfologias.



Fonte: FLAURAD, 2016; ZHANG, 2007.

4.2 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM UTILIZANDO BIOMOLÉCULAS COMO AGENTES FUNCIONALIZANTES DE SUPERFÍCIE

Na literatura é possível encontrar uma infinidade de trabalhos sobre automontagem utilizando espécies químicas – leia-se ligantes – para funcionalizar as superfícies das nanopartículas, seguido do processo de automontagem entre as mesmas. Para nanopartículas de metais nobres como Au, os mais utilizados são aqueles que

contêm um grupo tiol (-SH) em alguma de suas extremidades. Esse tipo de ligante é normalmente selecionado pela forte interação existente entre a superfície desses metais com o enxofre, sendo o ouro um dos metais mais utilizados no momento para síntese de nanoestruturas por processos de automontagem, tanto devido as suas possíveis aplicações que podem ser oferecidas, quanto pela sua remarcável estabilidade química (HÄKKINEN, 2012; XUE *et al.*, 2014).

Na maioria dos casos, os ligantes mais utilizados para estes processos são biomoléculas, como por exemplo, proteínas, aminoácidos e até mesmo DNA. Elas normalmente são escolhidas, devido em parte à estabilização das estruturas formadas, mas principalmente as aplicações biomédicas, como por exemplo, para liberação de fármacos, para detecção de doenças, entre outros processos biológicos (CAO *et al.*, 2012; VARGA, 2016; VERMANT *et al.*, 2010).

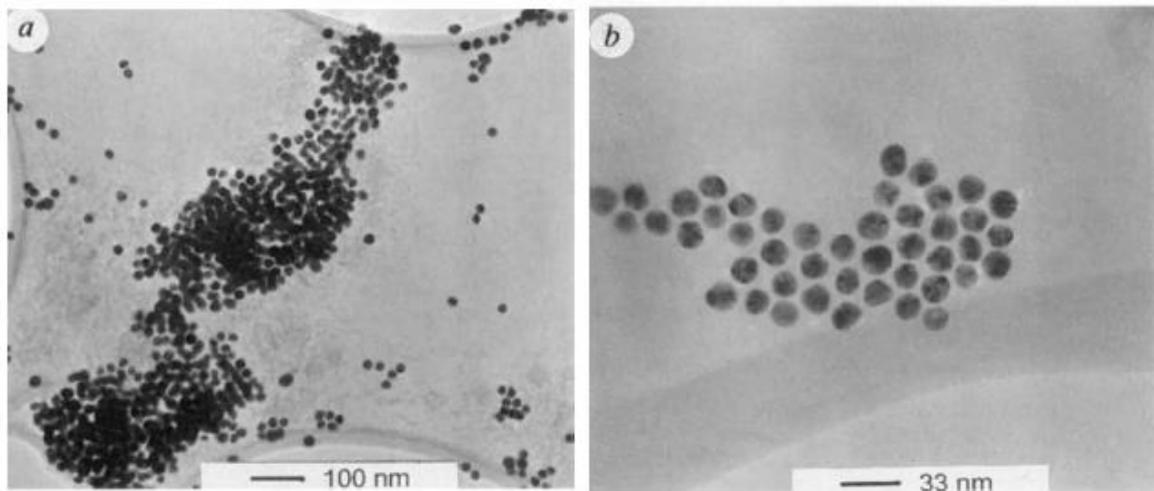
Além dessas vantagens, uma das razões mais importantes para o uso de biomoléculas nos processos de automontagem vem do fato de que tais processos podem ser reversíveis, enquanto que os processos de funcionalização de superfície com agentes que não são biomoléculas tioladas, ou seja, contendo somente a função tiol são, normalmente, irreversíveis, característica esta muitas vezes pouco interessante para certas aplicações (MIRKIN *et al.*, 1996; CAO *et al.*, 2012).

Um dos primeiros trabalhos a utilizar oligonucleotídeos para funcionalizar a superfície das nanopartículas foi publicado por Mirkin e colaboradores (1996), que tiveram a ideia de “combinar a química do DNA com a química de materiais coloidais inorgânicos” (MIRKIN *et al.*, 1996). Nesse caso, os autores funcionalizaram a superfície de AuNPs com oligonucleotídeos tiolados – empregando dois tipos diferentes e não complementares – e notou-se que estes eram mais estáveis frente a temperaturas mais elevadas e maior concentração de sal quando comparados as nanopartículas sem nenhum tipo de modificação. Num segundo momento, os pesquisadores adicionaram oligonucleotídeos complementares aos iniciais para interagirem e permitiram o processo de interação entre as nanopartículas. Nas correspondentes imagens de microscopia (Figura 7), foi observada uma interação entre as nanopartículas, não de forma tão organizada, mas muito importante para a época para vislumbrar condições diferentes de interação (MIRKIN *et al.*, 1996).

A partir de trabalhos como o de Mirkin e colaboradores (1996), foi possível avançar

para processos mais sofisticados de interação entre nanopartículas, como o trabalho de Rothemund (2006) que, apesar de não utilizar nanopartículas para os processos de automontagem, criou um procedimento totalmente aplicável a tais ambientes que é utilizado até hoje na maioria dos processos de automontagem de nanopartículas utilizando oligonucleotídeos (ROTHERMUND, 2006).

Figura 7 - Imagens de MET de (a) nanopartículas de ouro agregadas após a automontagem e (b) um agregado de duas dimensões das nanopartículas interagindo entre si pela funcionalização do DNA.



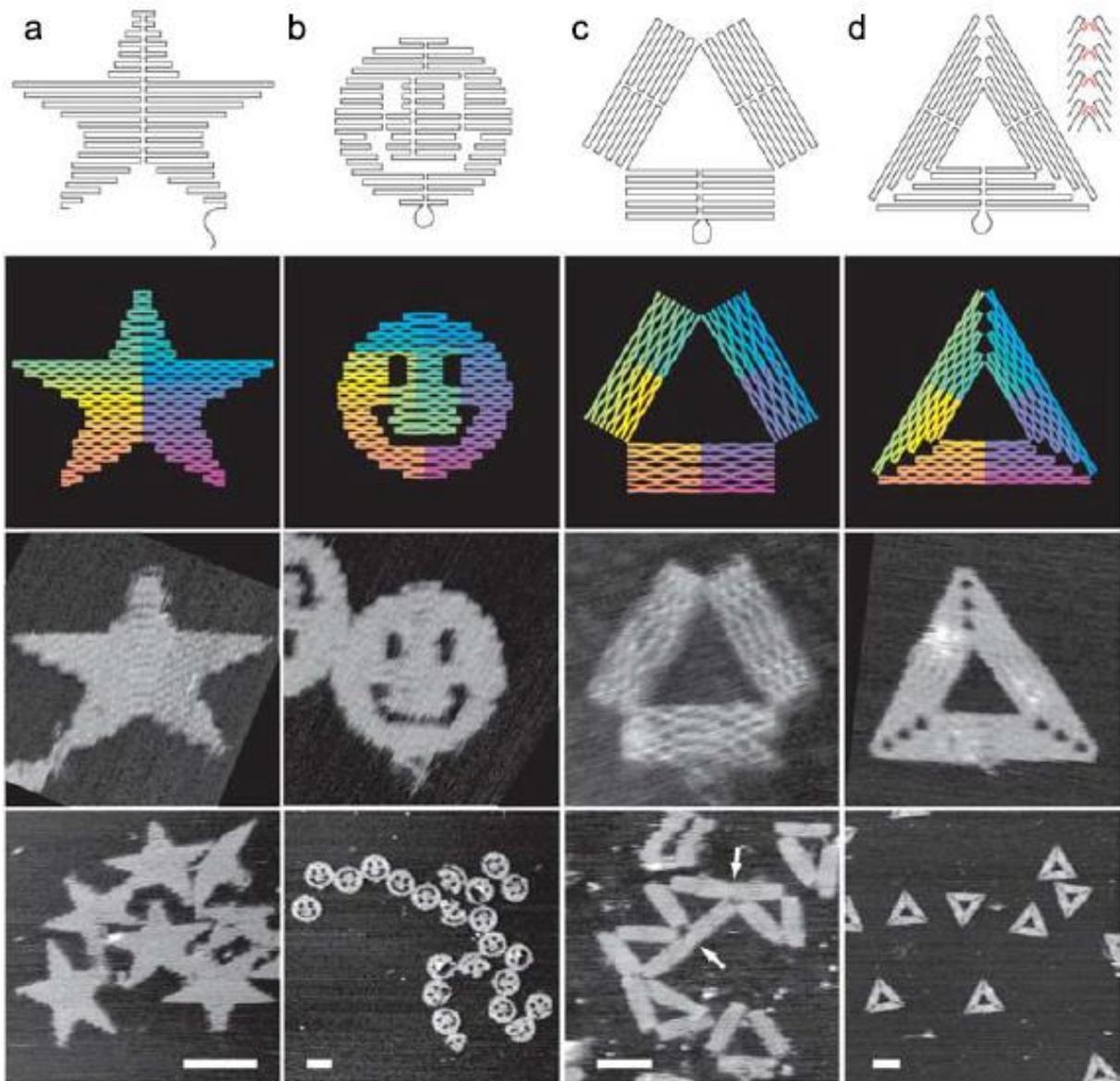
Fonte: MIRKIN, 1996.

Tal processo é chamado pelo autor de *origami* de DNA, que consiste na organização e interação de diferentes bases para formação de modelos de diferentes estruturas. É um processo longo – cinco passos, sendo os dois primeiros feitos de forma experimental e os outros três auxiliados meio de computadores – mas os resultados são interessantes. Rothemund (2006) foi capaz de criar diversas estruturas, em uma superfície de mica, como estrelas, mapas, rostos, letras e formas (Figura 8) (ROTHERMUND, 2006).

Esse procedimento foi adaptado e é utilizado na maioria dos trabalhos de automontagem de nanopartículas metálicas que aplicam algum tipo de oligonucleotídeo para funcionalização de superfície. No trabalho de Chen e colaboradores (2018), foram utilizadas nanopartículas de diferentes morfologias e tamanhos – nanoesferas de ouro (AuNSs), nanobastões de ouro (AuNRs), nanoprismas triangulares de ouro (AuTPs), nanocubos de ouro (AuNCs) e de paládio (PdNCs) – e essas partículas foram funcionalizadas com DNA. No entanto,

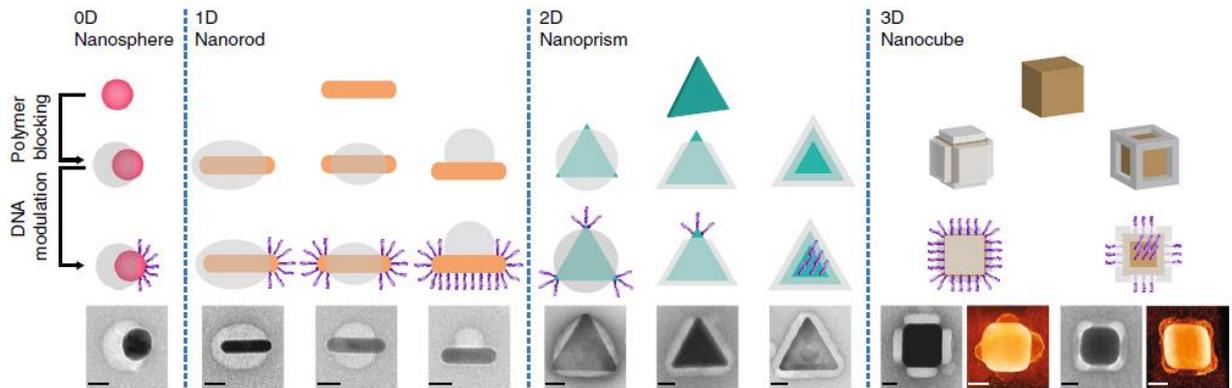
como Chen trabalhou com nanopartículas anisotrópicas (AuNRs, AuTPs, AuNCs e PdNCs), e o tiol presente na cadeia do DNA poderia se ligar a qualquer uma das facetas cristalinas dessas nanopartículas, foi necessário utilizar um método que bloqueasse parte dessas facetas. Para tanto, utilizou-se os procedimentos de desenvolvidos por Chen T. e colaboradores (2008), que consistiu na modificação de certos parâmetros, assim, sendo possível recobrir parte das nanopartículas por polímeros em diferentes proporções, como pode ser observado na Figura 9. (CHEN, G. *et al.*, 2018; CHEN, T. *et al.*, 2008)

Figura 8 - Formas de origami de DNA. Primeira linha: modelos de dobraduras (a) estrela, (b) rosto sorridente (c) triângulo com domínios retangulares (d) triângulo agudo com domínios trapezoidais e pontes entre eles (linhas vermelhas no fundo). Segunda linha: dia diagramas mostrando a curva das hélices nos cruzamentos (onde as hélices se tocam) e longe dos cruzamentos (onde as hélices se dobram). Cor indica o índice do par de bases ao longo do caminho de dobramento, vermelho indica a 1ª base, púrpura a 7.000ª. Duas últimas linhas: imagens de microscopia de força atômica. Barras 100 nm.



Fonte: ROTHEMUND, 2006.

Figura 9 - Primeira linha: tipos de morfologias utilizadas. Segunda linha: Idealização do processo de bloqueio por meio do polímero. Terceira linha: Modificação feita com o DNA na região livre. Quarta linha: Imagens de MET feitas com contraste para visualização do polímero. Para nanocubos, foi utilizado tomograma. Barras: 20 nm.



Fonte: CHEN G., 2018.

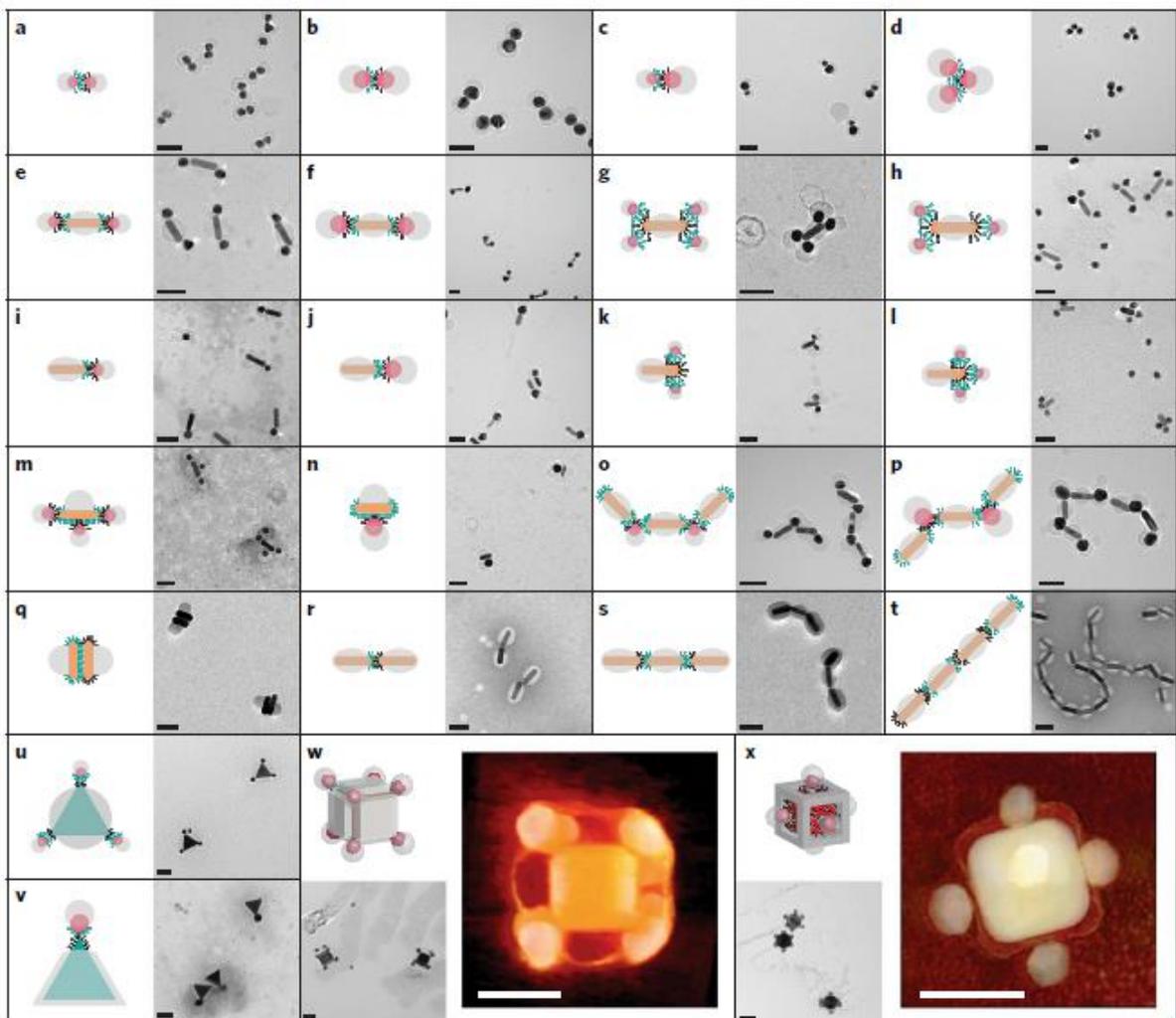
A pesquisa de Hongyu Chen e colaboradores (2008) frisa que, para que ocorra essa diferença na modificação da superfície das nanopartículas pelo polímero, é necessário misturar, em certas quantidades, solventes hidrofílicos e hidrofóbicos. Partido deste pressuposto, Chen e colaboradores (2018) puderam, então, testar diversas condições entre os diferentes solventes (água e DMF), o copolímero anfifílico (ácido poliestireno-b-poliacrílico, PS-PAA) e dois tipos de ligantes, um hidrofóbico (1,2-dipalmitoil-sn-glicero-3-fosfotioetanol, PSH, L_A) e um hidrofílico (2-metilaminoetanol, 2-MAE, L_B) (CHEN, G. *et al.*, 2018; CHEN, T. *et al.*, 2008).

Após o processo de cobertura da superfície das nanopartículas com o polímero, foi possível, então, partir para a funcionalização da região livre de polímeros pelo DNA de cadeia simples (ssDNA) tiolado (Hurst e colaboradores 2006). Após essa funcionalização, as nanopartículas puderam se organizar de acordo com a hibridização do DNA utilizado (Figura 10) (CHEN, G. *et al.*, 2018; HURST; LYTTON-JEAN; MIRKIN, 2006).

Além da hibridização, também é possível que as nanopartículas se organizem por meio de interações estéricas e eletrostáticas, pois as configurações dos processos de automontagem também dependem da superfície passível de interação entre as nanopartículas. Por exemplo, nanopartículas com pequenas áreas permitidas para interação preferencialmente interagiram com apenas uma partícula, enquanto que

nanopartículas com ampla superfície passível de interação podem interagir com mais do que uma partícula, por exemplo, formando estruturas do tipo colar de pérolas, como pode ser observado na Figura 10, imagens o e p (CHEN, G. *et al.*, 2018).

Figura 10 - Esquemas das nanopartículas automontadas de a – x e imagens de MET correspondentes a direita. W e x também mostram a reconstrução do tomograma dos AuNCs. As regiões laranjas sombreadas indica a presença do polímero. Escala 50 nm.

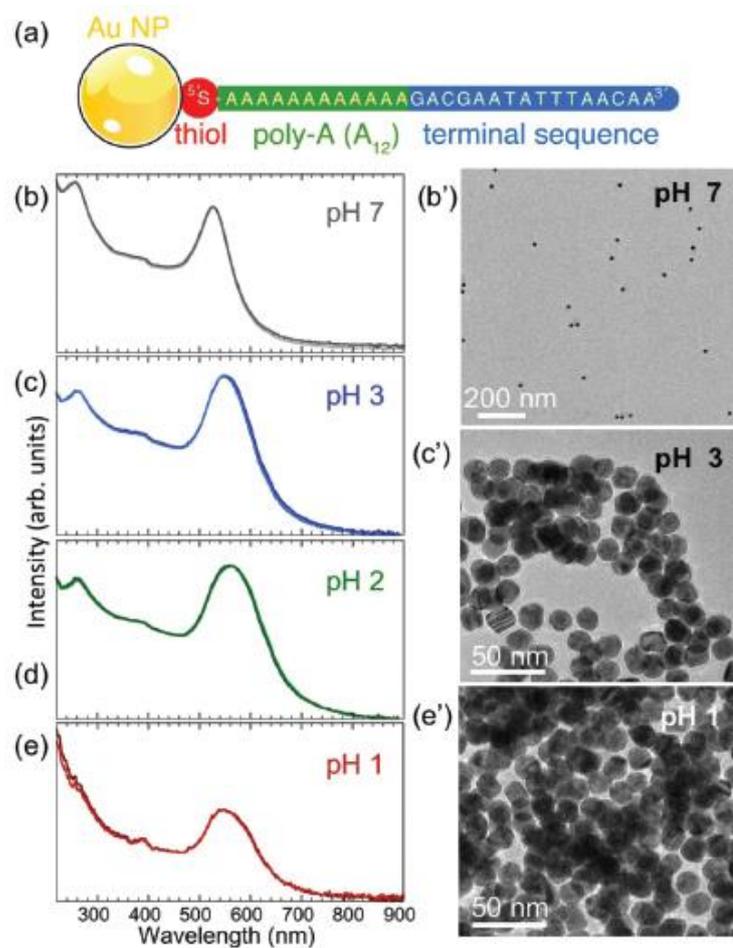


Fonte: CHEN, 2018.

Sutter e colaboradores (2019) também utilizaram DNA de cadeia simples (ssDNA) tiolado, mas o método de automontagem foi diferente. A ideia inicial do estudo foi monitorar o efeito da diminuição do pH em nanopartículas de ouro funcionalizadas com o ssDNA dispersas em soluções aquosas. Os pesquisadores perceberam que a diminuição do valor do pH do meio favorece a aglomeração das nanopartículas,

como pode ser observado na Figura 11, mas que as mesmas não perderam a sua forma original. Esse resultado foi interessante, pois quando as AuNSs não são funcionalizadas com o ssDNA e passaram pelo mesmo processo de diminuição do pH do meio, estas acabaram se fusionando de forma irreversível (SUTTER *et al.*, 2019).

Figura 11 - (a) Estrutura do ssDNA utilizado para a funcionalização da nanopartícula. De (b) a (e) Espectroscopia UV-Vis e imagens de MET das AuNPs-ssDNA em diferentes valores de pH, (b) pH 7 (c) pH 3 (d) pH 2 e (e) pH 1. MET das AuNPs-ssDNA seca de uma solução a (b') pH 7, (c') pH 3 e (e') pH 1.

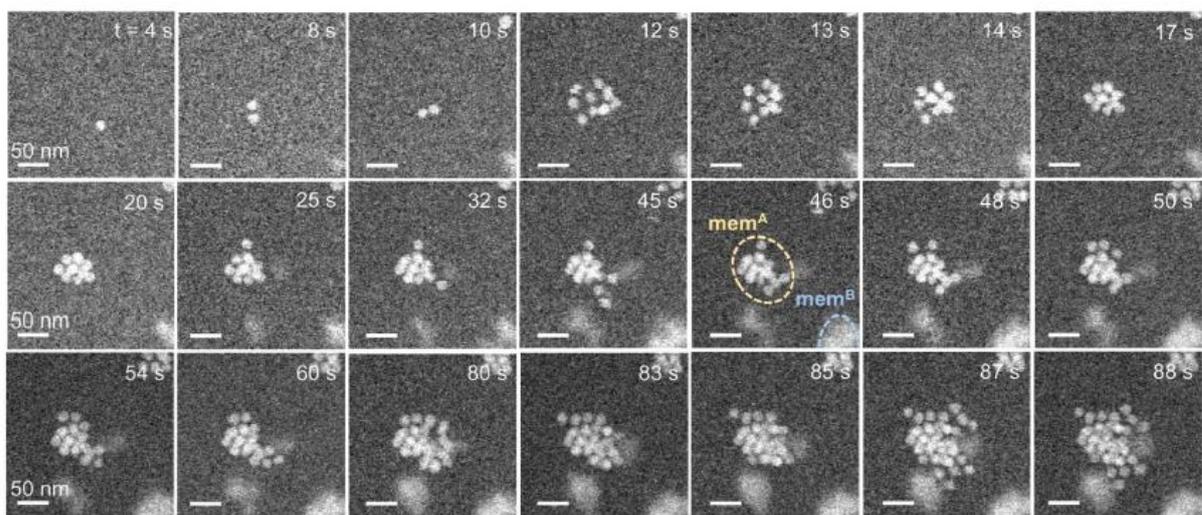


Fonte: SUTTER, 2019.

A partir destes resultados, Sutter e colaboradores (2019) perceberam que apesar do resultado final do processo de automontagem ser importante, algo que seria ainda mais esclarecedor para o estudo, seria conhecer o comportamento dessas partículas durante todo o processo de automontagem. Para que isso fosse possível, foi necessário utilizar o método de radiólise. Este processo consiste na incidência de

um feixe de elétrons na amostra causando a formação de íons hidrônio – provenientes da água presente no meio – tornando as regiões expostas a esse feixe de elétrons mais ácidas, chegando a um pH de aproximadamente 3,3. Das imagens obtidas de MET (Figura 12), notou-se que inicialmente ocorre a formação de dímeros de nanopartículas que com o passar do tempo vão interagindo entre si para formar estruturas 3D de nanopartículas agregadas.

Figura 12 - Microscopia in situ da interação das AuNSs-ssDNA supra-cristal 3D compacto. Sequência de imagens selecionadas do filme produzido em tempos específicos. Barras 50 nm.

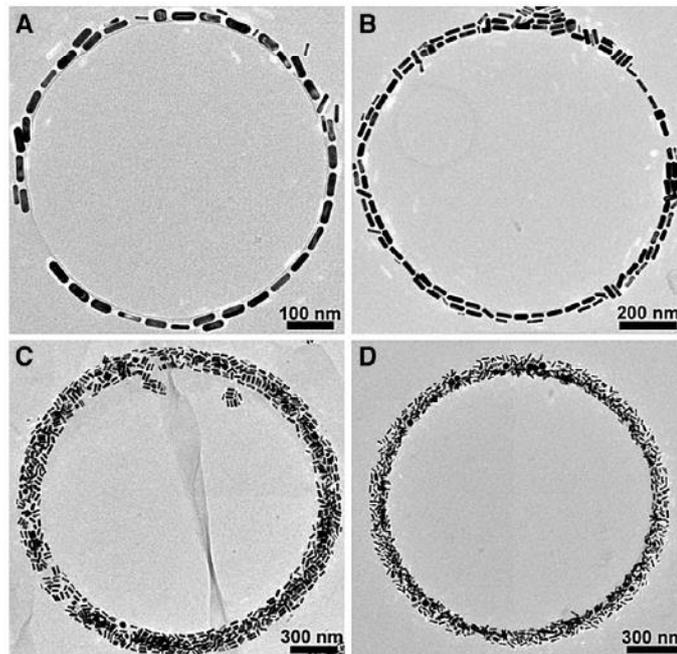


Fonte: SUTTER, 2019.

4.3 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM POR MEIO DE SECAGEM DE SOLVENTES

O uso da evaporação de solventes como processo de automontagem é um dos mais antigos. Ressalta-se que, este tipo de processo possui normalmente menos passos e, por isso, acaba sendo preferível por alguns cientistas. Usualmente as nanopartículas são transferidas para um solvente e gotejadas em um substrato para evaporação. Dessa forma, as partículas normalmente se organizam em algum tipo de estrutura. Khanal e Zubarev (2007) formaram estruturas do tipo anel-de-café (Figura 13) ao mergulhar o substrato em uma solução de nanobastões previamente transferidos para diclorometano (KHANAL; ZUBAREV, 2007).

Figura 13 - Estruturas anel-de-café utilizando AuNPs feitas por Khanal e Zubarev (2007).

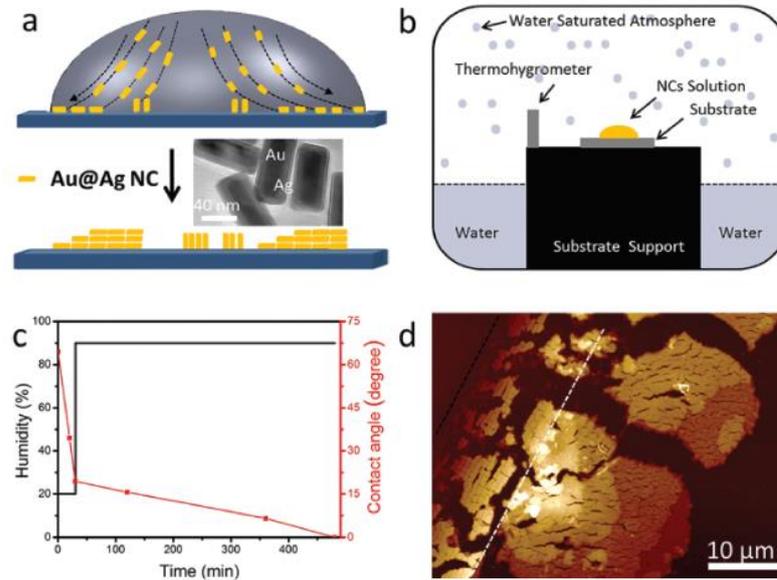


Fonte: KHANAL; ZUBAREV, 2007.

Yang e colaboradores (2018) também estavam interessados na automontagem de nanopartículas a partir da evaporação de solventes. Seguindo esse mesmo raciocínio, eles resolveram testar diferentes condições de evaporação para nanocubos de ouro e prata (Au@AgNCs). Os mesmos foram gotejados em um substrato e deixados para secar a temperatura ambiente por 30 minutos e depois foram transferidos para uma câmara de alta umidade para que a agregação das nanopartículas pudesse ser gradual e mais organizada (Figura 14 a e b) (YANG *et al.*, 2018).

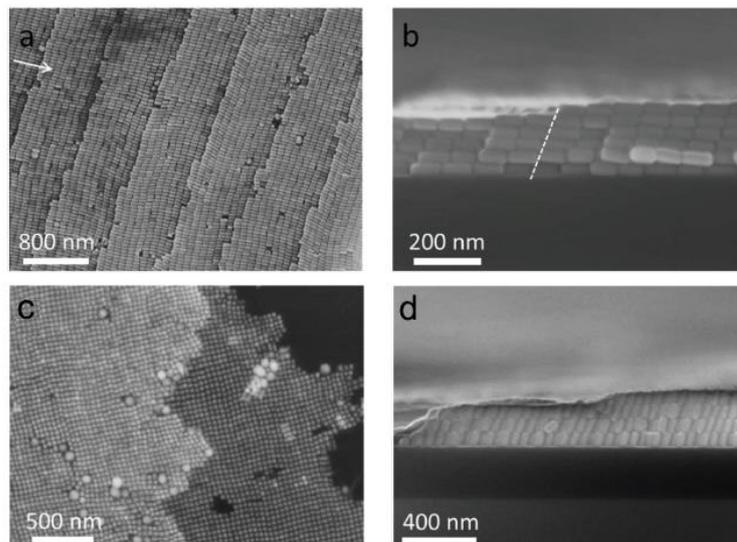
Após a evaporação da água, os autores puderam observar que houve uma organização do tipo anel de café, porém esse não foi o único tipo de organização encontrada. Ao fazer análise de microscopia de força atômica (MFA) (Figura 14d) de uma borda do anel foi possível notar que as nanopartículas se organizaram de duas maneiras diferentes. Próximo às bordas, elas se organizaram em forma de uma escada, com os nanocubos ordenados horizontalmente (Figura 15a e b), já os nanocubos que não estavam próximos às bordas mostraram também uma organização do tipo degraus de uma escada, mas estes estavam arranjados verticalmente (Figura 15c e d). Esse tipo de organização de escada nunca havia sido reportado na literatura (YANG *et al.*, 2018).

Figura 14 - (a) Diagrama do processo de evaporação e imagem de MET dos Au@AgNCs. (b) Ilustração da câmara usada no processo de automontagem. (c) Umidade (em preto) e mudança de ângulo de contato durante todo o processo de evaporação (em vermelho) (d) Imagem microscopia de força atômica de um canto do anel.



Fonte: YANG, 2018.

Figura 15 - Imagens MEV de dos nanocubos organizados como degraus de escada: horizontalmente (a) vista de topo, (b) vista em corte. Verticalmente (c) vista de topo, (d) vista em corte.



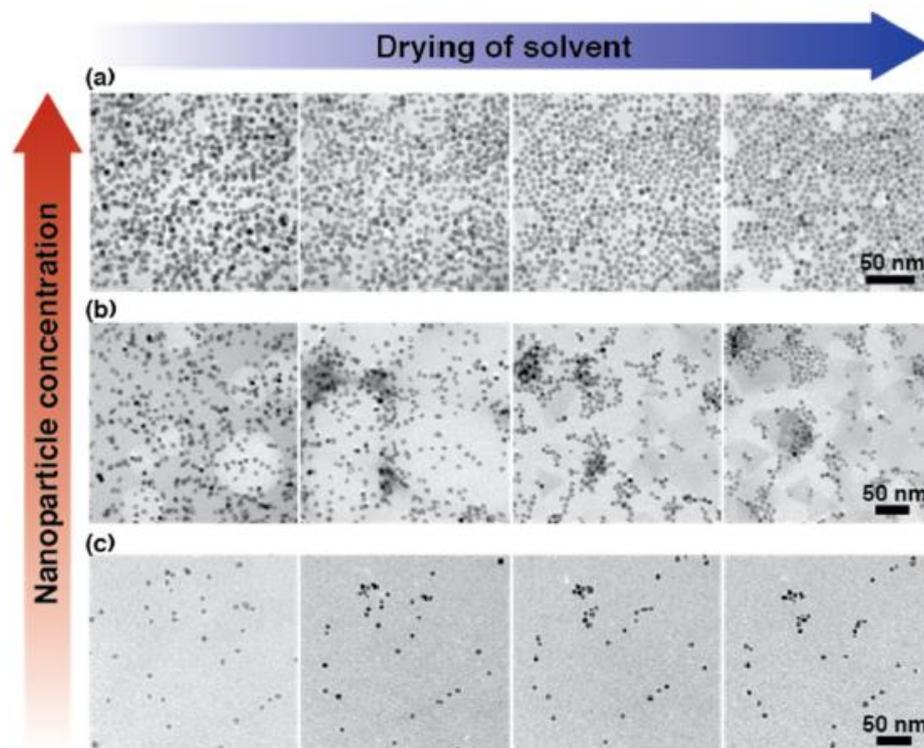
Fonte: YANG, 2018.

Já Lee e colaboradores (2017) resolveram que além de fazer o processo de organização das nanopartículas por meio de evaporação de solventes, eles também

estudariam todo procedimento, do início ao fim. Primeiramente, prepararam suportes compatíveis com o Microscópio Eletrônico de Transmissão. Um dos suportes tinha como substrato de SiN_x e a outro era feito de Si. Tais objetos puderam ser utilizados como uma alternativa para experimentos do tipo *in situ* em fase líquida de amostras de nanopartículas (LEE *et al.*, 2017).

Nesses suportes foram colocadas diferentes concentrações de nanopartículas de Pt e, posteriormente, de PbSe. Foi então possível observar que os experimentos com maior concentração de nanopartículas, as mesmas interagem de forma a cobrir rapidamente praticamente toda a superfície (de 12 a 17 s), organizando-se em super-redes 2D (Figura 16) (LEE *et al.*, 2017).

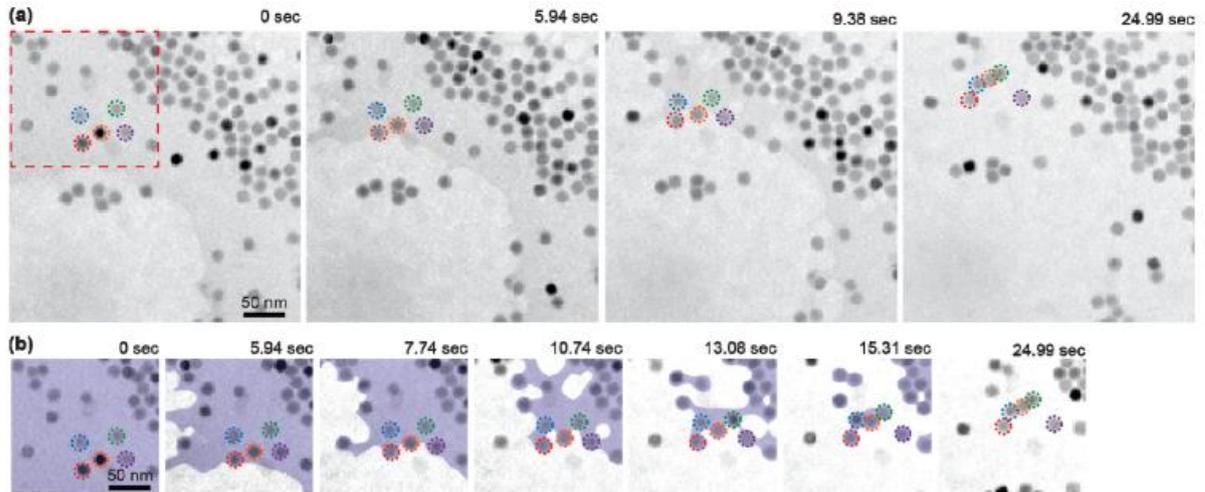
Figura 16 - Imagens instantâneas de MET *in situ* de filmes automontados de NPs de Pt. (a) alta concentração, (b) média concentração e (c) baixa concentração.



Fonte: LEE, 2017.

Além disso, os pesquisadores observaram que durante o processo de secagem as nanopartículas sofreram maior deslocamento quando na presença de maior quantidade de solvente (Figura 17), ou seja, o solvente age auxiliando na movimentação das partículas, individuais ou já agregadas, para formar uma estrutura 2D (LEE *et al.*, 2017).

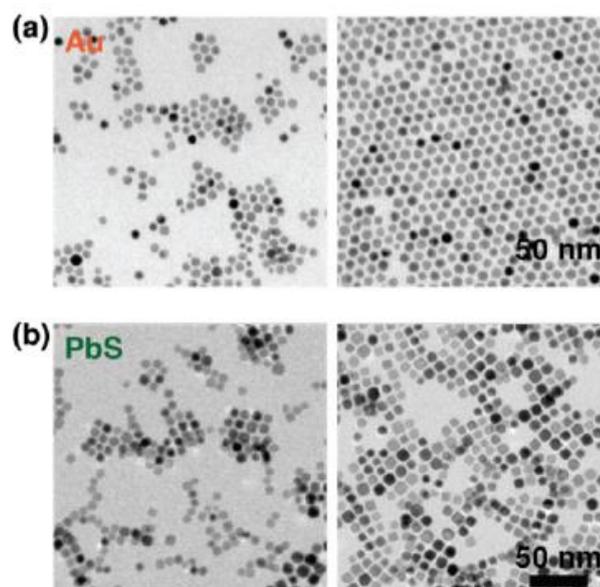
Figura 17 - (a) nanopartículas de PbSe em movimento no substrato de SiNx. Cinco partículas de PbSe estão marcadas para mostrar seu movimento em meio ao solvente. (b) imagens de MET que mostram as cinco partículas de PbSe, o solvente é mostrado em coloração roxa.



Fonte: LEE, 2017.

Os mesmos fenômenos foram observados quando se empregou nanopartículas de outra natureza, Au e PbS, e em um suporte típico de carbono (Figura 18) (LEE *et al.*, 2017)

Figura 18 - (a) Nanopartículas de ouro em estruturas de super-redes 2D formadas no filme de carbono. (b) Nanopartículas de PbS também em filme de carbonos. Soluções de baixa concentração encontram-se a esquerda e de alta concentração a direita, respectivamente.



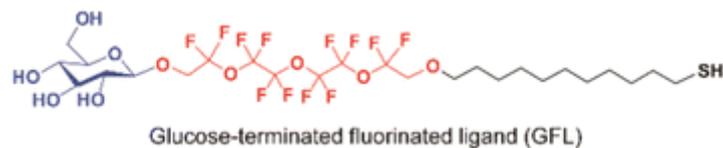
Fonte: LEE, 2017.

4.4 PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM REALIZADOS EM SUSPENSÃO

Tais processos são difíceis de serem acompanhado experimentalmente e seus estudos são escassos na literatura (GWO *et al.*, 2016).

Wei e colaboradores (2016) desenvolveram um processo de automontagem em forma de vesículas a partir de AuNSs de diferentes tamanhos, totalmente realizado em solução. Durante o experimento, os autores, primeiramente, sintetizaram um ligante fluorado cujas extremidades continham o fragmento um grupo tiol (GFL) (ver Figura 19). Nanopartículas de 15 nm foram então adicionadas a uma solução do ligante em dioxano para a observação do comportamento das partículas quando funcionalizadas com o GFL (WEI *et al.*, 2016).

Figura 19 - Ligante GFL sintetizado.



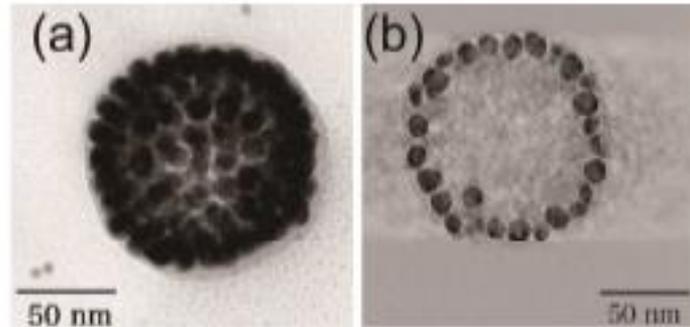
Fonte: WEI, 2016.

As imagens de MET mostram que houve um processo de automontagem em uma estrutura esférica utilizando nanoesferas de ouro, como pode ser visto na Figura 20a. Nessa mesma figura, é possível perceber que existe um contraste entre as bordas da esfera formada e seu centro. Esse comportamento causou dúvidas na equipe de pesquisadores, o que os incentivou a fazer outro tipo de análise, nesse caso, uma microtomografia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados mostraram que as nanoestruturas automontadas eram semelhantes a uma vesícula, uma estrutura oca cuja casca era formada por AuNSs (Figura 20b). Isso explica porque existia essa diferença no contraste entre as bordas e o centro da estrutura formada (WEI *et al.*, 2016).

Após esses resultados, Wei e colaboradores (2016) resolveram, então, misturar nanoesferas de ouro diferentes tamanhos, também funcionalizadas com o GFL. Inicialmente, AuNSs de 15 nm foram misturadas com AuNSs de 30 nm em uma proporção de 7:1 (Figura 21). O mesmo tipo de organização do tipo de casca foi observado nas partículas de 15 nm, mas ao fazer análises de TEMT foi visto que as nanopartículas maiores, estavam contidas dentro da vesícula feita pelas

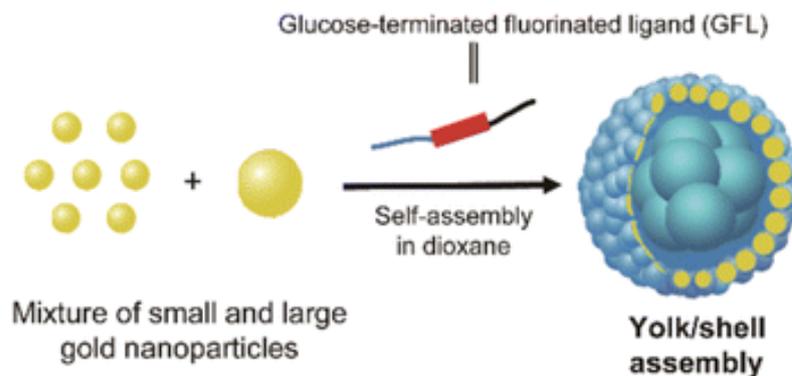
nanopartículas menores (WEI *et al.*, 2016).

Figura 20 - (a) imagem de MET da automontagem das AuNPs de 15 nm e (b) imagem XY digitalmente cortada aproximadamente no meio da vesícula formada pela automontagem.



Fonte: WEI, 2016.

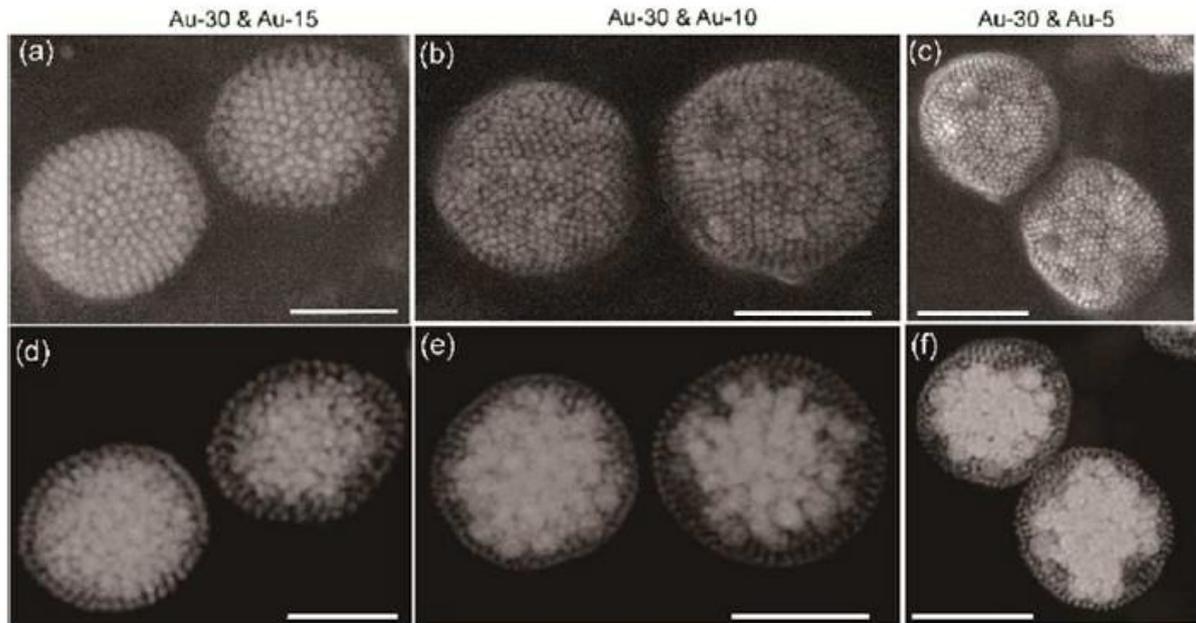
Figura 21 - Processo idealizado de automontagem das nanopartículas de diferentes tamanhos.



Fonte: WEI, 2016.

O mesmo foi feito com AuNSs de 5 e 30 nm, numa proporção de 100:1, respectivamente, e com AuNSs de 10 e 30 nm (10:1) (Figura 22). Os resultados foram iguais aos do estudo anterior, as nanopartículas menores formando a casca e as nanopartículas maiores ficando contidas dentro da vesícula. Para confirmar esse tipo de comportamento, AuNSs de 5 nm foram utilizadas em conjunto com AuNSs de 15 nm e as análises também tiveram os mesmos resultados dos experimentos anteriores, mostrando que a organização das partículas é apenas dependente da formação da vesícula pelas nanopartículas menores e não das nanopartículas maiores (WEI *et al.*, 2016).

Figura 22 - (a)-(c) MEVT e (d)-(f) Imagem de campo escuro de alto ângulo das misturas feitas com as nanopartículas de diferentes tamanhos, (a) e (d) Au-30 e Au-15 (NAu-15:NAu-30 = 7:1), (b, e) Au-30 e Au-10 (NAu-10:NAu-30 = 10:1) e (c, f) Au-30 e Au-5 (NAu-5:NAu-30 = 100:1). Escala: 150 nm.



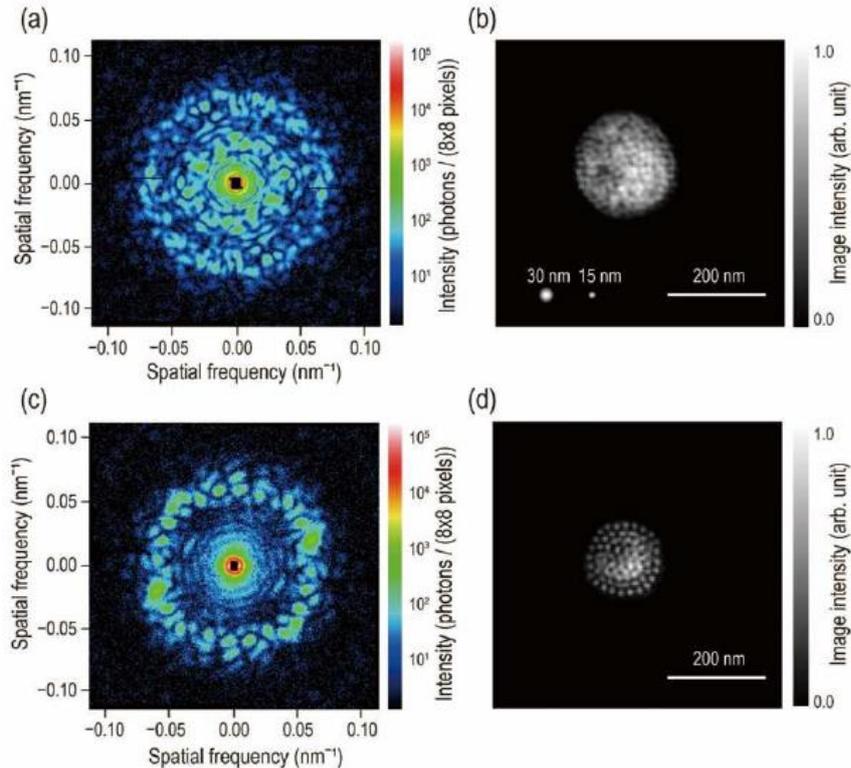
Fonte: WEI, 2016.

Quando a proporção das AuNSs pequenas e grandes mudou para 1:1 não foi observado esse tipo de organização de nanopartículas maiores contidas dentro da vesícula, apenas a organização de estruturas ocas, indicando que um excesso das AuNSs menores é necessário para a formação desse tipo de automontagem. Além disso, os autores também estudaram o tempo necessário para a formação da vesícula (trinta minutos) e a taxa da troca de ligantes, que ocorre nos cinco minutos iniciais. A estrutura do ligante utilizado também é um ponto interessante do trabalho. Os autores afirmam que o fragmento glicose é fundamental para que ocorra este tipo de organização, já que o mesmo ligante sem a porção de glicose não forma esse tipo de automontagem (WEI *et al.*, 2016).

Para confirmar que essa automontagem ocorria em solução e não após a secagem do solvente, foi feito um processo de espalhamento de raios X pulsado (PCXSS) na solução. Essa análise é capaz de detectar arranjos instantâneos de partículas em solução, tal como nanopartículas ou bactérias. Os resultados da análise de PCXSS (Figura 23) confirmaram que a automontagem já ocorre em solução, pois as imagens obtidas mostraram a vesícula oca formada no processo com apenas um tamanho de nanopartículas (15 nm) e a vesícula preenchida com AuNSs maiores a

partir das imagens reconstruídas através da análise por PCXSS (WEI *et al.*, 2016).

Figura 23 - (a,c) Padrão de difração de raios X experimental, (b,d) imagens reconstruídas da automontagem de (a,b) GFL-Au-15/Au-30 e (c,d) GFL-Au-15NP em água medido pela iluminação única do pulso do laser do raio X.



Fonte: WEI, 2016.

4.5 USO DE MOLDES PARA INDUÇÃO DO PROCESSO DE AUTOMONTAGEM

Estudos utilizando algum tipo de molde como método para a automontagem são quase tão populares na literatura quanto os processos utilizando biomoléculas. Tais métodos são normalmente os que dão um maior controle no resultado final da automontagem (GWO *et al.*, 2016; YAN; WANG, 2017).

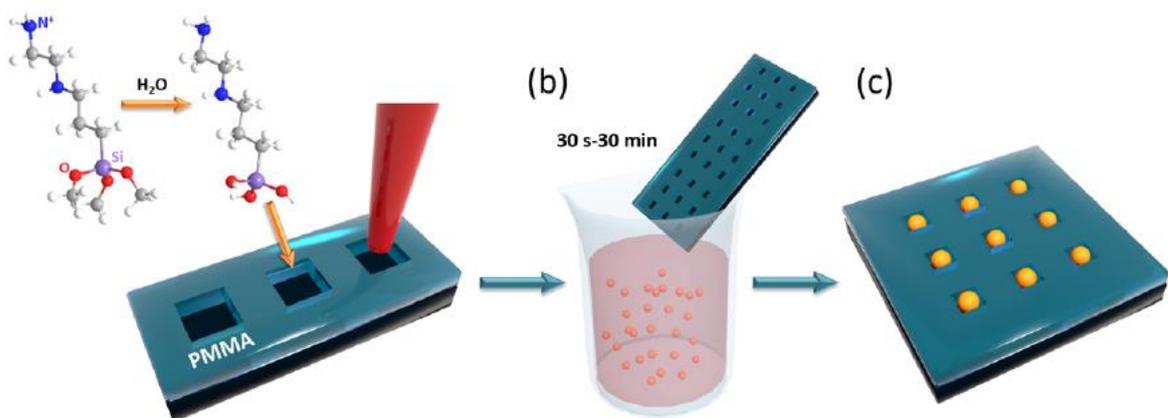
Esse processo pode ser exemplificado pelo o estudo feito por Kinneer e colaboradores (2018) que demonstraram em sua pesquisa uma maneira rápida de automontagem de nanopartículas de ouro através de molde. O método utilizado pelos autores é chamado de Organização Química Dirigida (DCA), em que é usualmente utilizado um molde (*template*) feito normalmente de polímeros e as nanopartículas são adicionadas neste molde por meio de diferentes métodos

(KINNEAR *et al.*, 2018).

Kinnear e colaboradores utilizaram o método de criação de poços, numa camada de polimetilmetacrilato (PMMA) por meio de litografia por feixe de elétrons. Nesse modelo, o interior do molde foi funcionalizado por agentes silanizantes contendo grupos funcionais específicos. Foram utilizadas nanopartículas à base de dois tipos de metais e dois tipos de morfologias: AuNSs, AuNRs e AgNSs. Essas partículas também foram funcionalizadas, sendo que as nanoesferas foram funcionalizadas com dois tipos de fosfinas e os nanobastões foram funcionalizados de forma mais elaborada, em dois passos: inicialmente com a adição de um polímero para estabilizar as partículas e depois a troca por um ácido caboxílico tiolado (KINNEAR *et al.*, 2018).

As nanoesferas foram colocadas no molde por imersão, como pode ser visto na Figura 24, durante diferentes tempos (de 30 s a 30 min) e os nanobastões precisaram ser incubados durante 24 h. Os autores estudaram diferentes variáveis para tentar descobrir a melhor maneira de formar as estruturas automontadas (KINNEAR *et al.*, 2018).

Figura 24 - (a) Processo de gravação dos poços de 50 nm na camada de PMMA por meio de litografia por feixe de elétrons. (b) Substrato é mergulhado em uma solução de nanopartículas de ouro, as nanopartículas não interagem com o PMMA, mas através dos grupos amino conseguem interagir com sua superfície, ligando as nanopartículas aos poços. (c) montagem das nanopartículas nos poços, dependente das proporções utilizadas no estudo.



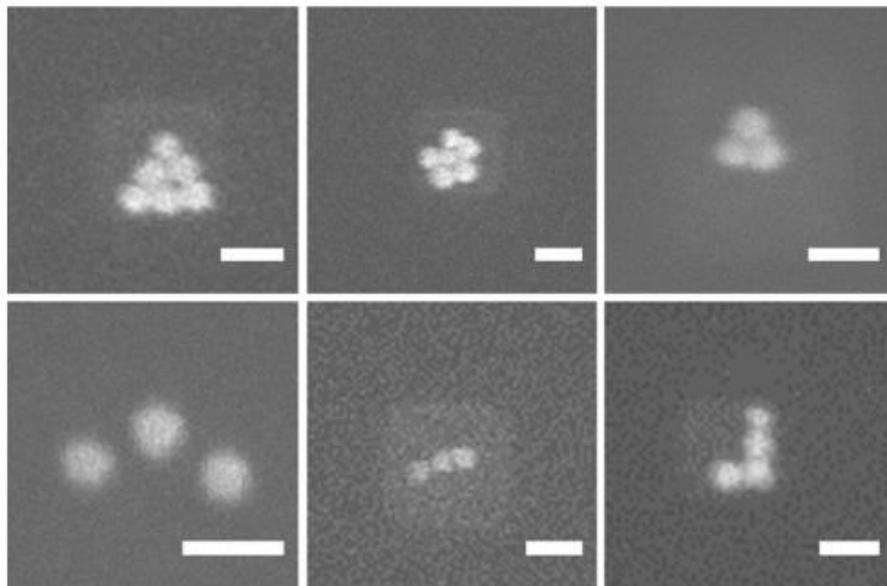
Fonte: KINNEAR, 2018.

De acordo com os experimentos, Kinnear e colaboradores (2018) concluíram que

silanos, com bases de poliamina, tiveram melhores resultados e que moldes tiolados resultaram em poucas nanopartículas depositadas. Os nanobastões que foram funcionalizados com agentes tiolados também não tiveram resultados tão bons quando comparados aos das nanoesferas de ouro funcionalizadas com as fosfinas. A explicação para isso é atribuída pelas poucas interações eletrostáticas atrativas entre as partículas e o substrato (KINNEAR *et al.*, 2018).

Outro resultado interessante foi a do aumento da ocupação das partículas nos poços de acordo com o aumento da força iônica do meio, como pode ser visto na Figura 25, onde podem ser observadas várias nanopartículas em estruturas organizadas dentro de um só poço. Isso acontece devido à diminuição da repulsão existente entre as nanopartículas, por causa da dupla camada presente nas mesmas (KINNEAR *et al.*, 2018).

Figura 25 - MEV de nanopartículas de ouro, organizadas com uma força iônica de 24,5 mM, em poços de 250 nm de largura. Barra de escala, 150 nm.



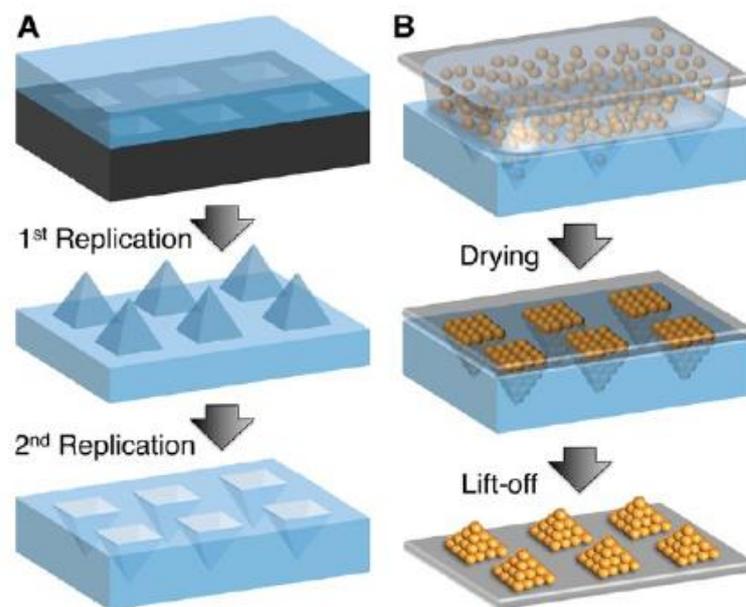
Fonte: KINNEAR, 2018.

As nanopartículas de prata não tiveram resultados satisfatórios e os autores explicam que isso provavelmente ocorre por causa da menor interação que existe entre aminas e a prata. Tal interação é muito mais forte com o ouro (KINNEAR *et al.*, 2018).

Hanske e colaboradores (2017) usam da mesma técnica de molde, agora de silício

(Si), para a organização das partículas. Seu interesse era a formação de supercristais com estrutura cúbica de face centrada. Nesse caso, fez-se o uso da litografia a laser para criar pirâmides invertidas como molde que posteriormente são funcionalizados (Figura 26) (HANSKE *et al.*, 2017).

Figura 26 - (a) O molde da pirâmide inversa é primeiramente transferido do silício para selos elastoméricos por replicação dupla com polidimetilsiloxano. (b) Uma gota da solução de nanopartículas altamente concentrada é adicionada a segunda réplica, esta então é coberta com um substrato hidrofílico. Secagem e remoção do selo para produzir os arranjos no substrato alvo.



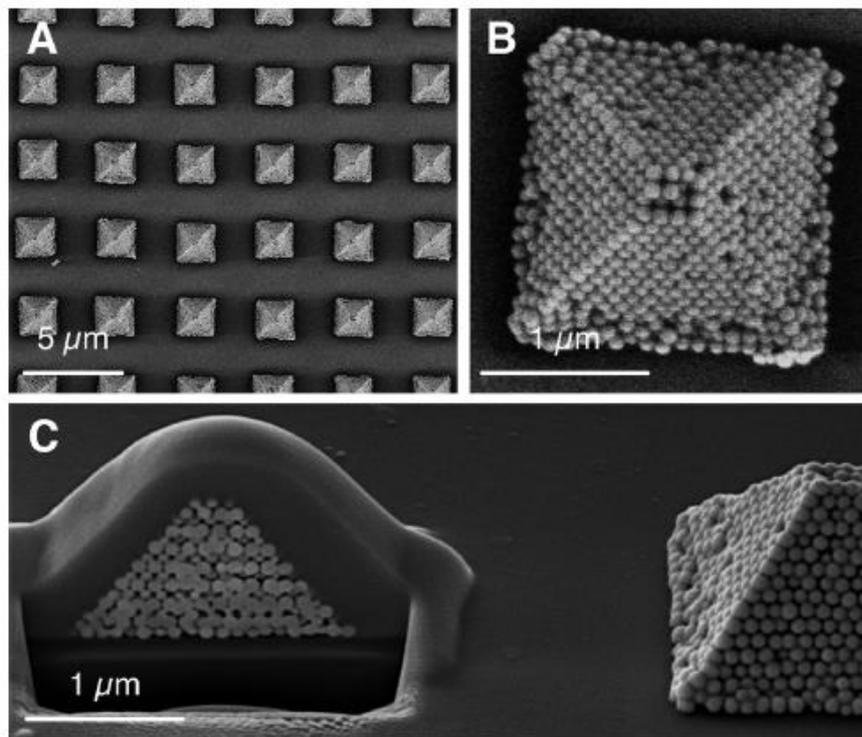
Fonte: HANSKE, 2017.

As nanopartículas de ouro utilizadas foram nanoesferas de diferentes tamanhos (de 52 e 105 nm) e estas foram funcionalizadas por PEG-SH e ressuspensas na solução do surfactante usado na síntese das mesmas, para evitar aglomeração das partículas. Essas AuNS@PEG foram adicionadas ao molde e cobertas com um substrato de Si (HANSKE *et al.*, 2017).

Em geral, os resultados das automontagens das pirâmides foram positivos, tendo as nanopartículas de maior tamanho (105 nm) resultados mais interessantes que indicavam uma organização característica de faces laterais planas e hexagonalmente empacotadas, do tipo {111}. Para confirmar esse resultado, foi feita uma análise de feixe de íon localizado, cortando o meio da pirâmide. Tal análise mostrou que a organização era do tipo de um cristal cúbico de face centrada,

mostrando que as nanopartículas automontadas são, de fato, supercristais de alto grau de qualidade (Figura 27) (HANSKE *et al.*, 2017).

Figura 27 - Imagens das AuNSs@PEG montadas como pirâmides quadradas. (a) organização altamente ordenada das nanopartículas em pirâmides. (b) organização interna das nanopartículas por ablação de feixe de íon localizado. (c) rede tipo fcc com uma faceta {100} em sua base.



Fonte: HANSKE, 2017.

4.6 USO DE DOIS OU MAIS PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM

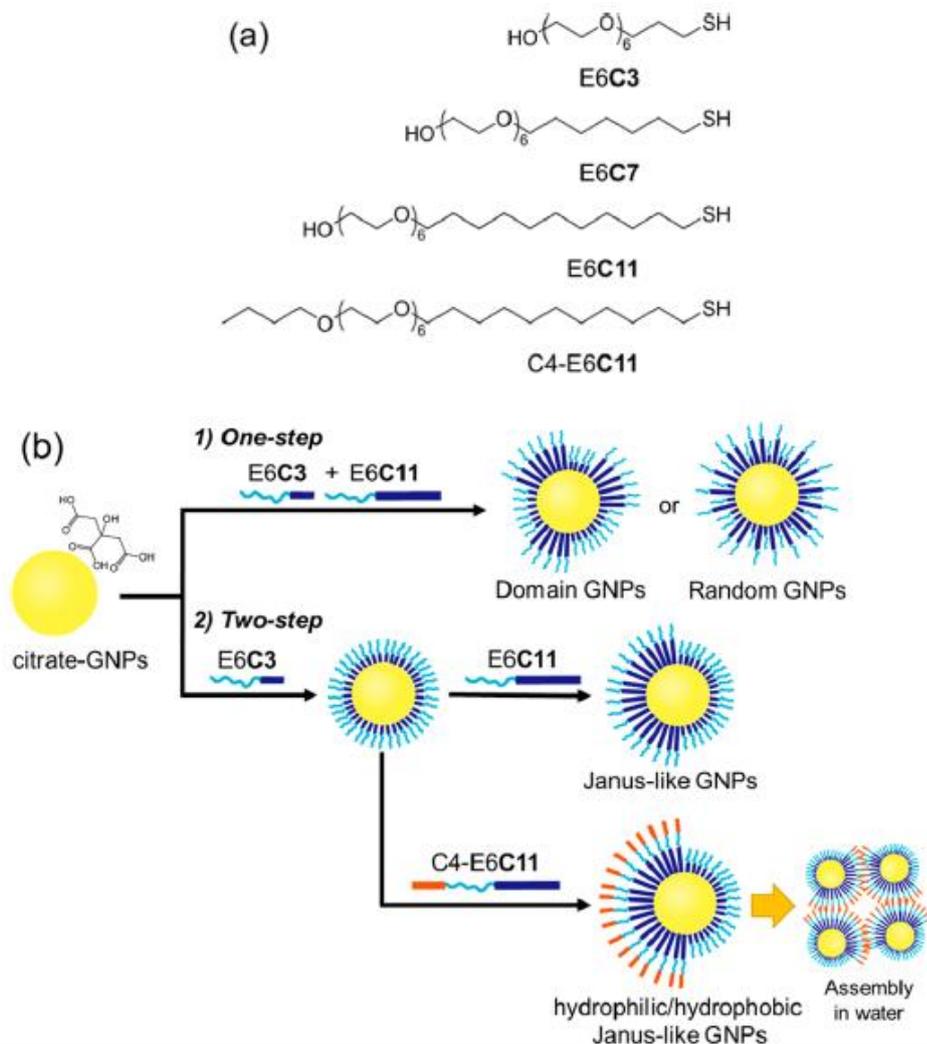
De acordo com o avanço e aperfeiçoamento dos diferentes tipos de processos de automontagem, foi possível desenvolver também processos híbridos de automontagem de nanopartículas, alcançando níveis mais complexos de estruturas. Iida e colaboradores (2015), por exemplo, utilizaram o método de arranjo por secagem de solvente empregando nanopartículas com superfícies funcionalizadas (IIDA *et al.*, 2015).

Inicialmente os autores sintetizaram AuNPs do tipo Janus*, que permitem abordar uma estratégia para um processo de automontagem em água através da utilização

* Partículas Janus, de acordo com Zhang (2017), são partículas coloidais com duas características distintas em sua superfície.

de ligantes hidrofílicos e hidrofóbicos funcionalizados na superfície da nanopartícula (IIDA *et al.*, 2015; ZHANG, J.; GRZYBOWSKI; GRANICK, 2017). Portanto, foram feitos quatro tipos diferentes de ligantes e suas estruturas químicas podem ser vistas na Figura 28a. Para o processo de funcionalização das nanopartículas, foram utilizadas duas rotas diferentes para termos de comparação. A primeira, com apenas um passo e a segunda, com dois passos (Figura 32b) (IIDA *et al.*, 2015).

Figura 28 - (a) Estruturas químicas dos ligantes tiolados de diferentes cadeias alquílicas sintetizados e utilizados nesse trabalho e (b) Os dois procedimentos utilizados para os processos de funcionalização das nanopartículas.

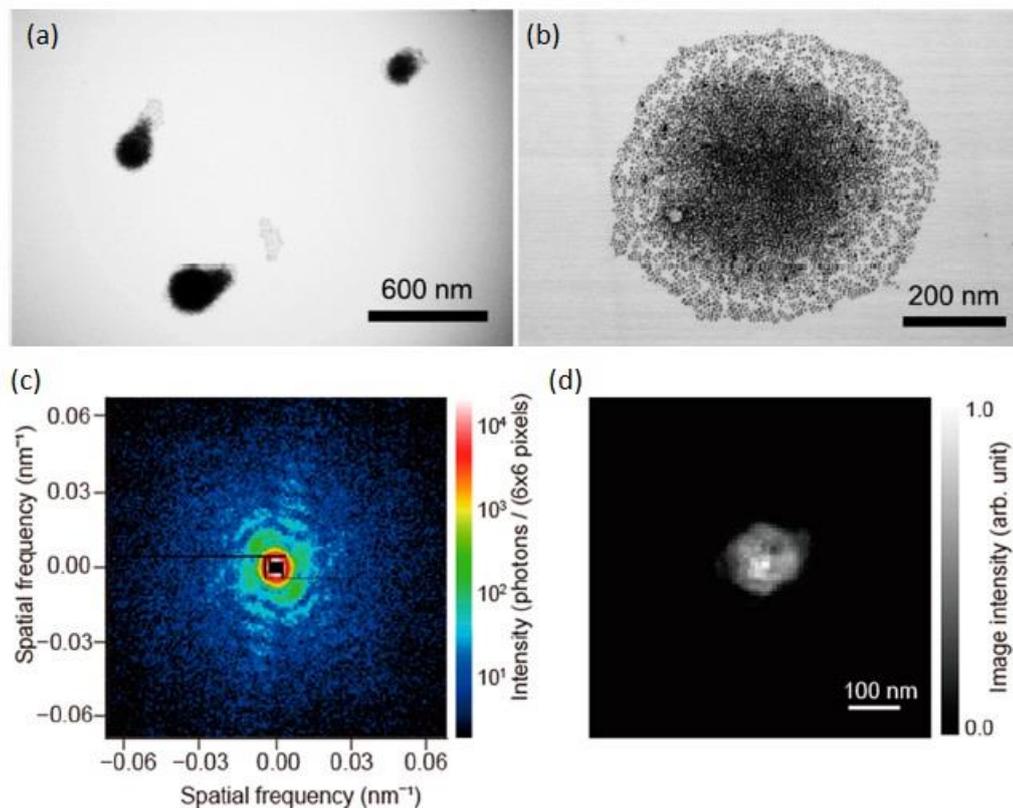


Fonte: IIDA, 2015.

As funcionalizações em duas etapas tiveram os melhores resultados para a formação de partículas com ligantes de uma forma melhor distribuída e se aproximando muito do modelo de nanopartículas de Janus.

Para o processo de automontagem as nanopartículas que estavam em solução de metanol foram centrifugadas e transferidas para água. As imagens de MEVT mostram que as nanopartículas em água formam agregados esféricos que podem ser vistos na Figura 29 (a,b). Para observar o comportamento das nanopartículas em solução, foi utilizada a técnica de PCXSS (Figura 33 (c,d)), que é capaz de mostrar imagens das nanopartículas em solução. Os resultados obtidos confirmam que os agregados formados ocorrem já em solução e não após a evaporação do solvente (IIDA *et al.*, 2015).

Figura 29 - (a,b) imagens de MEVT das montagem das nanopartículas Janus-similares (c) Padrão de difração de raios X experimental das nanopartículas Janus-similares em água (d) imagens reconstruídas.



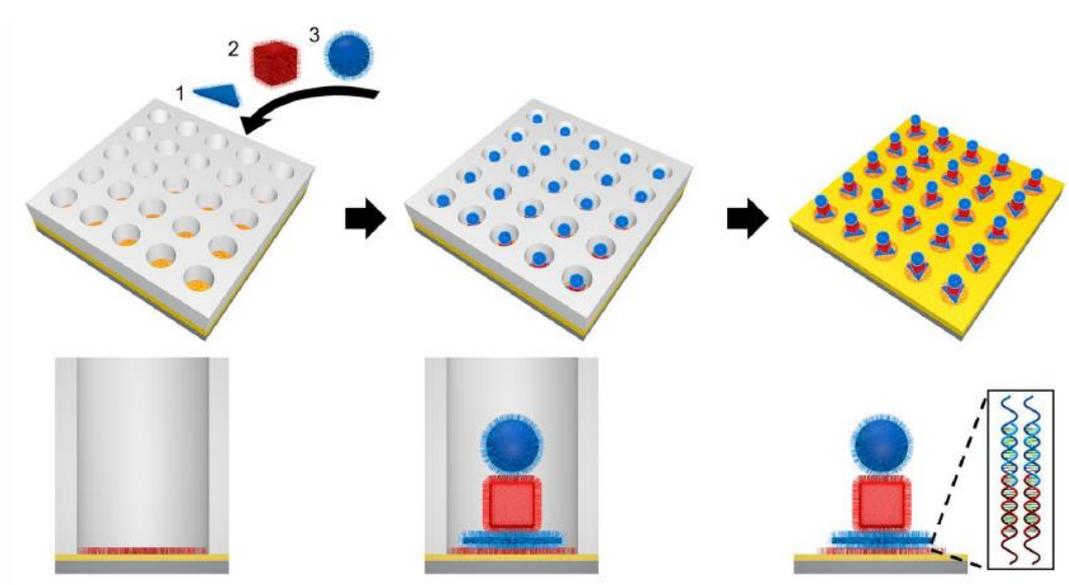
Fonte: IIDA, 2015.

Lin e colaboradores (2018) utilizaram o método de funcionalização de nanopartículas com DNA tiolado juntamente com um molde. Neste caso, o molde foi preparado um substrato de silicone revestido com ouro e polimetilmetacrilato (PMMA) poroso. O DNA com tiol em sua extremidade foi então adicionado ao molde para poder interagir com o ouro presente no fundo do poro. Após esse passo, outros

oligonucleotídeos foram hibridizados nesse DNA formando uma extremidade que pode interagir com o fundo do poro (LIN *et al.*, 2018).

Nanopartículas de diferentes morfologias – cubos, prismas e esferas – também foram funcionalizadas, nesse caso, com um DNA que complementasse e pudesse interagir com aqueles presentes nas extremidades dos poros (Figura 30). Depois do processo de automontagem, o molde pode ser dissolvido e as nanopartículas puderam ser recuperadas e até mesmo manipuladas de forma intacta (LIN *et al.*, 2018).

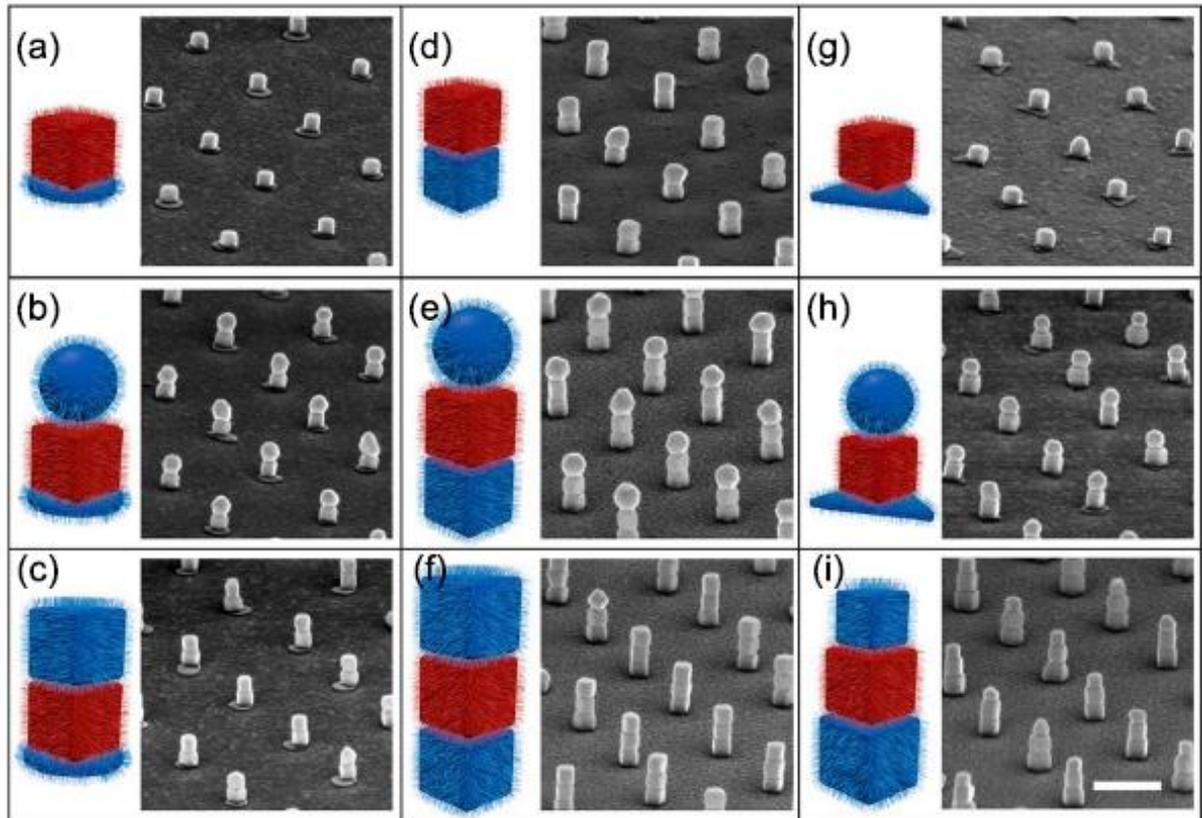
Figura 30 - Poros foram fabricados em um substrato de PMMA-ouro usando litografia. O fundo de cada poro foi funcionalizado com DNA. As nanopartículas também funcionalizadas com DNA são montadas camada por camada. O molde de PMMA é removido para fazer as imagens de MET.



Fonte: LIN, 2018.

Vale destacar que os autores também fizeram estudos teóricos e experimentais com diferentes arranjos de nanopartículas e observaram que pequenas mudanças no espaço ou na ordem da interação entre as partículas (como na Figura 31) afetam o espectro de absorção de ressonância plasmônica (LIN *et al.*, 2018).

Figura 31 - MEV das nanopartículas organizadas após a remoção do polímero. (a) disco-cubo, (b) disco-cubo-esfera, (c) disco-cubo-cubo, (d) cubo-cubo, (e) cubo-cubo-esfera, (f) cubo-cubo-cubo (do mesmo tamanho), (g) prisma-cubo, (h) prisma-cubo-esfera, (i) cubo-cubo-cubo (tamanhos decrescentes).



Fonte: LIN, 2018.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a pesquisa exploratória de revisão bibliográfica exploratória feita para este Trabalho de Conclusão de Curso, foi possível notar que o conhecimento e desenvolvimento de processos de automontagem de nanopartículas metálicas são de extrema importância para geração e aplicação de diferentes dispositivos miniaturizados capazes de serem empregados em diversas áreas científicas e tecnológicas.

Ao analisar os dados existentes na literatura é notável que duas abordagens para a automontagem das nanopartículas são muito mais utilizadas do que outras, sendo elas: a funcionalização da superfície com biomoléculas e o uso de moldes. A razão de tal preferência fica clara ao longo dos resultados encontrados pelos autores, ou seja, uma maior organização e controle durante todo o processo, além das vantagens da utilização de agentes compatíveis com organismos que permitem aplicações específicas na parte de medicamentos e análises.

Outro dado interessante observado foi relativo a utilização de técnicas de alta tecnologia capazes de gerar resultados que há alguns anos não seriam possíveis sem o avanço das técnicas de análise. Além disso, a utilização de mais de um processo na automontagem de nanopartículas também é algo que já interessa diversos pesquisadores. Os estudos aqui mostrados com essa revisão indicam que há uma forte tendência do emprego de processos de automontagem na criação de novos dispositivos por conta da crescente necessidade de miniaturização de tantos produtos, além disso, observou-se que há um crescente número de estudos para conceber novas estratégias de automontagem de nanopartículas.

É notável a necessidade de se fomentar novas pesquisas desse ramo de conhecimento para formação de recursos humanos, gerar conhecimento, ciência e tecnologia dentro dessa área que acredito que é ainda pouco explorada.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTAKOTI, B. P.; LIU, Z. *Nanostructures in Therapeutic Medicine Series Nanostructures for Cancer Therapy*. 1st. ed. Romania: Elsevier, 2017.

BERA, D. *et al.* Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials*, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010.

CAO, J. *et al.* Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 169, p. 360–367, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.019>>.

CAO, J.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. *Sensors and Actuators B : Chemical Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors : A review*. v. 195, p. 332–351, 2014.

CHEN, G. *et al.* Regioselective surface encoding of nanoparticles for programmable self-assembly. *Nature Materials*, 2018. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41563-018-0231-1>>.

CHEN, T. *et al.* Controlled Assembly of Eccentrically Encapsulated Gold Nanoparticles Controlled Assembly of Eccentrically Encapsulated Gold Nanoparticles. v. 130, n. August, p. 11858–11859, 2008.

FLAURAUD, V. *et al.* Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, v. 12, n. 1, p. 73–80, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2016.179>>.

FREEMAN, R. G. *et al.* Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates. v. 267, n. March, 1995.

GIL, A. C. *Como elaborar projetos de pesquisa*. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

GWO, S. *et al.* Nanomanipulation and controlled self-assembly of metal nanoparticles and nanocrystals for plasmonics. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 20, p. 5672–5716, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c6cs00450d>>.

HÄKKINEN, H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chemistry*, v. 4, n. 6, p. 443–455, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1352>>.

HALLEY, J. D.; WINKLER, D. A. Consistent Concepts of Self-organization and Self-assembly. *Complexity*, v. 14, n. 2, p. 10–17, 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cplx.20235>>.

HANSKE, C. *et al.* Large-Scale Plasmonic Pyramidal Supercrystals via Templated Self-Assembly of Monodisperse Gold Nanospheres. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 20, p. 10899–10906, 2017.

HURST, S. J.; LYTTON-JEAN, A. K. R.; MIRKIN, C. A. Maximizing DNA Loading on a Range of Gold Nanoparticle Sizes. *Anal. Chem.*, v. 78, n. 24, p. 8313–8318, 2006.

IIDA, R. *et al.* Synthesis of janus-like gold nanoparticles with hydrophilic/hydrophobic faces by surface ligand exchange and their self-assemblies in water. *Langmuir*, v. 31, n. 14, p. 4054–4062, 2015.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>>.

KHANAL, B. P.; ZUBAREV, E. R. Rings of nanorods. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 13, p. 2195–2198, 2007.

KINNEAR, C. *et al.* Directed Chemical Assembly of Single and Clustered Nanoparticles with Silanized Templates. *Langmuir*, v. 34, n. 25, p. 7355–7363, 2018.

LEE, W. C. *et al.* Liquid Cell Electron Microscopy of Nanoparticle Self-Assembly Driven by Solvent Drying. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 3, p. 647–654, 2017.

LIEBOVITCH, L. S. What is self-organization. p. 16–19, 1952.

LIN, Q. Y. *et al.* Building superlattices from individual nanoparticles via template-confined DNA-mediated assembly. *Science*, v. 359, n. 6376, p. 669–672, 2018.

MIRKIN, C. A. *et al.* *A DNA based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials.* . [S.l.]: Nature Publishing Group. , 1996

MODY, V. *et al.* Introduction to metallic nanoparticles. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, v. 2, n. 4, p. 282, 2010. Disponível em:

<<http://www.jpbonline.org/text.asp?2010/2/4/282/72127>>.

MURTHY, S. K. and Dielectric Volumes. *Electrical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 2–5, 2009.

ROTHEMUND, P. W. K. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature*, v. 440, n. 7082, p. 297–302, 2006.

SANTOS, J. F. L. *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Quimica Nova*, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

SUTTER, E. *et al.* *In situ* electron microscopy of the self-assembly of single-stranded DNA-functionalized Au nanoparticles in aqueous solution. *Nanoscale*, 2019.
Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR08421A>>.

TANIGUCHI, Y. *et al.* End-to-end self-assembly of semiconductor nanorods in water by using an amphiphilic surface design. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 55, n. 6, p. 2083–2086, 2016.

VARGA, M. *Fabrication and Self- Assembly of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials Fabrication and Self- Assembly of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials*. Romania: Elsevier B.V., 2016. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/book/9780323415330/fabrication-and-self-assembly-of-nanobiomaterials#book-description>>.

VERMANT, J. *et al.* Directed Self-Assembly of Nanoparticles. v. 4, n. July, p. 3591–3605, 2010.

VOLLATH, D. Microwaves in Nanoparticle Synthesis. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis, Erste Auflage*, p. 1–24, 2013. Disponível em:
<<http://books.google.com.bd/books?id=4xoglwEACAAJ>>.

WEI, J. *et al.* Yolk/Shell Assembly of Gold Nanoparticles by Size Segregation in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 10, p. 3274–3277, 2016.

WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-Assembly at All Scales. *Science*, v. 295, n. 5564, p. 2418–2421, 29 mar. 2002. Disponível em:
<<http://science.sciencemag.org/content/295/5564/2418>>.

WHITESIDES, G. M.; KRIEBEL, J. K.; MAYERS, B. T. Self- Assembly and Nanostructured Materials. *Nanoscale Assembly*, p. 217–239, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/0-387-25656-3_9>.

XUE, Y. *et al.* Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control. *Nature Communications*, v. 5, p. 1–9, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5348>>.

YADAV, H. K. S.; RAIZADAY, A. *Inorganic nanobiomaterials for medical imaging*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-41736-5.00012-1>>.

YAN, C.; WANG, T. A new view for nanoparticle assemblies: From crystalline to binary cooperative complementarity. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 5, p. 1483–1509, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00696E>>.

YANG, X. *et al.* Self-assembly of Au@Ag core-shell nanocuboids into staircase superstructures by droplet evaporation. *Nanoscale*, v. 10, n. 1, p. 142–149, 2018.

ZHANG, J.; GRZYBOWSKI, B. A.; GRANICK, S. Janus Particle Synthesis, Assembly, and Application. *Langmuir*, v. 33, n. 28, p. 6964–6977, 2017.

ZHANG, S. *et al.* Nanonecklaces assembled from gold rods, spheres, and bipyramids. *Chemical Communications*, n. 18, p. 1816–1818, 2007.

ZHENG, Y. *et al.* Coating fabrics with gold nanorods for colouring, UV-protection, and antibacterial functions. *Nanoscale*, v. 5, n. 2, p. 788–795, 2013.

ZHOU, L. *et al.* Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation. *Science Advances*, v. 2, n. 4, 2016.