



Revista Agrária Acadêmica

[Agrarian Academic Journal](#)

Volume 4 – Número 2 – Mar/Abr (2021)



doi: 10.32406/v4n2/2021/53-69/agrariacad

Síntese de nanopartículas – revisão de literatura. Nanoparticle synthesis – literature review.

[Alex-Sandra Farias de Almeida](#)^{1*}, [Jânia Lília da Silva Bentes](#)¹, [Ary Correa Junior](#)²

^{1*} - Programa de Pós-Graduação em Agronomia Tropical, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Manaus, Amazonas

² - Laboratório de Micologia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais

*Autor para correspondência: E-mail: afariasdealmeida@gmail.com

Resumo

A Nanotecnologia é a ciência que envolve síntese e desenvolvimento de materiais em escala nanométrica (1–100nm). Devido às suas propriedades únicas, a aplicação de nanopartículas metálicas em diferentes áreas tem se tornado cada vez mais notória. Entre as nanopartículas metálicas, as de prata são as mais amplamente reconhecidas por suas aplicações em áreas como agricultura, biotecnologia, medicina, entre outras. O uso de NPs na agricultura, representa uma importante inovação tecnológica, podendo ser utilizada na produção de nanofertilizantes, nanocidas ou pesticidas encapsulados em nanopartículas para liberação controlada.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Fungos endofíticos. Nanopartículas de prata.

Abstract

Nanotechnology is the science that involves synthesis and development of nanometer-scale materials (1-100nm). Due to its unique properties, the application of metallic nanoparticles in different areas has become increasingly noticeable. Among metallic nanoparticles, silver nanoparticles are the most widely recognized for their applications in areas such as agriculture, biotechnology, medicine, among others. The use of NPs in agriculture represents an important technological innovation and can be used in the production of nanofertilizers, nanoparticles or pesticides encapsulated in nanoparticles for controlled release.

Keywords: Nanotechnology. Endophytic fungi. Silver nanoparticles.

Introdução

A nanotecnologia (NT) é um ramo da ciência, em rápido crescimento, que envolve síntese e desenvolvimento de materiais em nanoescala, e, tem atraído atenção pelo impacto que os materiais nanoestruturados vêm causando na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente (ABDELRAHIM et al., 2017).

Nanomateriais são estruturas que têm dimensões na escala do nanômetro (nm), ou seja, um bilionésimo (10^{-9}) de um metro (AHMED et al., 2016). Em tais dimensões, estes materiais podem apresentar diferentes propriedades físicas, químicas e/ou biológicas, abrindo um leque de novas possibilidades para a nanotecnologia (SUDARENKOV, 2013).

As nanopartículas metálicas (NPMs) têm recebido atenção crescente, devido principalmente às suas propriedades físico-químicas únicas, que diferem significativamente dos seus semelhantes em escalas maiores. Estudos recentes têm demonstrado que vários tipos de nanopartículas metálicas, com destaque para as nanopartículas de prata, possuem uma ampla gama de aplicações, como agente antimicrobiano e antifúngico, detecção biomolecular, rotulagem biológica, catálise, etc. (DERBALAH et al., 2011; SIDDIQI et al., 2018), sendo eficientes no combate a diversos tipos de microrganismos como bactérias, fungos e vírus (SIDDIQI; HUSEN, 2016). A evolução da nanotecnologia tem permitido aos pesquisadores incorporar o uso de substâncias coloidais com íons de prata em medidas preventivas e/ou de controle muito eficientes (DERBALAH et al., 2011).

As nanopartículas (NPs) são sintetizadas por meio de métodos físicos, químicos e biológicos, e em virtude de os métodos físicos e químicos requererem alto custo de energia, além de poder envolver substâncias tóxicas, e geração de subprodutos perigosos, tem sido intensificado o uso do método biológico, que pode ser realizado por meio de: emprego de bactérias; utilização de fungos, emprego de plantas, além do emprego de cianobactérias, actinomicetos, algas e vírus. Sendo mais empregadas as proteínas oriundas de fungos e plantas (RAI; YADAV, 2013; HAMED I et al., 2017).

Nesse contexto, as rotas de síntese de NPs por sistemas biológicos, conhecidas como síntese verde ou biossíntese, tornam-se bastante relevantes (HAMED I et al., 2017). Nessas rotas de síntese, organismos biológicos ou parte deles, como biomoléculas, apresentam potencial redutor e, portanto, são utilizados para obtenção de NPs. A biossíntese de NPs é realizada tanto por organismos procariotos como eucariotos e é mediada por componentes biológicos capazes de reduzir o íon metálico, sem a geração de resíduos tóxicos e sem impacto ao meio ambiente. Os sistemas biológicos estão sendo utilizados de forma eficiente tanto para a síntese intracelular como extracelular de diferentes nanopartículas metálicas (SINGH et al., 2015).

Entre os sistemas microbianos, os fungos são mais utilizados devido sua maior distribuição na natureza e por desempenharem um papel crucial na síntese de nanopartículas metálicas (YADAV et al., 2015).

Os fungos possuem algumas vantagens sobre as bactérias, porque são mais fáceis de cultivar, a síntese é principalmente extracelular, o processamento e manuseamento com nanopartículas de prata são mais simples. Assim, entre os agentes biológicos aproveitados para a síntese de NPMs, os fungos são usados predominantemente à sua alta tolerância ao metal, capacidade de bioacumulação de metais, e alta capacidade de absorção de metais intracelulares (HEMATH et al., 2010).

Os fungos como agentes biológicos também oferecem maior viabilidade econômica, possibilitando cobrir grande área de superfície por um crescimento mais adequado dos micélios (BIRLA et al., 2009).

O uso de NPs na agricultura, representa uma importante inovação tecnológica, podendo ser utilizada na produção de nanofertilizantes, nanocidas ou pesticidas encapsulados em nanopartículas para liberação controlada proporcionando melhorias na produtividade e qualidade dos produtos.

Nesse contexto, realizou-se uma revisão de literatura referente a síntese de nanopartículas, devido ao fato dos fungos endofíticos fornecerem uma ampla variedade de metabólitos secundários bioativos com estruturas únicas que poderiam ser exploradas por sua capacidade de biossíntese de nanopartículas de prata para desenvolver um processo eficiente para o meio ambiente.

Nanotecnologia

A nanotecnologia (NT) faz parte de um conjunto de revoluções técnicas que permearam a humanidade nos últimos séculos. Consiste em uma área científica multidisciplinar que lida com design, síntese, e manipulação de materiais ou estruturas a partir de moléculas de átomos com ao menos uma dimensão na ordem de 1 a 100 nanômetros, que corresponde à bilionésima parte do metro (10^{-9} m) (BIRLA et al., 2009; AHMED et al., 2016).

Estudos realizados através de vestígios deixados pelos romanos, demonstraram que ainda que a nanotecnologia pareça ser um tema novo, nanomateriais já são aplicados desde os tempos mais antigos. Em 1990 cientistas descobriram, utilizando um microscópio atômico de varredura, que a taça de Licurgo, datada do século V d.C., é composta por 66,2% de prata, 31,2% de ouro e 2,6% de cobre de até 100 nm em tamanho, dopada em uma matriz de vidro. Ela possui propriedade de mudar de cor dependendo da luz incidente, quando visto por reflexão apresenta coloração esverdeada e quando visto por transmissão apresenta a coloração avermelhada (Figura 1) (SILVA, 2015).



Figura 1 - Taça de Licurgo, avermelhado quando visto por transmissão (A) e aspecto esverdeado quando visto por reflexão (B)

A composição do vidro que constitui esse cálice é semelhante aos dos vidros atuais, o que o difere e promove a propriedade de mudança de cor é a presença de nanopartículas de ouro simultaneamente com nanopartículas de prata (FELDHEIM, 2002).

O ouro foi o metal de transição a compor a primeira solução coloidal obtida em 1856. O cientista Michel Faraday foi o autor dessa síntese antes mesmo do termo “nano” ser introduzido na ciência (FARADAY, 1857).

Foi o ganhador do prêmio Nobel de Química em 1925, Richard Zsigmondy, o primeiro a expressar o conceito nanômetro. Zsigmondy utilizou o termo nano para caracterizar partículas

minúsculas. E foi o pioneiro em medir, por meio de um microscópio, partículas de escala nanométrica (HULLA et al., 2015).

Em 1959, Richard Feynman ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965, apresentou uma palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, em que introduziu o conceito de manipulação de materiais a nível atômico, dando início ao desenvolvimento da nanotecnologia. E por essas razões, Feynman é considerado o pai da nanotecnologia moderna, ainda que o termo nanotecnologia, não fosse utilizado (HULLA et al., 2015).

Cerca de quinze anos após a palestra de Feynman, em 1974, o termo nanotecnologia foi criado pelo então professor da Universidade de Ciências de Tóquio, Norio Taniguchi (HULLA et al., 2015). Taniguchi foi o primeiro a usar o termo nanotecnologia para descrever processos em semicondutores observados em escala nanométrica. Ele defendeu que nanotecnologia consistia no processamento, separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou molécula (RAI; YADAV, 2013), e seu uso se intensificou a partir dos anos 80 com a invenção do microscópio de tunelamento desenvolvido pelos físicos Gerd Binnin e Heinrich Rohrer e do microscópio de força atômica.

Em 1986, Kim Eric Drexler, do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (EUA), publicou o livro intitulado “*Engines of Creation: The coming Era of Nanotechnology*”. Nesta obra, Drexler expressa a nanotecnologia como a nova tecnologia, com a qual, máquinas nanométricas poderiam manipular átomos. A construção de dispositivos manipulando átomo por átomo, em prol de aplicação útil, é um dos preceitos da nanotecnologia molecular de Drexler (DREXLER; SMALLEY, 2003).

O interesse nas possibilidades da ciência de nanoescala cresceu muito nas décadas de 80 e 90 quando se estabeleceu à chamada “era de ouro” da nanotecnologia, quando a “*American Chemical Society*” e a “*Royal Society of Chemistry*” lançaram periódicos específicos nessa área (SILVA, 2015).

As descobertas da nanotecnologia despertaram interesse econômico e político modificando a forma como os diversos tipos de materiais são utilizados. Embora do mesmo elemento químico que as moléculas maiores, quando em escala nanométrica, os materiais apresentam comportamento muito distinto de suas conhecidas propriedades físicas e químicas, principalmente no que se refere a sua reatividade química, resistência mecânica, e comportamento sob ação da luz, já que o tamanho das partículas modifica a natureza das interações das forças entre as moléculas do material, fazendo variar seu impacto sobre o ambiente, saúde humana e a sociedade (GARCIA, 2011).

Dentre as mais importantes aplicações da nanotecnologia estão os nanomateriais. Para serem classificados como tal, estes materiais, devem possuir uma, ou mais, de suas dimensões em escala 10^{-9} m. Quando apenas uma dimensão é desta ordem e grandeza, tem-se os chamados filmes finos e camadas nanométricas. Para a condição de duas dimensões desta ordem, estão os nanotubos e nanofios. Para materiais com as três dimensões de ordem nanométrica estão as chamadas nanopartículas (AI et al., 2003). Estes tipos de partículas possuem inúmeras aplicações que podem torná-los bem-sucedido devido suas propriedades físico-químicas, algumas delas, abrangendo o controle de doenças em humanos e plantas (JO et al., 2012).

Nanopartículas

As nanopartículas podem ser conceituadas como coloides sólidos, estáveis, que possuem tamanho variando entre 10 a 1000 nm, definidas como partículas com dimensões menor que o micrometro (μm) e maior que o picômetro (pm) (ABDELGHANY et al., 2018).

Uma definição legítima – presente no Sistema Internacional de Unidade (SI) – adotada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 1988), esclarece que os

limites de tamanho, para a utilização do prefixo nano, compreendem o intervalo de medidas da ordem de 10^{-9} . Para o caso da unidade de comprimento, o metro, os limites são $10^{-12} < \text{nm} < 10^{-6} \text{ m}$ (INMETRO, 1988).

Devido estas partículas possuem dimensões desta ordem, elas possuem uma grande área superficial por unidade de volume, implicando num grande número de átomos na superfície e na camada mais próxima à superfície. Devido ao aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial, os efeitos de superfície se tornam mais importantes, conferindo a esses materiais características específicas para determinadas aplicações; por exemplo, um material magnético tal como o ferro pode não se comportar como um ímã ao ser preparado sob a forma de nanopartículas, com tamanho da ordem de 10 nm. Por outro lado, as nanopartículas esféricas de sílica presentes em um material, apesar de incolores, ao assumirem arranjos cristalinos bem empacotados podem difratar a luz visível tornando-se um material colorido (TANSIL; GAO, 2006).

Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica (CHAN; MAT DON, 2013).

A funcionalidade, uma das características mais importantes dos nanomateriais que permite sua extensa faixa de aplicações, é a sua capacidade de executar funções específicas. O termo funcionalização, comum em nanotecnologia, refere-se à execução de algumas funções químicas ou biológicas, através da projeção e manipulação desses materiais, de forma controlada e pré-determinada. A funcionalização de nanopartículas de ouro com biopolímeros, por exemplo, é empregada na construção de biossensores para a detecção de ácidos nucleicos e proteínas (DANIEL; ASTRUC, 2004).

Muitos autores limitam o tamanho dos nanomateriais a 50 nm ou 100 nm (BORM et al., 2006). A escolha deste limite máximo é justificada pelo fato de algumas propriedades físicas de nanopartículas – como, por exemplo, sua grande área superficial por unidade de volume – terem seu efeito diminuído quando seus tamanhos ultrapassam tais dimensões.

As nanopartículas podem ser classificadas em dois grupos – orgânico (carbono) e inorgânico (não carbono). Nanopartículas orgânicas incluem NPs de carbono (fulerenos), e as nanopartículas inorgânicas incluem NPs magnéticas de metal nobre (como ouro e prata) e NPs semicondutoras (como o titânio dióxido de carbono e óxido de zinco). As NPs inorgânicas são de especial interesse por apresentarem propriedades superiores de material com ampla versatilidade funcional (KUMARI; SOBHA, 2013).

Nanopartículas metálicas

As nanopartículas metálicas possuem características próprias em comparação a partículas macroestruturadas, exemplo disso é a ampla disponibilidade, a alta funcionalidade, a biocompatibilidade, o menor tamanho e a maior superfície de reatividade, o que permite a interação com outras moléculas de interesse (KUMARI; SOBHA, 2013).

As NPs têm gerado muito interesse em virtude de apresentarem propriedades físicas, químicas e biológicas únicas, em comparação a outras partículas. Estas possuem propriedades que dependem do tamanho, forma e morfologia, o que lhes permitem interagir com plantas, animais e micróbios (SIDDIQI; HUSEN, 2016). Devido ao seu tamanho em nanoescala, a razão entre a área de superfície e o volume das NPs aumenta, fazendo com que elas se tornem mais reativas. Adicionalmente, podem

surgir comportamentos eletrônicos e ópticos diferenciados, devido ao confinamento eletrônico, característica proeminente nas nanopartículas metálicas (NPMs) (ALBERNAZ, 2014).

As nanopartículas de metal exibem propriedades antimicrobiana devido à sua capacidade de interagir com as membranas celulares através da ruptura da estrutura da parede celular e sua toxicidade depende tanto da dosagem quanto do tamanho das partículas (AHMAD et al., 2013).

Essas propriedades únicas e a reatividade das NPs são dependentes de diversos fatores, entre eles: a composição química; a concentração e o estado de agregação; o tamanho, que está diretamente ligado à sua reatividade devido à razão volume-área de superfície; a forma, relacionada também com a área de superfície e com a condutividade da NP; e o recobrimento da NP, que vai moldar a sua interação com o meio externo (GRASSIAN, 2008; THAKKAR et al., 2010).

Particularmente, prata e ouro estão entre os metais mais estudados devido ao seu potencial uso em produtos médicos e cosméticos (SCHROFEL et al., 2014). Embora considerado como materiais inertes, as nanopartículas de prata (AgNPs) funcionam bem como compostos antimicrobianos, induzindo a produção de espécies reativas de oxigênio (DERBALAH et al., 2011; SIDDIQI et al., 2018).

As nanopartículas de prata apresentam um intenso pico de absorção de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda entre 400-670 nm devido à sua ressonância plasmônica de superfície (fenômeno que envolve a excitação coletiva de elétrons em um metal). Esse pico ocorre quando a frequência do campo magnético se torna ressonante com o movimento desses elétrons. Devido a esse fato, observa-se uma variação de cor característica em uma dispersão de AgNPs, de marrom avermelhado a marrom escuro, de acordo com o tamanho das NPs produzidas e com a composição do meio em que elas estão dispersas (ALBERNAZ, 2014).

A prata, desde os primórdios, vem chamando a atenção por suas diversas aplicações. Em escala nanométrica, a prata tem gerado interesse de pesquisadores de diferentes áreas desde o início da era da nanotecnologia. A prata é moldável e maleável, possui elevada condutividade térmica e elétrica, além de ser um oxidante forte. Nanopartículas de prata apresentam aplicações promissoras em diversos campos da ciência e tecnologia (RAO et al., 2015).

As nanopartículas de prata são agregados de átomos de prata que variam de diâmetro e apresentam diferenças em relação às propriedades da prata metálica. Estas possuem propriedades biológicas importantes. Alguns exemplos são a atividade antifúngica contra o *Cladosporium cladosporoides*, o *Aspergillus niger*, a *Candida albicans* (KIM et al., 2009), o *Rhizopus* sp., o *Aspergillus* sp. (MEDDA et al., 2015).

Diante das propriedades que as AgNPs apresentam e visando utilizá-las é interessante entender o processo de síntese, como no caso do processo de síntese em fase líquida ou coloidal que apresentam reações químicas em solventes conduzindo à formação de coloides. Muitos dos solventes utilizados para formação desses coloides envolvem métodos físicos e químicos economicamente dispendiosos e extremamente laboriosos (GOPINATH et al., 2012), incluindo produtos químicos tóxicos e principalmente solventes não polares (MEDDA et al., 2015). Além de serem muito prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, atualmente, clama-se pelo desenvolvimento de métodos sustentáveis de produção de nanopartículas metálicas que não utilizem produtos químicos tóxicos, a fim de evitar efeitos adversos em sistemas biológicos (MORONES et al., 2005).

Os métodos que se aproximam desses princípios são incluídos numa classe cuja tecnologia utilizada para defini-la é conhecida de “síntese verde” (HUANG et al., 2007).

Síntese de nanopartículas

Os métodos utilizados na preparação de nanopartículas metálicas e, nanomateriais em geral, podem ser agrupados em dois métodos distintos: *Top-down* “de cima para baixo” ou *Bottom-up* “de baixo para cima” (SIDDIQI et al., 2018).

As sínteses físicas, ainda que menos comuns, envolvem geralmente o método *top-down*, no qual nanopartículas são produzidas a partir do mesmo material partindo de uma dimensão maior (SIDDIQI et al., 2018). A partir do estado chamado de convencional, ou bruto, são introduzidos métodos físicos e mecânicos para alcançar o estado de nanomaterial. O método de ablação a laser, por exemplo, pode gerar nanopartículas monodispersas e estáveis.

A abordagem “cima para baixo” geralmente trabalha com o material em sua forma a granel, e a redução de tamanho para nanoescala é alcançada por técnicas especializadas, por exemplo, decomposição térmica, moagem mecânica, gravação, corte e deposição (SIDDIQI et al., 2018).

A síntese de nanopartículas metálicas também ocorre por métodos químicos e biológicos, conhecidos por receber, em sua grande maioria, a abordagem “*bottom-up*”. Isso significa manipular átomos e moléculas individualmente e agregá-los até os tamanhos adequados para cada nanomaterial de acordo com suas aplicações. Os métodos químicos e biológicos de produção de nanopartículas podem englobar reações eletroquímicas, além de, redução química com o uso de diferentes agentes e organismos biológicos (MENG et al., 2010).

Os métodos químicos são mais comumente utilizados e reportados, sendo os mais adequados quando se deseja nanopartículas com um controle mais rigoroso de tamanho e forma. Neste tipo de síntese, uma fonte de íons prata (geralmente, nitrato de prata), é utilizada para gerar clusters de prata metálica após redução induzida por um agente redutor específico em solução. Agentes estabilizadores também são muito utilizados neste contexto para prover uma prolongação da estabilidade coloidal e para aumentar o controle sobre a forma geométrica das nanopartículas (MENG et al., 2010).

No entanto, devido à emergente necessidade de uma abordagem “verde” e sustentável na ciência, um maior foco tem sido empregado às sínteses biológicas ou biogênicas, que têm como fonte de agentes redutores e estabilizadores extratos de fungos (GADE et al., 2014), bactérias (GOU et al., 2015) ou plantas (AHMED et al., 2016).

Os protocolos de síntese de nanopartículas podem envolver combinações dos métodos físicos, químicos, fotoquímicos e biológicos (ZHANG et al., 2016). Ainda assim, é importante o conhecimento acerca dos princípios básicos de cada um dos métodos de aquisição destas partículas.

Dentre os métodos físicos utilizados para a síntese de nanopartículas estão inclusos a decomposição térmica, a irradiação a laser, condensação, difusão, descarga elétrica (ASHKARRAN et al., 2009), etc.

As vantagens dos métodos físicos são a velocidade, a radiação usada como agente redutor e não há substâncias químicas perigosas envolvidas. Mas as desvantagens incluem o baixo rendimento e alto consumo de energia, contaminação por solventes e falta de distribuição uniforme (ELSUPIKHE et al., 2015).

Os meios que envolvem o uso de produtos químicos para a produção de nanopartículas são os chamados métodos de síntese por via química. Estes, normalmente, são realizados por reação eletroquímica ou redução química do material (BAI et al., 2015). Esse processo geralmente emprega três componentes principais, como: precursores de metais, agentes redutores e agentes de estabilização (ZHANG et al., 2016), e embora produzam AgNPs puras, usualmente utilizam produtos químicos tóxicos.

Os métodos fotoquímicos de preparação de nanopartículas utilizam a fotorredução de um precursor ou de íons de prata, no caso de preparação de nanopartículas de prata, com a utilização de intermediários ativados fotoquimicamente, por exemplo, um radical. As vantagens da utilização de métodos fotoquímicos são a preparação de AgNPs com elevada pureza, fácil processamento, ampla faixa de meios reacionais que podem ser utilizados (vidro, polímeros, micelas, emulsões, etc.) (PACIONI et al., 2015).

Tanto os métodos físicos quanto os químicos são comumente agressivos ao meio ambiente, pois usam soluções e metodologias que usualmente geram resíduos tóxicos e demandam alto gasto de energia (RAI; YADAV, 2013).

O uso de produtos químicos tóxicos é ainda objeto de preocupação primordial, pois esses produtos podem depositar-se na superfície das nanopartículas. Deste modo, existe uma necessidade cada vez maior de desenvolver protocolos de síntese que sejam limpos, ou seja, não utilizam substâncias tóxicas e produzam nanopartículas biocompatíveis (NARAYANAN; SAKTHIVEL, 2010).

Ao longo da última década, houve uma ênfase maior sobre o tema química “verde” e processos químicos (RAI; YADAV, 2013). Esses esforços objetivam a eliminação total ou, pelo menos, a minimização do uso e da geração dos resíduos com a implementação de processos sustentáveis.

A síntese verde envolve três principais etapas, que devem ser avaliadas com base nas perspectivas da “química verde”: seleção do meio a ser utilizado como solvente; seleção de um agente redutor ecologicamente “correto”; seleção de substâncias não tóxicas que serão utilizadas na estabilização das AgNPs sintetizadas.

A síntese verde de nanopartículas é um grande avanço em relação a outros métodos. Esta, geralmente, envolve organismos não patológicos, não usa reagentes químicos incompatíveis com a vida, e pode produzir quantidades grandes de nanopartículas. Esta é uma técnica relativamente reprodutível e, na maioria dos casos, resulta em materiais mais estáveis (KALAIARASI et al., 2010).

Tal combinação de síntese de nanopartículas, dispondo-se de organismos é chamada de síntese biológica. Os seres humanos, assim como outros organismos biológicos, são capazes de produzir e interagir com nanopartículas (BUZEA et al., 2007). Organismos biológicos como bactérias, fungos, actinomicetos e leveduras são muito utilizados na produção de nanopartículas graças a sua facilidade de cultivo (THAKKAR et al., 2010).

Aparentemente, a síntese de nanopartículas é uma resposta de defesa do microrganismo à toxicidade do material em seu estado de origem (KLAUS-JOERGER et al., 2001). Dado que, por exemplo, boa parte dos metais são tóxicos, eles devem ser reduzidos no interior da célula com a formação de complexos insolúveis em água, sendo assim, trata-se de um mecanismo desenvolvido para diminuir a toxicidade do metal.

A síntese biológica pode ser influenciada por fatores abióticos como: temperatura de cultivo, pH, substratos, osmolaridade, etc. vários microrganismos são capazes de sintetizar as nanopartículas no meio intracelular, ou, no meio extracelular após excreção de enzimas redutoras; outros, ainda, podem realizar ambos os processos.

Sabe-se que organismos biológicos reagem de maneira diferente a íons metálicos e certos sais, e também existem diferentes biomoléculas responsáveis pela síntese de nanopartículas. Além disso, o mecanismo para síntese intra e extracelular é diferente em vários agentes biológicos (RAI; DURAN, 2011). Contudo, os mecanismos exatos para a síntese de nanopartículas, utilizando agentes biológicos, ainda é pouco conhecido.

Biossíntese de nanopartículas por fungos

Os fungos são organismos eucarióticos, heterotróficos, constituídos por uma rígida parede celular. A parede celular fúngica é uma estrutura dinâmica que fornece células com resistência mecânica para suportar alterações na pressão osmótica e estresse ambiental (BOWMAN; FREE 2011). Entre os agentes biológicos, são aproveitados para a síntese de nanopartículas de metal devido a sua alta tolerância a metais e capacidade de bioacumulação de metais (HEMATH et al., 2010).

Os fungos são fáceis de crescer e sintetizar nanopartículas devido à manipulação de biomassa ser simples (HONARY et al., 2013). Os micélios fúngicos podem suportar a pressão de alta vazão, agitação e outras condições em biorreator em comparação com outros micróbios e plantas (SONI; PRAKASH, 2012), além da viabilidade econômica de síntese em grande escala usando uma pequena quantidade de biomassa (VALA et al., 2014). Os fungos secretam uma grande quantidade de enzimas extracelulares necessárias para síntese e maior rendimento de nanopartículas. Além disso, as NPs precipitadas para fora da célula são desprovidas dos componentes celulares e, portanto, podem ser usadas diretamente para diferentes aplicações (NARAYANAN; SAKTHIVEL, 2010).

Espécies como *Fusarium oxysporum* (BANSAL et al., 2004) e *Aspergillus niger* (KUMAR et al., 2008) são relatadas como sintetizadoras de NPs de prata (AgNPs).

Segundo Shankar et al. (2003), a forma e o tamanho das NPs dependem do agente biológico envolvido, por exemplo, *Colletotrichum* sp. produz essencialmente NPs de ouro esféricas. O fungo da podridão branca, *Phanerochaete chrysosporium*, quando incubado com nitrato de prata em meio aquoso, forma AgNPs estáveis (VIGNESHWARAN et al., 2006). O *Phoma coelomycetous* produziu extracelularmente uma variedade de AgNPs variando de 60 a 80 nm quando o filtrado da célula fúngica foi exposto a uma solução aquosa de nitrato de prata à temperatura ambiente (BIRLA et al., 2009). Nanopartículas de prata foram produzidas pelo agente biológico *Trichoderma asperellum*, com um tamanho de 13 a 18 nm e morfologia bem definida e permanecendo estável durante vários meses (GAIKWAD et al., 2013).

Cinco espécies de *Trichoderma* pertencentes a *T. asperellum*, *T. harzianum*, *T. longibrachiatum*, *T. pseudokoningii* e *T. virens* foram selecionados para a produção de AgNPs. Estas NPs foram encontradas em formato único ou agregados, de um forma redonda e uniforme, com tamanhos de 8 a 60 nm (DEVI et al., 2013). O uso de agentes biológicos como os fungos que podem catalisar específicas reações, levando à formação de NPs é uma estratégia moderna de biossíntese racional, tornando-se uma alternativa para os métodos físicos e químicos. Para a síntese de NPs a partir de fungos se tornar algo comercialmente prático, é essencial desenvolver métodos de baixo custo para o processo de separação das partículas das células fúngicas, tornando um processo de fabricação mais acessível (ALGHUTHAYMI et al., 2015).

Fatores que afetam a síntese de nanopartículas

Existem poucos relatos sobre os efeitos das condições da cultura na biossíntese de nanopartículas metálicas (SARAVANAN; NANDA, 2010). A biossíntese é diretamente afetada pelas condições de incubação, tais como temperatura, pH, tempo de incubação, natureza da composição da espécie ou do metal (JAIN et al., 2011), concentração da biomassa dos fungos (SUNKAR; NACHIYAR, 2013) e condições de interação coloidal, que controla o tamanho, forma, localização e dispersão das NPs formadas. Os fatores como temperatura e pH podem ser manipulados para dar

início a geometria de AgNPs (DURAN et al., 2005). Raliya e Tarafdar (2014) concluíam que uma concentração salina de 0,1 mmol. L⁻¹, 72h de incubação a pH 5.5 e temperatura de 28 °C, resultaram em um maior rendimento de nanopartículas de zinco, de magnésio e de titânio usando fungos de solo.

Aplicação da nanotecnologia no controle de doenças de plantas

Fitopatologistas tem trabalhado na busca de métodos para controle de fitopatógenos de forma econômica e ambientalmente viável. Nanomateriais estão sendo desenvolvidos para oferecem a oportunidade de administrar pesticidas, herbicidas e fertilizantes mais eficientemente e com segurança, controlando precisamente quando e onde eles serão lançados (RAI; INGLE, 2012). Estudos tem confirmado que nanopartículas de metais são eficazes contra patógenos de plantas, insetos e pragas.

O surgimento de nanociência e nanotecnologia na última década apresenta oportunidades para investigar os efeitos antimicrobianos de nanopartículas metálicas. As nanopartículas de metal tais como Ag e Cu são encontradas em muitas atividades antibacterianas e seu efeito tem sido atribuído ao pequeno tamanho e alta superfície em relação ao volume, que lhes permite interagir de perto com as membranas microbianas, e não apenas devido à liberação de íons metálicos em soluções (RAMYADEVI et al., 2012).

As propriedades das nanopartículas de metal encontram aplicações em vários campos, incluindo a medicina, farmacologia, monitoramento ambiental, eletrônica e na agricultura (NAVARRO et al., 2008).

As nanopartículas de prata apresentam amplo espectro de ação contra bactérias, especialmente as *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*; fungos, como *Candida albicans*; além de ser altamente eficazes como agentes antivirais (RAI; YADAV, 2013).

Kim et al. (2009), avaliando o efeito antifúngico de nanopartículas de prata no controle *in vitro* de *Raffaelea* sp., observaram que o crescimento do fungo foi significativamente inibido em função da dose aplicada (0; 5; 10 e 25 ppm), de modo que quanto maior a dose menor foi o crescimento de hifas do fungo, observando ainda efeitos prejudiciais das nanopartículas de prata sobre a germinação dos conídios.

Kim et al. (2012), avaliaram o efeito antifúngico de três diferentes nanopartículas de prata em diferentes concentrações (10; 25; 50 e 100 ppm) no controle *in vitro* de dezoito espécies de fungos fitopatogênicos e observaram que a inibição total do crescimento da maioria dos patógenos foi observada na concentração de 100 ppm das nanopartículas, indicando que as taxas de inibição dependem da concentração das nanopartículas aplicada.

Singh et al. (2015), testaram a eficácia de nanopartículas de prata sintetizadas a partir do fungo *Fusarium* sp. isolado de folhas saudáveis de *Withania somnifera* em diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50 e 60µL) no controle contra patógenos bacterianos como *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* e *Staphylococcus aureus*. A atividade antibacteriana de AgNPs contra os patógenos mostrou resultados encorajadores, mostrando uma zona de inibição de 26 mm, 26 mm e 28 mm, respectivamente, na concentração de 60µL de AgNPs contra *E. coli*, *S. typhi* e *S. aureus*.

Rani e colaboradores (2017), sintetizaram nanopartículas de prata utilizando fungos endofíticos *Aspergillus terreus* isolados de *Calotropis procera* e avaliaram a atividade antibacteriana contra cepas bacterianas. As AgNPs sintetizadas mostraram atividade antibacteriana significativa contra *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. A concentração inibitória mínima foi na faixa de 11,43 µg/ml para 308 µg/ml.

Fungos endofíticos

A presença de microrganismos em partes aéreas de plantas, em geral, é associada a sintomas que promovem algum prejuízo ao tecido vegetal. Entretanto, a presença de fungos em tecidos assintomáticos tem sido relatada em vários estudos, colonizando o interior dos tecidos vegetais sem causar dano aparente ou o aparecimento de sintomas de doenças. Tais microrganismos receberam a denominação de fungos endofíticos ou endófitos (WACULICZ-ANDRADE, 2009).

Bary (1866) introduziu o termo endófito, sendo aplicado à flora microbiana interna dos tecidos vegetais, em casos de infecções assintomáticas ou não, e nos casos de interações de antagonistas ou simbioses. Carroll (1988), restringiu o uso do termo endofíticos, aplicando somente para organismos que em seu processo de colonização não causam sintomas ao hospedeiro, desta forma excluindo os organismos patogênicos e mutualísticos.

Os fungos endofíticos têm a capacidade de colonizar inter ou intracelular e estão localizados muitas vezes em uma única célula. A colonização de tecidos vegetais por endófitos envolve várias etapas, incluindo o reconhecimento, a germinação de esporos, a penetração da epiderme e a colonização dos tecidos (GAO et al., 2010).

Alguns fungos endofíticos são conhecidos por serem patógenos quiescentes (latentes). Recentes observações e hipóteses sobre fungos endofíticos afirmam que a colonização assintomática é um equilíbrio de antagonismos entre o patógeno e o hospedeiro (DEVARAJU; SATISH, 2010).

Vários estudos têm demonstrado a importância de fungos endofíticos na indução de resistência de plantas, promoção do crescimento vegetal (YOU et al., 2012), maior tolerância ao estresse abiótico, controle biológico de pragas e doenças (ZHANG et al., 2009) e a produção de metabólitos de interesse farmacológico, tais como antibióticos e antioxidantes (RADIĆ; STRUKELJ, 2012).

Os fungos endofíticos possuem grande diversidade e são de grande potencial para secretar metabólitos estruturalmente diversificados (SINGH et al., 2015; RANI et al., 2017). Contudo, existe um número de relatos limitados no campo dos endófitos e a sua capacidade para síntese de nanopartículas (RANI et al., 2017). A síntese de endófitos com nanopartículas é relativamente novo e espera-se ter um impacto significativo.

Referências bibliográficas

ABDELGHANY, T.M.; AL-RAJHI, A.M.H.; ABBOUD, M.A.A.; ALAWLAQI, M.M.; MAGDAH, A.G.; HELMY, E.A.N.; MABROUK, A.S. Recent advances in green synthesis of silver nanoparticles and their applications: about future directions - a review. **BioNanoScience**, v. 8, n. 1, p. 5-16, 2018.

ABDELRAHIM, K.; MAHMOUD, S.Y.; ALI, A.M.; ALMAARY, K.S.; MUSTAFA, A.E.M.A.; HUSSEINY, S.M. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Rhizopus stolonifer*. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 24, n. 1, p. 208-216, 2017.

AHMAD, T.; WANI, I.A.; MANZOOR, N.; AHMED, J.; ASIRI, A.M. Biosynthesis, structural characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 107, p. 227-234, 2013.

AHMED, S.; AHMAD, M.; SWAMI, B.L.; IKRAM, S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications - a green expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 17-28, 2016.

AI, H.; JONES, S.A.; LVOV, Y.M. Biomedical applications of electrostatic layer-by-layer nano-assembly of polymers, enzymes, and nanoparticles. **Cell Biochemistry and Biophysics**, v. 39, n.1, p. 23-43, 2003.

ALGHUTHAYMI, M.A.; ALMOAMMAR, H.; RAI, M.; SAID-GALIEV, E.; ABD-ELSALAM, K.A. Agriculture and environmental biotechnology. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 29, n. 2, p. 221-236, 2015.

ALBERNAZ, V.L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização físicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico**. 122f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2014.

ASHKARRAN, A.A.; IRAJI, A.; MAHDAVI, S.M. Rapid and eficiente synthesis of colloidal gold nanoparticles by arc discharge method. **Applied Physics A**, v. 96, n. 2, p. 423-428, 2009.

BAI, P.; LIN, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, W.; CHEN, T.; MA, Y.; HOU, T.; BRIDGES, D.; OAKES, K.D.; HU, A. Two-step photonic reduction of controlled periodic silver nanostructures for surface-enhanced raman spectroscopy. **Plasmonics**, v. 10, n. 6, p. 1127-1136, 2015.

BANSAL, V.; RAUTARAY, D.; AHMAD, A.; SASTRY, M. Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 22, p. 3303-3305, 2004.

BARY, A. **Morphologie und physiologie der Pilze, Flechten und Myxomyceten**. Leipzig: Engelamn, 1866. 316p.

BIRLA, S.S.; TIWARI, V.V.; GADE, A.K.; INGLE, A.P.; YADAV, A.P.; RAI, M.K. Fabrication of silver nanoparticles by *Phoma glomerata* and its combined effect against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. Journal compilation. The Society for Applied Microbiology, **Letters in Applied Microbiology**, v. 48, n. 2, p. 173-179, 2009.

BORM, P.J.; ROBBINS, D.; HAUBOLD, S.; KUHNBUSCH, T.; FISSAN, H.; DONALDSON, K.; SCHINS, R.; STONE, V.; KREYLING, W.; LADEMANN, J.; KRUTMANN, J.; WARHEIT, D.; OBERDORSTER, E. The potential risks of nanomaterials - a review carried out for ECETOC. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 3, n. 11, p. 1-35, 2006.

BOWMAN, S.M.; FREE, J.F. The structure and synthesis of the fungal cell-wall. **BioEssays**, v. 28, n. 8, p. 799-808, 2011.

BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles - sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. 17-71, 2007.

CARROLL, G. C. Fungal endophytes in stems and leaves - from latent pathogen to mutualistic symbiont. Brooklyn, **Ecology**, v. 69, n. 1, p. 2-9, 1988.

CHAN, Y.S.; MAT DON, M. Biosynthesis and structural characterization of Ag nanoparticles from white rot fungi. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 282-288, 2013.

DANIEL, M.C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles - assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.

DERBALAH, A. S.; ELKOT, G. A. E.; HAMZA, A. M. Laboratory evaluation of botanical extracts, microbial culture filtrates and silver nanoparticles against *Botrytis cinerea*. **Annals of Microbiology**, v. 62, n. 3, p. 1331-1337, 2011.

DEVARAJU, R.; SATISH, S. Endophytic fungi - trapped or hidden store houses of bioactive compounds within plants - a review. **Journal of Pharmacy Research**, v. 3, n. 12, p. 2986-2989, 2010.

DEVI, T.P.; KULANTHAIVEL, S.; KAMIL, D.; BORAH, J.L.; PRABHAKARAN, N.; SRINIVASA, N. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Trichoderma* species. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 51, n. 7, p. 543-547, 2013.

DREXLER, K.E.; SMALLEY, R.E. Nanotech. **Chemical & Engineering News**, v. 81, n. 48, p. 37-42, 2003.

DURAN, N.; MARCATO, P.D.; ALVES, O.L.; SOUZA, G.I.H.; ESPOSITO, E. Mechanistic aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *Fusarium oxysporum* strains. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 3, n. 8, p. 1-7, 2005.

ELSUPIKHE, R.F.; SHAMELI, K.; AHMAD, M.B.; IBRAHIM, N.A.; ZAINUDIN, N. Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ -carrageenan. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 302, p. 1-8, 2015.

FARADAY, M. The bakerian lecture - experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions Royal Society of London**, v. 147, p.145-181, 1857.

FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A. **Metal Nanoparticles - Synthesis, Characterization and Applications**. 1st Ed. Marcel Dekker: New York, 2002.

GADE, A.; GAIKWAD, S.; DURAN, N.; RAI, M. Green synthesis of silver nanoparticles by *Phoma glomerata*. **Micron**, v. 59, p. 52-59, 2014.

GAIKWAD, S.C.; BIRLA, S.S.; INGLE, A.P.; GADE, A.K.; MARCATO, P.D.; RAI, M.; DURAN, N. Screening of different *Fusarium* species to select potential species for the synthesis of silver nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 1974-1982, 2013.

GAO, F.K.; DAI, C.C.; LIU, X.Z. Mechanisms of fungal endophytes in plant protection against pathogens. **African Journal of Microbiology Research**, v. 4, n. 13, p. 1346-1351, 2010.

GARCIA, M.V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 89f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

GRASSIAN, V.H. When size really matters - size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 47, p. 18303-18313, 2008.

GOPINATH, V.; MUBARAKALI, D.; PRIYADARSHINI, S.; PRIYADHARSSHINI, N. M.; THAJUDDIN, N.; VELUSAMY, P. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Tribulus terrestris* and its antimicrobial activity - a novel biological approach. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 96, p. 69-74, 2012.

GOU, Y.; ZHANG, F.; ZHU, X.; LI, X. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Sphingomonas paucimobilis* sp. BDS1. **IET Nanobiotechnology**, v. 9, n. 2, p. 53-57, 2015.

HAMED, S.; SHOJAOSADATI, S.A.; SHOKROLLAHZADEH, S.; HASHEMI-NAJAF, A.S. Controlled biosynthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of filamentous fungus. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 36, n. 5, p. 33-42, 2017.

HEMATH, N.K.S.; KUMAR, G.; KARTHIK, L.; BHASKARA, R.K.V. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the filamentous fungus *Penicillium* sp. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, n. 6, p. 161-167, 2010.

HONARY, S.; HAMED, B.; ESHRAT, G.; FARZANEH, N. Green synthesis of silver nanoparticles induced by the fungus *Penicillium citrinum*. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 1, p. 7-11, 2013.

HUANG, J.L.; LI, Q.B.; SUN, D.H.; LU, Y.H.; SU, Y.B.; YANG, X.; WANG, H.X.; WANG, Y.P.; SHAO, W.Y.; HE, N.; HONG, J.Q.; CHEN, C.X. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. **Nanotechnology**, v. 18, n. 10, p. 1-11, 2007.

HULLA, J.E.; SAHU, S.C.; HAYES, A.W. Nanotechnology - history and future. **Human and Experimental Toxicology**, v. 34, n. 12, p. 1318-1321, 2015.

INMETRO. **Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – CONMETRO**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/resc/pdf/RESC000114.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2019.

JAIN, N.; BHARGAVA, A.; MAJUMDAR, S.; TARAFDAR, J.C.; PANWAR, J. Extracellular biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Aspergillus flavus* NJP08 - a mechanism perspective. **Nanoscale**, v. 3, n. 2, p. 635-641, 2011.

JO, H.J.; CHOI, J.W.; LEE, S.H.; HONG, S.W. Acute toxicity of Ag and CuO nanoparticle suspensions against *Daphnia magna* - the importance of their dissolved fraction varying with preparation methods. **Journal Hazardous Materials**, v. 227, p. 301-308, 2012.

KALAIARASI, R.; JAYALLAKSHMI, N.; VENKATACHALAM, P. Phytosynthesis of nanoparticles and its applications. **Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology**, v. 11, n. 1, p. 1-16, 2010.

KIM, K.J.; SUNG, W.S.; SUH, B.K.; MOON, S.K.; CHOI, J.S.; KIM, J.G.; LEE, D.G. Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. **Biometals**, v. 9, n. 22, p. 235-242, 2009.

KIM, S. W.; JUNG, J.H.; LAMSAL, K.; KIM, Y.S.; MIN, J.S.; LEE, Y.S. Antifungal effects of silver nanoparticles (AgNPs) against various plant pathogenic fungi. **Mycobiology**, v. 40, n. 1, p. 53-58, 2012.

KLAUS-JOERGER, T.; JOERGER, R.; OLSSON, E.; GRANQVIST, C. Bacteria as workers in the living factory - metal-accumulating bacteria and their potential for materials Science. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n. 1, p. 15-20, 2001.

KUMAR, A.; VEMULA, P.K.; AJAYAN, P.M.; JOHN, G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. **Nature Materials**, v. 7, n. 3, p. 236-241, 2008.

- KUMARI, A.R.; SOBHA, K. Nanobiotechnology as a prospective approach for safe environmental remediation - a review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 4, n. 4, p. 69-95, 2013.
- MEDDA, S.; HAJRA, A.; DEY, U.; BOSE, P.; MONDAL, N.K. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Aloe vera* leaf extract and antifungal activity against *Rhizopus* sp. and *Aspergillus* sp. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 7, p. 875-880, 2015.
- MENG, X. K.; TANG, S.C.; VONGEHR, S. A review on diverse silver nanostructures. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 6, p. 487-522, 2010.
- MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMÍREZ, J.T.; YACAMAN, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346-2353, 2005.
- NARAYANAN, K.B.; SAKTHIVEL, N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 156, n. 1, p. 1-13, 2010.
- NAVARRO, E.; PICCAPIETRA, F.; WAGNER, B.; MARCONI, F.; KAEGI, R.; ODZAK, N.; SIGG, L.; BEHRA, R. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 23, p. 8959-8964. 2008.
- PACIONI, N.L.; BORSARELLI, C.D.; REY, V.; VEGLIA, A.V. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles - a mechanistic perspective. In: ALARCON, E. I. et al. (Ed.), **Silver Nanoparticle Applications, Engineering Materials**. Switzerland: Springer International Publishing, p.13-46, 2015.
- RADIĆ, N.; STRUKELJ, B. Endophytic fungi - the treasure chest of antibacterial substances. **Phytomedicine**, v. 19, n. 14, p. 1270-1284, 2012.
- RAI, M.; DURAN, N. **Metal nanoparticles in microbiology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- RAI, M.; INGLE, A. Role of nanotechnology in agriculture with special reference to management of insect pests. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 94, p. 287-293, 2012.
- RAI, M.; YADAV, A. Plants as potential synthesiser of precious metal nanoparticles - progress and prospects. **IET Nanobiotechnology**, v. 7, n. 3, p. 117-124, 2013.
- RALIYA, R.; TARAFDAR, J.C. Biosynthesis and characterization of zinc, magnesium and titanium nanoparticles - an eco-friendly approach. **International Nano Letters**, v. 4, n. 93, p. 3-10, 2014.
- RAMYADEVI, J.; JEYASUBRAMANIAN, K.; MARIKANI, A.; RAJAKUMAR, G.; RAHUMAN, A.A. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. **Mater Letters**, v. 71, p. 114-116, 2012.
- RANI, R.; SHARMA, D.; CHATURVEDI, M.; JP, YADAV. Green synthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles of endophytic fungi *Aspergillus terreus*. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 2-8, 2017.
- RAO, V.K.; VENKATA, A. Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, n. 95, p. 77760-77790, 2015.

SARAVANAN, M.; NANDA, A. Extracellular synthesis of silver bionanoparticles from *Aspergillus clavatus* and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 77, n. 2, p. 214-218, 2010.

SHANKAR, S.; AHMAD, A; SASTRY, M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. **Biotechnology Progress**, v. 19, n. 6, p. 1627-1631, 2003.

SCHRÖFEL, A.; KRATOŠOVA, G.; ŠAFARĀIK, I.; ŠAFARĀIKOVA, M.; RAŠKA, I.; SHOR, L.M. Applications of biosynthesized metallic nanoparticles - a review. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 10, p. 4023-4042, 2014.

SIDDIQI, K.S.; HUSEN, A. Engineered gold nanoparticles and plant adaptation potential. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 400, p. 2-10, 2016.

SIDDIQI, K.S.; HUSEN, A.; RAO, R.A.K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 14, p. 2-28, 2018.

SILVA, I.O. **Síntese e imobilização de nanopartículas de ouro em fibras regeneradas via exaustão para potencial aplicação biomédica**. 79f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2015.

SINGH, A.K.; RATHOD, V.; SINGH, D.; NINGANAGOUDA, S.; KULKARNI, P.; MATHEW, J.; HAQ, M. Bioactive silver nanoparticles from endophytic fungus *Fusarium* sp. isolated from an ethanomedicinal plant *Withania somnifera* (Ashwagandha) and its antibacterial activity. **International Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 1, p. 15-19, 2015.

SONI N.; PRAKASH S. Synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Aspergillus niger* and its efficacy against mosquito larvae. **Reports in Parasitology**, v. 2, p. 1-7, 2012.

SUDARENKOV, V. Nanotechnology - balancing benefits and risks to public health and the environment. **Committee on Social Affairs, Health and Sustainable Development**, v. 3, p. 1-16, 2013.

SUNKAR, S.; NACHIYAR, V. Endophytes as potential nanofactories. **International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences**, v. 1, n. 3, p. 488-491, 2013.

THAKKAR, K. N.; MHATRE, S.S.; PARIKH, R.Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 2, p. 257-262, 2010.

TANSIL, N.C.; GAO, Z. Nanoparticles in biomolecular detection. **Nano Today**, v. 1, n. 1, p. 28-37, 2006.

VALA, A.K.; SHAH, S.; PATEL, R. Biogenesis of silver nanoparticles by marine derived fungus *Aspergillus flavus* from Bhavnagar coast, gulf of Khambat, India. **Journal of Marine Biology & Oceanography**, v. 3, n. 1, p. 1-3, 2014.

WACULICZ-ANDRADE, C.E. **Variabilidade genética de fungos do gênero Colletotrichum gloeosporioides de plantas cítricas e da vegetação espontânea**. 79f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009.

VIGNESHWARAN, N.; KATHE, A.A.; VARADARANJAN, P.V.; NACHANE, R.P.; BALASUBRAMANYA, R.H. Biomimetics of silver nanoparticles by white rot fungus, *Phaenerochaete chrysosporium*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 53, n. 1, p. 55-59, 2006.

YADAV, A.; KON, K.; KRATOSOVA, G.; DURÁN, N.; INGLE, A.P.; RAI, M. Fungi as an efficient mycosystem for the synthesis of metal nanoparticles - progress and key aspects of research. **Biotechnology Letters**, v. 37, n. 11, p. 2099-2120, 2015.

YOU, Y.H.; YOON, H.; KANG, S.M.; SHIN, J.H.; CHOO, Y.S.; LEE, I.J.; KIM, J.G. Fungal diversity and plant growth promotion of endophytic fungi from six halophytes in suncheon bay. **Journal Microbiology Biotechnology**, v. 22, n. 11, p. 1549-1556, 2012.

ZHANG, D.X.; NAGABHYRU, P.; SCHARDL, C.L. Regulation of a chemical defense against herbivory produced by symbiotic fungi in grass plants. **Plant Physiology**, v. 150, p. 1072-1082, 2009.

ZHANG, X.; LIU, Z.; SHEN, W.; GURUNATHAN, S. Silver nanoparticles - synthesis, characterization, properties, applications and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1534, 2016.

Recebido em 5 de março de 2021
Retornado para ajustes em 28 de março de 2021
Recebido com ajustes em 29 de março de 2021
Aceito em 8 de abril de 2021