

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

MARIA JÚLIA RANUCCI DE GRANDI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
PRATA IMOBILIZADAS EM CAULINITA PARA O CONTROLE DE
FITOPATÓGENOS**

LONDRINA – PR

2026

MARIA JÚLIA RANUCCI DE GRANDI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA IMOBILIZADAS EM CAULINITA PARA O CONTROLE DE FITOPATÓGENOS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF SILVER NANOPARTICLES IMMOBILIZED ON KAOLINITE FOR THE CONTROL OF PHYTOPATHOGENS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Monitoramento Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana Feijó de Souza Daniel

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

LONDRINA – PR

2026



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina**



MARIA JULIA RANUCCI DE GRANDI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA IMOBILIZADAS EM CAULINITA PARA O CONTROLE DE FITOPATÓGENOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 25 de Fevereiro de 2026

Dra. Juliana Feijo De Souza Daniel, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Daniele Sartori, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Dr. Marco Aurelio Toledo Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 26/02/2026.

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio incondicional, e à memória da minha avó Teresinha Aparecida Ranucci, cujo ensinamentos e amor segue presente em minha trajetória, bem como a todos que acreditaram no meu potencial ao longo dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder saúde, força e perseverança para concluir mais esta etapa da minha formação acadêmica.

À minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, especialmente aos meus pais Anderson e Francielle, ao meu avô Natalin, aos meus queridos irmãos, Ana, Pedro e Benício, e também a minha eternamente amada avó Teresinha (in memoriam) que além de uma excelente avó, foi minha amiga e companheira, e minha primeira professora, seus ensinamentos me moldaram em quem sou hoje.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Juliana Feijó de Souza Daniel, pela orientação, confiança e ensinamentos, essenciais para o meu crescimento acadêmico e científico, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Fernando Wypych, pelo suporte técnico-científico e pelas contribuições na área de Materiais e Nanotecnologia e pela disponibilidade em colaborar com este trabalho.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Marco e Prof.^a Dr.^a Daniele, pelas contribuições valiosas, sugestões enriquecedoras e pelo tempo dedicado à avaliação deste trabalho.

Aos técnicos e colaboradores envolvidos no desenvolvimento deste trabalho, tais como Fernanda e Carlos, dos laboratórios do Departamento Acadêmico de Química; Karina e Jaqueline, do Laboratório Multiusuário de Londrina (LabMult); o Prof. Dr. Marco Aurélio, pela doação dos materiais necessários; Vítor e o Prof. Dr. Fábio, do Laboratório de Análise de Alimentos da UEL; e também o Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR), pelo apoio técnico e pela infraestrutura disponibilizada.

Aos colegas do Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade, em especial à Bárbara e à Vitória, pelo auxílio nas atividades experimentais, pela troca de conhecimentos e pelo ambiente colaborativo.

À minha melhor amiga, Eduarda, por tornar essa caminhada mais leve; seu apoio foi essencial para enfrentar os desafios e celebrar as conquistas.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à CAPES, pelo apoio institucional e financeiro.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Não há saber mais ou menos;
há saberes diferentes."
(Paulo Freire, 1987)

GRANDI, Maria Júlia Ranucci de. **Síntese, Caracterização e Avaliação de Nanopartículas de Prata Imobilizadas em Caulinita para o Controle de Fitopatógenos**. 2026. 90 Páginas. Dissertação Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2026.

RESUMO

A nanotecnologia tem se destacado como uma alternativa promissora e sustentável para a agricultura, especialmente no desenvolvimento de estratégias inovadoras para o controle de doenças causadas por fungos fitopatogênicos. Neste trabalho, nanopartículas de prata (AgNPs) foram sintetizadas e imobilizadas em partículas de caulinita, visando à obtenção de materiais com atividade antifúngica frente aos fungos *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e *Fusarium* sp. As nanopartículas foram obtidas por redução química a partir de nitrato de prata, utilizando a caulinita purificada como suporte mineral. As análises realizadas confirmaram a formação e a incorporação eficiente das AgNPs na matriz argilosa, sem alterações estruturais significativas no mineral. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a presença e a distribuição das nanopartículas de prata associadas às partículas de caulinita, enquanto a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X confirmou a presença e a quantidade de prata nos materiais sintetizados. A atividade antifúngica foi avaliada por meio de ensaios *in vitro* de inibição do crescimento micelial em diferentes concentrações, sob condições com e sem exposição à radiação UV. Os resultados demonstraram atividade antifúngica dos materiais sintetizados, com destaque para *B. cinerea*, que apresentou até 81,5% de inibição do crescimento micelial. Observou-se ainda elevada eficiência mesmo em baixas concentrações de prata. A formulação contendo 0,4% de Ag apresentou resultado expressivo, onde uma concentração de apenas 6,4 µg/mL de prata foi capaz de promover 75,5% de inibição do crescimento fúngico. Por outro lado, *C. cassiicola* e *Fusarium* sp. apresentaram menor sensibilidade aos tratamentos, indicando diferenças na resposta entre as espécies avaliadas. De modo geral, os resultados obtidos indicam que os materiais baseados em AgNPs suportadas em caulinita apresentam elevado potencial para aplicação no controle de fitopatógenos, constituindo uma alternativa promissora para o manejo de doenças fúngicas em sistemas agrícolas, com possibilidade de redução da quantidade de agente ativo necessária.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Nanocompósitos; Atividade antifúngica; Fungos fitopatogênicos; Agricultura sustentável.

GRANDI, Maria Júlia Ranucci de. Synthesis, **Characterization and Evaluation of Silver Nanoparticles Immobilized on Kaolinite for the Control of Phytopathogens**. 2026. 90 Pages. Master's Dissertation in Environmental Engineering – Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2026.

ABSTRACT

Nanotechnology has emerged as a promising and sustainable alternative for agriculture, particularly in the development of innovative strategies for the control of diseases caused by phytopathogenic fungi. In this study, silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized and immobilized on kaolinite particles in order to obtain materials with antifungal activity against the fungi *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola*, and *Fusarium* sp. The nanoparticles were obtained by chemical reduction of silver nitrate, using purified kaolinite as a mineral support. The analyses performed confirmed the formation and efficient incorporation of AgNPs into the clay matrix, without significant structural changes in the mineral. Transmission electron microscopy micrographs revealed the presence and distribution of silver nanoparticles associated with the kaolinite particles, while energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis confirmed the presence and amount of silver in the synthesized materials. The antifungal activity was evaluated through in vitro assays of mycelial growth inhibition at different concentrations, under conditions with and without exposure to UV radiation. The results demonstrated antifungal activity of the synthesized materials, with emphasis on *B. cinerea*, which showed up to 81.5% inhibition of mycelial growth. High efficiency was also observed even at low silver concentrations. The formulation containing 0.4% Ag showed a remarkable result, in which a concentration of only 6.4 µg/mL of silver was sufficient to promote 75.5% inhibition of fungal growth. In contrast, *C. cassiicola* and *Fusarium* sp. showed lower sensitivity to the treatments, indicating differences in the response among the evaluated species. Overall, the results indicate that materials based on AgNPs supported on kaolinite present high potential for application in the control of phytopathogens, representing a promising alternative for the management of fungal diseases in agricultural systems, with the possibility of reducing the amount of active agent required.

Keywords: Nanotechnology; Nanocomposites; Antifungal activity; Phytopathogenic fungi; Sustainable agriculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da visão lateral da estrutura lamelar da caulinita, segundo os eixos cristalográficos indicados.....	24
Figura 2 – Visão superior da estrutura da caulinita segundo os eixos cristalográficos indicados, evidenciando sítios octaédricos vazios e cavidades siloxânicas	25
Figura 3 – Esquema da Síntese AgNPs imobilizados na superfície da Caulinita, sem caráter cristalográfico ou dimensional	26
Figura 4 – <i>Botrytis cinerea</i>	29
Figura 5 – <i>Corynespora cassiicola</i>	31
Figura 6 – <i>Fusarium sp.</i>	33
Figura 7 – Fluxograma Metodológico	35
Figura 8 – Caulinita disposta em placa de Petri para secagem.....	36
Figura 9 – Caulinita (A) com adição de água destilada em proveta de 2 L. (B) Suspensão de caulinita sendo agitada no agitador magnético. (C) Suspensão de caulinita em repouso antes do processo de sifonagem.....	37
Figura 10 – Caulinita sendo processada no <i>Spray Dryer</i> sob agitação magnética para evitar aglomerados.....	38
Figura 11 – Rota de síntese das AgNPs.....	40
Figura 12 – Suspensão KaolP + AgNPs em diferentes concentrações	43
Figura 13 – Esquema representativo da aplicação do material nas placas BDA.....	49
Figura 14 – Espectros de absorção UV-Vis da suspensão de KaolP + AgNPs em diferentes concentrações, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%.....	53
Figura 15 – Padrões de difração de raios X, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%	55
Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas em 1 µm e 2 µm respectivamente, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E)	

amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%.....	57
Figura 17 – Espectros EDS, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%.....	60
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão onde (A) amostra de 0,4% KaolP / AgNPs + mapa elementar de Ag, (B) amostra de 2% KaolP / AgNPs + mapa elementar de Ag e (C) mapa elementar da amostra de 2% KaolP / AgNPs dos elementos alumínio, silício e oxigênio respectivamente	65
Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%	68
Figura 20 – Comparação do crescimento micelial de <i>Botrytis cinerea</i> , <i>Corynespora cassiicola</i> e <i>Fusarium sp.</i> sob radiação UV, considerando também os tratamentos: controle negativo (meio BDA), KaolP (BDA com caulinita, sem adição de prata) e controle positivo (BDA contendo 5,0 ppm do fungicida comercial Frowncide).	71
Figura 21 – Inibição do crescimento micelial de <i>Botrytis cinerea</i> em função da concentração, do teor de prata e da radiação UV	73
Figura 22 – Inibição do crescimento micelial de <i>Corynespora cassiicola</i> sob diferentes concentrações e condições de radiação UV.....	74
Figura 23 – Inibição do crescimento micelial de <i>Fusarium sp.</i> em função da concentração do composto e da exposição à radiação UV.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos volumes de soluções de AgNO_3 e NaBH_4 nas amostras de KaolP para a preparação de nanopartículas de prata	41
Tabela 2 – Valores de pH das soluções em diferentes etapas do processo	42
Tabela 3 – Massa das Amostras do Composto KaolP/AgNPs	44
Tabela 4 – Inibição de <i>Botrytis cinerea</i> , <i>Corynespora cassicola</i> e <i>Fusarium sp.</i> sob diferentes compostos, concentrações e condições de luz UV, com os controles.....	70
Tabela 5 – Equivalência entre a concentração do composto e a concentração de prata	76
Tabela 6 – Comparação da eficácia antifúngica de diferentes formulações de prata relatadas na literatura.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AgNPs	Nanopartículas de prata
ANOVA	Análise de variância
BDA	Batata-dextrose-ágar
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
FEG	Fonte de Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
KaolP	Caulinita purificada
LabMult	Laboratório Multiusuário da UTFPR – Campus Londrina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIC	Concentração Inibitória Mínima
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
QuiMiBio	Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
RPM	Rotações por minuto
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
SDD	Detector de Deriva de Silício
SPR	Ressonância de Plásmon de Superfície
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UENP	Universidade Estadual do Norte do Paraná
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta–Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
°	Grau
2θ	Ângulo de difração
Å	Ångström
a.u.	Unidade arbitrária
Ag	Prata
Ag ⁰	Prata metálica
Ag ⁺	Íon prata
AgNO ₃	Nitrato de prata
Al	Alumínio
Al ³⁺	Íon alumínio
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fórmula química da caulinita
Au	Ouro
BH ₄ ⁻	Íon borohidreto
cm ⁻¹	Centímetro inverso
Fe	Ferro
g	Gramas
h	Hora
h ⁻¹	Por hora
kV	Quilovolt
keV	Quiloelétron-volt
L	Litro
λ	Comprimento de onda
m	Metro
m ³	Metro cúbico
m/m	Razão massa/massa
mg	Miligrama
mL	Mililitro
min	Minuto

min^{-1}	Por minuto
mm	Milímetro
mm^2	Milímetro quadrado
mol L^{-1}	Concentração molar
μg	Micrograma
μm	Micrômetro
NaBH_4	Borohidreto de sódio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
O^{2-}	Íon óxido
OH^-	Íon hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
Si	Silício
Si^{4+}	Íon silício
SiO_2	Dióxido de silício
Ti	Titânio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 NANOTECNOLOGIA E PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS	20
3.2 APLICAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS NA AGRICULTURA ATUAL	21
3.3 PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	22
3.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E APLICAÇÕES DA CAULINITA	23
3.5 NANOPARTÍCULAS DE PRATA NO CONTROLE DE FUNGOS	25
3.6 FITOPATÓGENOS E SEU IMPACTO NA AGRICULTURA	27
3.7 <i>Botrytis cinerea</i>	28
3.8 <i>Corynespora cassiicola</i>	30
3.9 <i>Fusarium sp.</i>	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 PURIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CAULINITA	36
4.1.1 Matéria-Prima e Purificação por Sedimentação	36
4.1.2 Secagem por Atomização (<i>Spray Drying</i>)	38
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SUA IMOBILIZAÇÃO NA MATRIZ ARGILOSA	39
4.2.1 Preparação das Soluções e Dispersão do Suporte	40
4.2.2 Adição do Precursor e Agente Redutor	41
4.2.3 Confirmação Preliminar, Centrifugação e Secagem	43
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS	45
4.3.1 Difração de Raios X	45
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	46
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	46
4.3.4 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	47
4.4 EXPERIMENTOS DE ATIVIDADE ANTIFÚNGICA <i>IN VITRO</i>	47
4.4.1 Preparação dos Inóculos Fúngicos	48
4.4.2 Preparação dos Tratamentos e Delineamento Experimental	48
4.4.3 Condições de Incubação	50

4.5 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA.....	51
4.5.1 Avaliação da Atividade Antifúngica.....	51
4.5.2 Análise Estatística.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	52
5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	52
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	54
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.1.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	60
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	65
5.1.6 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	67
5.1.7 Síntese Integrada dos Resultados de Caracterização e Propriedades do Material.....	68
5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA	69
5.2.1 Resposta de <i>Botrytis cinerea</i>	72
5.2.2 Resposta de <i>Corynespora cassiicola</i>	72
5.2.3 Resposta de <i>Fusarium sp.</i>	72
5.2.4 Análise gráfica da inibição do crescimento micelial.....	73
5.2.5 Comparação com a literatura e otimização do material.....	76
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem se consolidado como um campo estratégico da ciência ao possibilitar a investigação e a manipulação de materiais em escala nanométrica (1–100 nm), promovendo avanços significativos em diferentes setores produtivos, incluindo a agricultura (Adebayo *et al.*, 2021; Rai *et al.*, 2021; Tabassum *et al.*, 2024). No contexto agrícola, o interesse por essa abordagem decorre da necessidade de aprimorar a eficiência dos insumos utilizados no manejo de culturas, especialmente frente às limitações associadas aos métodos convencionais de controle fitossanitário (Adebayo *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2023).

A agricultura moderna ainda depende fortemente do uso intensivo de fertilizantes e pesticidas químicos para atender à crescente demanda alimentar global. Estima-se que a produção anual de alimentos ultrapasse três bilhões de toneladas, exigindo o consumo aproximado de 187 milhões de toneladas de fertilizantes e cerca de quatro milhões de toneladas de pesticidas em escala mundial (Kah; Tufenkji; White, 2019; Khan *et al.*, 2023). Embora esses insumos apresentem elevada eficiência agrônômica, seu uso contínuo e, em muitos casos, indiscriminado tem sido associado a impactos negativos ao ambiente e à saúde humana e animal, além de favorecer a seleção de organismos resistentes (Usman *et al.*, 2020).

Entre os principais fatores responsáveis pelas perdas agrícolas estão os fitopatógenos, que incluem fungos, bactérias, vírus e nematoides, tradicionalmente controlados por produtos químicos sintéticos (Kah; Tufenkji; White, 2019; Tariq *et al.*, 2022). No entanto, a eficácia dessas estratégias tem sido progressivamente reduzida em função do desenvolvimento de resistência, bem como dos efeitos adversos sobre organismos não alvo e sobre a microbiota do solo (Usman *et al.*, 2020).

Dentre os fitopatógenos de maior relevância econômica, os fungos se destacam por causarem severos danos às culturas agrícolas, resultando em expressivas perdas de produtividade e qualidade dos alimentos (Li *et al.*, 2024). Espécies como *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e representantes do gênero *Fusarium* configuram-se como ameaças significativas à agricultura mundial, tanto pelo impacto econômico quanto pelos desafios associados ao seu controle químico (Bello *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2021; Summerell, 2019).

B. cinerea, agente etiológico do mofo-cinzento, apresenta comportamento

polífago, sendo capaz de infectar mais de 1.400 espécies vegetais, o que contribui para sua ampla disseminação em diferentes sistemas agrícolas (Bello *et al.*, 2022; Ahmed, 2022). Esse fungo possui elevada plasticidade fisiológica, alta capacidade de adaptação a diferentes condições ambientais e eficiente dispersão por esporos aéreos, fatores que dificultam seu controle (Khalifa *et al.*, 2024; Ullah *et al.*, 2024). Além disso, o uso recorrente de fungicidas tem favorecido o surgimento de populações resistentes, comprometendo a eficiência das estratégias de manejo atualmente empregadas (Ahmed, 2022).

De maneira semelhante, *C. cassiicola*, agente causal da mancha-alvo, afeta folhas, caules e frutos de diversas culturas de interesse econômico, provocando perdas significativas de produtividade (Zhao *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022). Esse patógeno apresenta elevada taxa de disseminação aérea e resistência a diferentes grupos de fungicidas, o que limita a eficácia dos métodos convencionais de controle fitossanitário (Duong *et al.*, 2023).

O gênero *Fusarium* engloba espécies amplamente distribuídas em ambientes agrícolas, associadas a doenças devastadoras em cereais, frutas e hortaliças (Summerell, 2019). Além dos danos diretos às culturas, esses fungos são reconhecidos pela produção de micotoxinas, como fumonisinas, tricotecenos e zearalenona, que representam riscos à saúde humana e animal e comprometem a segurança alimentar (Amuzu *et al.*, 2024; Qu *et al.*, 2024).

Diante desse cenário, diferentes abordagens têm sido investigadas com o objetivo de desenvolver estratégias mais eficientes para o controle de doenças agrícolas, incluindo o uso de partículas metálicas com atividade antimicrobiana (Cruz-Luna *et al.*, 2021; Nawaz *et al.*, 2024). Entre essas, a prata tem recebido destaque devido à sua ação frente a uma ampla variedade de microrganismos, atribuída a múltiplos mecanismos, como interação com a membrana celular, geração de espécies reativas e interferência em processos metabólicos essenciais (Calder *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2023).

Entretanto, a aplicação direta de partículas de prata pode ser limitada por processos de aglomeração, que afetam sua estabilidade, dispersão e eficiência biológica (Singh *et al.*, 2023). Para minimizar essas limitações, a imobilização em suportes sólidos tem sido amplamente estudada, destacando-se o uso de argilominerais devido às suas propriedades estruturais e capacidade de interação

com diferentes espécies químicas (Tun *et al.*, 2019; Ijaz *et al.*, 2020; Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Jain *et al.*, 2023).

Entre os argilominerais disponíveis, a caulinita se destaca por sua ampla ocorrência no território brasileiro e por suas características físico-químicas favoráveis, como estrutura lamelar, estabilidade química e capacidade de adsorção (Cheng *et al.*, 2010; Sieben; Wypych; Freitas, 2022; Wang; Yang, 2024). Trata-se de um filossilicato do tipo 1:1, cuja morfologia em plaquetas finas proporciona elevada área superficial basal, favorecendo a imobilização homogênea e estável de partículas metálicas (Cabal *et al.*, 2010; Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Asmare *et al.*, 2022).

A utilização da caulinita como material suporte tem sido associada à melhoria da estabilidade e da dispersão das partículas de prata, além de contribuir para a manutenção de sua atividade antifúngica ao longo do tempo (Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Asmare *et al.*, 2022). A síntese desses sistemas pode ser realizada por diferentes rotas, sendo a redução química uma das mais empregadas, por permitir maior controle do tamanho, da morfologia e da distribuição das partículas formadas (Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Asmare *et al.*, 2022).

Após a síntese, a caracterização estrutural e morfológica é fundamental para confirmar a incorporação da prata à caulinita e compreender sua distribuição, forma e composição, possibilitando a correlação entre as propriedades físico-químicas do material e seu desempenho antifúngico (Moosa; Mahadeven; Shameli, 2019; Ali; Osman; Mohamed, 2025).

Apesar dos avanços das pesquisas envolvendo nanopartículas de prata e suportes minerais, ainda são escassos os estudos que avaliam a imobilização de AgNPs em caulinita brasileira e sua aplicação no controle de fungos fitopatogênicos de alta relevância agrícola, como *B. cinerea*, *C. cassicola* e *Fusarium* sp. Essa lacuna científica evidencia a necessidade de investigações que integrem materiais com atividade antifúngica e fitopatologia aplicada, considerando a eficiência no controle desses patógenos.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar nanopartículas de prata imobilizadas em caulinita brasileira, visando sua aplicação como alternativa antifúngica no controle de importantes fitopatógenos agrícolas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar as propriedades antifúngicas das nanopartículas de prata imobilizadas em caulinita no controle de fungos fitopatogênicos de relevância agrícola.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de prata utilizando caulinita brasileira purificada como suporte.
- Caracterizar a caulinita purificada e as nanopartículas de prata imobilizadas, visando à avaliação de suas propriedades estruturais, morfológicas e físico-químicas.
- Avaliar a atividade antifúngica *in vitro* das nanopartículas de prata imobilizadas em caulinita frente aos fitopatógenos *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e *Fusarium* sp., por meio da aplicação de diferentes concentrações do material.
- Quantificar as taxas de inibição em função dos tratamentos aplicados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 NANOTECNOLOGIA E PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia é um campo multidisciplinar que estuda e manipula materiais em dimensões extremamente reduzidas, geralmente entre 1 e 100 nanômetros (Nyandoro; Masioge; Malago, 2025). Nessa escala, as substâncias apresentam propriedades distintas das observadas em níveis macroscópicos, permitindo o desenvolvimento de novas aplicações em áreas como medicina, eletrônica, engenharia e ciências biológicas (Kanaoujiya *et al.*, 2023). Essa tecnologia não se limita ao controle do tamanho das estruturas, mas também explora fenômenos exclusivos da nanoescala, possibilitando inovações que transformam desde a fabricação de dispositivos até a criação de novos materiais com funcionalidades aprimoradas (Bayda *et al.*, 2019).

Em escala nano, a proporção entre a superfície e o volume é consideravelmente maior em comparação com partículas em escalas maiores, como as micrométricas e macroscópicas (Kanaoujiya *et al.*, 2023). Esse aumento na área de superfície resulta em uma maior atividade e reatividade das nanopartículas, pois ao reduzir o tamanho das partículas, há um aumento no número de átomos ou moléculas expostos na superfície, potencializando interações como adsorção, catálise e interações intermoleculares. (Kale; Parishwad; Patil, 2021). Quando se compara a mesma quantidade de material em diferentes escalas, as nanopartículas demonstram um comportamento mais reativo devido à maior superfície disponível para interações químicas (Singh *et al.*, 2023).

Um dos maiores desafios na nanotecnologia é o desenvolvimento de processos de síntese que permitam controlar de forma precisa e eficiente as características como o tamanho, a distribuição, a morfologia, a pureza, a quantidade e a qualidade das nanopartículas, ao mesmo tempo em que sejam economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis (Ijaz *et al.*, 2020). Em particular, a síntese de nanopartículas metálicas enfrenta a dificuldade de obter suspensões coloidais estáveis, devido à alta energia superficial das partículas, que favorece a agregação espontânea através de ligações metal-metal (Ijaz *et al.*, 2020; Jain *et al.*, 2023).

Para prevenir esse problema, estabilizadores são utilizados para se adsorverem às superfícies das nanopartículas, formando uma camada protetora

auto-organizada que impede a aglomeração das partículas e mantém sua estabilidade (Chouke *et al.*, 2022; Jain *et al.*, 2023). Esses estabilizadores podem ser compostos por polímeros, surfactantes, biomoléculas ou até mesmo alguns minerais que devido à sua elevada área superficial e capacidade de interagir com nanopartículas, promovendo maior dispersão e estabilidade (Cabal *et al.*, 2010; Tun *et al.*, 2019; Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Chouke *et al.*, 2022; Jain *et al.*, 2023 e Asmare *et al.*, 2023).

3.2 APLICAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS NA AGRICULTURA ATUAL

As nanopartículas têm se destacado na agricultura devido ao seu potencial para melhorar a absorção de nutrientes e aumentar a produtividade das culturas (Khan *et al.*, 2023). Sua elevada relação entre área de superfície e volume favorece uma liberação gradual de nutrientes, proporcionando um suprimento contínuo e mais eficiente em comparação aos fertilizantes convencionais (Kale; Parishwad; Patil, 2021). Além disso, elas auxiliam no controle de microrganismos patogênicos, reduzindo a incidência de doenças nas plantas (Kale; Parishwad; Patil, 2021; Khan *et al.*, 2023).

A aplicação de nanopartículas de prata tem demonstrado benefícios como o aumento dos teores de clorofila, a melhoria na condutância estomática e a promoção do crescimento vegetal, especialmente sob condições adversas, como estresse térmico e déficit hídrico (Jaskulski *et al.*, 2022). Estudos também indicam que sua utilização contribui para a germinação de sementes mais vigorosas e o fortalecimento do sistema radicular, tornando as plantas mais resistentes (Cakmakci; Cakamakci; Sensoy, 2022).

A combinação de AgNPs com biofertilizantes tem impulsionado o desenvolvimento de nanobiofertilizantes, que não apenas aumentam a eficiência da absorção de nutrientes, mas também reduzem a necessidade de fertilizantes químicos, promovendo um menor impacto ambiental (Akhtar *et al.*, 2022). Métodos sustentáveis de síntese dessas nanopartículas, como o uso de extratos vegetais, têm sido explorados para minimizar os custos e os efeitos ambientais negativos associados à sua produção (Gosavi *et al.*, 2020).

A dosagem adequada das AgNPs é um fator determinante para seu desempenho na agricultura. Concentrações moderadas tendem a ser mais eficazes

para promover o crescimento vegetal sem causar efeitos fitotóxicos (Kumar; Nisha; Majumdar, 2020). Além disso, sua aplicação tem mostrado resultados promissores na melhoria da estrutura do solo e no fortalecimento das plantas frente a condições climáticas adversas (Bairwa *et al.*, 2023).

Apesar dos avanços, é essencial aprofundar as pesquisas para compreender os efeitos a longo prazo das AgNPs no meio ambiente e na segurança alimentar. A nanotecnologia aplicada à agricultura representa um avanço significativo para a sustentabilidade, proporcionando alternativas mais eficientes para o manejo agrícola e contribuindo para o aumento da produção de alimentos com menor impacto ambiental (Ahmed, 2022; Nongbet *et al.*, 2022).

3.3 PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata possuem uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades antimicrobianas e características físico-químicas únicas. Elas são utilizadas na fabricação de tecidos, revestimentos, embalagens para conservação de alimentos, dispositivos médicos, cosméticos e produtos de higiene pessoal (Mcgillicuddy *et al.*, 2017). Além disso, sua eficácia na eliminação de vírus, fungos e bactérias, incluindo cepas resistentes a antibióticos, permite seu uso no tratamento de água de piscinas. Suas propriedades ópticas, elevada resistência mecânica e excelente condutividade térmica e elétrica também tornam essas nanopartículas valiosas em setores como biotecnologia, engenharia biomédica e fotônica (Kyziol-Komosinska; Dzieniszewska; Czupiol, 2024)

As nanopartículas de prata são amplamente reconhecidas por suas propriedades antimicrobianas, tornando-se componentes essenciais em diversas aplicações. Além disso, elas exibem um desempenho catalítico significativo, contribuindo para a eliminação de poluentes gerados por atividades humanas no meio ambiente (Ajala *et al.*, 2023). No estudo de Bekissanova *et al.*, (2022), foi indicado que as nanopartículas de prata, imobilizadas na matriz de caulinita, apresentaram atividade antibacteriana significativa contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Os valores de concentração inibitória mínima (MIC) observados, expressos em relação ao teor de prata presente no nanocompósito, foram: *Staphylococcus aureus* (0,7 mg de Ag/mL), *Escherichia coli* ATCC (0,7 mg de Ag/mL), *Escherichia coli* WI (0,205 mg de Ag/mL), *Klebsiella pneumoniae* ATCC

(0,06 mg de Ag/mL) e *Klebsiella pneumoniae* WI (0,7 mg de Ag/mL). Esses resultados sugerem que a incorporação das AgNPs potencializa a ação antimicrobiana dos materiais testados no estudo.

Nos últimos anos, a prata tem se destacado entre os metais com propriedades antimicrobianas devido à sua alta eficácia no combate a microrganismos (Perdana *et al.*, 2024; Ghazi *et al.*, 2024). As nanopartículas de prata apresentam um forte efeito bactericida, liberando íons que interagem com componentes celulares essenciais, causando danos à membrana citoplasmática e interferindo em processos bioquímicos vitais. Para evitar a agregação das nanopartículas e garantir uma distribuição homogênea, polímeros estabilizadores são frequentemente utilizados, permitindo maior eficiência na aplicação das AgNPs em diferentes contextos (Perdana *et al.*, 2024).

Esses suportes imobilizantes desempenham um papel essencial na manutenção da estabilidade coloidal de nanomateriais à base de prata, prevenindo a aglomeração das partículas e preservando suas propriedades funcionais. Estudos como o de Cabal *et al.*, 2010; Tun *et al.*, 2019; Pérez-Etayo *et al.*, 2021 e Asmare *et al.*, 2023, utilizaram a caulinita como suporte para a incorporação de nanopartículas, aproveitando suas propriedades estruturais e sua capacidade de adsorção. Essas características permitem a obtenção de materiais com maior área superficial e maior reatividade, tornando-os mais eficazes em diversas aplicações, como no controle de microrganismos ou em processos catalíticos.

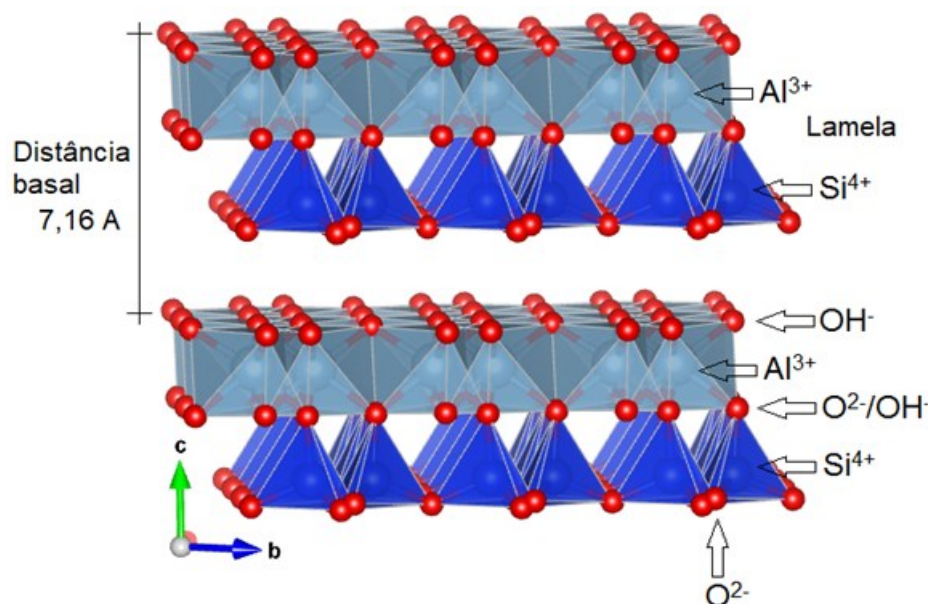
3.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E APLICAÇÕES DA CAULINITA

A caulinita, um argilomineral com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, originada a partir da decomposição de feldspatos por processos geológicos, é amplamente encontrada no Brasil e reconhecida por suas propriedades vantajosas, que a tornam ideal para atuar como suporte de imobilização em diversas aplicações (Sieben; Wypych; Freitas, 2022). Sendo um recurso natural de baixo custo, ela é valorizada em vários setores industriais, como medicina, agricultura, construção civil, engenharia ambiental e fabricação de cerâmicas e porcelanas. Sua estrutura lamelar confere grande flexibilidade, proporcionando uma versatilidade notável, o que a torna amplamente utilizada também nas indústrias farmacêutica e cosmética, onde é apreciada por sua segurança e eficácia (Adekeye *et al.*, 2020).

A ampla aplicabilidade da caulinita deve-se à sua capacidade de ser modificada por meio de tratamentos físicos e químicos, tornando-a adaptável às exigências de diversos setores. Suas principais características incluem alta área superficial e resistência química, biocompatibilidade, capacidade coloidal, propriedades tixotrópicas e baixa toxicidade (Adekeye *et al.*, 2020; Wang; Yang; 2024). Essas propriedades fazem da caulinita uma escolha ideal tanto para a formulação de produtos de cuidados pessoais quanto para o desenvolvimento de diversas tecnologias industriais. (Adekeye *et al.*, 2020; Sieben; Wypych; Freitas, 2022).

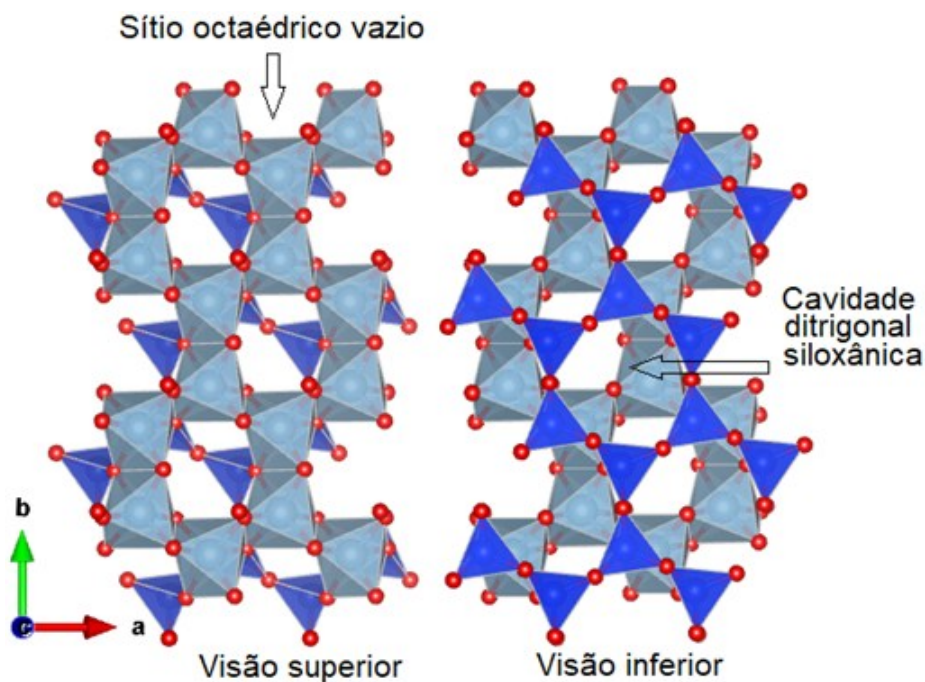
Esse aluminossilicato dioctaédrico, representado na Figura 1 e 2, é composto por lamelas com duas superfícies intercalares distintas. De um lado, a lamela possui uma estrutura similar à gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), com cátions Al^{3+} coordenados octaédricamente a ânions O^{2-} e aos grupos hidroxila (Machado *et al.*, 2012). No outro lado, a estrutura é mais próxima da sílica (SiO_2), com cátions Si^{4+} coordenados tetraédricamente aos a ânions O^{2-} . As lamelas são mantidas unidas por ligações de hidrogênio entre os grupos aluminol ($\text{Al}-\text{OH}$) e siloxano ($\text{Si}-\text{O}$), conferindo estabilidade à estrutura. A assimetria do espaço interlamelar, com grupos $\text{Al}-\text{OH}$ de um lado e $\text{Si}-\text{O}$ do outro, resulta em partículas com propriedades únicas, conhecidas como partículas de Janus (Cheng *et al.*, 2010; Matusik; Klapyta, 2013).

Figura 1 – Representação esquemática da visão lateral da estrutura lamelar da caulinita, segundo os eixos cristalográficos indicados



FONTE: A autora (2026).

Figura 2 – Visão superior da estrutura da caulinita segundo os eixos cristalográficos indicados, evidenciando sítios octaédricos vazios e cavidades siloxânicas



FONTE: A autora (2026).

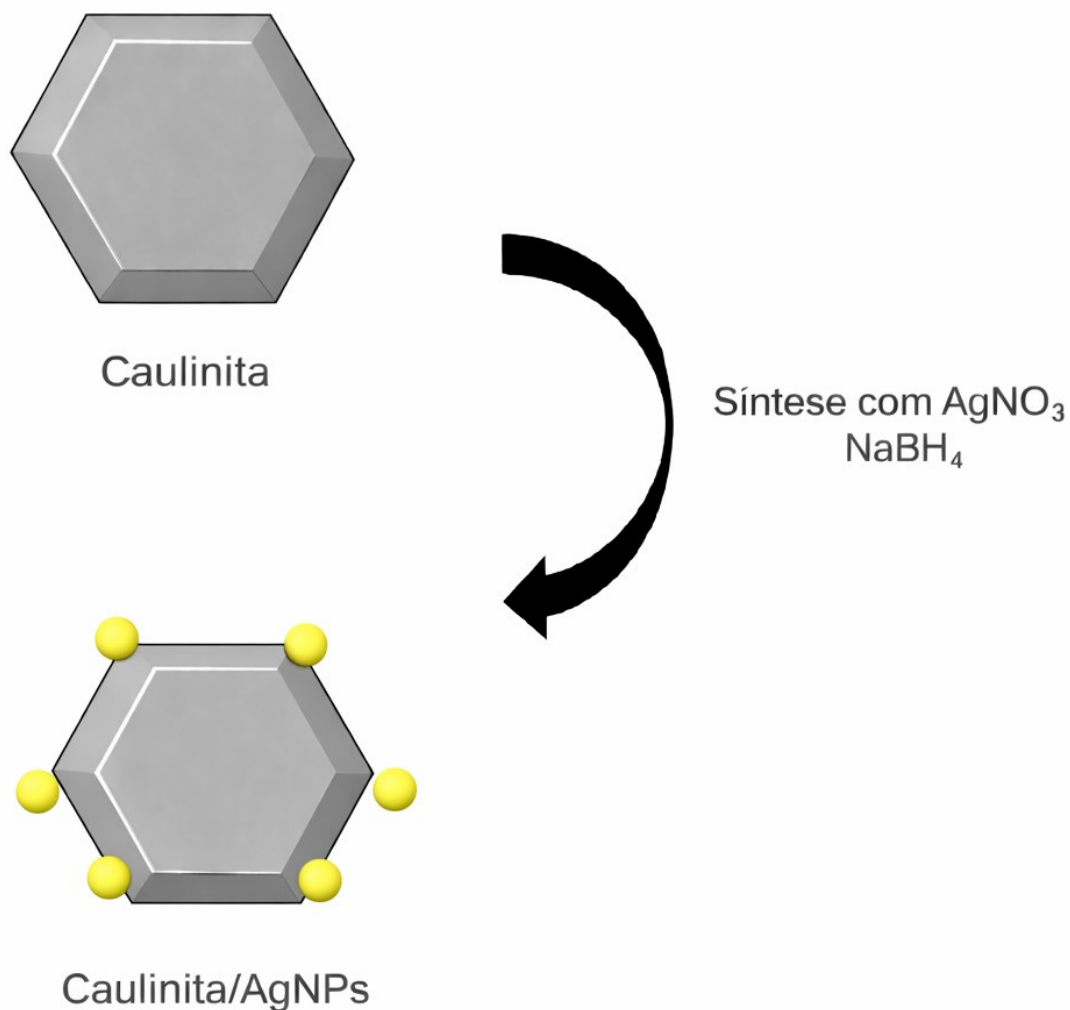
A caulinita também pode ser modificada quimicamente, através de reações de funcionalização com moléculas orgânicas como álcoois ou silanos, o que altera suas propriedades superficiais, tornando-a menos polar e favorecendo a interação com outros materiais, como polímeros e substratos orgânicos (Sieben; Wypych; Freitas, 2022). As modificações nas propriedades da caulinita acontecem predominantemente por reações de intercalação e funcionalização superficial (Cheng *et al.*, 2010).

3.5 NANOPARTÍCULAS DE PRATA NO CONTROLE DE FUNGOS

A versatilidade da caulinita favorece sua interação com polímeros e substratos orgânicos, em função de sua capacidade de modificação química, a qual pode reduzir a polaridade do material (Sieben; Wypych; Freitas, 2022). Além disso, a caulinita pode atuar como suporte de imobilização para nanopartículas, explorando suas propriedades estruturais e sua capacidade de adsorção, conforme representado de forma esquemática na Figura 3, a qual não se encontra em escala real e não possui caráter cristalográfico, sendo utilizada apenas para ilustrar a partícula de caulinita como sólido suporte das nanopartículas de prata (AgNPs).

Essas características favorecem a obtenção de materiais com alta área superficial e elevada reatividade, ampliando sua eficácia em diferentes aplicações, como no controle de microrganismos e em processos catalíticos (Cabal *et al.*, 2010; Tun *et al.*, 2019; Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Asmare *et al.*, 2023).

Figura 3 – Esquema da Síntese AgNPs imobilizados na superfície da Caulinita, sem caráter cristalográfico ou dimensional



FONTE: A autora (2026).

Dentre as múltiplas funcionalidades das nanopartículas, a atividade antifúngica desponta como uma oportunidade particularmente promissora, uma vez que os fitopatógenos permanecem entre os desafios mais críticos e persistentes enfrentados pela agricultura em todo o mundo (Cruz-Luna *et al.*, 2021). O manejo desse patógenos, tem historicamente dependido de fungicidas químicos, devido à sua ampla disponibilidade e baixo custo (Tariq *et al.*, 2022). Contudo, seu uso

indiscriminado tem provocado impactos negativos, como a contaminação de solos e recursos hídricos, riscos à saúde humana e animal, além de alterações significativas nos ecossistemas naturais. A persistência dessas substâncias no ambiente agrava os desequilíbrios ecológicos, comprometendo organismos não-alvo e a biodiversidade local (Tariq *et al.*, 2022).

A aplicação repetitiva e intensiva de agentes químicos convencionais tem favorecido o desenvolvimento de resistência em fungos fitopatogênicos, reduzindo progressivamente a eficácia dos tratamentos ao longo do tempo (Cruz-Luna *et al.*, 2021). Esse cenário frequentemente demanda o uso de doses mais elevadas ou de compostos mais agressivos, o que intensifica os impactos ambientais e eleva os custos de produção agrícola (Vu *et al.*, 2022). Nesse contexto, o uso de nanopartículas de prata suportadas em caulinita surge como uma alternativa promissora, capaz de aliar elevada eficiência antifúngica à redução da quantidade de agente ativo necessária, contribuindo para menor custo de aplicação.

Essa realidade reforça a necessidade de estratégias que transcendam o uso exclusivo de fungicidas convencionais, incorporando tecnologias avançadas e abordagens mais integradas ao manejo agrícola, com vistas à manutenção da produtividade e à sustentabilidade a longo prazo (Tariq *et al.*, 2022; Vu *et al.*, 2022). Nesse sentido, as nanopartículas de prata têm se destacado como uma abordagem altamente promissora, em razão de suas propriedades antimicrobianas e de sua versatilidade em aplicações agrícolas (Tariq *et al.*, 2022).

Estudos indicam que as AgNPs apresentam ação antifúngica significativa, podendo ser exploradas de forma eficiente e ambientalmente responsável no controle de patógenos agrícolas (Cruz-Luna *et al.*, 2021; Tariq *et al.*, 2022; Castañeda-Aude *et al.*, 2023). Além disso, essas nanopartículas podem ser projetadas para promover a liberação controlada de agentes ativos, proporcionando efeito prolongado, reduzindo a frequência de aplicações, aumentando a eficiência no uso de insumos e diminuindo tanto os impactos ambientais quanto os custos associados ao uso excessivo de fungicidas convencionais (Usman *et al.*, 2020).

3.6 FITOPATÓGENOS E SEU IMPACTO NA AGRICULTURA

Os fitopatógenos são microrganismos, como fungos, bactérias, vírus e nematoides, que causam doenças em plantas e representam uma ameaça

significativa à produtividade agrícola (Kah; Tufenkji; White, 2019). Estima-se que perdas globais na produção de alimentos devido à doenças de plantas ultrapassem 20%, afetando diretamente a segurança alimentar e a economia agrícola (Kah; Tufenkji; White, 2019).

O controle dessas doenças tem sido tradicionalmente realizado por meio do uso de fungicidas e bactericidas químicos, que embora eficazes, podem apresentar problemas como a seleção de patógenos resistentes, contaminação ambiental e riscos à saúde humana (Usman *et al.*, 2020). Diante desses desafios, novas estratégias de manejo vêm sendo exploradas, incluindo o uso de nanopartículas, que demonstram grande potencial no combate a patógenos agrícolas, minimizando os impactos negativos associados aos métodos convencionais (Cruz-Luna *et al.*, 2021).

As nanopartículas, especialmente as de prata, têm se mostrado eficazes na inibição do crescimento de fitopatógenos, interferindo em processos celulares essenciais, como a integridade da membrana e a atividade enzimática (Khan *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023). Além disso, estudos indicam que a aplicação de nanopartículas pode reduzir a dependência de defensivos químicos, promovendo uma abordagem mais sustentável para o controle de doenças em plantas (Vu *et al.*, 2022; Khan *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023).

O estudo contínuo sobre a interação entre fitopatógenos, plantas e nanopartículas é essencial para otimizar seu uso e garantir sua eficácia a longo prazo. O avanço das pesquisas nessa área contribui diretamente para a agricultura sustentável, reduzindo impactos ambientais e promovendo práticas de manejo mais eficientes no controle de doenças agrícolas (Tariq *et al.*, 2022; Vu *et al.*, 2022). Essas abordagens integradas são fundamentais para o desenvolvimento de sistemas agrícolas mais resilientes e menos dependentes de insumos químicos.

3.7 *Botrytis cinerea*

O fitopatógeno *B. cinerea*, ilustrado na Figura 4, é um fungo amplamente distribuído e de grande relevância agrícola, responsável por causar infecções em diversas culturas de interesse econômico, incluindo frutas, hortaliças e plantas ornamentais (Ahmed *et al.*, 2024). Trata-se de um ascomiceto pertencente à classe *Leotiomycetes*, ordem *Helotiales* e família *Sclerotiniaceae*. A principal doença

associada a esse patógeno é o mofo-cinzento, caracterizado pela formação de uma densa camada de micélio de aspecto aveludado e coloração acinzentada sobre os tecidos vegetais infectados (Ahmed *et al.*, 2024; Khalifa *et al.*, 2024).

Figura 4 – *Botrytis cinerea*



FONTE: A autora (2026).

Devido ao seu amplo espectro de hospedeiros, que pode ultrapassar 1.400 espécies vegetais, *B. cinerea* apresenta elevado potencial destrutivo, sendo responsável por perdas econômicas significativas em diferentes sistemas de produção agrícola ao redor do mundo (Khalifa *et al.*, 2024). Entre as culturas mais afetadas destacam-se tomate, morango, uva e diversas espécies ornamentais, como rosas. Além de afetar tecidos vegetais durante o desenvolvimento das plantas, esse patógeno também pode causar infecções em estágios pós-colheita, comprometendo a qualidade e a vida útil dos produtos agrícolas (Li; Cheng, 2023)

O manejo do mofo-cinzento baseia-se predominantemente na aplicação de fungicidas químicos. No entanto, o uso intensivo desses produtos pode acarretar impactos negativos à saúde humana e animal, além de afetar organismos benéficos, como polinizadores, e provocar efeitos adversos ao meio ambiente (Li; Cheng, 2023;

Bolívar-Anillo *et al.*, 2024). Estudos indicam ainda que determinados fungicidas podem interferir em processos fisiológicos das plantas, como a fotossíntese, e alterar a composição das comunidades microbianas associadas aos tecidos vegetais. Apesar dessas limitações, o controle químico do mofo-cinzento continua sendo amplamente utilizado, com investimentos estimados em cerca de um bilhão de euros por ano em escala global. (Bolívar-Anillo *et al.*, 2024)

O ciclo de vida de *B. cinerea* envolve três etapas principais: germinação, penetração e estabelecimento da infecção. Inicialmente, os esporos são liberados de estruturas de sobrevivência presentes no ambiente e depositados sobre superfícies vegetais (Oliveira *et al.*, 2024). Na presença de umidade, esses esporos germinam, formando tubos germinativos que podem penetrar diretamente nos tecidos da planta ou utilizar aberturas naturais, como estômatos, especialmente em áreas danificadas ou senescentes. Após a penetração, o fungo secreta enzimas hidrolíticas e toxinas que promovem a degradação das células vegetais, favorecendo a expansão do micélio e o desenvolvimento dos sintomas característicos da doença (Oliveira *et al.*, 2024; Ullah *et al.*, 2024).

Em condições ambientais favoráveis, aproximadamente cinco a oito dias após a infecção ocorre a esporulação, resultando na produção de novos conídios capazes de infectar plantas adjacentes. Em períodos desfavoráveis, o fungo forma escleródios, estruturas de resistência que permitem sua sobrevivência no ambiente até que as condições se tornem novamente adequadas para reiniciar o ciclo infeccioso (Ha; Choi; In, 2021; Ullah *et al.*, 2024). A disseminação desse patógeno ocorre principalmente pelo ar, podendo também ser facilitada por vetores como insetos, o que contribui para sua rápida propagação em áreas cultivadas. Além disso, a ocorrência de populações resistentes a múltiplos fungicidas tem sido frequentemente relatada, tornando o manejo da doença mais complexo e reforçando a necessidade de desenvolvimento de estratégias alternativas de controle (Ahmed *et al.*, 2024).

3.8 *Corynespora cassiicola*

O fungo *C. cassiicola*, apresentado na Figura 5, é um fitopatógeno amplamente distribuído, especialmente em regiões tropicais e subtropicais, sendo reconhecido por sua capacidade de infectar diversas espécies vegetais. Trata-se de

um fungo necrotrófico pertencente ao filo *Ascomycota*, classe *Dothideomycetes* e ordem *Pleosporales*, frequentemente associado a doenças foliares em diferentes culturas agrícolas (Liu *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2022). Esse patógeno é o agente causal da doença conhecida como mancha-alvo, responsável por provocar lesões em folhas e comprometer o desenvolvimento das plantas (Yang *et al.*, 2022).

Figura 5 – *Corynespora cassiicola*



FONTE: A autora (2026).

C. cassiicola apresenta uma ampla gama de hospedeiros, sendo capaz de infectar mais de 500 espécies vegetais, incluindo culturas de grande importância econômica, como seringueira, pepino, tomate, feijão-caupi e diversas hortaliças (Sun *et al.*, 2022). Essa elevada diversidade de hospedeiros contribui para a ampla disseminação do patógeno e para a ocorrência de perdas significativas na produção agrícola. Em razão da limitada disponibilidade de cultivares resistentes, o manejo dessa doença baseia-se predominantemente na aplicação de fungicidas químicos (Sun *et al.*, 2022; Duong *et al.*, 2023)

Entre as culturas afetadas por esse patógeno destaca-se a soja, na qual *C. cassiicola* é o agente causal da mancha-alvo. Nos últimos anos, especialmente a partir de 2010, a incidência dessa doença tem aumentado em diversas regiões

produtoras, fenômeno associado principalmente ao uso de cultivares suscetíveis e à redução da eficiência de determinados fungicidas utilizados no manejo da doença (Queiroz Otone *et al.*, 2024). Além disso, o surgimento de isolados com menor sensibilidade a esses produtos tem contribuído para o aumento da disseminação do patógeno e para a maior dificuldade de controle. Em condições severas de infecção, perdas de produtividade de até 24% podem ocorrer em lavouras de soja (Zhang *et al.*, 2023; Queiroz Otone *et al.*, 2024).

O ciclo de infecção desse fungo envolve diferentes etapas relacionadas à sobrevivência, disseminação e colonização do hospedeiro. O patógeno pode permanecer viável em sementes, solo ou restos culturais provenientes de plantas infectadas, que atuam como importantes fontes iniciais de inóculo (Lopez *et al.*, 2018). A infecção ocorre quando os esporos germinam e formam hifas capazes de penetrar nos tecidos vegetais por meio de aberturas naturais, como estômatos, ou através de ferimentos presentes na superfície das plantas (Liu *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2021). Após a infecção, o fungo se desenvolve nos tecidos do hospedeiro, favorecendo a manifestação dos sintomas característicos da doença.

A disseminação de *C. cassicola* ocorre principalmente por meio de esporos transportados pelo vento, o que possibilita a propagação do patógeno por longas distâncias e favorece a ocorrência de surtos da doença em diferentes áreas agrícolas (Zhao *et al.*, 2021). Do ponto de vista fisiológico, esse fungo é capaz de produzir diversos metabólitos secundários, incluindo compostos tóxicos e outras substâncias que contribuem para sua adaptação a ambientes com disponibilidade limitada de nutrientes. As toxinas produzidas por fungos necrotróficos desempenham papel importante na degradação dos tecidos vegetais, facilitando a obtenção de nutrientes e o estabelecimento da infecção no hospedeiro (Looi *et al.*, 2017).

Os sintomas da doença manifestam-se principalmente nas folhas, onde surgem lesões de formato irregular, geralmente de coloração marrom-avermelhada e frequentemente circundadas por um halo amarelado. Em casos de infecção severa, pode ocorrer desfolha precoce das plantas, comprometendo o desenvolvimento e a produtividade das culturas (Xavier *et al.*, 2021). Diante dos impactos causados por doenças fúngicas na agricultura, o manejo de fitopatógenos torna-se uma questão de grande relevância. Entre as estratégias mais utilizadas destaca-se a aplicação de fungicidas específicos. Entretanto, muitos patógenos apresentam elevada

capacidade de adaptação e podem desenvolver resistência a esses compostos, dificultando o manejo das doenças (Duong *et al.*, 2023).

3.9 *Fusarium sp.*

O gênero *Fusarium*, representado na Figura 6, compreende fungos filamentosos amplamente distribuídos, pertencentes à classe *Sordariomycetes*, ordem *Hypocreales* e família *Nectriaceae* (Summerell, 2019). Esses microrganismos são frequentemente encontrados em diferentes ambientes, principalmente no solo e em resíduos vegetais em decomposição, onde podem sobreviver por longos períodos e atuar como importantes agentes fitopatogênicos. Além disso, a capacidade de persistência no solo e de colonização de diferentes hospedeiros torna o controle desses fungos particularmente desafiador em sistemas agrícolas (Amuzu *et al.*, 2024).

Figura 6 – *Fusarium sp.*



FONTE: A autora (2026).

Espécies desse gênero estão entre os patógenos fúngicos mais relevantes na agricultura, sendo responsáveis por diversas doenças que afetam culturas de grande importância econômica. Plantas como tomate, banana, melão, algodão,

cereais e outras culturas alimentares estão entre os principais hospedeiros desses patógenos (Nakashima; Yamauchi; Murano, 2025). Entre as espécies mais estudadas destaca-se *Fusarium oxysporum*, amplamente distribuída em nível mundial e composta por mais de 100 formas especializadas associadas a diferentes hospedeiros, o que contribui para sua elevada capacidade de infectar diversas culturas agrícolas (Gordon, 2017).

As infecções causadas por fungos do gênero *Fusarium* podem resultar em diferentes sintomas nas plantas, dependendo da espécie envolvida e do hospedeiro infectado. De modo geral, esses patógenos estão associados ao desenvolvimento de murcha vascular, podridões radiculares, lesões em colmos, frutos e espigas, além do tombamento de plântulas (Nakashima; Yamauchi; Murano, 2025). Esses sintomas estão relacionados à colonização dos tecidos vegetais e à interferência no transporte de água e nutrientes dentro da planta. Como consequência, ocorre comprometimento do crescimento e do desenvolvimento das plantas, podendo resultar em redução significativa da produtividade agrícola e, em situações mais severas, na morte do hospedeiro (Fang *et al.*, 2025)

Além dos prejuízos diretos às culturas, muitas espécies desse gênero são capazes de produzir micotoxinas, como fumonisinas, tricotecenos e zearalenona. Essas substâncias podem contaminar alimentos e rações, representando riscos à saúde humana e animal quando ingeridas (Amuzu *et al.*, 2024). A ingestão dessas toxinas pode causar efeitos adversos tanto a curto quanto a longo prazo, tornando o monitoramento e o controle desses patógenos essenciais para a segurança alimentar (Qu *et al.*, 2024).

Devido aos impactos econômicos e sanitários associados às infecções por *Fusarium*, esse gênero é considerado um dos grupos de fungos fitopatogênicos mais importantes em nível global. Estudos indicam que algumas espécies desse gênero estão entre os patógenos de maior relevância científica e econômica na patologia molecular de plantas (Summerell, 2019). Esses fungos podem afetar diferentes estruturas vegetais, como sementes, plântulas, flores, raízes e caules, comprometendo tanto a produção quanto a qualidade dos produtos agrícolas (Munkvold; Proctor; Moretti, 2021).

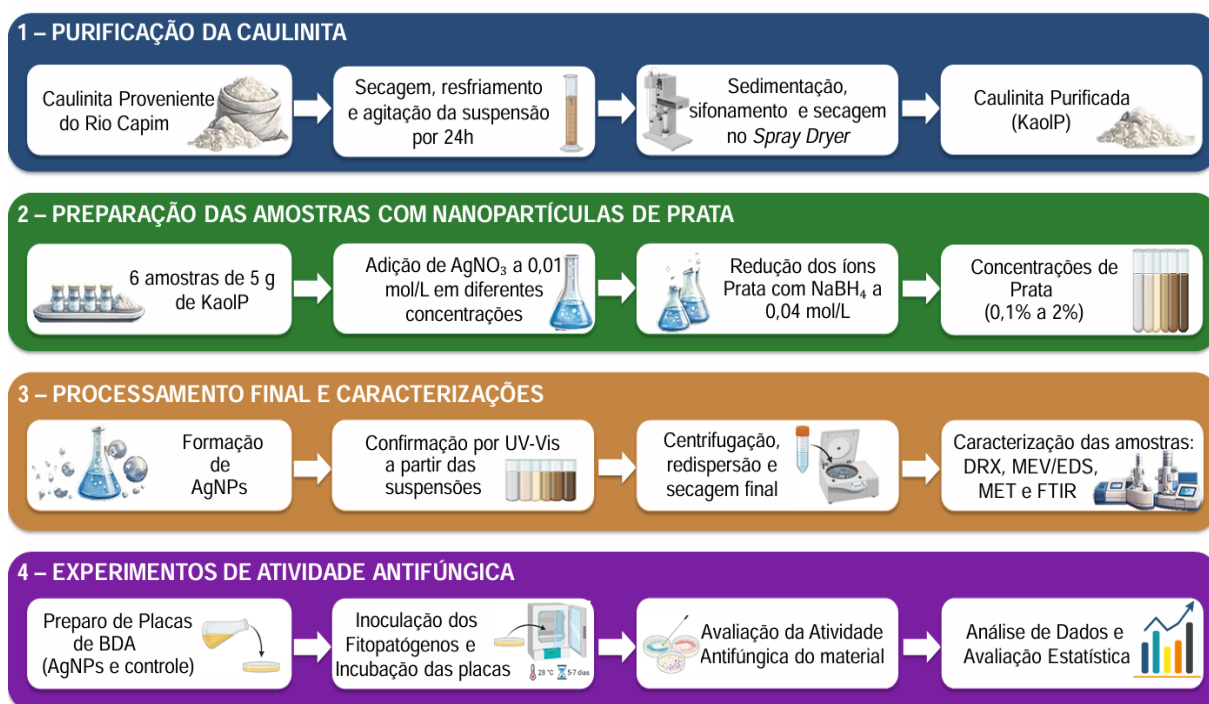
4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido adotando uma abordagem experimental sequencial e integrada, contemplando desde a preparação do material de suporte até a realização dos ensaios biológicos finais, de modo a assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos e a adequada correlação entre as propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados e sua atividade biológica.

O procedimento experimental foi organizado em etapas sequenciais, compreendendo: (i) a purificação e preparação da caulinita; (ii) a síntese das nanopartículas de prata por redução química em meio aquoso e sua imobilização na matriz argilosa; (iii) a caracterização físico-química dos materiais obtidos; e (iv) a avaliação da atividade antifúngica *in vitro* frente a fungos fitopatogênicos de relevância agrícola, sob diferentes condições experimentais.

O fluxograma representativo do desenvolvimento da pesquisa é apresentado na Figura 7, sintetizando de forma esquemática e organizada as etapas experimentais realizadas e a sequência lógica adotada ao longo do estudo, desde a preparação do material de suporte até a avaliação da atividade antifúngica, evidenciando a inter-relação entre as etapas de síntese, caracterização e aplicação biológica dos materiais obtidos.

Figura 7 – Fluxograma Metodológico



FONTE: A autora (2026).

A metodologia adotada baseou-se em protocolos previamente descritos na literatura científica, especialmente nos estudos de Moosa; Mahadeven; Shamel, (2019), Bekissanova *et al.*, (2022) e Asmare *et al.*, (2023), os quais foram adaptados de modo a atender às particularidades do sistema estudado.

4.1 PURIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CAULINITA

4.1.1 Matéria-Prima e Purificação por Sedimentação

A caulinita *in natura* (fórmula ideal $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), proveniente de depósitos localizados na região do Rio Capim, no estado do Pará (Brasil), foi gentilmente fornecida pelo Prof. Dr. Fernando Wypych. Com o objetivo de obter um material com elevada pureza mineralógica e adequada reatividade superficial, requisito essencial para sua aplicação como suporte nanométrico, a amostra foi submetida a um processo criterioso de purificação, realizado no Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

Inicialmente, 100 g de caulinita foram pesados em balança analítica de precisão AUY 220 (Shimadzu, Japão). O material foi dividido em duas porções iguais, distribuído em placas de Petri como mostrado na Figura 8 e submetido à secagem em estufa de secagem e esterilização SL-100 (Solab, Brasil), a 100 °C por 24 h, com a finalidade de eliminar a umidade residual e padronizar o estado físico do material antes da etapa de purificação. Essa etapa é fundamental, uma vez que a presença de umidade pode interferir tanto na precisão da pesagem quanto na dispersão homogênea da caulinita nas etapas subsequentes.

Figura 8 – Caulinita disposta em placa de Petri para secagem

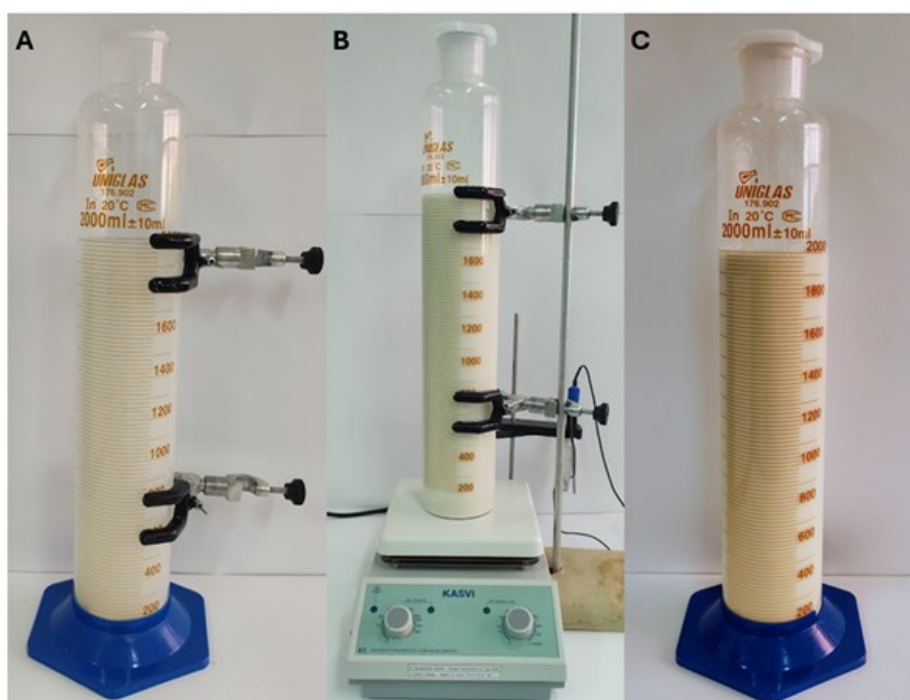


FONTE: A autora (2026).

Após a secagem, a amostra foi resfriada em dessecador contendo sílica gel por 2 h, a fim de evitar a reabsorção de umidade do ambiente. Ao final desse período, a massa da caulinita foi registrada como 99,5628 g, correspondendo a uma perda de aproximadamente 0,44%, valor compatível com a remoção de umidade residual.

Em seguida, a amostra seca foi transferida para uma proveta de 2 L, à qual se adicionou água destilada e deionizada, obtida em sistema Master PD (Gehaka, Brasil), até completar o volume final de 2 L, conforme ilustrado na Figura 9A. A suspensão formada foi mantida sob agitação magnética contínua por 24 h, a 600 rpm, utilizando agitador K40-1810H (Kasvi, Brasil), conforme representado na Figura 9B, assegurando a completa dispersão das partículas de caulinita no meio aquoso.

Figura 9 – Caulinita (A) com adição de água destilada em proveta de 2 L. (B) Suspensão de caulinita sendo agitada no agitador magnético. (C) Suspensão de caulinita em repouso antes do processo de sifonagem



FONTE: A autora (2026).

Após o período de agitação, a suspensão foi mantida em repouso por 2 h, conforme mostrado na Figura 9C, permitindo a sedimentação das partículas de maior densidade, como quartzo e outras impurezas minerais. A fração sobrenadante correspondente a 1,5 L da porção superior da suspensão, enriquecida em caulinita

purificada, foi cuidadosamente removida por sifonamento, possibilitando a obtenção de um material com maior grau de pureza para as etapas subsequentes do estudo.

4.1.2 Secagem por Atomização (*Spray Drying*)

A suspensão aquosa obtida após a purificação por sedimentação foi submetida à secagem por atomização utilizando um equipamento *spray dryer* modelo MSDI 1.0 (Labmaq, Brasil), localizado no Laboratório de Análise de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. Durante o processo, a suspensão foi mantida sob agitação magnética a 400 rpm, com o objetivo de evitar a formação de aglomerados, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Caulinita sendo processada no *Spray Dryer* sob agitação magnética para evitar aglomerados



FONTE: A autora (2026).

As condições operacionais foram ajustadas previamente para garantir a eficiência do processo de secagem. A vazão de alimentação da suspensão foi fixada em $0,4 \text{ L h}^{-1}$, a temperatura de entrada do ar em $140 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura de saída em aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e o fluxo de ar em $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. A atomização da suspensão em gotículas finas, seguida da rápida evaporação da fase aquosa, favoreceu a obtenção de partículas secas com distribuição mais homogênea, reduzindo a agregação excessiva do material.

O pó obtido, denominado KaolP, foi coletado no ciclone do equipamento e transferido para o Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade da UTFPR – Campus Londrina. Ao final do processo, obteve-se $36,9565 \text{ g}$ de caulinita purificada, correspondente a um rendimento de $37,13\%$ em relação à massa inicial, valor que reflete a eficiência da remoção de impurezas minerais sem comprometer a estrutura da caulinita.

Para assegurar a completa remoção de umidade residual, o material foi mantido em estufa de secagem e esterilização SL-100 (Solab, Brasil) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e, posteriormente, armazenado em dessecador contendo sílica gel até a etapa de síntese das nanopartículas de prata.

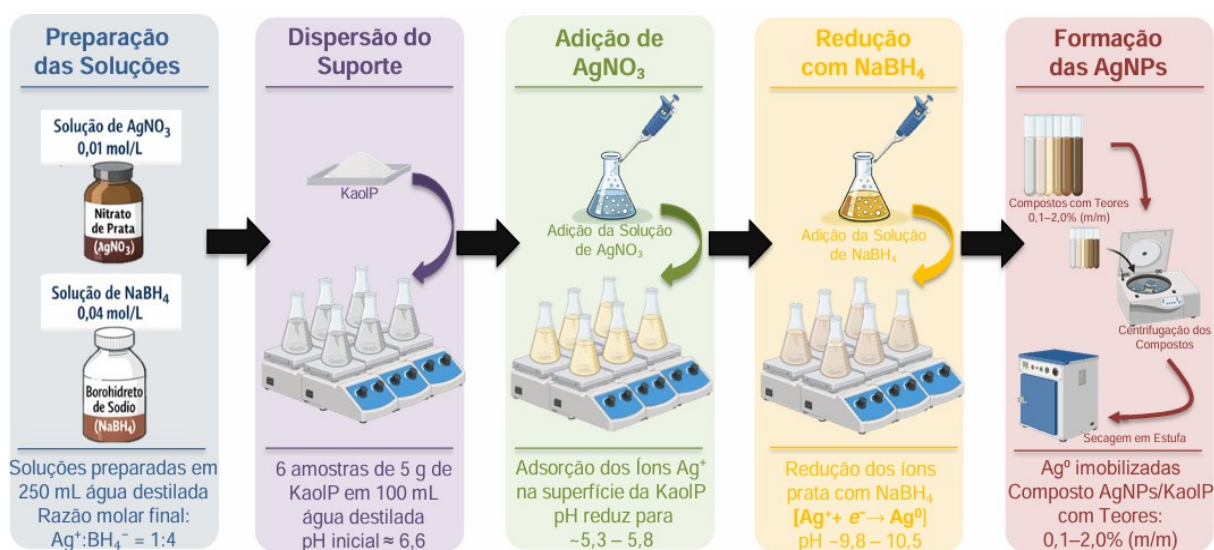
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SUA IMOBILIZAÇÃO NA MATRIZ ARGILOSA

A síntese das nanopartículas de prata (AgNPs) imobilizadas na caulinita purificada (KaolP) foi realizada no Laboratório do Departamento Acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, empregando o método de redução química de íons Ag^+ provenientes do nitrato de prata (AgNO_3), utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Os reagentes utilizados foram gentilmente fornecidos pelo Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva.

O processo consistiu na dispersão prévia da matriz argilosa em meio aquoso, seguida da adição da solução de nitrato de prata sob agitação constante, promovendo a interação entre os íons metálicos e a superfície da caulinita. Posteriormente, realizou-se a adição controlada do agente redutor, possibilitando a formação das nanopartículas de prata diretamente sobre a matriz, favorecendo sua imobilização e distribuição na superfície do material.

Após a etapa de redução, o material obtido foi submetido aos procedimentos de lavagem e secagem, visando à obtenção do composto final estável para posterior caracterização e avaliação biológica. Para melhor compreensão das etapas envolvidas, um fluxograma ilustrando toda a rota de síntese e imobilização das AgNPs na matriz argilosa é apresentado na Figura 11, evidenciando desde a preparação das soluções até a obtenção do material final.

Figura 11 – Rota de síntese das AgNPs



FONTE: A autora (2026).

4.2.1 Preparação das Soluções e Dispersão do Suporte

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e de NaBH_4 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) em água deionizada. Para a preparação da solução de AgNO_3 , 0,4247 g do reagente (Sigma-Aldrich, EUA) foram pesadas em balança analítica AUY 220 (Shimadzu, Japão) e dissolvidas em 250 mL de água deionizada, obtendo-se uma solução transparente. De modo análogo, 0,3783 g de NaBH_4 (Sigma-Aldrich, EUA) foram pesadas na mesma balança e dissolvidas em 250 mL de água deionizada, resultando em uma solução com concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a síntese das AgNPs, as soluções de AgNO_3 e NaBH_4 foram utilizadas em volumes iguais, estratégia que, em função das diferentes concentrações das soluções, corresponde a uma razão molar $\text{Ag}^+:\text{BH}_4^-$ de 1:4, assegurando excesso do agente redutor. Essa condição é fundamental para garantir a redução completa dos íons prata e favorecer a formação eficiente das nanopartículas.

Seis amostras de 5 g de KaolP foram pesadas em balança analítica AUY 220 e dispersas individualmente em 100 mL de água deionizada, em frascos Erlenmeyer de 250 mL. A água utilizada foi obtida a partir do ultrapurificador Master PD (Gehaka, Brasil), localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. As dispersões foram mantidas sob agitação magnética contínua em agitador EQ2802 (Fisatom, Brasil) por 1 h, a fim de garantir a completa homogeneização do sistema.

O pH inicial da água deionizada foi determinado com pHmetro T-1000 (Tekna, Brasil), apresentando valor de 6,7, levemente ácido, característico de água purificada de alta qualidade. Após a dispersão do suporte KaolP, o pH manteve-se praticamente inalterado (6,6), indicando mínima influência da matriz argilosa na acidez do meio.

4.2.2 Adição do Precursor e Agente Redutor

Volumes crescentes da solução de nitrato de prata (AgNO_3 , $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados às dispersões de KaolP, conforme apresentado na Tabela 1, com o objetivo de obter diferentes teores finais de prata metálica, variando entre 0,1% e 2,0% (m/m) em relação à massa de caulinita. Após a adição do precursor, as suspensões permaneceram sob agitação magnética por 1 h, a fim de permitir a adsorção dos íons Ag^+ na superfície da matriz argilosa.

Tabela 1 – Distribuição dos volumes de soluções de AgNO_3 e NaBH_4 nas amostras de KaolP para a preparação de nanopartículas de prata

Amostra	Volume de AgNO_3 (mL)	Volume de NaBH_4 (mL)	Concentração de Prata após Redução (%)
Amostra 1	4,6 mL	4,6 mL	0,1%
Amostra 2	9,3 mL	9,3 mL	0,2%
Amostra 3	18,5 mL	18,5 mL	0,4%
Amostra 4	27,8 mL	27,8 mL	0,6%
Amostra 5	46,4 mL	46,4 mL	1%
Amostra 6	92,7 mL	92,7 mL	2%

FONTE: A autora (2026).

Em seguida, volumes correspondentes da solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 , $0,04 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados gota a gota, sob a mesma agitação magnética vigorosa, mantendo-se volumes iguais das soluções de AgNO_3 e NaBH_4 . Considerando-se que a solução de NaBH_4 apresenta concentração quatro vezes superior à do AgNO_3 , essa estratégia resultou em uma razão molar constante $\text{Ag}^+:\text{BH}_4^-$ de 1:4, assegurando excesso controlado do agente redutor em todas as sínteses.

A variação dos volumes de AgNO_3 apresentados na Tabela 1 foi definida com base na relação diretamente proporcional entre a quantidade de íons Ag^+ adicionada ao sistema e a concentração final de prata metálica no composto. Como a concentração da solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e a massa de caulinita utilizada (5 g) foram mantidas constantes para todas as amostras, o aumento do volume do precursor resultou em um aumento linear da quantidade total de prata disponível para redução, refletindo-se diretamente nos teores finais de Ag^0 obtidos.

Os volumes da solução de NaBH_4 foram ajustados de forma proporcional aos volumes de AgNO_3 , mantendo-se volumes iguais das duas soluções. Em função da maior concentração do agente redutor, essa estratégia assegurou uma razão molar constante $\text{Ag}^+:\text{BH}_4^-$ de 1:4, garantindo a redução completa dos íons prata adsorvidos e assegurando condições reacionais equivalentes para todas as amostras, independentemente do teor final de prata incorporado à matriz argilosa. Após a adição do agente redutor, a reação de redução foi conduzida por 1 h adicional, sob agitação magnética e em pH alcalino (9–10), conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de pH das soluções em diferentes etapas do processo

Amostra	pH Água	pH Água + KaolP	pH Água + KaolP + AgNO₃	pH Água + KaolP + AgNO₃ + NaBH₄
Amostra 1	6,70	6,60	5,80	9,81
Amostra 2	6,70	6,60	5,71	9,92
Amostra 3	6,70	6,60	5,63	10,23
Amostra 4	6,70	6,60	5,54	10,34
Amostra 5	6,70	6,60	5,35	10,48
Amostra 6	6,70	6,60	5,29	10,53

FONTE: A autora (2026).

A Tabela 2 apresenta os valores de pH medidos utilizando o pHmetro T-1000 (Tekna, Brasil), durante as diferentes etapas do processo. Observa-se que, após a adição do AgNO_3 , ocorreu uma diminuição do pH da suspensão para valores entre 5,29 e 5,80, indicando aumento da acidez do meio devido à presença dos íons Ag^+ . Por outro lado, a adição do NaBH_4 , um agente redutor de caráter fortemente básico, promoveu elevação significativa do pH, atingindo valores entre 9,81 e 10,53, condição que favorece a nucleação rápida e a formação de nanopartículas de prata.

A mudança de coloração das dispersões para tons de amarelo a marrom foi utilizada como um indicativo visual preliminar da formação das nanopartículas de prata metálica (AgNPs), conforme ilustrado na Figura 12, estando associada ao fenômeno de ressonância de plasmons de superfície, característico de nanopartículas metálicas e indicativo da ocorrência da reação de redução dos íons Ag^+ . A intensificação gradual da coloração observada com o aumento do teor de prata sugere maior concentração de nanopartículas formadas, corroborando a influência direta da quantidade de precursor adicionada ao sistema.

Figura 12 – Suspensão KaolP + AgNPs em diferentes concentrações



FONTE: A autora (2026).

4.2.3 Confirmação Preliminar, Centrifugação e Secagem

Após a reação de redução, uma alíquota de 10 mL de cada dispersão foi analisada por espectroscopia no espectrofotômetro UV-3600i Plus (Shimadzu, Japão), localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. O equipamento opera na região UV-Vis-NIR, na faixa de 300 a 700 nm, sendo empregado para a detecção do pico de ressonância

de plasmon de superfície (SPR) característico das nanopartículas de prata. A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para monitorar a absorção óptica das amostras, permitindo identificar a presença das AgNPs por meio do surgimento de bandas de absorção na faixa de 400–450 nm, bem como avaliar a intensidade dos picos, diretamente relacionada à concentração de nanopartículas formadas. Essa análise foi fundamental para confirmar o sucesso da síntese e caracterizar as propriedades ópticas das AgNPs obtidas.

Após a análise espectroscópica, as amostras retornaram ao Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade da UTFPR – Campus Londrina, onde foram submetidas a um processo de centrifugação para remoção de impurezas não reativas e subprodutos da reação. Cada amostra foi centrifugada a 5000 rpm por 5 min, em centrífuga de bancada SL-707 (Solab, Brasil). O sobrenadante foi cuidadosamente descartado e o material sedimentado foi redisperso em água destilada, utilizando uma lavadora ultrassônica USC-1400A (Unique, Brasil).

A ultrassonificação foi realizada por 3 min, com o objetivo de promover a desaglomeração de partículas e assegurar a dispersão homogênea das nanopartículas de prata na matriz de caulinita. O ciclo de centrifugação–lavagem–ultrassom foi repetido três vezes, visando à remoção completa de íons residuais e espécies secundárias da reação.

Após a etapa de purificação, as amostras foram secas em estufa de secagem e esterilização SL-100 (Solab, Brasil), a 60 °C por 24 h, para eliminação da umidade residual. Em seguida, os materiais secos foram macerados até obtenção de um pó fino, transferidos para frascos de vidro e armazenados em dessecadores contendo sílica gel, a fim de evitar a reabsorção de umidade do ambiente e preservar a integridade do material para as análises subsequentes. Os valores de massa obtidos após o processo de secagem e maceração estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Massa das Amostras do Composto KaolIP/AgNPs

Amostra	Massa	Amostra	Massa
Amostra 1	3,3078 g	Amostra 4	3,0004 g
Amostra 2	3,3795 g	Amostra 5	3,0025 g
Amostra 3	2,6419 g	Amostra 6	3,2870 g

FONTE: A autora (2026).

Neste estágio, a massa obtida corresponde a 100% do material sólido final, uma vez que engloba tanto a caulinita quanto as nanopartículas de prata incorporadas, representando a massa total disponível para as etapas posteriores. Esses valores foram adotados como referência para os cálculos subsequentes, garantindo maior precisão na quantificação dos materiais e na avaliação do rendimento do processo de síntese.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas antes e após a imobilização das nanopartículas de prata na caulinita purificada, com o objetivo de confirmar a formação, deposição e estabilidade das AgNPs na matriz argilosa. Para isso, foram empregadas diferentes técnicas de caracterização físico-química, permitindo uma avaliação abrangente das alterações estruturais, morfológicas e composicionais decorrentes do processo de síntese.

Durante o procedimento experimental, parte das amostras foram retiradas em diferentes etapas e cuidadosamente preparadas para análise. As técnicas utilizadas incluíram Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR). Essas análises foram fundamentais para assegurar a qualidade do material obtido e confirmar a eficácia da imobilização das nanopartículas de prata na caulinita purificada.

4.3.1 Difração de Raios X

A análise estrutural e cristalográfica da caulinita purificada (KaolP) e dos compostos KaolP/AgNPs foi realizada por Difração de Raios X (DRX) no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, utilizando um difratômetro D2 Phaser (Bruker, Alemanha), operando em geometria de Bragg-Brentano, na faixa angular de 5° a 70° (2 θ), com incremento de 0,02°.

A análise teve como objetivo investigar a estrutura cristalina das amostras, permitindo a identificação das fases mineralógicas presentes e a avaliação da incorporação das nanopartículas de prata à matriz de caulinita. Os difratogramas

obtidos foram comparados com padrões de referência da caulinita e da prata metálica, possibilitando a análise das reflexões características de cada fase.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A morfologia das partículas e a distribuição das nanopartículas de prata (AgNPs) na superfície da caulinita foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, utilizando um microscópio eletrônico Tescan Vega (Tescan, República Tcheca), acoplado a um sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

Previamente às análises, as amostras de KaolP e KaolP/AgNPs foram dispersas em 0,5 mL de água destilada e submetidas à ultrassonificação em lavadora ultrassônica USC-1400A (Unique, Brasil), visando garantir a homogeneidade da dispersão. Em seguida, o material foi depositado sobre porta-amostras (stubs) e mantido em secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras foram metalizadas com ouro, a fim de melhorar a condutividade elétrica da superfície e a qualidade das imagens obtidas.

As micrografias foram registradas em ampliações correspondentes a 1 μm , 5 μm e 10 μm , permitindo a análise detalhada da morfologia das partículas, bem como a avaliação da distribuição das nanopartículas de prata na superfície da matriz de caulinita. Adicionalmente, a análise por EDS foi empregada para a identificação da composição elementar das amostras, possibilitando a confirmação da presença da prata, sua distribuição espacial e a obtenção de dados semi-quantitativos por meio do mapeamento elementar, com ênfase no elemento Ag.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para uma análise mais detalhada do tamanho e forma das nanopartículas de prata, amostras selecionadas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, utilizando em um microscópio JEM-F200 (JEOL, Japão), equipado com fonte de emissão de campo (FEG) e operado com tensão de aceleração de 80 a 120 kV.

A difração de elétrons em área selecionada (SAED) foi empregada para a caracterização da estrutura cristalina, enquanto a Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), utilizando detector SDD com área ativa de 100 mm², foi utilizada para a análise composicional.

Para o preparo das amostras, uma gota da dispersão foi depositada sobre grades de cobre revestidas com filme de carbono, sendo deixada secar à temperatura ambiente antes da análise, possibilitando a observação direta das nanopartículas e a avaliação de suas características morfológicas, estruturais e composicionais.

4.3.4 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR) no Laboratório do Departamento Acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, utilizando um espectrômetro Spectrum Two (PerkinElmer, EUA).

As análises foram conduzidas na região do infravermelho médio, com aquisição dos espectros na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando resolução espectral de 4 cm⁻¹. O objetivo dessa técnica foi investigar os grupos funcionais característicos da caulinita, bem como identificar possíveis interações entre as nanopartículas de prata e a matriz, por meio de alterações nas posições das bandas de absorção.

4.4 EXPERIMENTOS DE ATIVIDADE ANTIFÚNGICA *IN VITRO*

A avaliação da atividade antifúngica das nanopartículas de prata (AgNPs) aderidas à caulinita foi realizada contra três importantes patógenos fúngicos que afetam diversas culturas agrícolas: *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e *Fusarium sp.* Esses fungos são responsáveis por doenças severas em culturas de elevada relevância econômica, como soja, feijão e tomate, entre outras. O objetivo deste experimento foi analisar o potencial antifúngico do material (KaolP + AgNPs), bem como avaliar a eficácia das nanopartículas de prata no controle do crescimento micelial desses patógenos em condições *in vitro*.

4.4.1 Preparação dos Inóculos Fúngicos

Foram utilizados os fitopatógenos *B. cinerea* (fornecido pela Prof^a. Dra. Mayra C. C. G. de Carvalho, UENP), *C. cassicola* (fornecido pela Embrapa) e *Fusarium* sp. (isolado 9839 – fornecido pela Dra. Solange Monteiro do IAPAR. Os isolados de *Botrytis cinerea* foram provenientes do Laboratório de Genética e Biologia Molecular da Universidade Estadual do Norte do Paraná (UENP) – Campus Luiz Meneghel e encontram-se atualmente preservados juntamente com as cepas de *Corynespora cassicola* e *Fusarium* sp. na coleção microbiológica do Laboratório de Química de Microrganismos e Bioatividade da UTFPR – Campus Londrina.

Para a ativação dos isolados, cada fungo foi cultivado individualmente em placas de Petri contendo meio batata-dextrose-ágar (BDA), visando restabelecer o crescimento micelial ativo e assegurar condições adequadas de viabilidade, pureza e atividade metabólica antes da condução dos ensaios antifúngicos. As placas foram incubadas em estufa microbiológica a aproximadamente 28 °C, por um período de 7 dias, tempo suficiente para o desenvolvimento completo das colônias e formação de micélio ativo. Apenas colônias bem desenvolvidas e sem sinais visíveis de contaminação foram selecionadas para os ensaios.

Após o período de incubação, discos de micélio com 5 mm de diâmetro foram retirados da zona de crescimento ativo das colônias, utilizando um furador estéril. Cada disco contendo micélio viável foi imediatamente transferido para placas de Petri, sendo posicionado no centro das placas, que continham os meios de cultura preparados para as análises de atividade antifúngica, permitindo a avaliação do crescimento radial dos fungos ao longo do período experimental, conforme a metodologia descrita por Quiroga, Sampietro e Vattuone (2001).

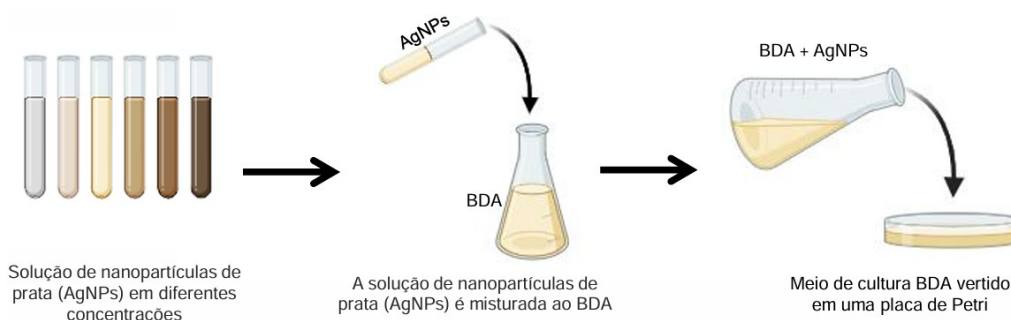
4.4.2 Preparação dos Tratamentos e Delineamento Experimental

Nos ensaios antifúngicos, foram utilizadas apenas as formulações contendo 0,1%, 0,4% e 2,0% de prata, em função da proximidade entre os teores e com o objetivo de otimizar o número de tratamentos experimentais, mantendo a representatividade das concentrações avaliadas. Todas as amostras foram previamente autoclavadas a 121 °C por 15 minutos, a fim de garantir a esterilidade antes de sua incorporação ao meio de cultura batata-dextrose-ágar (BDA).

Os tratamentos foram preparados para atingir concentrações finais de 200, 400, 800 e 1600 $\mu\text{g/mL}$, considerando um volume final de 20 mL de meio por placa, sendo as amostras previamente diluídas em água autoclavada. Cada condição experimental foi testada em quadruplicata, visando assegurar a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados.

Para a aplicação do material antifúngico, placas de Petri estéreis foram preparadas com 20 mL de meio BDA fundido e esterilizado. O material correspondente a cada tratamento foi pipetado diretamente no meio ainda fundido, imediatamente antes do seu vertimento nas placas, garantindo a distribuição homogênea do composto no meio de cultura, conforme esquematizado na Figura 13. Após a solidificação, as placas foram mantidas em condições assépticas até o momento da inoculação dos fungos.

Figura 13 – Esquema representativo da aplicação do material nas placas BDA



FONTE: A autora (2026).

As placas foram organizadas em quatro grupos experimentais:

- (i) controle negativo (BDA + fungo);
- (ii) controle positivo (BDA + fungicida + fungo);
- (iii) branco (BDA + KaolP + fungo);
- (iv) tratamentos (BDA + KaolP/AgNPs + fungo).

O branco foi preparado na maior concentração avaliada (1600 $\mu\text{g/mL}$). O controle positivo consistiu no fungicida comercial Frowncide 500 SC® (500 g de ingrediente ativo fluazinam L^{-1} ; Syngenta, Sorocaba, Brasil) [3-cloro-N-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridil)- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidina], incluído exclusivamente como referência qualitativa para confirmação da sensibilidade dos fitopatógenos e da validade do ensaio. Devido ao seu efeito inibitório marcadamente superior ao das formulações experimentais, esse controle não foi incluído nas análises estatísticas.

4.4.3 Condições de Incubação

As placas de Petri dos grupos experimentais foram inoculadas com um disco micelial de 5 mm de diâmetro, posicionado centralmente, de modo a garantir crescimento radial uniforme a partir do ponto de inoculação. As placas foram incubadas em estufa microbiológica a aproximadamente 28 °C, temperatura considerada adequada para o desenvolvimento de fungos fitopatogênicos em meio batata-dextrose-ágar (BDA), favorecendo o crescimento micelial ativo e contínuo ao longo do período experimental.

O tempo de incubação foi estabelecido entre 5 e 7 dias, sendo ajustado conforme a taxa de crescimento micelial característica de cada espécie fúngica. Para *Fusarium sp.*, o período experimental foi limitado a 5 dias, em razão de sua elevada velocidade de expansão radial em meio BDA. Observou-se que, após esse intervalo, o micélio atingia rapidamente as bordas da placa, promovendo a ocupação total da superfície disponível. Essa condição inviabilizaria a mensuração precisa do diâmetro da colônia e poderia introduzir viés na análise comparativa entre os tratamentos, uma vez que o crescimento ficaria restrito pelo limite físico do recipiente e não necessariamente pela ação antifúngica do material testado.

Por outro lado, *B. cinerea* e *C. cassiicola* apresentaram crescimento micelial mais moderado nas mesmas condições experimentais, permitindo que a incubação fosse estendida até 7 dias sem que ocorresse a completa ocupação da placa. Esse período possibilitou a avaliação adequada da expansão micelial das colônias, sem que ocorresse a ocupação completa da placa. Dessa forma, a definição do tempo de incubação ajustado à taxa de crescimento de cada espécie assegurou maior precisão na mensuração do crescimento micelial, evitando viés experimental decorrente de limitações físicas da placa e garantindo maior confiabilidade na análise da atividade antifúngica.

Adicionalmente, com o objetivo de investigar um possível efeito fotocatalítico do material, um conjunto idêntico de placas foi submetido à radiação UV ($\lambda = 254$ nm) por 1 h, em câmara de fluxo laminar (PCR 2.5, Pachane), imediatamente após a solidificação do meio e antes da inoculação dos fungos e do início da incubação. As amostras foram distribuídas em camada fina e uniforme, garantindo exposição homogênea à radiação.

4.5 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

4.5.1 Avaliação da Atividade Antifúngica

O crescimento das colônias fúngicas foi monitorado por meio da medição do diâmetro das colônias em cada placa de Petri ao longo do período experimental. As medições foram realizadas em quatro eixos perpendiculares, e a média aritmética foi registrada para cada repetição experimental.

A inibição do crescimento micelial foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$\% \text{ Inibição} = \frac{(C - T)}{C} \times 100 \quad (1)$$

em que C corresponde ao diâmetro médio da colônia no controle negativo (sem tratamento) e T ao diâmetro médio da colônia nos tratamentos contendo o composto (KaolP + AgNPs).

Adicionalmente, registros fotográficos das placas foram realizados ao final do experimento, utilizando uma câmera digital padronizada, posicionada a uma distância fixa das amostras, com o objetivo de documentar visualmente os efeitos antifúngicos observados e auxiliar na interpretação dos resultados.

4.5.2 Análise Estatística

Os dados foram analisados por meio de análise de variância fatorial (ANOVA), considerando o tipo de composto, a concentração e a condição de luz como fatores fixos, avaliados separadamente para cada fungo. Quando necessário, foi aplicada a correção de Welch, procedimento estatístico utilizado quando há heterogeneidade de variâncias entre os grupos, permitindo um ajuste nos graus de liberdade e proporcionando estimativas mais robustas do teste F.

As comparações múltiplas entre as médias foram realizadas por meio do teste *post hoc* de Tukey, adotando-se um nível de significância de $p \leq 0,05$. Os resultados estatísticos foram expressos no formato $F(df_1, df_2) = \text{valor de F}$, em que df_1 corresponde aos graus de liberdade do fator testado e df_2 aos graus de liberdade residuais, seguidos dos respectivos valores de p. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Jamovi, versão 2.6.19.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo foram apresentados e discutidos de forma integrada, com o objetivo de interpretar criticamente os dados experimentais. A abordagem foi organizada em duas partes principais: inicialmente, foram apresentados os resultados da caracterização das amostras, com ênfase nas propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais obtidos; posteriormente, foi avaliada a atividade antifúngica, discutindo-se os efeitos do material KaolP + AgNPs sobre o crescimento dos fungos testados, à luz dos resultados experimentais e da literatura científica.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras de caulinita pura (KaolP) e de caulinita incorporada com nanopartículas de prata (KaolP + AgNPs) foi realizada por meio de diferentes técnicas analíticas complementares. A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi empregada exclusivamente para as suspensões contendo KaolP + AgNPs, enquanto as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR) foram aplicadas às amostras na forma de pó, tanto de KaolP quanto de KaolP + AgNPs.

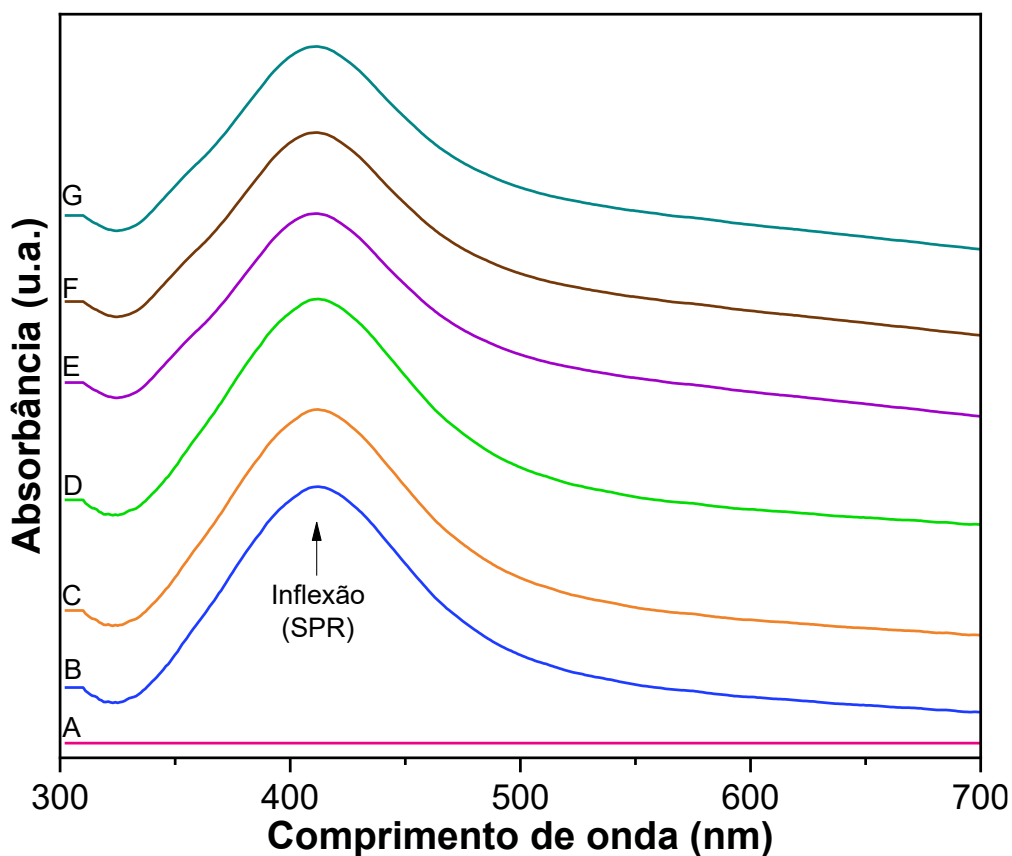
A aplicação integrada dessas técnicas permitiu uma avaliação abrangente das propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais estudados. Os resultados obtidos descritos a seguir, forneceram informações relevantes sobre a estrutura cristalina, a composição elementar, a morfologia e a estabilidade das amostras, além de contribuir para a compreensão da interação entre a matriz de caulinita e as nanopartículas de prata. Dessa forma, a caracterização foi fundamental para elucidar as características da caulinita e os efeitos da incorporação das AgNPs sobre o material.

5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi empregada para a caracterização das suspensões de KaolP e KaolP + AgNPs, permitindo o monitoramento da formação e da estabilidade das nanopartículas de

prata, conforme mostrado na Figura 14. Essa técnica é amplamente utilizada na detecção de nanopartículas metálicas, uma vez que essas estruturas apresentam um fenômeno óptico característico denominado ressonância de plásmon de superfície (Surface Plasmon Resonance – SPR), resultante da oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície das nanopartículas quando excitados pela radiação incidente.

Figura 14 – Espectros de absorção UV-Vis da suspensão de KaolP + AgNPs em diferentes concentrações, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%



FONTE: A autora (2026).

No espectro obtido na Figura 14, observou-se uma banda de absorção intensa em torno de 400 nm, característica da presença de nanopartículas de prata, confirmando a formação bem-sucedida das AgNPs na suspensão. A posição dessa banda de SPR está diretamente relacionada ao tamanho, à morfologia e à distribuição das nanopartículas. A presença de um único pico de absorção nessa região sugere a formação predominante de nanopartículas de prata de morfologia

aproximadamente esférica, uma vez que estruturas anisotrópicas, como nanobastões, geralmente apresentam múltiplas bandas de ressonância plasmônica. Resultados semelhantes foram relatados por Moosa, Mahadevan e Shamel (2019) e Asmare *et al.*, (2023), que observaram máximos de absorção próximos a 400 nm em sistemas contendo AgNPs estáveis.

A análise dos espectros UV-Vis foi realizada em três momentos distintos, em períodos diferentes, com o objetivo de avaliar a estabilidade das nanopartículas de prata ao longo do tempo. A manutenção da posição da banda de absorção, bem como a ausência de alargamento significativo do pico de SPR nas diferentes análises, indicam que as nanopartículas permaneceram estáveis na suspensão, apresentando distribuição relativamente homogênea e baixa tendência à aglomeração. Esse comportamento evidencia a estabilidade coloidal do composto KaolP + AgNPs e sugere uma interação eficiente entre a matriz de caulinita e as nanopartículas de prata, atuando como agente estabilizante.

A estabilidade observada é particularmente relevante, uma vez que a preservação das características ópticas das AgNPs ao longo do tempo está diretamente associada à manutenção de suas propriedades antimicrobianas, conforme destacado por Moosa; Mahadevan; Shamel, (2019) e Asmare *et al.*, (2022), reforçando o potencial do material desenvolvido para aplicações antifúngicas.

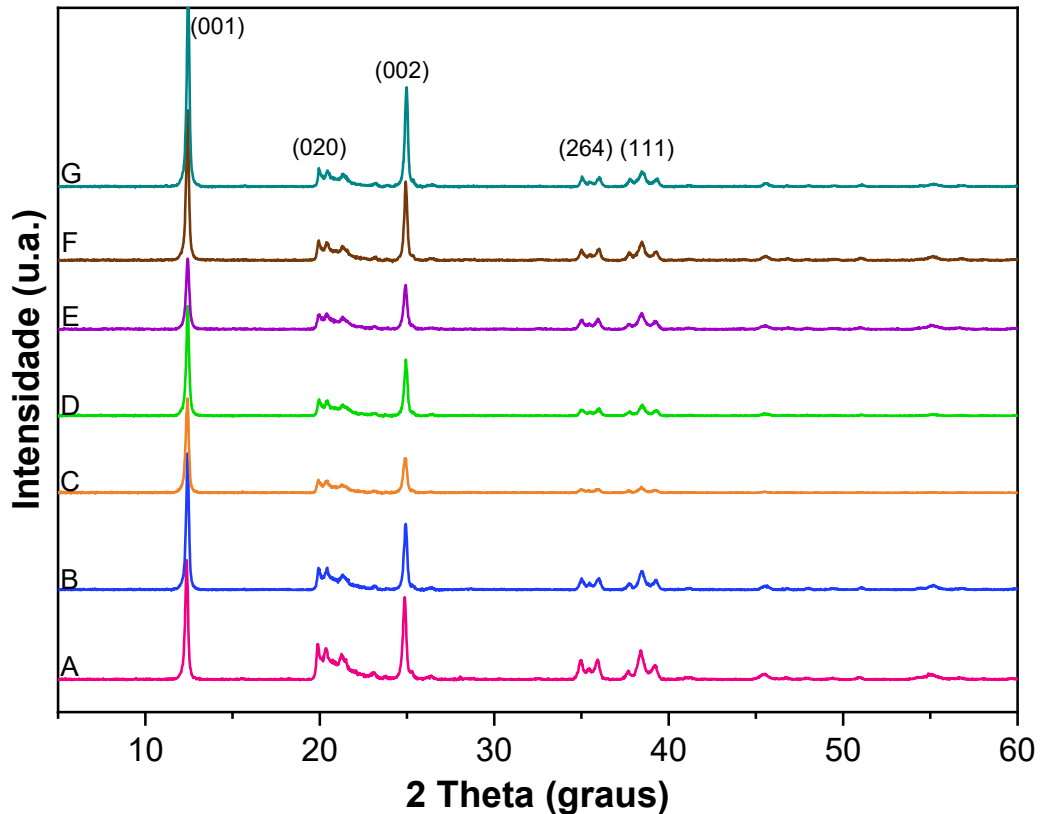
5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de caulinita pura e de caulinita incorporada com nanopartículas de prata, apresentados na Figura 15, evidenciaram a preservação da estrutura cristalina característica da caulinita após o processo de imobilização. Foram observados picos bem definidos em $2\theta \approx 12,3^\circ$, $19,9^\circ$ e $24,9^\circ$, atribuídos aos planos cristalográficos (001), (020) e (002), respectivamente, típicos da fase caulinita e amplamente descritos na literatura.

A similaridade entre os difratogramas das amostras indica que a incorporação das AgNPs não promoveu alterações significativas na estrutura cristalina da caulinita nem resultou na formação de novas fases cristalinas detectáveis por DRX. A ausência de picos característicos da prata metálica pode

estar associada à baixa concentração das nanopartículas ou à sua elevada dispersão e reduzido tamanho cristalino na matriz mineral, fatores que podem dificultar sua detecção por essa técnica (Bekissanova *et al.*, 2022).

Figura 15 – Padrões de difração de raios X, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%



FONTE: A autora (2026).

O pico basal (001), localizado em aproximadamente $2\theta = 12,3^\circ$, corresponde a um espaçamento interplanar de cerca de 7,16 Å, calculado a partir da Equação de Bragg (Equação 2):

$$(n\lambda = 2d \text{ sen } \theta) \quad (2)$$

na qual n representa a ordem de difração, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração. Considerando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a primeira ordem de difração ($n = 1$), obtém-se um valor de d compatível com o espaçamento basal característico da estrutura lamelar da caulinita.

A manutenção desse pico, sem deslocamentos significativos ou alargamentos apreciáveis, indica que o processo de incorporação das nanopartículas de prata não promoveu alterações estruturais relevantes, preservando a organização cristalina do suporte mineral. Esse comportamento sugere que as AgNPs estão predominantemente dispersas na superfície externa ou em defeitos estruturais do mineral, sem intercalação entre as lamelas da caulinita (Asmare *et al.*, 2022; Bekissanova *et al.*, 2022).

Não foram observados picos de difração atribuídos à prata metálica, o que pode ser atribuído à baixa concentração de AgNPs incorporadas ao sistema, insuficiente para gerar reflexões detectáveis por DRX. Adicionalmente, o principal pico de difração da prata metálica, correspondente ao plano (111), apresenta posição angular próxima à de picos característicos da caulinita, resultando em sobreposição e dificultando sua distinção no difratograma. Esse comportamento é frequentemente reportado em sistemas contendo nanopartículas metálicas suportadas em matrizes minerais, especialmente quando as partículas apresentam dimensões nanométricas (o que gera picos de difração largos e de baixa intensidade) e estão bem dispersas.

Os resultados obtidos confirmam a pureza estrutural da caulinita utilizada como suporte, bem como a eficiência do processo de impregnação das AgNPs, que ocorreu sem comprometimento da cristalinidade do material. Esses achados estão em concordância com estudos previamente reportados por Mahmoudabadi; Farahpour; Jafarirad, (2021), Asmare *et al.*, (2022) e Bekissanova *et al.*, (2022), os quais demonstraram que a incorporação de nanopartículas de prata em matrizes minerais pode ocorrer de forma eficaz, preservando a estrutura cristalina do suporte e favorecendo a estabilidade do sistema.

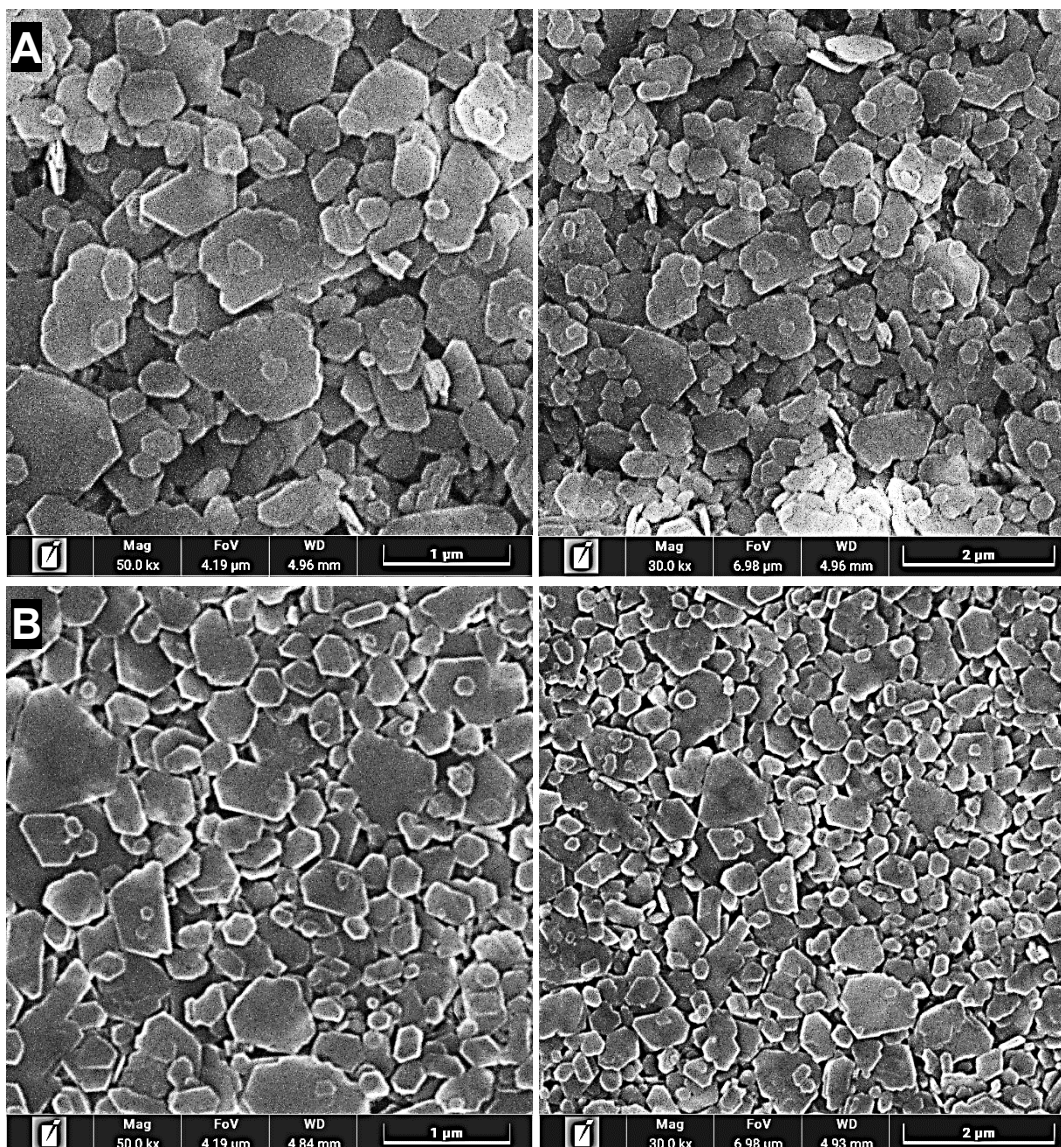
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

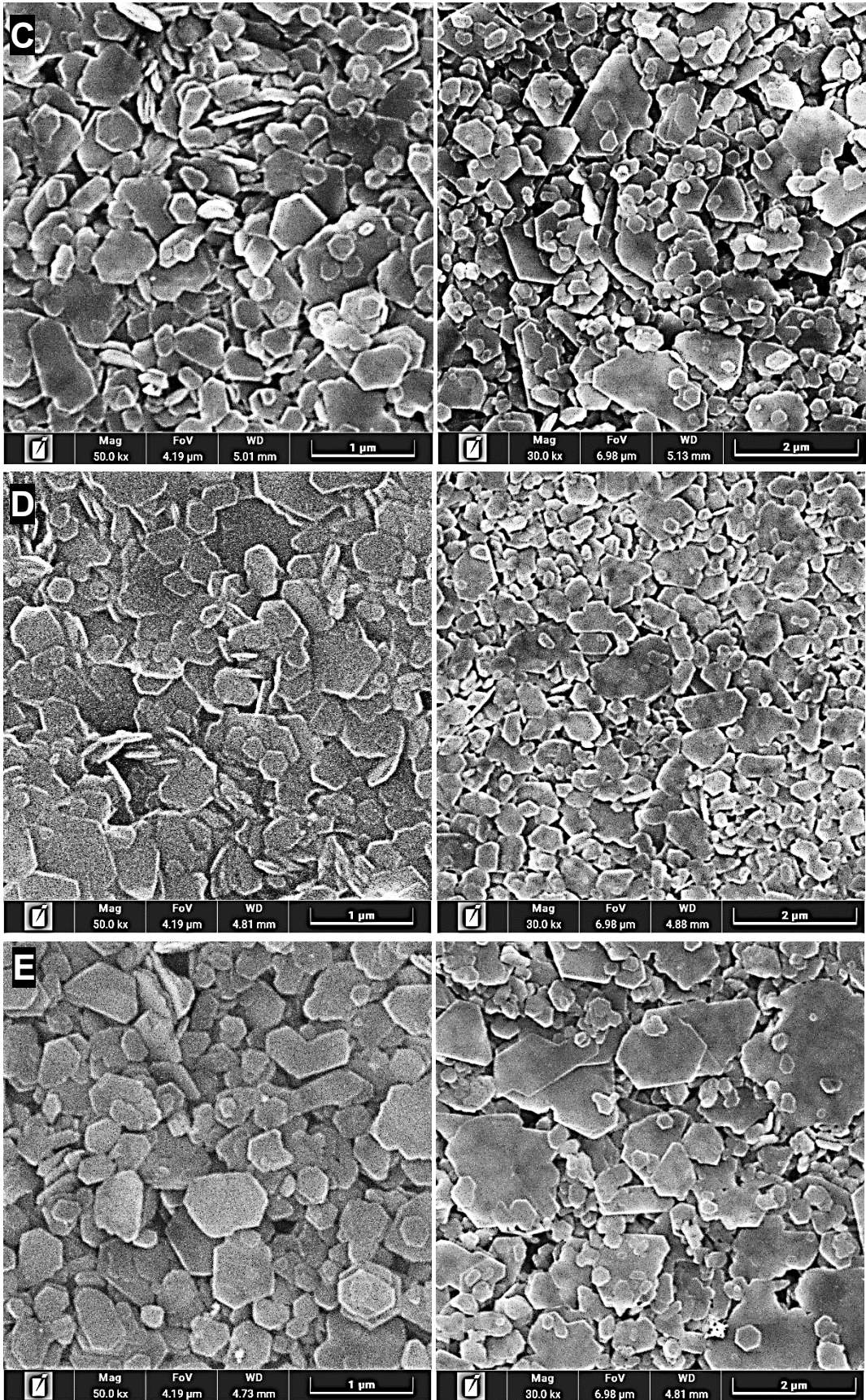
A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentada na Figura 16, confirmou a morfologia lamelar característica da caulinita, composta por partículas predominantemente em forma de placas, com bordas bem definidas e ângulos próximos a 120°, típicos de uma estrutura pseudo-hexagonal. Essa morfologia, associada às partículas da matriz mineral de caulinita, é amplamente descrita na literatura e está relacionada à sua organização cristalina lamelar,

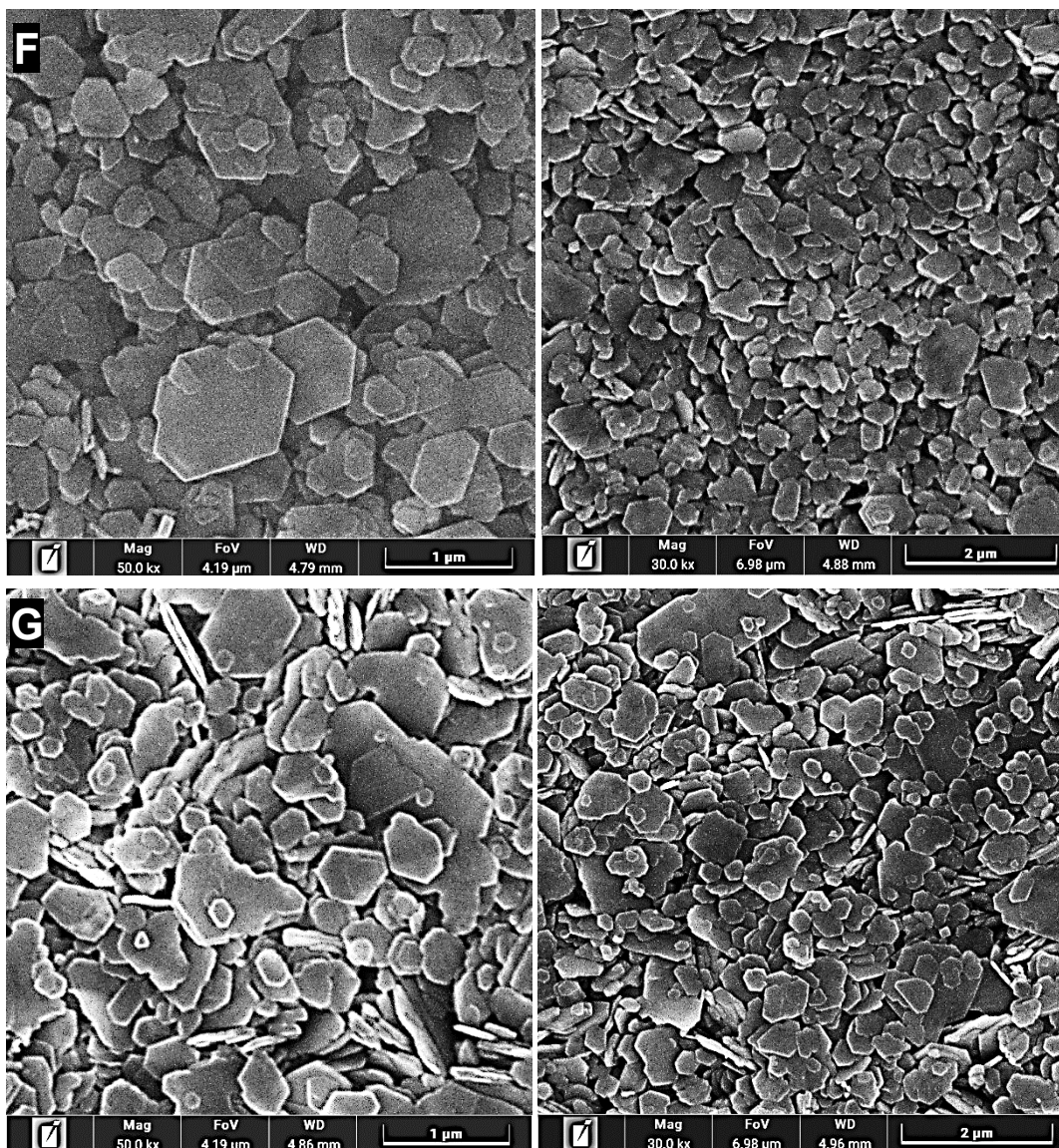
corroborando os resultados obtidos por difração de raios X (Asmare *et al.*, 2022; Bekissanova *et al.*, 2022).

As micrografias obtidas na Figura 16 não evidenciaram a presença de fases ou materiais estranhos, sugerindo elevada pureza do suporte mineral, em concordância com os padrões cristalográficos observados por DRX. A ausência de impurezas visíveis reforça a adequação da caulinita como matriz para a incorporação de nanopartículas metálicas, uma vez que superfícies homogêneas e estruturalmente bem definidas favorecem a ancoragem e a dispersão das nanopartículas.

Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas em 1 μm e 2 μm respectivamente, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%







FONTE: A autora (2026).

Após o processo de imobilização das nanopartículas de prata, a visualização direta das AgNPs por MEV mostrou-se limitada, em razão da resolução das imagens obtidas (1 μm e 2 μm) e da diferença de escala entre as partículas de caulinita e as nanopartículas metálicas. Enquanto as partículas de caulinita apresentam dimensões inferiores a 2 μm, as nanopartículas de prata possuem dimensões aproximadamente duas ordens de magnitude menores, o que dificulta sua identificação direta nessa técnica. No entanto, a ausência de aglomerados visíveis sugere que as AgNPs se encontram bem distribuídas sobre a superfície da caulinita.

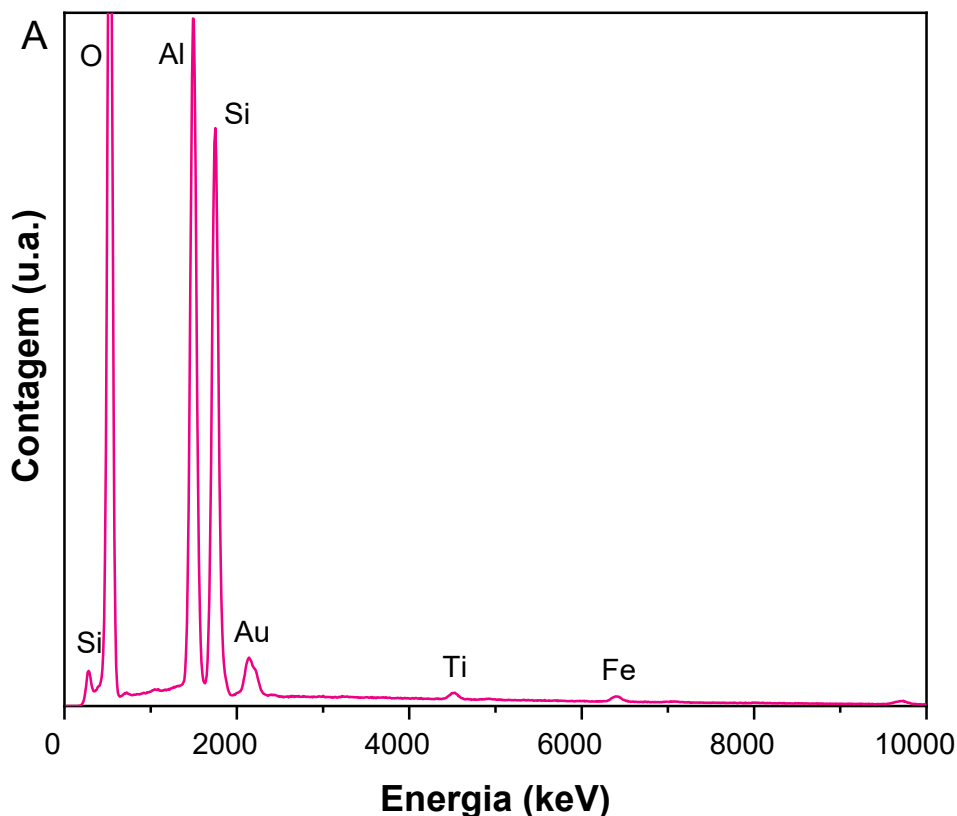
A boa dispersão das partículas observada nas micrografias indica um aumento significativo da área de contato do material, característica diretamente

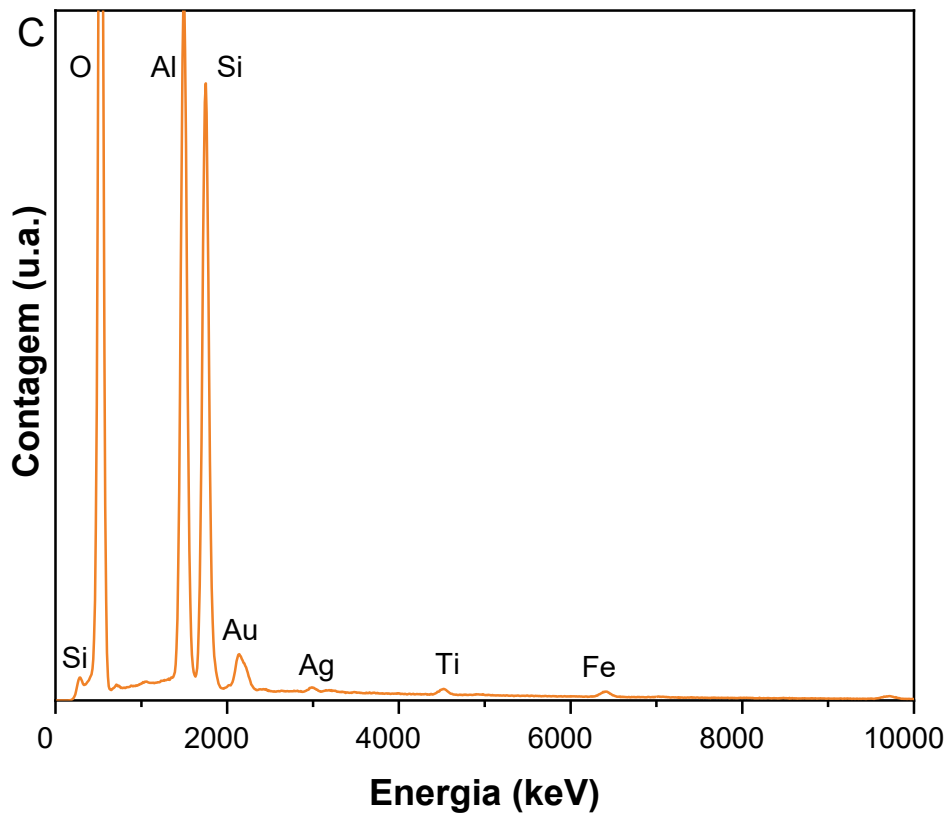
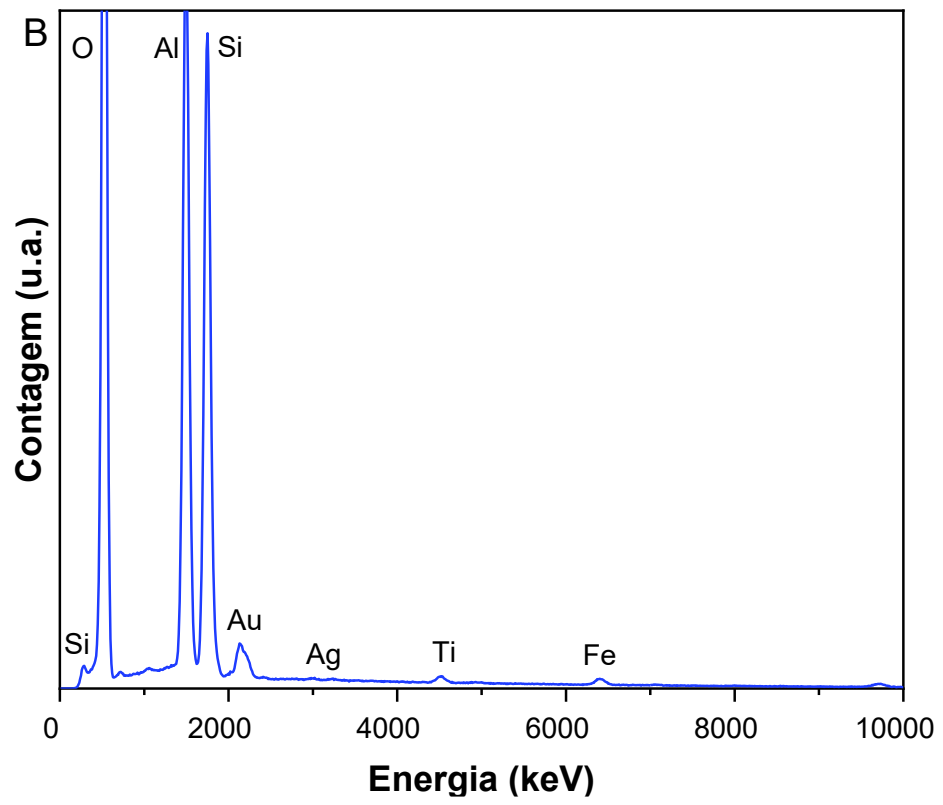
relacionada ao seu potencial antimicrobiano. Conforme descrito por Moosa; Mahadevan; Shameli, (2019), a elevada área superficial e a distribuição homogênea das nanopartículas metálicas sobre o suporte mineral favorecem a interação com microrganismos, contribuindo para a eficácia da atividade antimicrobiana do sistema.

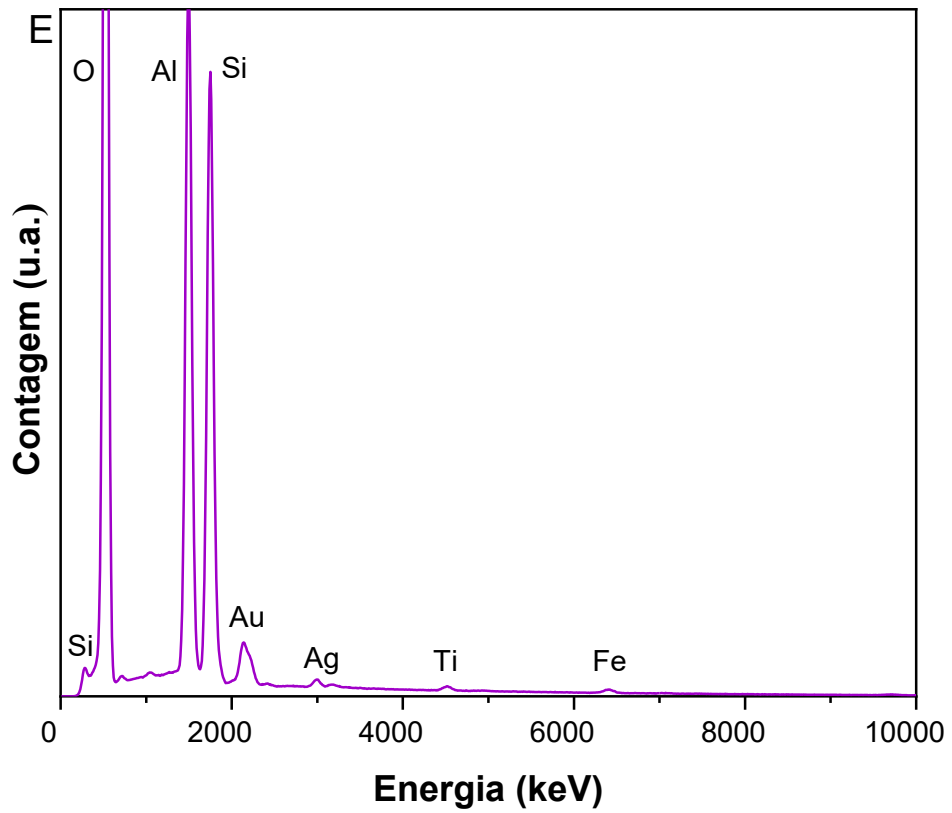
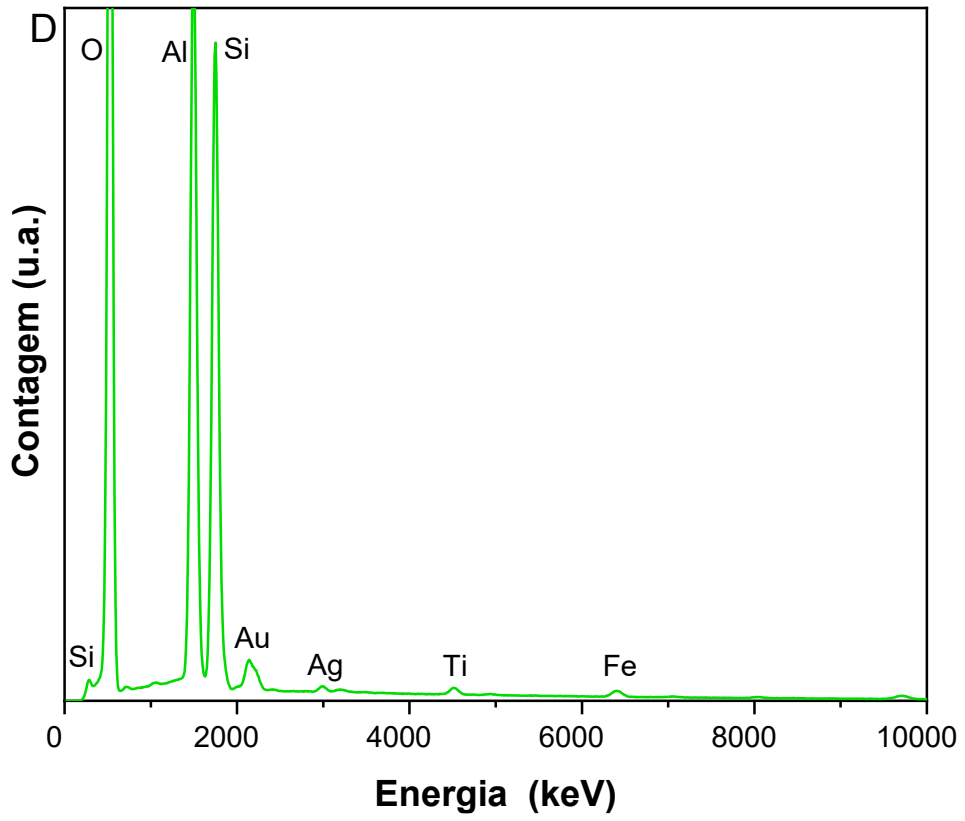
5.1.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

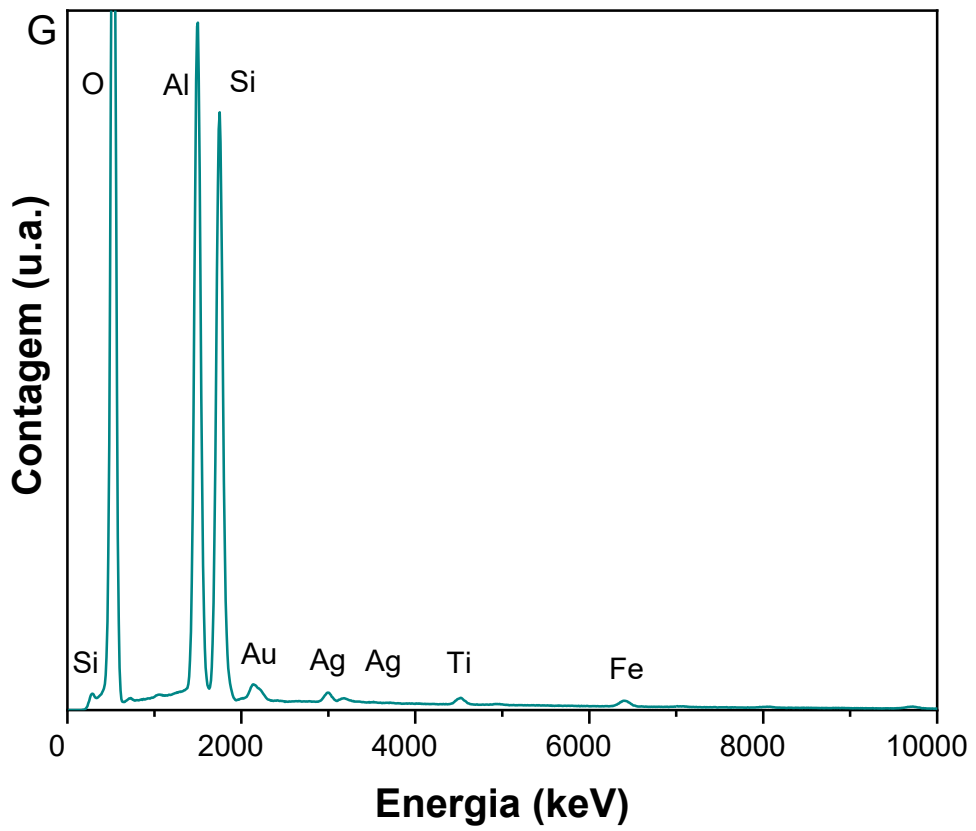
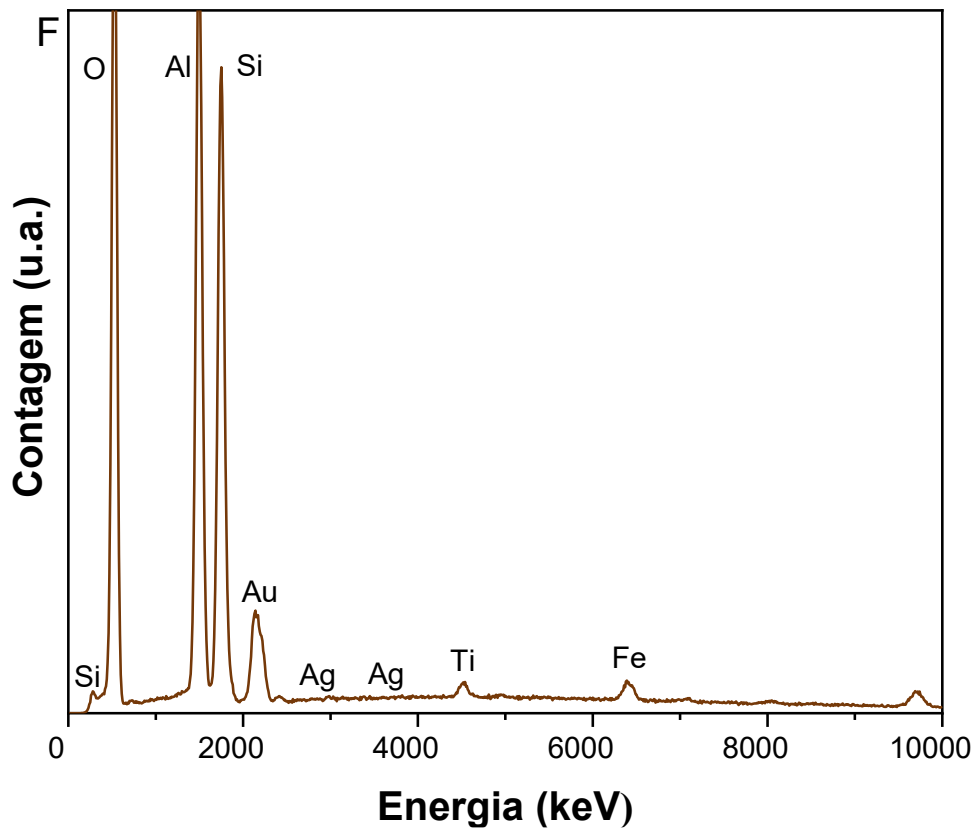
Os espectros obtidos por EDS, apresentados na Figura 17, confirmaram a presença de prata nas amostras, com concentrações variando entre 0,63 e 2,63% em massa, além dos elementos majoritários característicos da caulinita, tais como silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O). Traços de titânio (Ti) e ferro (Fe), comumente encontrados em argilas naturais, também foram identificados, corroborando a origem mineral do suporte utilizado (Bekissanova *et al.*, 2022). A detecção desses elementos, aliada à ausência de contaminantes indesejáveis, indica que o processo de incorporação das AgNPs ocorreu de forma controlada, sem comprometer a composição química original da matriz mineral.

Figura 17 – Espectros EDS, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%









FONTE: A autora (2026).

A presença de ouro (Au) observada nos espectros EDS está relacionada ao processo de metalização das amostras, etapa necessária para conferir condutividade elétrica durante a aquisição das imagens por microscopia eletrônica, não estando associada à composição original do material. Apesar de detectada em baixas concentrações, a prata foi claramente evidenciada nos espectros, confirmando a incorporação do metal na matriz de caulinita.

A quantificação da prata nas amostras foi realizada por meio da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplada à microscopia eletrônica de varredura. O método baseia-se na detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra quando esta é excitada por um feixe de elétrons. A intensidade dos picos espectrais registrados pelo detector é processada pelo software do equipamento, que realiza correções instrumentais e calcula a composição elementar relativa, expressa em porcentagem em massa (wt%).

Dessa forma, o teor de prata foi determinado a partir da fração relativa desse elemento em relação ao total de elementos detectados na região analisada. As porcentagens de prata obtidas para as diferentes amostras foram de 0,63% (Amostra 1), 1,12% (Amostra 2), 1,14% (Amostra 3), 1,31% (Amostra 4), 2,20% (Amostra 5) e 2,63% (Amostra 6). Esses valores são comparáveis aos relatados por Bekissanova *et al.*, (2022), que observaram níveis semelhantes de incorporação de AgNPs em suportes minerais modificados, indicando eficiência compatível do método empregado.

É importante destacar que a análise por EDS possui caráter semiquantitativo, fornecendo estimativas da composição elementar que podem variar em função da região analisada. Assim, as variações observadas nas porcentagens de prata entre as amostras podem ser atribuídas a fatores como a concentração de prata na solução de impregnação, o tempo de reação e a distribuição heterogênea das nanopartículas sobre a superfície do suporte.

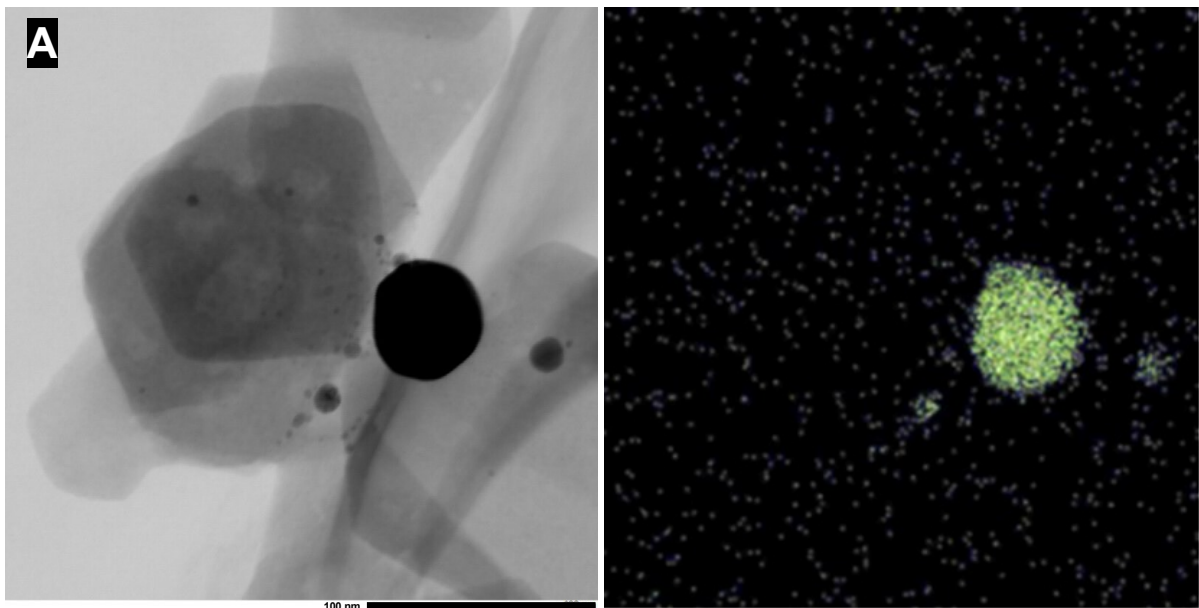
De forma geral, a análise por EDS proporcionou um mapeamento químico eficaz das amostras, confirmando a incorporação das nanopartículas de prata na matriz de caulinita. A presença do elemento prata, mesmo em baixas concentrações relativas, indica que o método de síntese e impregnação empregado foi eficiente para promover a ancoragem das nanopartículas na superfície do suporte mineral.

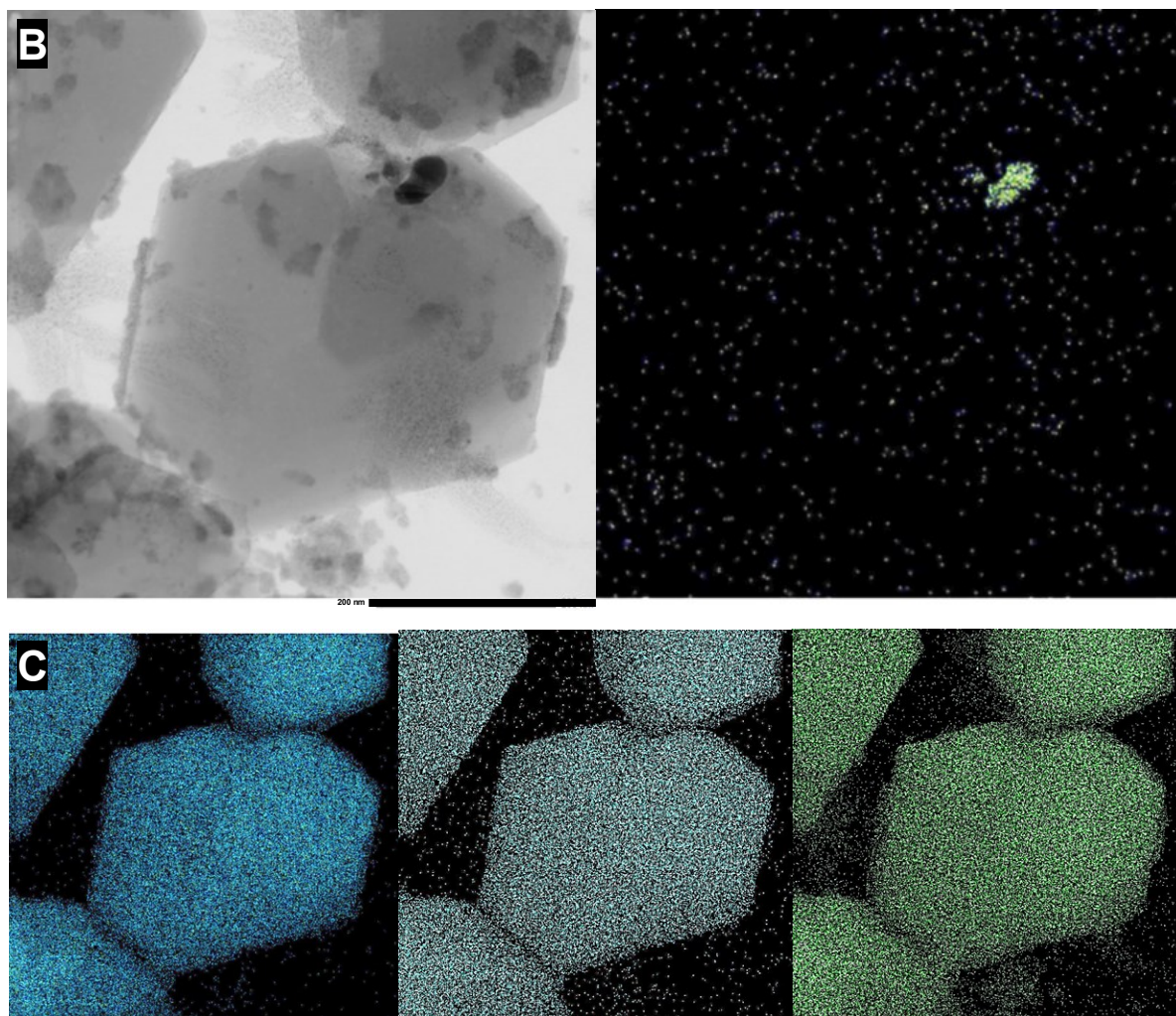
Esses resultados corroboram estudos relatados na literatura (Asmare *et al.*, 2022; Bekissanova *et al.*, 2022) e reforçam a adequação do material desenvolvido para aplicações antifúngicas.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), apresentada na Figura 18, evidenciou a presença de nanopartículas de prata ancoradas na matriz de caulinita, permitindo a visualização direta das AgNPs no material. A micrografia obtida possibilitou a distinção entre as nanopartículas metálicas e o suporte mineral em função da diferença de contraste eletrônico, uma vez que as AgNPs, por apresentarem maior número atômico, exibem contraste mais intenso em relação à matriz de caulinita.

Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão onde (A) amostra de 0,4% KaolP / AgNPs + mapa elementar de Ag, (B) amostra de 2% KaolP / AgNPs + mapa elementar de Ag e (C) mapa elementar da amostra de 2% KaolP / AgNPs dos elementos alumínio, silício e oxigênio respectivamente





FONTE: A autora (2026).

Nas amostras contendo 0,4% e 2% de prata, foram observadas nanopartículas predominantemente com morfologia próxima a esferas, distribuídas de forma relativamente homogênea sobre as partículas lamelares de caulinita. Essa distribuição homogênea sugere uma ancoragem eficiente das AgNPs ao suporte mineral, em concordância com os resultados reportados por Bekissanova *et al.*, (2022) e Castañeda-Aude *et al.*, (2023), que também observaram elevada dispersão de nanopartículas de prata em matrizes minerais semelhantes.

Além disso, o mapeamento químico por EDS realizado na amostra contendo 2% de prata confirmou a distribuição uniforme dos elementos característicos da caulinita, como alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O), bem como a presença de prata distribuída sobre a matriz. Esses resultados reforçam a eficiência do processo de impregnação empregado, corroborando os dados obtidos por MEV/EDS e DRX, e

indicam que a incorporação das nanopartículas ocorreu sem comprometimento da estrutura do suporte.

A combinação dos resultados de MET e EDS evidencia a formação de um sistema bem definido, no qual as nanopartículas de prata encontram-se adequadamente dispersas e ancoradas na matriz caulinita, característica fundamental para o desempenho funcional do material, especialmente no que se refere à sua aplicação em processos antifúngicos.

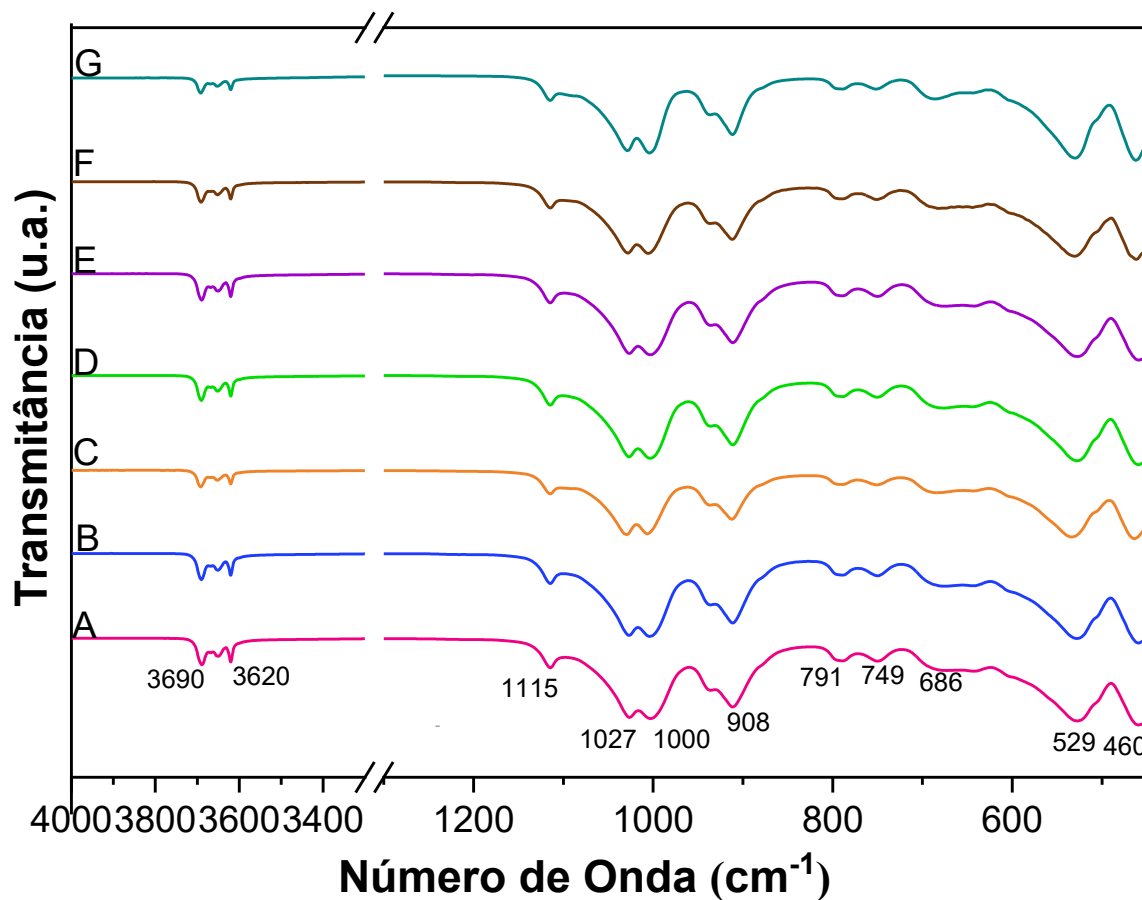
5.1.6 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O espectro obtido por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR), apresentado na Figura 19, evidenciou as principais bandas vibracionais características da caulinita, confirmando a preservação de sua estrutura após a incorporação das nanopartículas de prata. Foram observadas bandas intensas na região de ~ 3690 e 3620 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$) estruturais, típicos da caulinita e associados às hidroxilas localizadas nas camadas octaédricas do mineral (Moosa; Mahadevan; Shameli, 2019).

Na região de menor número de onda, destacou-se a banda em $\sim 1032\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento assimétrico das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ da estrutura tetraédrica da caulinita. Adicionalmente, foram identificadas bandas em $\sim 912\text{ cm}^{-1}$, associadas à vibração de grupos $-\text{OH}$ ligados ao alumínio ($\text{Al}-\text{OH}$), e em $\sim 798\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento das ligações $\text{Si}-\text{O}$, em concordância com dados amplamente reportados na literatura para esse mineral.

Após a modificação da caulinita com nanopartículas de prata, as posições e intensidades relativas dessas bandas permaneceram praticamente inalteradas, não sendo observados deslocamentos significativos ou o surgimento de novas bandas no espectro. Esse comportamento sugere que a interação entre as AgNPs e a matriz de caulinita ocorreu predominantemente por adsorção física, sem a formação de novas ligações químicas ou alterações relevantes na rede estrutural do mineral. Resultados semelhantes foram reportados por Moosa; Mahadevan; Shameli, (2019), que observaram manutenção das bandas características da caulinita após a incorporação de nanopartículas metálicas.

Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, onde (A) amostra de KaolP, (B) amostra de KaolP / AgNPs 0,1%, (C) amostra de KaolP / AgNPs 0,2%, (D) amostra de KaolP / AgNPs 0,4%, (E) amostra de KaolP / AgNPs 0,6%, (F) amostra de KaolP / AgNPs 1% e (G) amostra de KaolP / AgNPs 2%



FONTE: A autora (2026).

A preservação das bandas típicas da caulinita após a modificação reforça a estabilidade estrutural do suporte mineral, indicando que o processo de impregnação das AgNPs não comprometeu sua integridade química. Esse aspecto é particularmente relevante para aplicações antifúngicas, uma vez que a manutenção da estrutura do suporte contribui para a estabilidade do material e para a eficiência funcional das nanopartículas de prata.

5.1.7 Síntese Integrada dos Resultados de Caracterização e Propriedades do Material

De forma integrada, os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização demonstraram que a caulinita atua como um suporte estável e eficiente para a imobilização de nanopartículas de prata (AgNPs), proporcionando

boa dispersão das partículas metálicas, preservação da estrutura cristalina do mineral e incorporação eficaz da prata. A manutenção das características estruturais e morfológicas da caulinita, aliada à estabilidade coloidal e à distribuição homogênea das AgNPs, indica a formação de um material com propriedades adequadas para aplicações antimicrobianas.

Essas evidências estão em consonância com estudos previamente reportados na literatura (Moosa; Mahadeven; Shameli, 2019; Awad *et al.*, 2021; Mahmoudabadi; Farahpour; Jafarirad, 2021; Asmare *et al.*, 2022; Bekissanova *et al.*, 2022), os quais destacam que a combinação de nanopartículas metálicas com matrizes minerais contribui para o aumento da estabilidade das nanopartículas, favorece sua dispersão e potencializa o efeito antimicrobiano. Dessa forma, os resultados de caracterização obtidos neste trabalho fornecem suporte científico para a etapa subsequente, na qual é apresentada a avaliação da atividade antifúngica do material KaolP + AgNPs.

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

Os resultados da inibição do crescimento micelial dos fungos fitopatogênicos *B. cinerea*, *C. cassiicola* e *Fusarium sp.*, mostrados na Figura 20, evidenciaram padrões distintos de sensibilidade entre as espécies, com diferenças significativas em função do composto avaliado, da concentração aplicada e da condição de exposição à radiação UV, conforme observado na Tabela 4.

O controle branco contendo apenas caulinita não apresentou diferença estatisticamente significativa em relação ao controle negativo (BDA) ($p > 0,05$), indicando que o suporte mineral, isoladamente, não exerce efeito inibitório sobre o crescimento fúngico. Dessa forma, para fins de análise estatística, o controle negativo foi adotado como referência para comparação dos tratamentos contendo AgNPs.

De modo geral, os dados demonstram que a atividade antifúngica do material KaolP + AgNPs é dependente da espécie fúngica, da concentração do composto e do teor de prata incorporado, além de sofrer influência da radiação UV. Entre os fungos avaliados, *B. cinerea* apresentou a maior sensibilidade ao tratamento, enquanto *C. cassiicola* e *Fusarium sp.* mostraram respostas mais moderadas.

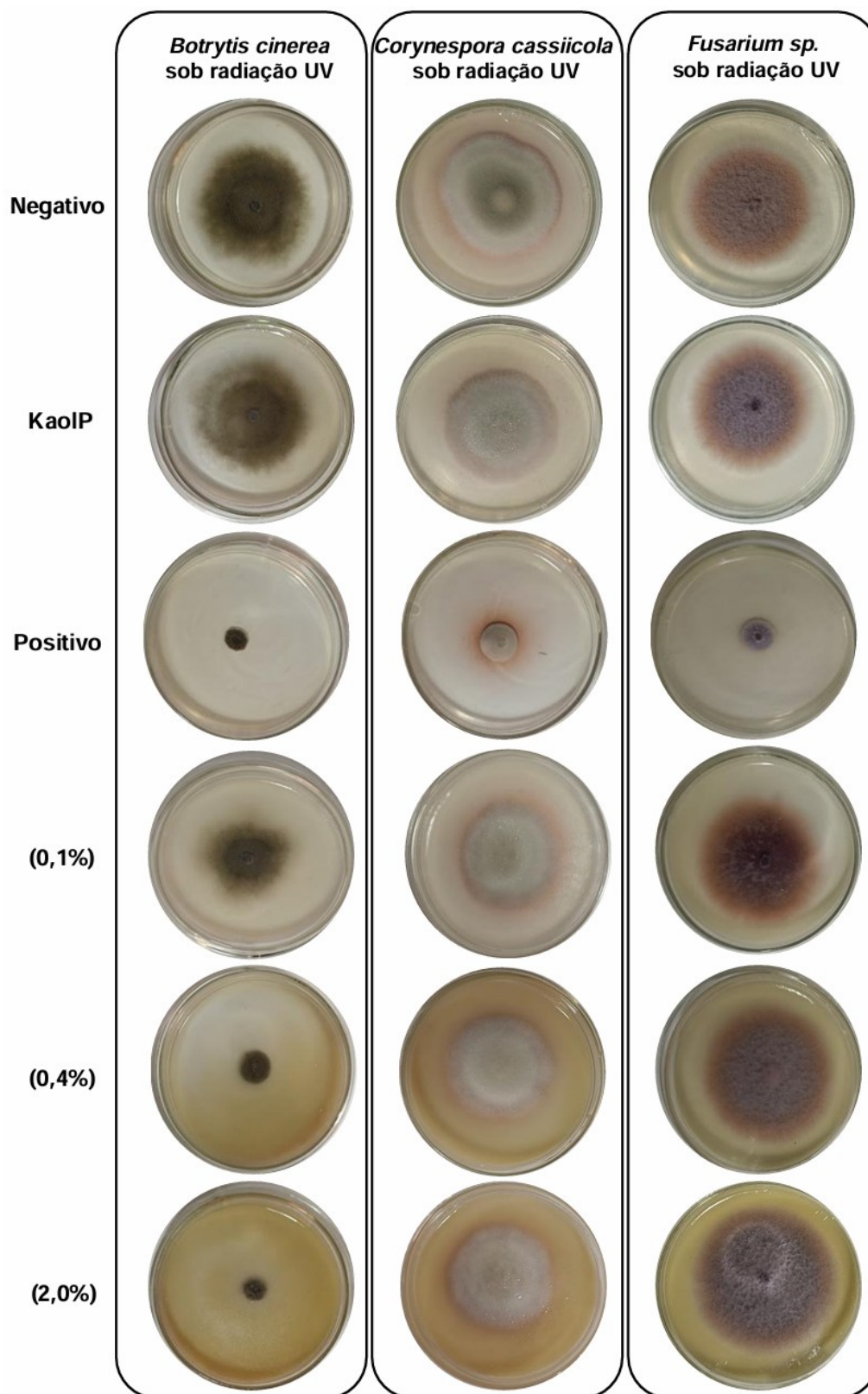
Tabela 4 – Inibição de *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e *Fusarium sp.* sob diferentes compostos, concentrações e condições de luz UV, com os controles

KaolP / AgNPs	Concentração (µg/mL)	Luz	<i>Botrytis cinerea</i>		<i>Corynespora cassiicola</i>		<i>Fusarium sp.</i>	
			Cresc.	Inibição	Cresc.	Inibição	Cresc.	Inibição
			(mm)	(%)	(mm)	(%)	(mm)	(%)
0,1%	200	UV (254 nm)	66,39 ^b	09,24	55,47 ^b	01,00	71,65 ^b	08,18
	200	Sem UV	63,00 ^b	12,45	45,08 ^b	12,76	67,70 ^c	07,86
	400	UV (254 nm)	66,14 ^{bc}	09,58	53,95 ^b	03,72	69,91 ^b	10,86
	400	Sem UV	59,99 ^{bc}	17,70	48,14 ^b	06,84	68,73 ^c	06,46
	800	UV (254 nm)	60,42 ^c	17,39	53,72 ^b	04,12	69,91 ^c	10,37
	800	Sem UV	56,99 ^c	20,79	44,42 ^b	14,02	67,63 ^c	07,96
	1600	UV (254 nm)	58,11 ^c	20,55	53,00 ^b	05,40	70,80 ^c	09,24
	1600	Sem UV	40,22 ^c	44,09	44,50 ^b	13,87	66,00 ^c	10,18
0,4%	200	UV (254 nm)	61,34 ^b	16,14	55,90 ^b	00,22	71,96 ^b	07,74
	200	Sem UV	62,85 ^b	12,66	43,57 ^b	15,68	68,10 ^c	07,32
	400	UV (254 nm)	52,80 ^c	27,80	54,26 ^b	03,15	73,31 ^b	06,01
	400	Sem UV	59,30 ^{bc}	17,56	42,54 ^b	17,67	70,63 ^c	03,88
	800	UV (254 nm)	29,51 ^d	59,65	54,06 ^b	03,51	74,15 ^b	04,93
	800	Sem UV	33,17 ^d	53,89	44,82 ^b	13,26	69,75 ^c	05,07
	1600	UV (254 nm)	17,91 ^d	75,51	53,57 ^b	04,39	73,03 ^b	06,38
	1600	Sem UV	18,55 ^d	74,20	44,60 ^b	13,67	67,70 ^c	07,87
2%	200	UV (254 nm)	51,10 ^c	30,14	57,70 ^b	00,00	70,96 ^c	09,03
	200	Sem UV	52,06 ^c	27,64	45,70 ^b	11,56	70,10 ^c	04,61
	400	UV (254 nm)	24,93 ^d	65,91	56,97 ^b	00,00	75,66 ^b	03,00
	400	Sem UV	32,82 ^d	54,38	44,50 ^b	13,88	71,40 ^c	02,84
	800	UV (254 nm)	19,66 ^d	73,11	55,45 ^b	01,04	73,53 ^b	05,74
	800	Sem UV	19,43 ^d	72,99	46,35 ^b	10,30	67,60 ^c	08,01
	1600	UV (254 nm)	13,51 ^d	81,52	53,90 ^b	03,81	72,50 ^b	07,05
	1600	Sem UV	15,10 ^d	79,00	45,25 ^b	12,44	68,87 ^c	06,27
Controle	1600	UV (254 nm)	72,90 ^a	–	56,02 ^a	–	78,05 ^a	–
Caulinita	1600	Sem UV	71,70 ^a	–	51,61 ^a	–	73,60 ^a	–
Controle	0	UV (254 nm)	73,15 ^a	–	56,03 ^a	–	78,00 ^a	–
Negativo	0	Sem UV	71,95 ^a	–	51,67 ^a	–	73,48 ^a	–

FONTE: A autora (2026).

Nota: As letras sobrescritas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) com base na ANOVA fatorial, considerando o composto, a concentração e a condição de luz como fatores fixos em cada coluna. Controle negativo (BDA).

Figura 20 – Comparação do crescimento micelial de *Botrytis cinerea*, *Corynespora cassiicola* e *Fusarium sp.* sob radiação UV, considerando também os tratamentos: controle negativo (meio BDA), KaoIP (BDA com caulinita, sem adição de prata) e controle positivo (BDA contendo 5,0 ppm do fungicida comercial Frowncide).



FONTE: A autora (2026).

5.2.1 Resposta de *Botrytis cinerea*

Para *B. cinerea*, a análise estatística revelou efeitos altamente significativos para todos os fatores avaliados: composto ($F(3,158) = 57,5$; $p < 0,001$), concentração ($F(4,145) = 43,2$; $p < 0,001$) e condição de luz ($F(1,161) = 327$; $p < 0,001$). Todos os tratamentos contendo AgNPs diferiram significativamente do controle ($p < 0,05$).

O material contendo 2% de Ag apresentou a maior eficácia global, alcançando 81,5% de inibição do crescimento micelial a 1600 $\mu\text{g/mL}$ sob radiação UV, caracterizando uma resposta claramente dose-dependente. No entanto, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de 800 e 1600 $\mu\text{g/mL}$ ($p = 0,234$), sugerindo a ocorrência de um platô de eficácia em concentrações mais elevadas.

O efeito da radiação UV variou conforme a concentração e o teor de prata, sem tendência uniforme de aumento ou redução da inibição, indicando que a concentração de prata desempenha papel predominante no controle de *B. cinerea*.

5.2.2 Resposta de *Corynespora cassiicola*

No caso de *C. cassiicola*, o composto ($F(3,102) = 8,25$; $p < 0,001$), a concentração ($F(4,118) = 6,24$; $p < 0,001$) e a luz ($F(1,244) = 1214$; $p < 0,001$) também exerceram influência significativa sobre o crescimento micelial. Todas as amostras diferiram do controle ($p < 0,05$), porém não diferiram entre si ($p > 0,05$), indicando uma resposta menos dependente do teor de prata.

A maior inibição observada foi de aproximadamente 17–18%, ocorrendo em concentrações intermediárias sem radiação UV. De modo geral, a espécie apresentou baixa sensibilidade ao material, com pequenas variações associadas à concentração e à condição de luz.

5.2.3 Resposta de *Fusarium sp.*

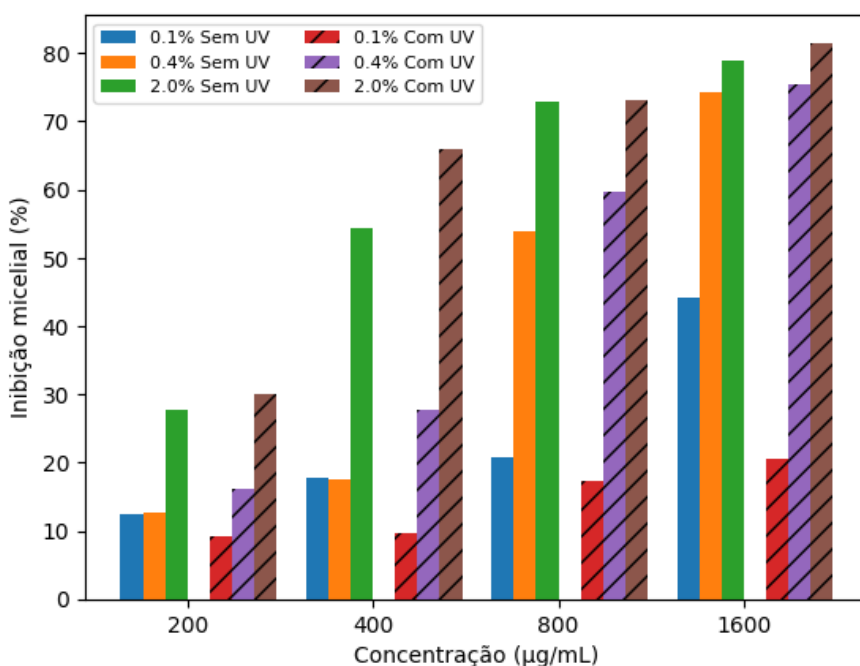
Para *Fusarium sp.*, também foram observados efeitos significativos do composto ($F(3,91,7) = 43,5$; $p < 0,001$), da concentração ($F(4,111) = 20,2$; $p < 0,001$) e da condição de luz ($F(1,309) = 167$; $p < 0,001$). Entretanto, a eficácia máxima foi consideravelmente menor quando comparada à obtida para *B. cinerea*, atingindo cerca de 10–11% de inibição nas maiores concentrações avaliadas.

O composto contendo 0,1% de Ag apresentou desempenho significativamente inferior aos materiais com 0,4% e 2% de prata ($p < 0,001$), os quais não diferiram entre si ($p = 0,909$). A condição sem radiação UV proporcionou uma leve intensificação da inibição, embora o efeito global tenha sido limitado, indicando menor sensibilidade intrínseca de *Fusarium sp.* ao material avaliado.

5.2.4 Análise gráfica da inibição do crescimento micelial

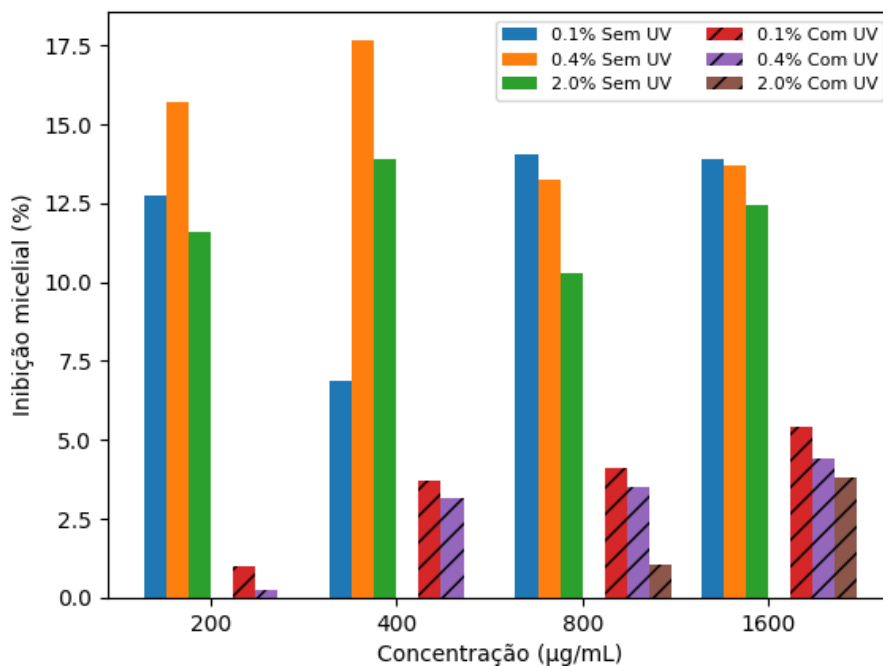
Com o intuito de complementar os dados quantitativos apresentados na Tabela 2 e proporcionar uma visualização mais clara do comportamento antifúngico do material KaolP/AgNPs, foram elaborados gráficos de inibição do crescimento micelial para os fitopatógenos, mostrados nas Figuras 22, 22 e 23, considerando diferentes concentrações do composto (200, 400, 800 e 1600 $\mu\text{g/mL}$), distintos teores de prata (0,1%, 0,4% e 2,0%) e a presença ou ausência de radiação UV.

Figura 21 – Inibição do crescimento micelial de *Botrytis cinerea* em função da concentração, do teor de prata e da radiação UV



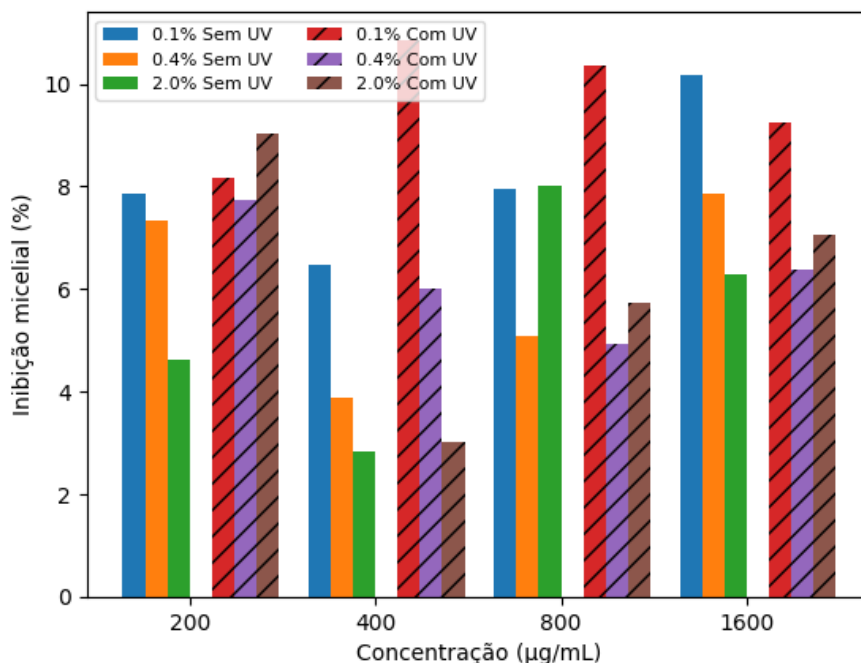
FONTE: A autora (2026).

Figura 22 – Inibição do crescimento micelial de *Corynespora cassiicola* sob diferentes concentrações e condições de radiação UV



FONTE: A autora (2026).

Figura 23 – Inibição do crescimento micelial de *Fusarium sp.* em função da concentração do composto e da exposição à radiação UV



FONTE: A autora (2026).

As Figuras 21, 22 e 23 permitem observar de forma integrada o efeito da concentração e da ativação por UV sobre a eficiência antifúngica do material,

evidenciando padrões distintos de resposta entre as espécies fúngicas avaliadas. De modo geral, nota-se um comportamento dependente da dose, no qual o aumento da concentração do composto resulta em maiores percentuais de inibição micelial, especialmente nas formulações com maior teor de prata.

Nos ensaios realizados sem exposição à radiação UV, representados pelas barras contínuas, observa-se que a atividade antifúngica já se manifesta de forma significativa em concentrações intermediárias, principalmente para *B. cinerea*, indicando elevada sensibilidade dessa espécie ao material mesmo na ausência de ativação fotoquímica. Em contraste, *C. cassiicola* e *Fusarium* sp. apresentam respostas mais graduais, com incrementos progressivos na inibição micelial à medida que a concentração aumenta, sugerindo maior tolerância desses fungos ao tratamento.

Quando comparados aos ensaios com radiação UV, representados pelas barras tracejadas, os gráficos evidenciam um aumento consistente da inibição micelial em praticamente todas as concentrações e teores de prata avaliados. Esse comportamento sugere que a exposição à radiação UV potencializa a atividade antifúngica do sistema KaolP/AgNPs, possivelmente em função da intensificação de processos fotoinduzidos, como a geração de espécies reativas de oxigênio, amplamente descritas na literatura como mecanismos associados à ação antimicrobiana de nanopartículas de prata.

A influência do teor de prata torna-se particularmente evidente nos gráficos, nos quais as curvas correspondentes às formulações com 2,0% de Ag apresentam os maiores percentuais de inibição micelial, sobretudo nas concentrações de 800 e 1600 µg/mL. Esse efeito é mais pronunciado para *B. cinerea*, indicando uma resposta mais eficiente do fungo à combinação entre maior carga metálica e ativação por UV. Para *C. cassiicola* e *Fusarium* sp., embora o efeito positivo da radiação UV também seja observado, a diferença entre os tratamentos com e sem UV se mostra menos acentuada, sugerindo mecanismos de resistência ou adaptação fisiológica específicos dessas espécies.

De forma geral, os gráficos reforçam os resultados obtidos na análise estatística, demonstrando que a eficácia antifúngica do material é dependente não apenas da concentração e do teor de prata, mas também da espécie fúngica avaliada e das condições de irradiação. Assim, a representação gráfica contribui

para uma compreensão mais abrangente do desempenho do sistema KaolP/AgNPs, evidenciando seu potencial como agente antifúngico, especialmente quando associado à ativação por radiação UV.

5.2.5 Comparação com a literatura e otimização do material

Os resultados, expressos como porcentagem de inibição do crescimento micelial (Tabela 4), evidenciam uma dependência da resposta antifúngica em relação à espécie fúngica avaliada, à concentração do composto e às condições de iluminação. Observou-se uma resposta nitidamente dose-dependente e relacionada ao teor de prata para *B. cinerea*, que se destacou como o patógeno mais sensível, atingindo 81,5% de inibição na maior concentração testada sob radiação UV. Em contraste, *C. cassiicola* e *Fusarium sp.* apresentaram menor sensibilidade às diferentes formulações avaliadas.

Para uma comparação com a literatura e uma avaliação mais precisa da eficiência do material desenvolvido, torna-se fundamental analisar os resultados com base na concentração do ingrediente ativo, correspondente à prata metálica (Ag^0), e não apenas na concentração total do material aplicado. Isso porque a concentração nominal do composto caulinita/AgNPs inclui a fração inerte do suporte mineral, a qual não participa diretamente da atividade antifúngica. Nesse contexto, a Tabela 5 apresenta a conversão entre a concentração do material aplicado e a concentração efetiva de prata metálica (Ag^0) correspondente a cada condição experimental, permitindo uma interpretação mais precisa dos resultados e uma comparação direta com dados previamente reportados na literatura.

Tabela 5 – Equivalência entre a concentração do composto e a concentração de prata

Concentração do composto ($\mu\text{g/mL}$)	Concentração de prata ($\mu\text{g/mL}$)		
	Amostra 0,1%	Amostra com 0,4%	Amostra 2,0%
	Ag	de Ag	Ag
200	0,2	0,8	4,0
400	0,4	1,6	8,0
800	0,8	3,2	16,0
1600	1,6	6,4	32,0

FONTE: A autora (2026).

A partir dessa análise, observa-se que uma inibição de 81,5% de *B. cinerea* foi alcançada com apenas 32,0 µg/mL de nanopartículas de prata (AgNPs). Contudo, os resultados mais expressivos foram obtidos com a formulação contendo 0,4% de Ag, na qual uma concentração de apenas 6,4 µg/mL de prata foi suficiente para promover 75,5% de inibição. Esse desempenho evidencia a elevada eficiência do ingrediente ativo quando adequadamente imobilizado na matriz de caulinita. Para contextualizar esses resultados, a Tabela 6 apresenta uma comparação entre a eficácia do material desenvolvido e resultados reportados em estudos recentes que utilizaram AgNPs, destacando as vantagens competitivas da formulação proposta.

Tabela 6 – Comparação da eficácia antifúngica de diferentes formulações de prata relatadas na literatura

Nanopartícula utilizada	Concentração de AgNPs	Patógenos testados	Resultados principais	Referencia dos estudos
Prata imobilizada em caulinita	0,2-32 µg/mL de Ag	<i>Botrytis cinerea</i> , <i>Corynespora cassiicola</i> e <i>Fusarium sp.</i>	Inibição dose-dependente. <i>B. cinerea</i> : 9,24% - 81,5% de inibição	este trabalho
Nanopartículas de prata biossintetizadas por fungo endofítico	20 µg/mL de Ag	<i>Phytophthora infestans</i> , <i>Botrytis cinerea</i> , <i>Helminthosporium maydis</i>	Inibição de 67-83% a 20 µg/ mL.	Sun <i>et al.</i> , (2025)
AgNPs biogênicas (<i>A. niger</i>, <i>A. flavus</i>, <i>P. chrysogenum</i>)	10.000-20.000 µg/mL de Ag	<i>Aspergillus terreus</i> , <i>Fusarium oxysporum</i> , <i>Penicillium citrinum</i> , <i>Rhizopus estolonífero</i> , <i>Mucor mucedo</i>	Zona de inibição de 12,66 a 19,33 mm (20 mg/mL)	Ahmad <i>et al.</i> , (2024)
AgNPs biogênicas (<i>R. solani</i>) e <i>C. cladosporioides</i>	5.000-15.000 µg/mL de Ag	<i>Aspergillus flavus</i> , <i>Penicillium Citrino</i> , <i>Fusarium oxysporum</i> , <i>F. metavorans</i> , <i>A. aflatoxiformans</i>	As zonas de inibição variam de 13,33 a 27,00 mm, dependendo do fungo	Malik <i>et al.</i> , (2024)
AgNPs micogênico (<i>S. sclerotiorum</i>)	25-150 µg/mL de Ag	<i>Trichoderma harzianum</i>	Inibição de 25% a 95%	Saxena e Ayushi (2023)

AgNPs biogênicas (<i>T. harzianum</i>)	25-100 µg/mL de Ag	<i>S. sclerotiorum</i> , <i>S. rolfsii</i>	Inibição de até 87,8%	El- Ashmony <i>et al.</i> , (2022)
Nanopartículas de prata sintéticas (2 nm, 15 nm, 60 nm)	0–10 µg/mL de Ag	<i>Fusarium graminearum</i>	Nanopartículas de prata (AgNPs) de 2 nm mais eficazes	Jian <i>et al.</i> , (2022)

FONTE: A autora (2026).

A análise da concentração real de prata evidencia aspectos particularmente relevantes quanto à eficiência do material desenvolvido. A obtenção de 81,5% de inibição de *B. cinerea* com 32,0 µg/mL de Ag posiciona esse sistema entre as formulações mais eficientes descritas na literatura recente (Sun *et al.*, 2025; El-Ashmony *et al.*, 2022). Ainda assim, os dados mais relevantes correspondem à amostra com 0,4% de Ag, que apresentou elevada atividade antifúngica mesmo com baixa concentração de prata (6,4 µg/mL), demonstrando o aproveitamento eficiente do ingrediente ativo quando suportado na caulinita (Pérez-Etayo *et al.*, 2021; Asmare *et al.*, 2022).

Esse desempenho superior pode ser atribuído à atuação conjunta de diferentes fatores sinérgicos. A caulinita, além de funcionar como suporte físico e reduzir a aglomeração das nanopartículas, pode favorecer a liberação gradual de íons Ag⁺, mantendo concentrações efetivas no meio por períodos prolongados (Cabal *et al.*, 2010; Awad *et al.*, 2021). Adicionalmente, a estrutura lamelar do mineral pode contribuir para uma maior adsorção do material à superfície fúngica, intensificando o contato direto e, conseqüentemente, a ação antimicrobiana (Wang; Yang, 2024).

A comparação com a literatura reforça as vantagens dessa formulação. Enquanto Sun *et al.*, (2025) relataram a necessidade de 20 µg/mL de AgNPs biossintetizadas para alcançar níveis de inibição entre 67 e 83% para o mesmo patógeno, o material desenvolvido neste estudo apresentou desempenho semelhante utilizando aproximadamente um terço dessa concentração (6,4 µg/mL). Essa diferença torna-se ainda mais expressiva quando comparada a estudos como os de Malik *et al.*, (2024) e Ahmad *et al.*, (2024), nos quais foram empregadas

concentrações de prata entre 5.000 e 20.000 µg/mL para obtenção de efeitos antifúngicos em ensaios de difusão.

Cabe destacar que o teor nominal de prata não implica necessariamente uma dispersão completamente homogênea do metal no material. Podem ocorrer variações locais na distribuição da prata ao longo da matriz de caulinita, de modo que nem todas as regiões apresentem a concentração teórica de Ag. Ainda assim, a elevada atividade antifúngica observada indica a eficiência intrínseca do sistema e sugere que melhorias adicionais na dispersão da prata poderiam resultar em desempenho ainda mais elevado, mesmo com teores iguais ou inferiores de Ag.

A seletividade observada também merece destaque. Enquanto *B. cinerea* apresentou elevada sensibilidade, *Fusarium sp.* e *C. cassiicola* exibiram respostas significativamente menores. Essa diferença pode estar associada às particularidades estruturais da parede celular desses fungos. *B. cinerea* possui uma parede celular relativamente menos complexa, rica em β-glucanos e quitina, com menor teor de melanina, ao passo que *Fusarium sp.* apresenta paredes celulares mais espessas e ricas em melanina, que atuam como barreira física e química contra agentes antimicrobianos (Tran-Ly *et al.*, 2020; Jian *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2024). A resposta intermediária de *C. cassiicola* pode estar relacionada à produção de enzimas desintoxicantes ou à composição específica de sua membrana celular (Liu *et al.*, 2022; Duong *et al.*, 2023).

O efeito da radiação UV mostrou-se mais evidente em concentrações intermediárias, especialmente para a formulação contendo 0,4% de Ag. Esse comportamento sugere que, em menores concentrações de prata, a irradiação UV pode potencializar a atividade antifúngica por meio da fotoativação superficial das AgNPs, promovendo maior liberação de íons Ag⁺ e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), particularmente radicais hidroxila. Estudos prévios indicam que a exposição à radiação UV intensifica a produção de ROS e acelera os processos de oxidação da prata, resultando em aumento da eficiência antimicrobiana (Nakamura *et al.*, 2020; Nejad *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023; Ali; Osman; Mohamed, 2025). Em concentrações mais elevadas (2,0% de Ag), a carga de prata por si só parece ser suficiente para promover níveis próximos ao máximo de inibição, reduzindo a relevância da contribuição adicional da radiação UV.

A avaliação do perfil dose–resposta indica a existência de um ponto de saturação entre 16 e 32 µg/mL de prata, acima do qual aumentos adicionais na concentração resultam em ganhos marginais de eficácia. Esse resultado é particularmente importante para a otimização do material desenvolvido, pois sugere que concentrações superiores a 32 µg/mL podem não apresentar uma relação custo-benefício favorável, apesar do aumento da carga metálica (Kah; Tufenkji; White, 2019; Usman *et al.*, 2020). Do ponto de vista aplicado, o elevado desempenho antifúngico do material, aliado à sua seletividade e ao uso racional do ingrediente ativo, o posiciona como uma alternativa promissora aos fungicidas convencionais. A utilização de um suporte mineral abundante e de baixo custo, como a caulinita, associada à baixa concentração de prata necessária para alcançar atividade antifúngica significativa, confere vantagens econômicas e ambientais relevantes para aplicações agrícolas sustentáveis (Rai *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2023). No entanto, estudos futuros envolvendo ensaios *in vivo* e avaliações de toxicidade em organismos não alvo permanecem essenciais para confirmar seu potencial de aplicação em escala comercial (Cruz-Luna *et al.*, 2021; Nejad *et al.*, 2023).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a imobilização de nanopartículas de prata (AgNPs) em caulinita constitui uma estratégia eficiente para o desenvolvimento de materiais com atividade antifúngica, aliando propriedades físico-químicas favoráveis à potencial aplicação agrícola. As técnicas de caracterização empregadas confirmaram a incorporação homogênea e estável das AgNPs na matriz argilosa, sem comprometer a estrutura cristalina da caulinita, evidenciando a viabilidade do método de síntese adotado.

Os ensaios biológicos revelaram que a atividade antifúngica do material KaolP/AgNPs é dependente tanto da concentração aplicada quanto da espécie fúngica avaliada. Entre os patógenos estudados, *Botrytis cinerea* apresentou maior sensibilidade ao tratamento, com expressiva inibição do crescimento micelial mesmo em formulações contendo menores teores de prata. Esse comportamento destaca o elevado potencial do material no controle de fungos fitopatogênicos de importância agrícola, especialmente aqueles associados a perdas significativas de produtividade.

De maneira geral, os resultados indicam que a combinação entre caulinita e nanopartículas de prata permite a obtenção de um sistema antifúngico eficiente. Assim, os materiais desenvolvidos neste estudo apresentam-se como uma alternativa promissora ao uso de fungicidas químicos convencionais, contribuindo para práticas agrícolas mais sustentáveis e alinhadas às demandas atuais por tecnologias de menor impacto ambiental.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos são promissores, e a consolidação do uso desses materiais desenvolvidos como ferramenta prática, no manejo de doenças agrícolas, requer a realização de estudos adicionais. Entre elas, a eficiência antifúngica do sistema KaolP/AgNPs em condições *in vivo*, utilizando plantas hospedeiras, de modo a verificar seu desempenho frente à complexidade dos ambientes reais de cultivo.

Além disso, torna-se fundamental investigar a estabilidade do material sob condições de campo, considerando fatores como variações de temperatura, umidade, radiação solar e interação com diferentes tipos de solo. Estudos voltados à

ecotoxicologia também são necessários, com foco nos efeitos do material sobre a microbiota do solo e organismos não alvos, assegurando sua segurança ambiental.

Por fim, recomenda-se a avaliação da viabilidade técnica e econômica da produção em escala ampliada, considerando rotas de síntese passíveis de escalonamento industrial, como métodos químicos de redução de sais de prata em sistemas reacionais controlados. Além disso, torna-se relevante o desenvolvimento de formulações e métodos de aplicação compatíveis com práticas agrícolas convencionais. Essas investigações contribuirão para a transposição dos resultados laboratoriais para aplicações comerciais, fortalecendo o potencial do sistema KaolP/AgNPs como uma alternativa sustentável no controle de doenças fúngicas na agricultura.

REFERÊNCIAS

- ADEBAYO, E. A.; AZEEZ, M. A.; ALAO, M. B.; OKE, A. M.; AINA, D. A. Fungi as veritable tool in current advances in nanobiotechnology. **Heliyon**, v. 7, n. 11, 2021.
- ADEKEYE, D. K.; AREMU, O. I.; FADUNMADE, E. O.; ARAROMI, A. A.; ODENIYI, I.; ADEDOTUN, I. S.; AJENIKOKO, M. K. Bioactivities, Biomedical and Pharmaceutical Applications of Raw and Functionalized Clay Minerals-A Review. **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, v. 30, n. 5, p. 23714-23722, 2020.
- AHMAD, N.; MALIK, M.A.; WANI, A.H.; BHAT, M.Y. Biogenic silver nanoparticles from fungal sources: Synthesis, characterization, and antifungal potential. **Microbial pathogenesis**, v. 193, p. 106742, 2024.
- AHMED, A.; KHAN, H. A.; JAMAL, A.; VIRK, N.; BHATTI, M. F. Characterization of two novel fusariviruses co-infecting a single isolate of phytopathogenic fungus *Botrytis cinerea*. **Virus Genes**, v. 60, n. 4, p. 402-411, 2024.
- AHMED, M. A. Physiology of nano fertilizers in agriculture aspect. **Tikrit journal for agricultural sciences**, v. 22, n. 3, p. 78-83, 2022.
- AJALA, M. A.; ABDULKAREEM, A. S.; KOVO, A. S.; TIJANI, J. O.; AJALA, E. O. Synthesis of Ag₂O-TiO₂-kaolinite clay nanocomposite for efficient removal of Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, and Pb²⁺ and pathogens in mining wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 235, n. 1, p. 42, 2024.
- AKHTAR, N.; ILYAS, N.; MERAJ, T. A.; ABOUGHADAREH, A. P.; SAYYED, R. Z.; MASHWANI, Z. Improvement of plant responses by nanobiofertilizer: a step towards sustainable agriculture. **Nanomaterials**, v. 12, n. 6, p. 965, 2022.
- ALI, S.A.; OSMAN, M.E.; MOHAMED, E.T. Eco-friendly biosynthesis of silver nanoparticles using marine-derived *Fusarium exquisite*: optimization, characterization, and evaluation of antimicrobial, antioxidant, and cytotoxic activities. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 41, n. 5, p. 1-18, 2025.
- AMUZU, P.; PAN, X.; HOU, X.; SUN, J.; JAKADA, M. A.; ODIGIE, E.; XU, D.; LAI, D.; ZHOU, L. Recent Updates on the Secondary Metabolites from *Fusarium* Fungi and Their Biological Activities (Covering 2019 to 2024). **Journal of Fungi**, v. 10, n. 11, p. 778, 2024.
- ASMARE, Z. G.; ARAGAW, B. A.; ATLABACHEW, M.; WUBIENEH, T. A. Kaolin-supported silver nanoparticles as an effective catalyst for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions. **ACS omega**, v. 8, n. 1, p. 480-491, 2022.
- AWAD, M. E.; LOPEZ-GALINDO, A.; MEDAREVIĆ, D.; MILENKOVIĆ, M.; IBRIĆ, S.; EL-RAHMANY, M. M.; IBORRA, C. V. Enhanced antimicrobial activity and

physicochemical stability of rapid pyro-fabricated silver-kaolinite nanocomposite. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 598, p. 120372, 2021.

BAIRWA, P.; KUMAR, N.; DEVRA, V.; ABD-ELSALAM, K. Nano-biofertilizers synthesis and applications in agroecosystems. **Agrochemicals**, v. 2, n. 1, p. 118-134, 2023.

BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 112, 2019.

BEKISSANOVA, Z.; RAILEAN, V.; BRZOZOWSKA, W.; WOJTCZAK, I.; OSPANOVA, A.; BUSZEWSKI, B.; SPRYNSKY, M. Synthesis, characterization of silver/kaolinite nanocomposite and studying its antibacterial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 220, p. 112908, 2022.

BELLO, F.; MONTIRONI, I.D.; MEDINA, M.B.; MUNIZ, M.S.; FERREIRA, F.V.; WILLIMAN, C.; VÁZQUEZ, D.; CARIDDI, L.N.; MUSUMECI, M.A. Mycofumigation of postharvest blueberries with volatile compounds from *Trichoderma atroviride* IC-11 is a promising tool to control rots caused by *Botrytis cinerea*. **Food Microbiology**, v. 106, p. 104040, 2022.

BOLÍVAR-ANILLO, H. J.; IZQUIERDO-BUENO, I.; GONZÁLEZ-REY, E.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, V. E.; CANTORAL, J. M.; COLLADO, I. G.; GARRIDO, C. In vitro analysis of the antagonistic biological and chemical interactions between the endophyte *Sordaria tomento-alba* and the phytopathogen *Botrytis cinerea*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 2, p. 1022, 2024.

CABAL, B.; TORRECILLAS, R.; MALPARTIDA, F.; MOYA, J.S. Heterogeneous precipitation of silver nanoparticles on kaolinite plates. **Nanotechnology**, v. 21, n. 47, p. 475705, 2010.

CAKMAKCI, O.; CAKAMAKCI, T.; SENSOY, S. Effects of silver nanoparticles on growth parameters of radish (*Raphanus sativus* L. var. *radicula*) grown under deficit irrigation. **Current Trends in Natural Sciences**, v. 11, n. 21, p. 37-44, 2022.

CALDER, A. J.; DIMKPA, C. O.; MCLEAN, J. E.; BRITT, D. W.; JOHNSON, W.; ANDERSON, A. J. Soil components mitigate the antimicrobial effects of silver nanoparticles towards a beneficial soil bacterium, *Pseudomonas chlororaphis* O6. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 215–222, 1 jul. 2012.

CASTAÑEDA-AUDE, J. E.; MORONES-RAMÍREZ, J. R.; DE HARO-DEL RÍO, D. A.; LEÓN-BUITIMEA, A.; BARRIGA-CASTRO, E. D.; ESCÁRCEGA-GONZÁLEZ, C. E. Ultra-Small Silver Nanoparticles: A Sustainable Green Synthesis Approach for Antibacterial Activity. **Antibiotics**, v. 12, n. 3, 1 mar. 2023.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; ZHANG, Q.; FROST, R. L. Thermal behavior and decomposition of kaolinite–potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**, v. 503, p. 16-20, 2010.

CHOUKE, P. B.; SHRIRAME, T.; POTBHARE, A. K.; MONDAL, A.; CHAUDHARY, A. R.; MONDAL, S.; THAKARE, S. R.; NEPOVIMOVA, E.; VALIS, M.; KUCA, K.; SHARMA, R.; CHAUDHARY, R. G. Bioinspired metal/metal oxide nanoparticles: A road map to potential applications. **Materials Today Advances**, v. 16, p. 100314, 2022.

CRUZ-LUNA, A. R.; CRUZ-MARTÍNEZ, H.; VÁSQUEZ-LÓPEZ, A.; MEDINA, D. I. **Metal nanoparticles as novel antifungal agents for sustainable agriculture: Current advances and future directions**. **Journal of Fungi** MDPI, 1 dez. 2021.

DUONG, N. L.; NGUYEN, V. M.; TRAN, T. A. N.; PHAN, T. D. T.; TRAN, T. B. Y.; DO, B. L.; ANH, N. P.; NGUYEN, T. A. T.; HO, T. G. T.; NGUYEN, T. Durian shell-mediated simple green synthesis of nanocopper against plant pathogenic fungi. **ACS omega**, v. 8, n. 12, p. 10968-10979, 2023.

EL-ASHMONY, R.M.S.; ZAGHLOUL, N.S.S.; MILOŠEVIĆ, M.; MOHANY, M.; AL-REJAIE, S.S.; ABDALLAH, Y.; GALAL, A.A. The biogenically efficient synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Trichoderma harzianum* and their antifungal efficacy against *Sclerotinia sclerotiorum* and *Sclerotium rolfsii*. **Journal of Fungi**, v. 8, n. 6, p. 597, 2022.

FANG, D.; HE, S.; LI, L.; ZHOU, M.; GAO, Z.; ZHANG, S.; LI, X. Host plants shape rhizosphere microbiomes to counteract *Fusarium*: molecular mechanisms and translational strategies. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, p. 103044, 2025.

GHAZI, S.; TENDERO, C.; MEZRIOUI, N.; DAOUDI, L.; RHOUTA, B.; MAURY, F. Ag₂CO₃ phases in nanocomposites with palygorskite and their effects on photocatalytic and antibacterial activities. **Applied Clay Science**, v. 252, p. 107342, 2024.

GORDON, T. R. *Fusarium oxysporum* and the *Fusarium* wilt syndrome. **Annual review of phytopathology**, v. 55, p. 23-39, 2017.

GOSAVI, V. C.; DASPUTE, A. A.; PATIL, A.; GANGURDE, A.; WAGH, S. G.; SHERKHANE, A.; ANANDRAODESHMUKH, V. Synthesis of green nanobiofertilizer using silver nanoparticles of *Allium cepa* extract Short title: Green nanofertilizer from *Allium cepa*. **IJCs**, v. 8, n. 4, p. 1690-1694, 2020.

HA, S. T. T.; CHOI, B.; IN, B. C. Nature and regulation of *Botrytis cinerea* in *Rosa hybrida*. **Flower Res. J**, v. 29, n. 3, p. 129-137, 2021.

IJAZ, I.; GILANI, E.; NAZIR, A.; BUKHARI, A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. **Green chemistry letters and reviews**, v. 13, n. 3, p. 223-245, 2020.

JAIN, S.; KUMAR, N.; TAHIR, M.; GARG, S. Nanoparticle synthesis, characterization and applications. In: **The impact of nanoparticles on agriculture and soil**. Academic Press, 2023.

JASKULSKI, D.; JASKULSKA, I.; MAJEWSKA, J.; RADZIEMSKA, M.; BILGIN, A.; BRTNICKY, M. Silver nanoparticles (AgNPs) in urea solution in laboratory tests and field experiments with crops and vegetables. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 870, 2022.

JIAN, Y.; CHEN, X.; AHMED, T.; SHANG, Q.; ZHANG, S.; MA, Z.; YIN, Y. Toxicity and action mechanisms of silver nanoparticles against the mycotoxin-producing fungus *Fusarium graminearum*. **Journal of advanced research**, v. 38, p. 1-12, 2022.

KAH, M.; TUFENKJI, N.; WHITE, J. C. Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection. **Nature nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 532-540, 2019.

KALE, S. K.; PARISHWAD, G. V.; PATIL, A. S. H. A. S. Emerging agriculture applications of silver nanoparticles. **ES Food & Agroforestry**, v. 3, p. 17-22, 2021.

KANAOUJIYA, R.; SAROJ, S. K.; RAJPUT, V. D.; SRIVASTAVA, S.; MINKINA, T.; IGWEGBE, C. A.; SINGH, M.; KUMAR, A. Emerging application of nanotechnology for mankind. **Emergent Materials**, v. 6, n. 2, p. 439-452, 2023.

KHALIFA, M. E; AYLLÓN, M. A; RODRÍGUEZ, L.; PLUMMER, K. M; GENDALL, A. R; CHOOI, K. M; KAN, J. A. L. V.; MACDIARMID, R. M. Mycologists and Virologists Align: Proposing *Botrytis cinerea* for Global Mycovirus Studies. **Viruses**, v. 16, n. 9, p. 1483, 2024.

KHAN, S.; ZAHOOR, M.; KHAN, R. S.; IKRAM, M.; ISLAM, N. U. The impact of silver nanoparticles on the growth of plants: The agriculture applications. **Heliyon**, v. 9, n. 6, 2023.

KUMAR, A.; NISHA, N.; MAJUMDAR, R. S. In vitro Efficacy of Biosynthesized Silver Nanoparticles on *Trigonella foenum-graecum* L. Seed Germination and Growth. 2020.

KYZIOL-KOMOSINSKA, J.; DZIENISZEWSKA, A.; CZUPIOŁ, J. Behavior of Silver Species in Soil: Ag Nanoparticles vs. Ionic Ag. **Molecules**, v. 29, n. 23, p. 5531, 2024.

LI, N.; KIM, K.T.; SCHLAGNHAUFER, C.; KANG, S. Multifaceted effects of volatile organic compounds released by *Fusarium oxysporum* on *Trichoderma* biocontrol agents. **Biological Control**, v. 191, p. 105473, 2024.

LI, R.; CHENG, Y. Recent advances in mechanisms underlying defense responses of horticultural crops to *Botrytis cinerea*. **Horticulturae**, v. 9, n. 11, p. 1178, 2023.

LIU, D.; QIN, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; XIN, M. Histological observation of cucumber infected with *Corynespora cassiicola*. **European Journal of Plant Pathology**, v. 149, p. 455-466, 2017.

LIU, M.; NI, Y.; ZHAO, H.; LIU, X.; JIA, M.; LIU, H.; TIAN, B. Molecular characterization of a novel victorivirus infecting *Corynespora cassiicola*. **Archives of Virology**, v. 167, n. 5, p. 1365-1368, 2022.

LOOI, H. K.; TOH, Y. F.; YEW, S. M.; NA, S. L.; TAN, Y. C.; CHONG, P. S.; KHOO, J. S.; YEE, W. Y.; NG, K. P.; KUAN, C. S. Genomic insight into pathogenicity of dematiaceous fungus *Corynespora cassiicola*. **PeerJ**, v. 5, p. e2841, 2017.

LOPEZ, D.; RIBEIRO, S.; LABEL, P.; FUMANAL, B.; VENISSE, J. S.; KOHLER, A.; OLIVEIRA, R. R.; LABUTTI, K.; LIPZEN, A.; LAIL, K.; BAUER, D.; OHM, R. A.; BARRY, K. W.; SPATAFORA, J.; GRIGORIEV, I. V.; MARTIN, F. M.; PUJADE-RENAUD, V. Genome-wide analysis of *Corynespora cassiicola* leaf fall disease putative effectors. **Frontiers in microbiology**, v. 9, p. 276, 2018.

MACHADO, G. S.; GROSZEWICZ, P. B.; FREITAS CASTRO, K. A. D.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Catalysts for heterogeneous oxidation reaction based on metalloporphyrins immobilized on kaolinite modified with triethanolamine. **Journal of colloid and interface science**, v. 374, n. 1, p. 278-286, 2012.

MAHMOUDABADI, S.; FARAHPOUR, M. R.; JAFARIRAD, S. Effectiveness of green synthesis of silver/kaolinite nanocomposite using *Quercus infectoria* galls aqueous extract and its chitosan-capped derivative on the healing of infected wound. **IEEE Transactions on NanoBioscience**, v. 20, n. 4, p. 530-542, 2021.

MALIK, M.A.; WANI, A.H.; BHAT, M.Y.; SIDDIQUI, S.; ALAMRI, S.A.; ALRUMMAN, S.A. Fungal-mediated synthesis of silver nanoparticles: a novel strategy for plant disease management. **Frontiers in Microbiology**, v. 15, p. 1399331, 2024.

MATUSIK, J.; KŁAPYTA, Z. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. **Applied Clay Science**, v. 83, p. 433-440, 2013.

MCGILLICUDDY, E.; MURRAY, I.; KAVANAGH, S.; MORRISON, L.; FOGARTY, A.; CORMICAN, M.; DOCKERY, P.; PRENDERGAST, M.; ROWAN, N.; MORRIS, D. Silver nanoparticles in the environment: Sources, detection and ecotoxicology. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 231-246, 2017.

MOOSA, S.; MAHADEVAN, A. N. M. F.; SHAMELI, K. Synthesis of silver nanoparticles in kaolinite and their antibacterial behaviour. **International Journal of Engineering Research and Technical Research**, v. 8, n. 08, p. 129-138, 2019.

MUKHOPADHYAY, S. S. Nanotechnology in agriculture: prospects and constraints. **Nanotechnology, science and applications**, p. 63-71, 2014.

MUNKVOLD, G. P.; PROCTOR, R. H.; MORETTI, A. Mycotoxin production in *Fusarium* according to contemporary species concepts. **Annual Review of Phytopathology**, v. 59, n. 1, p. 373-402, 2021.

NAKAMURA, S.; ANDO, N.; SATO, M.; ISHIHARA, M. Ultraviolet irradiation enhances the microbicidal activity of silver nanoparticles by hydroxyl radicals. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 9, p. 3204, 2020.

NAKASHIMA, Y.; YAMAUCHI, N.; MURANO, H. Suppressive effects of *Levilactobacillus brevis* on Fusarium-plant disease and its potential contribution to environmentally friendly agriculture. **Biological Control**, v. 205, p. 105758, 2025.

NAWAZ, A.H.; MEHMOOD, A.; KHALID, A.U.R.; KHAN, M.A.R.; GUL-E-LALA, G.; AHMAD, K.S.; NABI, A.G. Green synthesis of silver nanoparticles for their antifungal activity against anthracnose disease causing *Colletotrichum capsici*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 58, p. 103178, 2024.

NEJAD, M.S.; NAJAFABADI, N.S.; AGHIGHI, S.; ZARGAR, M. Phytosynthesis of silver nanoparticles by *Paulownia fortunei* fruit exudates and its application against *Fusarium* sp. causing dry rot postharvest diseases of banana. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 54, p. 102949, 2023.

NONGBET, A.; MISHRA, A. K.; MOHANTA, Y. K.; MAHANTA, S.; RAY, M. K.; KHAN, M.; BAEL, K. H.; CHAKRABARTTY, I. Nanofertilizers: A smart and sustainable attribute to modern agriculture. **Plants**, v. 11, n. 19, p. 2587, 2022.

NYANDORO, V. O.; MASIOGE, H. K.; MALAGO, Z. L. Biogenic synthesis of metal nanoparticles: promoting green nanotechnology and sustainable development goals. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1-14, 2024.

OLIVEIRA, M.; SILVA, C. B.; HIROTA, B. C. K.; OLIVEIRA, C. F.; RECH, K. S.; PAULA, C. S.; DIAS, J. F. G.; MIGUEL, O. G.; AUER, C. G.; MIGUEL, M. D. Botrytis cinerea: acetylcholinesterase inhibition, cytotoxicity, antimicrobial, larvicidal activity and metabolite isolated from fungal extract. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 60, p. e23702, 2024.

PERDANA, M. I.; KUSUMA, I. Y.; SUNU, B. D. W.; YULIANTI, E.; TÓTH, B.; CSUPOR, D.; TAKÓ, M.; VÁGVÖLGYI, C. Antimicrobial activity of chitosan-silver nanoparticles made from jewelry industry silver waste. **Archives of Biological Sciences**, n. 00, p. 34-34, 2024.

PÉREZ-ETAYO, L.; GONZÁLEZ, D.; LEIVA, J.; DÍEZ-LETURIA, M.; EZQUERRA, A.; LOSTAO, L.; VITAS, A. I. Antibacterial activity of kaolin-silver nanomaterials: Alternative approach to the use of antibiotics in animal production. **Antibiotics**, v. 10, n. 11, 1 nov. 2021.

QU, Z.; REN, X.; DU, Z.; HOU, J.; LI, Y.; YAO, Y.; AN, Y. Fusarium mycotoxins: The major food contaminants. **Mlife**, v. 3, n. 2, p. 176-206, 2024.

QUIROGA, E.N., SAMPIETRO, A.R., VATTUONE, M.A. Screening antifungal activities of selected medicinal plants. **Journal of ethnopharmacology**, v. 74, n. 1, p. 89-96, 2001.

QUEIROZ OTONE, J. D.; THEODORO, G. F.; SANTANA, D. C.; TEODORO, L. P. R.; OLIVEIRA, J. T.; OLIVEIRA, I. C.; SILVA JUNIOR, C. A.; TEODORO, P. E.; BAIO, F. H. R. Hyperspectral response of the soybean crop as a function of target spot (*Corynespora cassiicola*) using machine learning to classify severity levels. **AgriEngineering**, v. 6, n. 1, p. 330-343, 2024.

RAI, M.; INGLE, A.P.; TRZCIŃSKA-WENCEL, J.; WYPIJ, M.; BONDE, S.; YADAV, A.; KRATOŠOVÁ, G.; GOLIŃSKA, P. Biogenic silver nanoparticles: what we know and what do we need to know? **Nanomaterials**, v. 11, n. 11, p. 2901, 2021.

SAXENA, J.; AYUSHI, K. M. Evaluation of *Sclerotinia sclerotiorum* MTCC 8785 as a biological agent for the synthesis of silver nanoparticles and assessment of their antifungal potential against *Trichoderma harzianum* MTCC 801. **Environmental Research**, v. 216, p. 114752, 2023.

SIEBEN, P. G.; WYPYCH, F.; FREITAS, R. A. Oleic acid as a synergistic agent in the formation of kaolinite-mineral oil pickering emulsions. **Applied Clay Science**, v. 216, p. 106378, 2022.

SINGH, N. A.; NARANG, J.; GARG, D.; JAIN, V.; PAYASI, D.; SULEMAN, S.; SWAMI, R. K. Nanoparticles synthesis via microorganisms and their prospective applications in agriculture. **Plant Nano Biology**. 2023.

SUMMERELL, B. A. Resolving *Fusarium*: Current status of the genus. **Annual review of phytopathology**, v. 57, n. 1, p. 323-339, 2019.

SUN, B.; ZHU, G.; XIE, X.; CHAI, A.; LI, L.; SHI, Y.; LI, B. Double mutations in succinate dehydrogenase are involved in SDHI resistance in *Corynespora cassicola*. **Microorganisms**, v. 10, n. 1, p. 132, 2022.

SUN, D.; CHEN, R.; LEI, L.; ZHANG, F. Green synthesis of silver nanoparticles from the endophytic fungus *Panax notoginseng* and their antioxidant and antimicrobial activities and effects on cherry tomato preservation. **International Journal of Food Microbiology**, v. 431, p. 111083, 2025.

TABASSUM, R.Z.; MEHMOOD, A.; KHALID, A.U.R.; AHMAD, K.S.; KHAN, M.A.R.; AMJAD, M.S.; RAFFI, M.; KHAN, G.-E-L.; MUSTAFA, A. Green synthesis of silver nanoparticles for antifungal activity against tomato *Fusarium* wilt caused by *Fusarium oxysporum*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 61, p. 103376, 2024.

TARIQ, M.; MOHAMMAD, K. N.; AHMED, B.; SIDDIQUI, M. A.; LEE, J. Biological Synthesis of Silver Nanoparticles and Prospects in Plant Disease Management. **Molecules**. 2022.

TRAN-LY, A.N.; REYES, C.; SCHWARZE, F.W.M.R.; RIBERA, J. Microbial production of melanin and its various applications. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 11, p. 170, 2020.

TUN, P.; WANG, K.; NAING, H.; WANG, J.; ZHANG, G. Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported Ag@ AgBr composites and their enhanced photocatalytic properties. **Applied Clay Science**, v. 175, p. 76-85, 2019.

ULLAH, I.; YUAN, W.; KHALIL, H. B.; KHAN, M. R.; LAK, F.; UZAIR, M.; ABBAS, A.; GOHARI, A. M.; WU, H. Understanding *Botrytis cinerea* infection and gray mold

management: a review paper on deciphering the rose's thorn. **Phytopathology Research**, v. 6, n. 1, p. 42, 2024.

USMAN, M.; FAROOQ, M.; WAKEEL, A.; NAWAZ, A.; CHEEMA, S. A.; REHMAN, H.; ASHRAF, I.; SANAUULLAH, M. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. **Science of the total environment**, v. 721, p. 137778, 2020.

VU, N. Q. H.; QUANG, H. T.; HONG, H. T. K.; AGARIE, S. Microbiology Associated with Disease on White Lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) and Application of Silver Nanoparticles for the Control of Plant Pathogens In vitro. **Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University**, v. 67, n. 2, p. 165–172, 2022.

WANG, D.; YANG, H. Interfacial interaction of zinc ions functionalized kaolinite for regulating antibacterial performance and cytotoxicity. **Applied Clay Science**, v. 259, p. 107516, 2024.

XAVIER, S. A.; MELLO, F. E.; SILVA, H. P.; CANTERI, M. G.; KOGA, L. J.; LOPES, I. D. O. N.; GODOY, C. V. Microtiter method to monitor *Corynespora cassiicola* and sensitivity of the pathogen to carbendazim, prothioconazole and pyraclostrobin. **Crop Protection**, v. 144, p. 105554, 2021.

YANG, X.; GUO, Z.; YANG, Y.; ABULAIZI, A.; XIONG, Z.; ZHANG, S.; LI, B.; HUANG, G. Isolation and identification of secondary metabolites produced by phytopathogenic fungus *Corynespora cassiicola* from *Hevea brasiliensis*. **Molecules**, v. 27, n. 21, p. 7360, 2022.

ZHAO, Q.; SHI, Y.; WANG, Y.; XIE, X.; LI, L.; GUO, L.; CHAI, A.; LI, B. Quantifying airborne dispersal route of *Corynespora cassiicola* in greenhouses. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. 716758, 2021.

ZHANG, S. L.; SUN, Q.; CAO, Y.; JI, Y. P.; ZHANG, Y. J.; HERRERA-BALANDRANO, D. D.; CHEN, X.; SHI, X. C.; WANG, S. Y.; LABORDA, P. Biocontrol of *Corynespora cassiicola* in soybean using a new phenethyl alcohol-producing *Meyerozyma caribbica* strain. **Biological Control**, v. 184, p. 105287, 2023.