

Avaliação da atividade antimicrobiana e adsorptividade de nanopartículas de sílica dopadas com CuO

Evaluation of antimicrobial activity and adsorption of silica nanoparticles doped with CuO

Elton Torres Zanoni¹, Willian Acordi Cardoso¹, Alice Scarabelot Baesso¹,
Geovana Dagostim Savi¹, Marilena Valadares Folgueras²,
Erlon Mendes¹, Elídio Angioletto¹

¹Laboratório de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos (LADEBIMA), Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, CEP: 88806-000, Criciúma, Santa Catarina, Brasil.

²Centro de Ciências Tecnológicas - Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) CEP: 89219-710. Tel: +55 47 40097834. Rua Paulo Malschitzki, s/numero - Campus Universitário Prof. Avelino Marcante, Joinville, Santa Catarina, Brasil.

e-mail: elton.tz@hotmail.com, williancardoso@unesc.net, alice_baesso@hotmail.com, geovanasavi@gmail.com, marilena.folgueras@udesc.br, erlon@unesc.net, ean@unesc.net

RESUMO

Nanomateriais exibem propriedades que se aplicam nas mais variadas áreas, entre estas, na área da saúde e agrícola, nas quais as pesquisas vêm aumentando progressivamente. Neste trabalho sintetizamos nanopartículas de sílica não porosas dopadas com óxido de cobre (CuO) usando método de Stöber com pequenas modificações. Em adição, a atividade antimicrobiana destes compostos contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans* foi avaliada. Primeiramente, o nanomaterial foi caracterizado por difração de raios-X para identificação da fase CuO na matriz de sílica, e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier identificando as principais bandas do SiO₂ e a funcionalização do CuO. Por fim, a morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura a qual mostrou formação de nanopartículas esféricas com tamanho aproximado de 70 nm. As nanopartículas de sílica dopadas com CuO mostraram eficiência na inibição dos três tipos de microrganismos testados neste trabalho, formando halos de inibição entre 19,0 e 25,0 mm. Nos ensaios de adsorção usando azul de metileno, foi possível observar que a presença de CuO na superfície das nanopartículas de sílica modificou as características de adsorção, aumentando a capacidade e a cinética de adsorção e desta forma mostrando ser um nanomaterial com características interessantes para aplicações na agricultura e em diferentes áreas da saúde.

Palavras-chaves: nanomateriais, nanopartículas de sílica dopadas, óxido de cobre, atividade antimicrobiana, adsorção.

ABSTRACT

Nanomaterials exhibit properties that apply in a wide range of area, including health and agriculture, where research is progressively increasing. In this work we synthesize non-porous silica nanoparticles doped with copper oxide (CuO) using Stöber's method with small modifications. In addition, the antimicrobial activity of these compounds against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Candida albicans* was evaluated. First, the nanomaterial was characterized by X-ray diffraction to identify the CuO phase in the silica matrix, and Fourier transform infrared spectroscopy identifying the main SiO₂ vibration bands and the CuO functionalization. Finally, the particle morphology was observed by scanning electron microscopy which showed formation of spherical nanoparticles size ~70 nm. CuO-doped silica

nanoparticles showed efficiency in the inhibition of the three types of microorganisms tested in this work, forming inhibition halos between 19.0 and 25.0 mm. In the adsorption tests using methylene blue, it was possible to observe that the presence of CuO on the surface of the silica nanoparticles modified the adsorption characteristics, increasing the adsorption capacity and kinetics and thus showing to be a nanomaterial with interesting characteristics for applications in the agriculture and in different areas of health.

Keyword: Nanomaterials; doped silica nanoparticles; copper oxide; antimicrobial activity; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Nanomateriais vêm despertando interesse devido às propriedades que adquirem em decorrência da grande área superficial na escala em que se encontram. As nanopartículas metálicas são avaliadas em diversas áreas de aplicação, atuando como catalisadores [1–4], carreadores de fármacos [5–7], anti-inflamatórios [8] propriedades ópticas [9] e com potencial antimicrobiano [10, 11]. Já é de conhecimento científico que prata e cobre apresentam atividade contra microrganismos, atuando como agentes antimicrobianos [12–18], porém esses nanomateriais metálicos são instáveis tendendo com o tempo a formarem óxidos para adquirirem estabilidade termodinâmica, o que torna importante o estudo da atividade antimicrobiana para os seus estados oxidados, com finalidade de averiguar a permanência das propriedades originais. Óxidos metálicos nanoparticulados com atividade catalítica e antimicrobiana, como é o caso de ZnO, TiO₂ e CuO, apresentam maior estabilidade quando comparados com materiais orgânicos e nanometálicos, sendo estes óxidos térmicos e quimicamente inertes.

Óxido de cobre é um conhecido semicondutor do tipo *p* possuindo aplicações foto-elétrica [19], fotocatalítica [20] e também atividade antimicrobiana [21, 22] podendo agir como fungicida em aplicações na agricultura [23] de forma isolada ou juntamente com zeólitas [24], além de ser um material mais barato que a prata. Nanopartículas de CuO podem também atuar como biosensores na detecção de fungos, como no caso do *Aspergillus niger* [25].

Quando se pensa em aplicações de nanomateriais a ação esperada não depende somente das partículas que realizam esta função, mas também do tipo de suporte empregado com finalidade de potencializar suas propriedades [3, 4, 26]. Foi demonstrado que suportes de carbono Vulcan e de nanotubos de carbono tiveram papel significativo na atividade catalítica aplicadas em células a combustível devido à grande área superficial aliada aos elétrons dispostos na superfície desses suportes [27].

Além dos nanomateriais a base de carbono, nanopartículas de sílica têm atraído a atenção para aplicação como suporte. São consideradas nano reservatórios podendo adquirir morfologias variadas aplicadas na área médica como nanocarreadores de biomoléculas [6, 28, 29] e na agricultura atuando como nanopesticidas, nanoherbicidas e nanofertilizantes quando funcionalizadas [30–32]. Por serem inertes, robustas, de fácil obtenção e possuindo alta área superficial, nanopartículas de sílica são ótimos substratos para serem usados como suportes e para reduzir a porção química dos princípios ativos. Em adição, podem atuar como adsorventes com potencial aplicação na remoção de corantes e determinação do azul de metileno [33] ou na remoção de contaminantes de solos. Além das funções relevantes de adsorção podem ainda serem imobilizadas em tecidos resultando em hidrofobicidade [34–36]. Nesse trabalho as nanopartículas de sílica dopadas com óxido de cobre foram devidamente sintetizadas e caracterizadas para a avaliação da sua atividade antimicrobiana e do efeito na adsorvidade com o objetivo de obter multifuncionalidade deste composto nas aplicações em diferentes áreas da saúde e agrícola, tanto na atuação contra microrganismos quanto na capacidade de retenção e liberação lenta de compostos químicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: Ortossilicato de tetraetilo (TEOS) adquirido da Sigma Aldrich (St. Louis, Estados Unidos), etanol absoluto fornecida pela Synth (São Paulo, Brasil), hidróxido de amônia fornecido pela Química Moderna (São Paulo, Brasil), cloreto de cobre dihidratado fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), azul de metileno (AM) fornecido pela Lafan Química Fina (São Paulo, Brasil). Para os ensaios microbiológicos, os meios de cultura necessários foram: Plate Count Agar (PCA), Saboraud Dextrose Agar (SDA), caldo Luria-Bertani (LB) e caldo Brain Heart Infusion (BHI) da Himedia Laboratories (Mumbai, Índia). Os microrganismos *Staphylococcus*

aureus (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Candida albicans* (ATCC 10231) foram adquiridos da Newprov (Paraná, Brasil).

2.1 Síntese de nanopartículas de sílica

Para a síntese de nanopartículas de sílica foi usado o método adaptado de Stöber [37, 38]. Foram preparadas duas soluções nomeadas A e B. Para A, foram misturados 8,1 ml de TEOS com 13,7 ml de etanol. Na solução B, foram misturados 13,7 ml de etanol, 53,0 ml de água destilada e 0,2 ml de hidróxido de amônia. Em um erlenmeyer colocou-se a solução A e posteriormente adicionou-se rapidamente a solução B. A mistura permaneceu sob agitação rigorosa em temperatura ambiente por 24 h. O material foi então centrifugado e lavado com água e etanol por três vezes e posteriormente foi secado em estufa a 80°C.

2.2 Síntese de nanopartículas de sílica dopadas com CuO

Na síntese das nanopartículas de sílica dopadas seguiu-se a mesma metodologia descrita na seção anterior salvo a adição de 0,620g (proporção 1:10 molar em relação ao TEOS) de cloreto de cobre dihidratado na solução B e o pH foi corrigido com hidróxido de amônia permanecendo entre 11 e 12. Em seguida, a mistura foi adicionada no erlenmeyer permanecendo sob agitação vigorosa a temperatura ambiente por 24 h. O material de coloração azulada foi centrifugado, lavado com água e etanol e posteriormente foi secado em estufa a 80°C.

2.3 Caracterização

Para identificação da fase cristalina do óxido de cobre e a fase amorfa da sílica, o pó sintetizado foi analisado por difração de raios-X em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 (radiação Cu K α λ = 0,15405 nm) equipado com filtro de Ni e uma taxa de varredura de 2° por minuto. Na espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) o material foi analisado usando pastilhas de KBr (proporção 1:100 massa/massa do material em relação ao KBr) com auxílio de um equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em equipamento Leica modelo Leo-440i para observar a morfologia e tamanho das partículas.

2.4 Atividade antimicrobiana

Para avaliação da atividade antimicrobiana das nanopartículas de sílica dopadas com CuO, foi realizado o teste de difusão em ágar com três microrganismos: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans*. Os meios de cultura utilizados para o cultivo microbiano foram LB e PCA para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e o meio BHI e SDA para a levedura *Candida albicans*. Todos os materiais utilizados no teste foram esterilizados em autoclave a 121°C por 15 min. Após crescimento microbiano nos meios líquidos LB e BHI foram realizadas as suspensões em escala de MacFarland 0,5, a fim de se obter uma densidade microbiana de aproximadamente 10⁸ UFC/mL. Em seguida, as suspensões foram espalhadas em meio de cultura PCA e SDA com auxílio de swab estéril e após, perfurado dois poços (0,9 e 1,0 cm de diâmetro interno e externo, respectivamente) em cada meio. Uma porção de 0,050 g (\pm 0,001 g) das nanopartículas de sílica dopadas com CuO foram adicionados nos poços e umidificado com 50 μ L de água destilada. As placas foram incubadas a 37 °C por 24 h e após este período foi verificado o halo inibitório.

2.5 Adsorção

O comportamento de adsorção das nanopartículas de sílica dopadas foi realizado em temperatura ambiente (22°C) usando o corante AM e comparado com as nanopartículas de sílica não dopadas. Previamente foi dissolvida em água destilada uma quantidade de AM adquirindo uma solução de concentração igual a 40 mg/L. A concentração de AM foi mantida fixa variando a massa do nanomaterial (50 e 75 mg). O adsorvente foi disperso em 50 ml da solução de AM sob agitação vigorosa no escuro por 420 minutos. Num intervalo de tempo de 5 min foi retirado 3 ml da mistura. Em seguida, uma alíquota desta mistura foi centrifugada por 5 min a 10000 RPM para retirar o adsorvente. A concentração das alíquotas foi determinada por espectroscopia no UV-Vis (Shimadzu, UV-1800). A capacidade e o percentual de eficiência de adsorção dos nanomateriais foram determinados usando respectivamente as equações (1) e (2) [39]:

$$\text{Capacidade de adsorção} = (C_0 - C_t) * (V/m) \quad (1)$$

$$\% \text{ de eficiência} = (C_0 - C_t)/C_0 * 100 \quad (2)$$

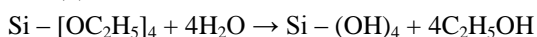
Onde C_0 é a concentração inicial de AM (40 mg/L) e C_t é a concentração no equilíbrio t. V é o volume da solução de AM (50 ml) e m a massa do adsorvente (50 e 75 mg).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

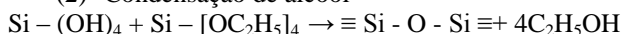
3.1 Análise da formação e composição das nanopartículas

Os resultados de caracterização com FTIR, DRX e MEV foram comparados com nanopartículas de sílica não dopadas, sintetizadas pelo método Stöber. A formação de nanopartículas de sílica ocorreu pela hidrólise do TEOS em presença de etanol catalisada por uma base, que neste caso foi o hidróxido de amônia. Os estágios de reação de formação de CuO suportadas nas nanopartículas de sílica podem ser ilustradas no esquema da Figura 1 e representada pelas reações a seguir [38]:

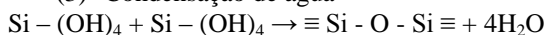
(1) Hidrólise



(2) Condensação de álcool



(3) Condensação de água



Após a hidrólise do TEOS há formação de grupos silanóis iniciando a formação de sílica. Durante esse processo ocorre a formação sol-gel que deixa a mistura com aspecto esbranquiçado. Nesta etapa há formação das partículas de sílica e quando adicionado o sal de cobre a mistura torna-se imediatamente azul. Com presença dos íons de Cu^{2+} os grupos silanóis localizados na superfície da partícula participam da formação do óxido de cobre, observados no FTIR em 1110 cm^{-1} mostrado na Figura 2, da qual se distingue do espectro da sílica não dopada, que também apresenta a mesma banda de vibração, porém com menor intensidade. Isso dá indícios de que partículas de CuO modificaram a superfície das partículas de sílica interagindo com ligações terminais de grupos silanóis aumentando a intensidade da vibração assimétrica Si-O-Si em 1110 cm^{-1} .

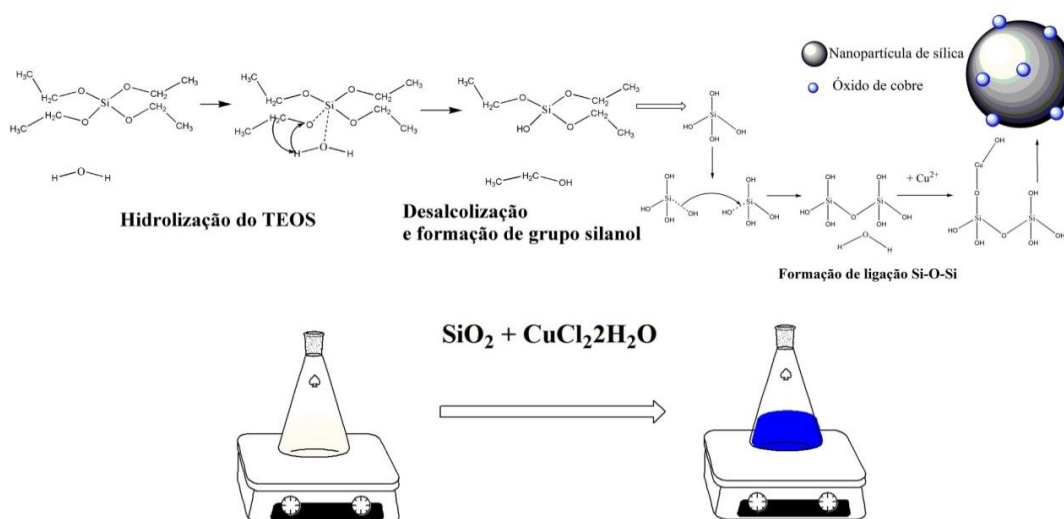


Figura 1: Diagrama esquemático da formação de nanopartículas de sílica dopadas com CuO.

Em 3448 cm^{-1} caracteriza vibração associada a grupos -OH de água ou silanóis Si-OH [40], em 1640 cm^{-1} vibração associada à bandas de -OH de moléculas de água adsorvida na superfície da partícula e em 1110 cm^{-1} banda de vibração de estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si [41]. A presença de

CuO pode ser confirmada com as vibrações de estiramentos de CuO ao longo da direção [101] observadas em alta frequência abaixo de 455 cm^{-1} [42].

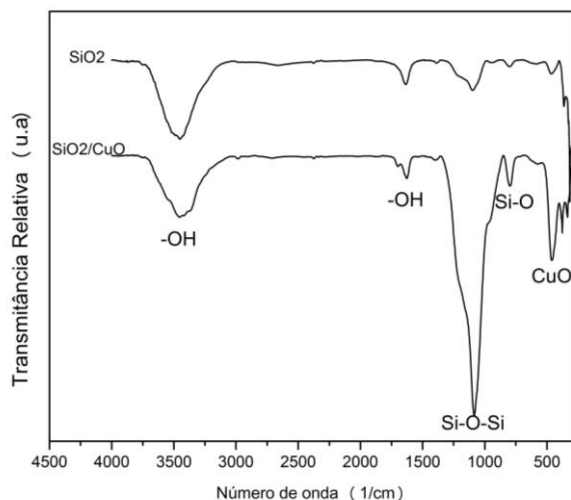


Figura 2: Espectroscopia no infravermelho de nanopartículas de sílica sem e com presença de CuO.

No difratograma de raios X, foi identificado a presença do óxido de cobre nos ângulos $2\theta = 32,2^\circ$ e $39,8^\circ$, destacados na Figura 3, correspondentes com o cartão JCPDS n° 45-0937, junto à estrutura amorfa de sílica que aparece em $23,8^\circ$. Nanopartículas de sílica amorfas apresentam-se em geral preferíveis devido a maior área de superfície e por serem menos nocivas a saúde humana [43, 44].

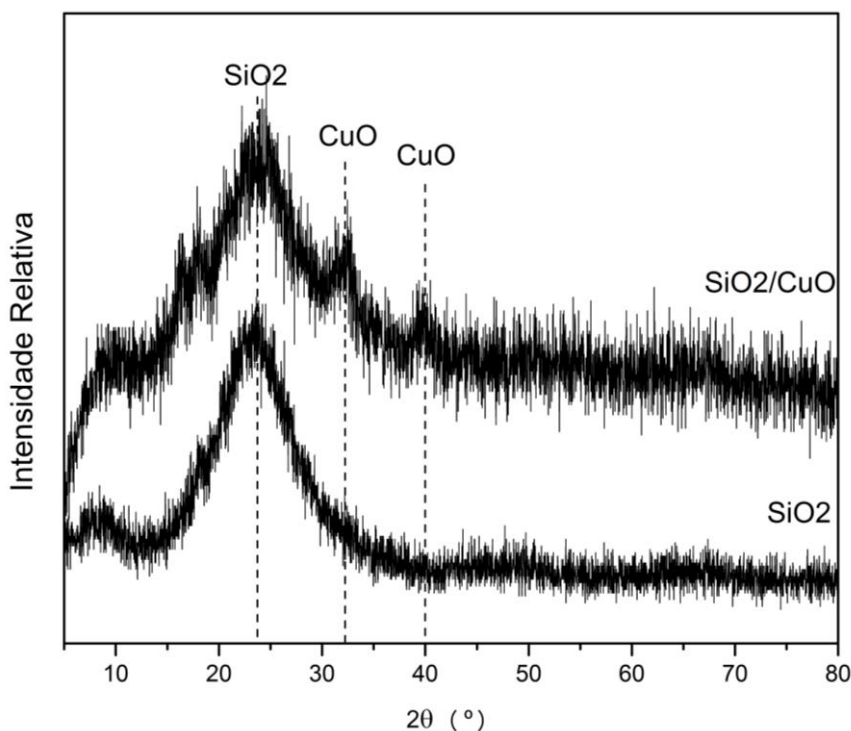


Figura 3: Difratograma de raios-X de nanopartículas de sílica dopadas e não dopadas com CuO.

As partículas de sílica sem cobre apresentaram formato esférico com tamanho médio de 70 nm, como mostrado na figura 4A e 4C confirmando a formação de nanopartículas de sílica. Na mesma imagem, na figura 4B se apresentam de forma aglomerada nanopartículas de sílica dopadas com CuO.

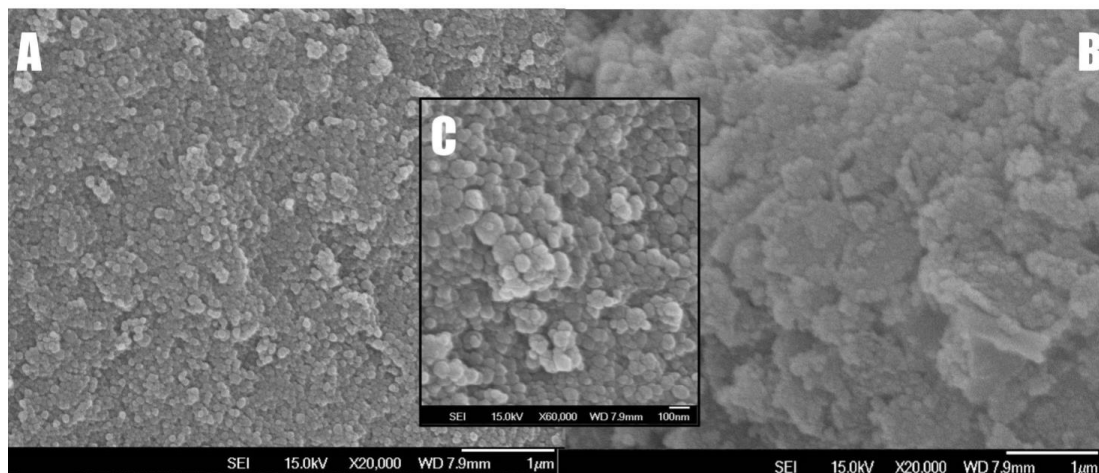


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 20,000X de (A) nanopartículas de sílica não dopadas com CuO, (B) nanopartículas de sílica dopadas com CuO e (C) ampliação de 60,000X para nanopartículas de sílica não dopadas.

3.2 Atividade antimicrobiana

As nanopartículas de sílica dopadas de CuO foram eficientes com os três microrganismos testados, observando zonas de inibição ao redor do material, como mostrado na Figura 5. Os valores dos diâmetros da zona de inibição das nanopartículas para os três microrganismos estão descritos na Tabela 1, sendo que a bactéria *E. coli* apresentou maior sensibilidade do que os outros microrganismos testados.

O mecanismo da inibição antimicrobiana pode ocorrer devido a formação de peróxidos e radicais livres formados nas superfícies das nanopartículas de CuO que aderem na membrana celular do microrganismo [45]. Por outro lado, outro mecanismo proposto é resultante da liberação de íons de Cu, que atravessa a membrana celular do microrganismo desorganizando e causando danos na sua estrutura celular [46].

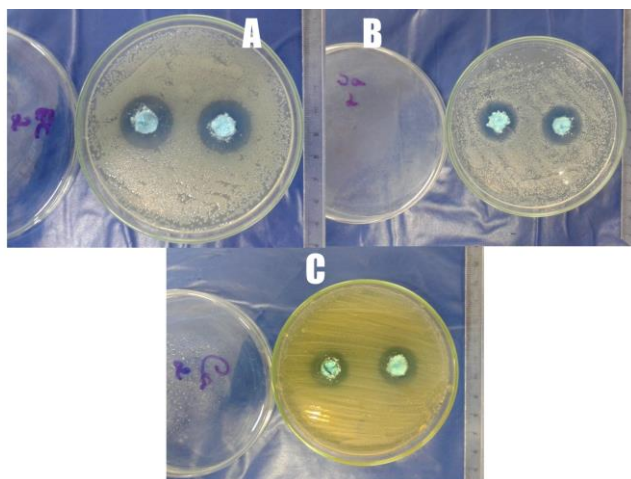


Figura 5: Zona de inibição de nanopartículas de sílica dopadas com CuO para (A) *Escherichia coli* (B) *Staphylococcus aureus* e (C) *Candida albicans*.

Tabela 1: Zona de inibição de nanopartículas de sílica dopadas com CuO nos três microrganismos.

Microrganismo	Zona de inibição (mm)
<i>Escherichia coli</i>	25,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	19,5
<i>Candida albicans</i>	19,0

3.3 Análise de adsorção

Os ensaios de adsorção demonstraram que a presença de CuO alterou de forma significativa o comportamento na adsorvidade do AM. As nanopartículas de sílica dopadas com CuO tiveram maior capacidade de adsorção quando comparadas com a sílica não dopadas, podendo ser verificado na Figura 6A e 6C para as massas de 50 mg e 75 mg, nomeadas como SiO₂/CuO-50mg e SiO₂/CuO-75mg, respectivamente.

A cinética de adsorção também foi modificada, sendo que com presença de CuO a adsorção do AM foi mais rápida atingindo a saturação e após um período breve iniciando um processo de dessorção, liberando AM na solução e diminuindo qt até estabilizar por volta de 20 mg/g. Já para a sílica, o comportamento de adsorvidade aumenta gradativamente oscilando até estabilizar por volta de 10 mg/g. Em relação a eficiência, as nanopartículas dopadas tiveram melhor desempenho chegando a 95% de remoção quando disperso 75 mg do nanomaterial em 50 ml do AM na concentração estabelecida no experimento (40 mg/L) e por efeito de dessorção, diminuindo com o tempo até estabilizar por volta de 65%.

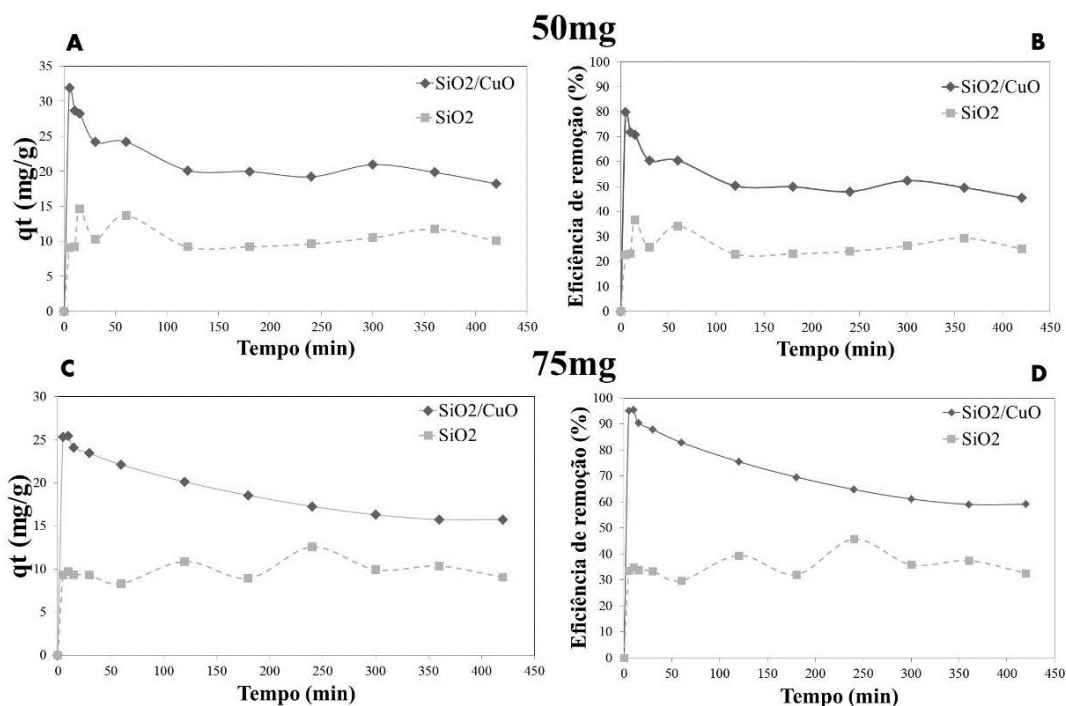


Figura 6: Cinética e eficiência na adsorção de AM para nanopartículas de SiO₂/CuO e SiO₂ com 50 e 75 mg em concentração fixa (40 mg/L) de AM: (a - c) comparação da cinética de adsorção; (b - d) comparação de eficiência na adsorção do AM.

Com os espectros no infravermelho apresentado na Figura 7, as bandas de estiramento Si-O-Si reduziram conforme a capacidade de adsorção aumentou, para as amostras SiO₂/CuO-50mg e SiO₂/CuO-75mg. Isso indica que grupos derivados de silanos têm participação no mecanismo de adsorção do AM. A presença do AM foi observada com o surgimento da banda em 2941 e 2890 cm⁻¹ associadas ao estiramento de C-H aromático e em 1400 cm⁻¹ associado ao CH₂. Em relação à presença do CuO, o espectro da Figura 8 indica que as bandas associadas ao CuO em 350 cm⁻¹ desaparecem após a adsorção. Isso dá indícios de que as partículas do óxido de cobre presentes na superfície da nanopartícula de sílica também atuam na adsorção, explicando a mudança da cinética.

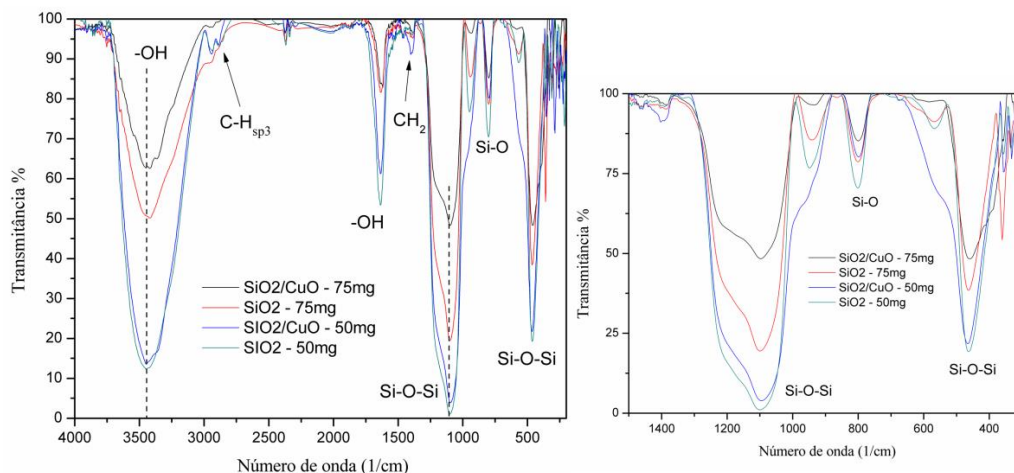


Figura 7: À esquerda os espectros no infravermelho sobrepostos de nanopartículas de sílica dopadas e não dopadas com CuO após a adsorção. Na direita uma região selecionada do espectro detalhando a interação entre ligação Si-O-Si e o AM.

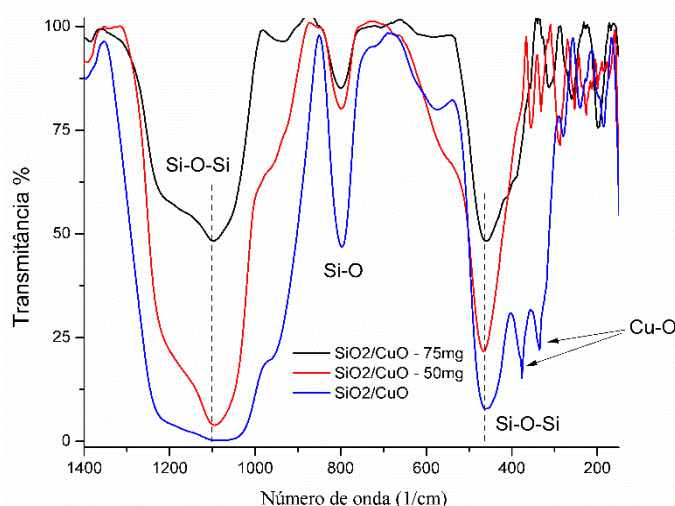


Figura 8: Região no espectro do infravermelho sobrepostos das nanopartículas de sílica dopadas com CuO antes e após a adsorção do AM detalhando o desaparecimento da banda associado a vibração de estiramento do CuO.

O azul de metileno é um corante catiônico que possui forma planar preferindo uma adsorção em monocamada [47]. A forte interação do adsorvato-adsorvente proveniente da presença de grupos catiônicos contribui para o comportamento adsorptivo e pela nanopartícula de sílica ter característica hidrofóbica, tem uma interação menor com o solvente. Quando dopadas, a presença de pontos aglomerados de CuO e de íons Cu^{2+} perturba o equilíbrio fazendo com que haja maior atração iônica da superfície do nanomaterial com as moléculas do adsorvato. Por ter uma característica iônica, a hidrofobicidade diminui permitindo com que haja uma competição entre o adsorvato e o solvente na disputa de ocupar um sítio ativo, o que poderia explicar o processo de dessorção prolongada.

4. CONCLUSÃO

Foram sintetizadas nanopartículas de sílica dopadas com CuO pelo método Stöber de tamanho inferior a 100 nm. O nanomaterial apresentou eficiência contra os três microrganismos estudados neste trabalho, indicando possível potencial para aplicações em diferentes áreas da saúde agindo contra microrganismos patogênicos. A presença de CuO na superfície das nanopartículas de sílica modifica a capacidade de adsorção aumentando a cinética e chegando a saturação rapidamente. As nanopartículas de sílica

executam após a adsorção, fenômeno de dessorção, liberando de forma lenta o azul de metileno para o meio. Isso demonstra potencial aplicação multifuncional na agricultura como substância adsorvente, que retém contaminante ou na adsorção de suplementos, seguido posteriormente de liberação lenta e controlada melhorando a qualidade de solos e plantios.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] LI, S., WANG, L., CHU, J., *et al.*, “Investigation of Au@Co-B nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 20, pp. 8583–8588, Jun. 2016.
- [2] STOŠEVSKI, I., KRSTIĆ, J., MILIKIĆ, J., *et al.*, “Radiolitically synthesized nano Ag/C catalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation reactions in alkaline media, for potential applications in fuel cells”, *Energy*, v. 101, pp. 79–90, Apr. 2016.
- [3] ISAIKAN, R. J., NTAIS, S., BARANOVA, E. A., “Particle size effect on catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for complete ethylene oxidation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 464–465, pp. 87–94, 2013.
- [4] YAN, S., ZHANG, S., LIN, Y., *et al.*, “Electrocatalytic performance of gold nanoparticles supported on activated carbon for methanol oxidation in alkaline solution,” *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 14, pp. 6986–6993, 2011.
- [5] PENG, H., HU, J., HU, C., *et al.*, “Fe₃O₄@mZnO nanoparticles as magnetic and microwave responsive drug carriers”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 226, pp. 140–145, May 2016.
- [6] PRASAD, P. V., SHRIVASTAV, T. G., “Nanotechnological Contribution to Drug Delivery System: A Reappraisal”, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology Reappraisal*, v. 5, n. 5, pp. 194–199, 2014.
- [7] NADEEM, S., IJAZ, S., “Impulsion of nanoparticles as a drug carrier for the theoretical investigation of stenosed arteries with induced magnetic effects”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 410, pp. 230–241, Mar. 2016.
- [8] DOHNERT, M. B., FERREIRA, G. K., SILVEIRA, P. C. L., *et al.*, “Inflammatory Cytokines Content in Achilles Tendinopathy after Phonophoresis Treatment Combined with Gold Nanoparticles and Diclofenac Diethylammonium in Rats”, *Inflammation*, v. 38, n. 3, pp. 1044–1049, 2014.
- [9] EUSTIS, S., EL-SAYED, M. A., “Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes”, *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 3, pp. 209–217, 2006.
- [10] ICONARU, S. L., CHIFIRIUC, M. C., GROZA, A., “Structural and Antimicrobial Evaluation of Silver Doped Hydroxyapatite-Polydimethylsiloxane Thin Layers”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2017, pp. 1–9, 2017.
- [11] KRUK, T., SZCZEPANOWICZ, K., STEFAŃSKA, J., *et al.*, “Synthesis and antimicrobial activity of monodisperse copper nanoparticles”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, v. 128, pp. 17–22, Apr. 2015.
- [12] DEALBA-MONTERO, I., GUAJARDO-PACHECO, J., MORALES-SÁNCHEZ, E., *et al.*, “Antimicrobial Properties of Copper Nanoparticles and Amino Acid Chelated Copper Nanoparticles Produced by Using a Soya Extract”, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, v. 2017, pp. 1–6, 2017.
- [13] RUPARELIA, J. P., CHATTERJEE, A. K., DUTTAGUPTA, S. P., *et al.*, “Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles”, *Acta Biomaterialia*, v. 4, n. 3, pp. 707–716, May 2008.
- [14] RAMYADEVI, J., JEYASUBRAMANIAN, K., MARIKANI, A., *et al.*, “Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles”, *Materials Letters*, v. 71, pp. 114–116, Mar. 2012.
- [15] LOSASSO, C., BELLUCO, S., CIBIN, V., *et al.*, “Antibacterial activity of silver nanoparticles: sensitivity of different Salmonella serovars”, *Frontiers in Microbiology*, v. 5, May 2014.
- [16] LE OUAY, B., STELLACCI, F., “Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight”, *Nano Today*, v. 10, n. 3, pp. 339–354, Jun. 2015.
- [17] RAI, M., YADAV, A., GADE, A., “Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials”, *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 1, pp. 76–83, Jan. 2009.
- [18] KIM, J. S., KUK, E., YU, K. N., *et al.*, “Antimicrobial effects of silver nanoparticles”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 3, n. 1, pp. 95–101, Mar. 2007.

- [19] HUANG, H., CHEN, R., WANG, P., *et al.*, “Synthesis of CuO nanowalnuts and nanoribbons from aqueous solution and their catalytic and electrochemical properties”, *Nanoscale*, v. 4, n. 3, pp. 2613, 2012.
- [20] AKHAVAN, O., GHADERI, E., “Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts”, *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 1, pp. 219–223, Sep. 2010.
- [21] KHASHAN, K. S., SULAIMAN, G. M., ABDULAMEER, F. A., “Synthesis and Antibacterial Activity of CuO Nanoparticles Suspension Induced by Laser Ablation in Liquid”, *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 41, n. 1, pp. 301–310, Jan. 2016.
- [22] AHAMED, M., ALHADLAQ, H. A., KHAN, M. A. M., *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Copper Oxide Nanoparticles”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, pp. 1–4, 2014.
- [23] ESLAMI CHALANDAR, H., REZA GHORBANI, H., *et al.*, “Antifungal Effect of Copper and Copper Oxide Nanoparticles Against Penicillium on Orange Fruit”, *Biosciences, Biotechnology Research Asia*, vol. 14, no. 1, pp. 279–284, Mar. 2017.
- [24] ALSWAT, A. A., BIN AHMAD, M., HUSSEIN, M. Z., *et al.*, “Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, no. 8, pp. 889–896, Aug. 2017.
- [25] ETEFAGH, R., AZHIR, E., SHAHTAHMASEBI, N., “Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi”, *Scientia Iranica*, v. 20, n. 3, pp. 1055–1058, 2013.
- [26] EL-NAHHAL, I. M., SALEM, J. K., SELMANE, M., *et al.*, “Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15”, *Chemical Physics Letters*, v. 667, pp. 165–171, Jan. 2017.
- [27] ANTOLINI, E., “Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental journal*, v. 88, pp. 1–24, 2009.
- [28] CHENG, Y.-J., ZENG, X., CHENG, D.-B., *et al.*, “Functional mesoporous silica nanoparticles (MSNs) for highly controllable drug release and synergistic therapy”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 145, pp. 217–225, 2016.
- [29] WANG, Y., ZHAO, Q., HAN, N., *et al.*, “Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications”, *Nanomedicine Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 11, n. 2, pp. 313–327, 2015.
- [30] SONG, M.-R., CUI, S.-M., GAO, F., *et al.*, “Dispersible silica nanoparticles as carrier for enhanced bioactivity of chlorfenapyr”, *Journal of Pesticide Science*, v. 37, n. 3, pp. 258–260, 2012.
- [31] LIU, F., WEN, L.-X., LI, Z.-Z., *et al.*, “Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide”, *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 12, pp. 2268–2275, 2006.
- [32] ALI, M. A., REHMAN, I., IQBAL, A., *et al.*, “Nanotechnology: A new frontier in Agriculture”, *Advancements in Life Science*, v. 1, n. 3, pp. 129–138, 2014.
- [33] FAN, J., XIE, Z.-H., TENG, X.-X., *et al.*, “Determination of methylene blue by resonance light scattering method using silica nanoparticles as probe”, *Chinese Chemical Letters*, v. 28, n.5, pp.1104–1110, Nov. 2016.
- [34] NISCHALA, K. RAO, T. N., HEBALKAR, N., “Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, v. 82, n. 1, pp. 203–208, 2011.
- [35] PARK, S., KIM, J., PARK, C. H., “Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation”, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 10, n. 4, 2015.
- [36] GURAV, A. B., XU, Q., LATTHE, S. S., *et al.*, “Superhydrophobic coatings prepared from methyl-modified silica particles using simple dip-coating method”, *Ceramics International*, v. 41, n. 2, pp. 3017–3023, 2015.
- [37] STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E., “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, n. 1, pp. 62–69, 1968.
- [38] BAE, G. Y., MIN, B. G., JEONG, Y. G., *et al.*, “Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, n. 1, pp.

170–175, Sep. 2009.

- [39] FAKHRI, H., MAHJOUR, A. R., AGHAYAN, H., “Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 120, pp. 303–315, Apr. 2017.
- [40] MOURHLY, A., KHACHANI, M., EL HAMIDI, A., *et al.*, “The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO₂ from Local Pumice Rock”, *Nanomaterials and Nanotechnology*, v. 5, p. 1, 2015.
- [41] ZULFIQAR, U., SUBHANI, T., WILAYAT HUSAIN, S., “Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 77, n. 3, pp. 753–758, 2016.
- [42] ETHIRAJ, A. S., KANG, D. J., “Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method”, *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, pp. 70, 2012.
- [43] TARN, D., ASHLEY, C. E., XUE, M., *et al.*, “Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: Biofunctionality and biocompatibility”, *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 3, pp. 792–801, 2013.
- [44] HUDSON, S. P., 10373PADERA, R. F., LANGER, R., *et al.*, “The biocompatibility of mesoporous silicates”, *Biomaterials*, v. 29, n. 30, pp. 4045–4055, Oct. 2008.
- [45] SUBRAMANIAN, B., PRIYA, K. A., RAJAN, S. T., *et al.*, “Antimicrobial activity of sputtered nanocrystalline CuO impregnated fabrics”, *Materials Letters*, v. 128, pp. 1–4, 2014.
- [46] AKHAVAN, O., GHADERI, E., “Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts”, *Surface & Coatings Technology*, v. 205, pp. 219–223, 2010.
- [47] TAN, K. B., VAKILI, M., HORRI, B. A., *et al.*, “Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms”, *Separation And Purification Technology*, v. 150, pp. 229–242, 2015.

ORCID

Elidio Angioletto	https://orcid.org/0000-0003-4417-3440
Geovana Dagostini Savi	https://orcid.org/0000-0002-4143-5014
Elton Torres Zanoni	https://orcid.org/0000-0003-3117-7178
Alice Scarabelot Baesso	https://orcid.org/0000-0001-9651-0854
William Acordi Cardoso	https://orcid.org/0000-0003-0302-6233
Erlon Mendes	https://orcid.org/0000-0001-5410-6730
Marilena Valadares Folgueras	https://orcid.org/0000-0002-7212-6054