



NANOFLORES DE FOSFATO DE COBRE (II) E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

Milleny F. Da Silva¹; Vanessa Maria F. Sampaio¹; Jacqueline Arguello Da Silva¹; Vladimir Lavayen¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul
milleny.ferreira@ufrgs.br

Palavras-Chave: fosfato de cobre (II), azul de metileno, degradação.

Introdução

Os corantes orgânicos são amplamente utilizados em diversos setores industriais, como as indústrias de plásticos, papel, têxtil, alimentícia, farmacêutica e cosmética. O uso intensivo dessas substâncias orgânicas, associado ao seu descarte em efluentes, representa um risco ambiental significativo para os ecossistemas aquáticos.

Grande parte dos corantes sintéticos é resistente à degradação devido às suas complexas estruturas químicas. O descarte inadequado de efluentes contendo corantes em ambientes aquáticos reduz a penetração da luz solar e, consequentemente, diminui a atividade fotossintética, a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água, prejudicando a fauna e flora aquáticas. Além disso, esses compostos podem apresentar propriedades tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas, indicando um risco à saúde humana.

Nos últimos anos, diferentes catalisadores heterogêneos, como os à base de cobre, têm sido desenvolvidos para a ativação do peróxido de hidrogênio e remoção de compostos orgânicos em processos do tipo Fenton [1,2]. Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos à base de cobre têm se destacado devido à sua propriedade catalítica e eficiência em processos oxidativos. Como exemplos destacam-se as nanopartículas de hidroxiapatita carregadas com cobre e a síntese de nanoflores híbridas de fosfato de cobre (II) suportadas em pele de cobra [3-5].

Considerando-se os impactos ambientais associados à presença de corantes orgânicos em efluentes industriais, bem como a elevada resistência desses compostos à degradação natural, torna-se imprescindível o desenvolvimento de métodos sustentáveis, eficazes e de baixo custo para seu tratamento. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de nanoestruturas de fosfato de cobre (II) na degradação do corante azul de metileno (AM).

Material e Métodos

Os reagentes químicos utilizados neste estudo incluem sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, > 98%), fosfato de potássio (KH_2PO_4 , > 99%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% em massa), azul de metileno (AM), e água Milli-Q, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C .

A síntese do fosfato de cobre (II) foi realizada seguindo a rota convencional de precipitação através da mistura de uma solução de CuSO_4 e uma solução com íons fosfato (KH_2PO_4), a temperatura ambiente e sem agitação, gerando um sólido insolúvel de coloração azul-claro [6].

Para a análise morfológica das estruturas formadas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com feixe de emissão de campo (FE-SEM) da marca ZEISS, modelo Auriga, com uma voltagem de aceleração de 5kV. O software ImageJ foi utilizado para processamento e análise das imagens.

O efeito catalítico do fosfato de cobre (II) sintetizado foi avaliado na degradação do corante AM com H_2O_2 . A degradação do corante foi monitorada em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Cary 50 Conc) em um comprimento de onda de 664 nm e caminho óptico de 1,0 cm. A influência da concentração de H_2O_2 , tempo e temperatura foram avaliados.

Resultados e Discussão

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 1a, evidenciaram a formação de estruturas constituídas de lamelas finas que lembram pétalas de flores em arranjos tridimensionais. De acordo com o histograma de distribuição, Figura 1b, o diâmetro médio dessas estruturas é de $14,8 \mu\text{m}$, com desvio padrão de $\pm 2,5 \mu\text{m}$.

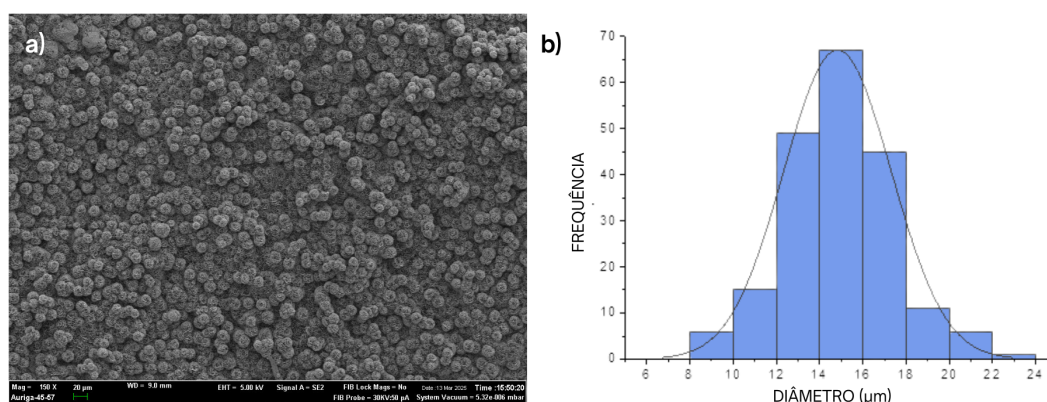




Figura 1 – a) Imagem MEV das estruturas de fosfato de cobre formadas. b) Histograma de distribuição do diâmetro.

O mecanismo de formação das estruturas em formato de flores poderia ser descrito pelas seguintes etapas: indução, nucleação e crescimento, como mostrado na Figura 2. Primeiramente, a interação entre os íons fosfato (PO_4^{3-}) e cúprico (Cu^{2+}) resulta em nanocristais de fosfato cúprico. Em seguida, os sítios de nucleação primários de fosfato de cobre (II) se desenvolvem pela coordenação de íons metálicos com as faces expostas, formando lâminas, que se sobrepõem resultando na formação das pétalas. As pétalas se dispõem ao redor de um centro de nucleação em diferentes empacotamentos. Por meio da auto-montagem das pétalas por um crescimento radial e homogêneo, observasse a formação de uma estrutura tridimensional semelhante a uma flor [7].

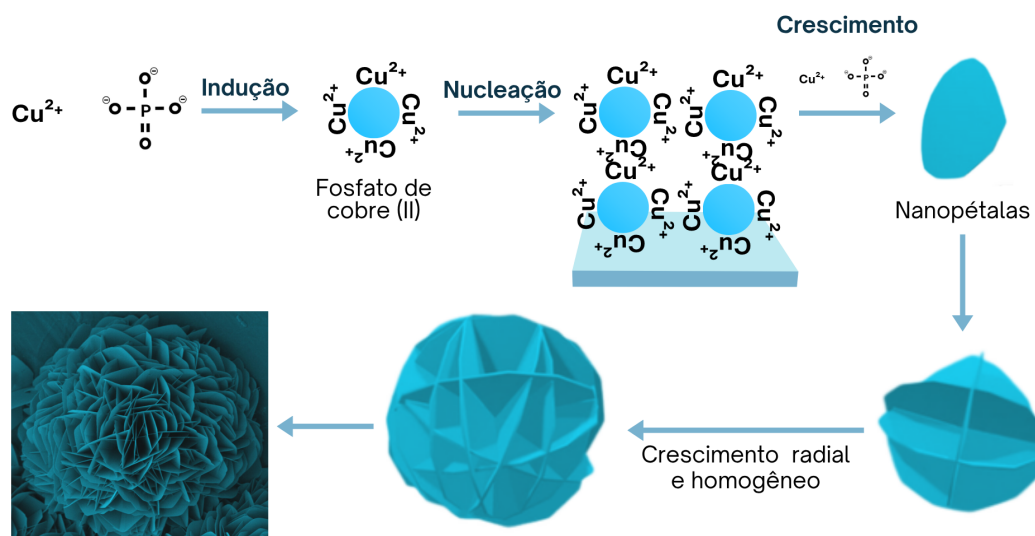


Figura 2 – Mecanismo da formação das estruturas do fosfato de cobre (II), adaptado da Ref. [7].

A capacidade catalítica do fosfato de cobre (II) na degradação do AM foi avaliada monitorando a variação da absorbância em função do tempo de reação, de 0 a 90 minutos. De acordo com a Figura 3a, há redução da absorbância com o aumento do tempo reacional. As variações na concentração (C_t/C_0) de AM em função do tempo de reação são apresentadas na Figura 3b. Onde C_0 é a concentração inicial e C_t é a concentração em um tempo específico (t) da reação. Pode ser observado uma maior taxa de degradação quando o H_2O_2 e o catalisador estão presentes do que o H_2O_2 isoladamente.

É amplamente conhecido que o H_2O_2 desempenha um papel fundamental na degradação de corantes orgânicos via processo tipo Fenton [1]. O efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do AM foi estudado, e os resultados são apresentados na Figura 4. Fica evidente que o aumento da concentração de H_2O_2 aumenta a degradação do AM.

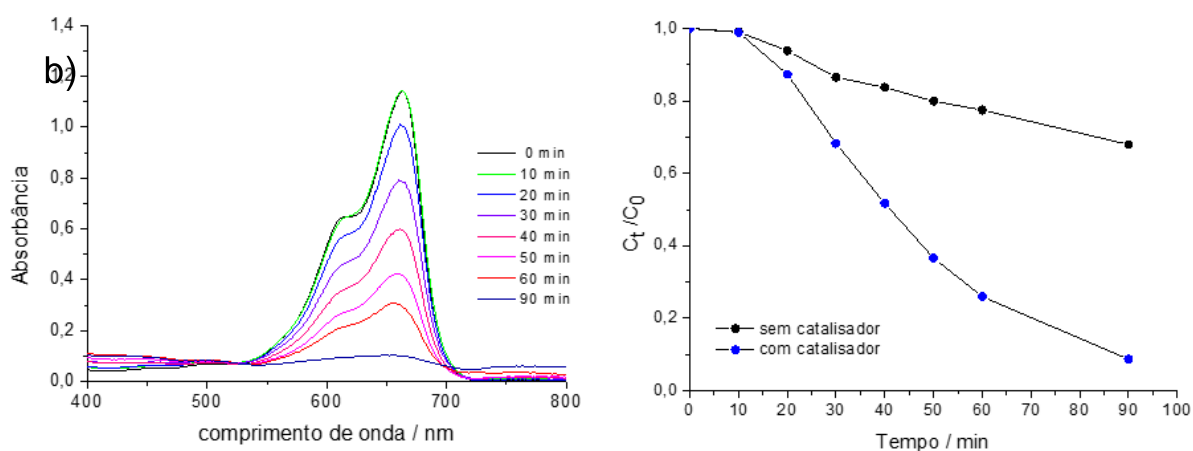


Figura 3 – a) Degradação do AM em função do tempo. **b)** Comparativo da eficiência da degradação na presença e ausência do catalisador.

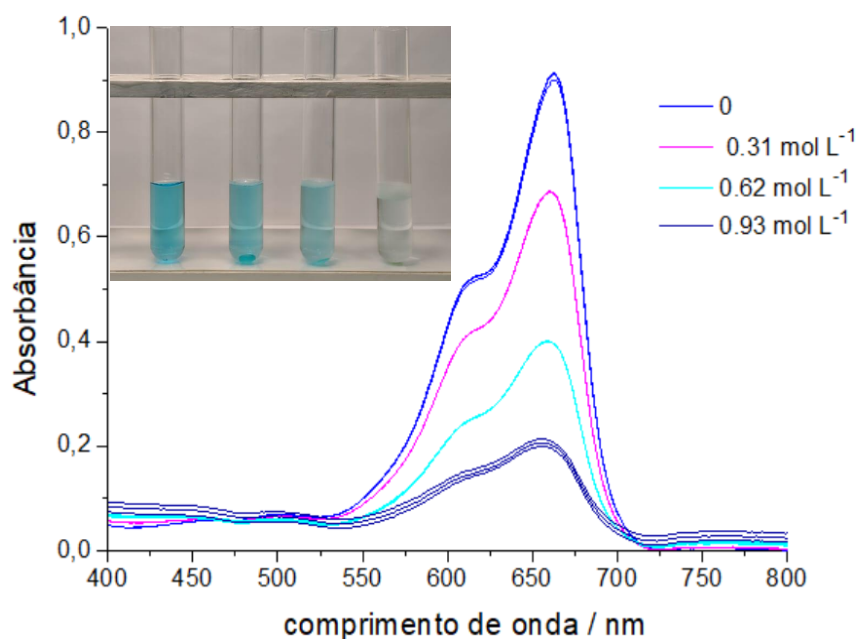


Figura 4 – Fotografia e espectro UV-Vis a diferentes concentrações de H_2O_2 após uma hora de degradação de AM.

O efeito da temperatura, é outro fator importante que foi avaliado na degradação do AM. A Figura 5a mostra os espectros UV-Vis após uma hora de reação na presença de 0,93

mol L⁻¹ de H₂O₂ a 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C. Como pode ser observado, o aumento da temperatura melhorou o desempenho da degradação.

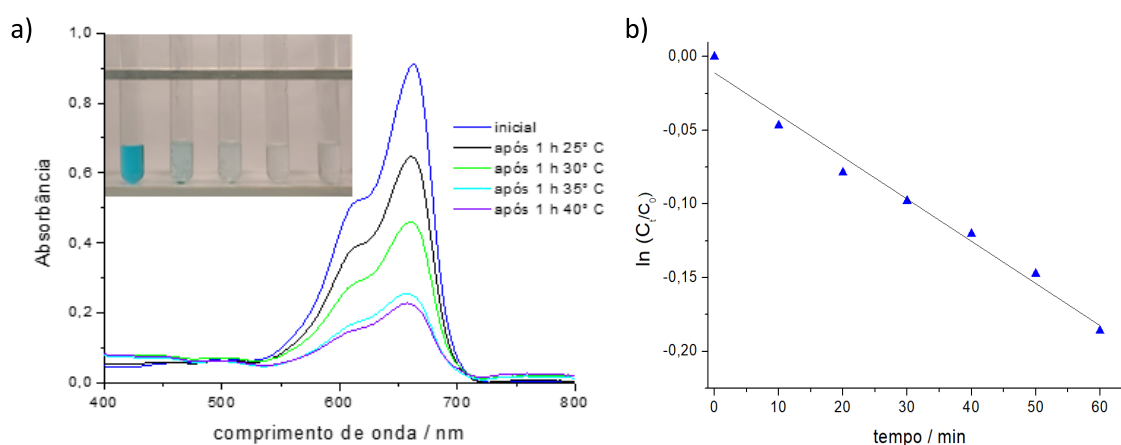
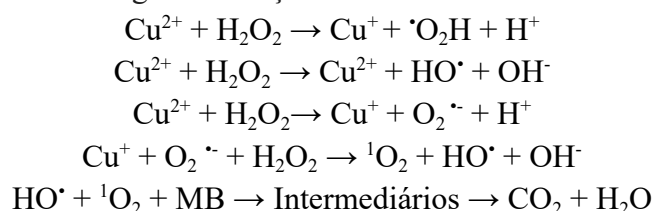


Figura 5- a) Fotografia e espectro UV-Vis a diferentes temperaturas após uma hora de degradação de AM. **b)** Relação logarítmica de C_t/C₀ em função do tempo

A influência da temperatura em função do tempo foi investigada para determinar a constante cinética da reação. A Figura 5b mostra a dependência de ln(C_t/C₀) em função do tempo, evidenciando que, a degradação do corante obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. $\ln(C_t/C_0) = -k_{app}t$, onde $K_{app} = 0,0029 \text{ min}^{-1}$.

Na reação tipo Fenton, o H₂O₂ é decomposto em radicais hidroxila (HO•) e oxigênio singlete (¹O₂) [3]. Dessa forma, a degradação de AM por H₂O₂ na presença do catalisador estaria ocorrendo através das seguintes reações:



Conclusões

Estruturas em formato de flores de fosfato de cobre (II) foram sintetizadas pelo método de precipitação sem o auxílio de nenhum agente direcionador. Foi proposto o possível mecanismo de formação. Além disso, as estruturas foram utilizadas como catalisador na degradação do corante AM com H₂O₂. Os resultados revelaram que o catalisador produzido demonstrou ótimo desempenho seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, esse estudo contribui para o desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton como uma alternativa sustentável e econômica para atender à demanda por remediação ambiental.



Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, FINEP, CAPES, FAPERGS e PROPESQ-UFRGS.

Referências

- [1] JAIN, BHAWANA; SINGH, AJAYA KUMAR; SHARMA, VIRENDER K. Degradation of naphthylazo anionic dye by Fenton and Fenton-like processes: a comparative study with Fast sulphon black-F. *Desalination and Water Treatment*, v. 62, p. 252–256, 2017.
- [2] AHMADI, BAHRAM; FALLAH, AKRAM; GHAMARPOOR, REZA; JAMSHIDI, MASOUD. Methylene blue beyond the dye: a critical review on its role as a benchmark pollutant in photocatalyst design. *Results in Chemistry*, v. 18, 102910, 2025.
- [3] AMEDLOUS, ABDELLAH; OUAHBI, ABDELLAH; BOUKHRIS, SAMIRA; EL BARI, HICHAM; EL MOUSSAOUI, ABDELLATIF. Copper loaded hydroxyapatite nanoparticles as eco-friendly Fenton-like catalyst to effectively remove organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, 105, 2021.
- [4] SİNMEZ, ÇAĞRI ÇAĞLAR; KOCA, FATİH DOĞAN. Synthesizing hybrid copper phosphate ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) nanoflowers using Cu^{2+} and shed snakeskin: antioxidant, antibacterial, anticancer, guaiacol, anionic, and cationic dye degradation properties. *Journal of Biological Engineering*, v. 19, n. 1, 2025.
- [5] YUAN, WENHUA; ZHANG, CHAOYING; WEI, HONG; WANG, QINQIN; LI, KEBIN. In situ synthesis and immobilization of a Cu(II) –pyridyl complex on silica microspheres as a novel Fenton-like catalyst for RhB degradation at near-neutral pH. *RSC Advances*, v. 7, n. 37, p. 22825–22835, 2017.
- [6] SOARES-FILHO, ANTONIO F.; SOUSA, RENATO P.; LIMA, RAYZA B.; NOLETO, LUIS F.G.; CRUZ-FILHO, JOÃO F.; GUSMÃO, GUSTAVO O.M.; LUZ, GERALDO E. Copper source influence on structural, morphological, and optical properties of copper phosphate flower-like, *Optical Materials*, v. 157, p. 116180, 2024.
- [7] MOHAMMAD ALI; SAMADI, NASRIN. Organic-inorganic hybrid nanoflowers: the known, the unknown, and the future. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 309, 102780, 2022.