

# SÍNTESIS DE HIDROXIFOSFATO DE COBRE BAJO LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

## SYNTHESIS OF COPPER HYDROXYPHOSPHATE UNDER THE PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY

---

**Lilia Fernández-Sánchez<sup>1\*</sup>, Mirella Gutiérrez-Arzaluz<sup>1</sup>**

(1) Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Cd. de México - México

\*autor de contacto (email: lfs@correo.azc.uam.mx)

*Recibido: 27/05/2020 - Evaluado: 24/06/2020 - Aceptado: 24/11/2020*

---

### RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo presentar dos síntesis conforme a los principios de la química verde del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ . La primera es una síntesis mecanoquímica que se llevó a cabo con  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  y  $\text{NaOH}$  a temperatura ambiente y sin disolvente (principios cinco y seis), la segunda empleó una suspensión acuosa del fosfato de cobre (principio seis). Los productos se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental. Se aplicó una escala de análisis y evaluación con base en los principios verdes, para comparar las síntesis reportadas en este trabajo con la síntesis convencional hidrotérmica, resultando esta última como un proceso contaminante y las reportadas en este trabajo como procesos limpios. Se concluyó que los procesos limpios conducen a un ahorro de tiempo, bajos costos energéticos y cuidado del medio ambiente.

### ABSTRACT

This work aims to present two syntheses according to the green chemistry principles of  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ . The first is a mechanochemical synthesis that was carried out with  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{NaOH}$  at room temperature and without solvent (principles five and six), the second one employed an aqueous suspension of copper phosphate (principle six). The products were characterized by X-rays diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and elemental analysis. A scale of analysis and evaluation based on green principles was applied to compare the syntheses reported in this work with the conventional hydrothermal synthesis, resulting the latter as a polluting process and those reported in this work as clean processes. It was concluded that clean processes lead to time savings, low energy costs and environmental care.

Palabras clave: métricas verdes, procesos limpios, ahorro energético, mecanoquímica  
Keywords: green metrics, clean processes, energy saving, mechanochemistry

## INTRODUCCIÓN

El fosfato de cobre resulta de interés científico porque presentan actividad catalítica en la oxidación de compuestos aromáticos (Meng & Xiao, 2004; Xiao *et al.*, 2001a), pero de manera particular el compuesto coordinado con oxhidrilo, presenta actividad en la hidroxilación del fenol (Xiao *et al.*, 2001b; Fu *et al.*, 2013) y en la oxidación de colorantes (Han *et al.*, 2016) debido a su grupo OH<sup>-</sup> coordinado (Zhao *et al.*, 2015). Además, son fotocatalizadores con superestructuras jerárquicas con actividad fotocatalítica en luz visible (Cho *et al.*, 2008) y en el infrarrojo cercano (Wang *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014). Actúan como controladores de síntesis de diversas arquitecturas y rendimiento fototérmico impulsado por láser de 808 nm dependiente de la morfología (Hu *et al.*, 2017) e imparten propiedades antimicrobianas a los materiales (Zhang *et al.*, 2018). También éstos compuestos presentan poros grandes que los hacen útiles en procesos de separación actuando como agentes selectivos (Choudhury & Natarajan, 2000) y como adsorbentes. Por otra parte, la preparación del fosfato de cobre nanoestructurado, ha venido a llenar espacios vacíos en la ciencia, dado que aumentan las propiedades catalíticas y de adsorción (Wu *et al.*, 2005).

Una de las formas más utilizadas para la síntesis del hidroxifosfato de cobre se reporta en la literatura con el método hidrotérmico (Zhang *et al.*, 2018). Sierra *et al.* (2009), realizan la síntesis del Cu<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub> en un reactor a presión y temperatura moderadas.

Pero en la actualidad se busca que las síntesis se desarrollen de manera más limpia y con ahorro de energía, por lo que la síntesis en fase sólida (mecanoquímica) y en fase líquida presentan productos más amigables con el medio ambiente y preparados bajo los principios de la química verde.

La Química Verde (QV) presenta una filosofía que establece estándares altos para llevar a cabo la investigación y producción de sustancias y procesos químicos, maximizando sus beneficios y minimizando los efectos secundarios que pueden ser dañinos al ser humano y al medio ambiente (Doria, 2009). Y por consiguiente hacer una química más amigable con la salud y el medio ambiente (ver <https://istas.net/istas/riesgo-quimico/alternativas/la-quimica-verde#more-in-section>). La idea básica consiste en introducir en la fase de diseño y desarrollo de nuevas sustancias, productos o materiales que causen el menor o nulo impacto en la salud, el medio ambiente y reduzca los riesgos a accidentes, ya sea modificando el proceso químico existente no limpio por una alternativa de síntesis más "verde" o en la búsqueda de sintetizar nuevos materiales.

La QV se basa en 12 principios establecidos por Paul Anastas y John Warner en su libro Green Chemistry: Theory and Practice (1998).

Mediante el diseño y la innovación a nivel molecular, la QV se ha constituido como una poderosa herramienta que contribuye a:

- ✓ Reducir el riesgo químico asociado al uso y manufactura de los productos químicos;
- ✓ Reducir o eliminar el impacto ambiental de las aguas residuales y la dispersión de contaminantes en la atmósfera;
- ✓ Reducir el uso intensivo del agua y la energía;
- ✓ Reducir el impacto ambiental de los productos químicos una vez usados; y
- ✓ Minimizar el flujo de materia desde los recursos naturales no renovables hasta los procesos productivos.

El objetivo del trabajo es plantear dos síntesis más acordes a los principios de la química verde para el hidroxifosfato de cobre (II) de acuerdo a los principios cinco y seis de la QV (Anastas & Warner, 1998; Anastas & Eghbali, 2010), puesto que ambas se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente, la primera fue una síntesis denominada mecanoquímica o en estado sólido sin disolvente. La segunda síntesis fue usando como disolvente agua. En la Tabla 1 se mencionan los principios 5 y 6 de la química verde.

Tabla 1: Enunciados de los principios 5 y 6 de la Química Verde.

Principio	Enunciado
5	<b>Reducir el uso de sustancias auxiliares.</b> Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.
6	<b>Disminuir el consumo energético.</b> Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.

En este trabajo también se realiza la evaluación a través de los índices verdes o indicadores (color, número y categoría) del acercamiento verde para las dos síntesis aquí reportadas. La Figura 1 muestra la herramienta metodológica mixta que se empleó para la evaluación: cualitativa en la categoría ordinal y mediante un código de color; y cuantitativa, a través de una escala numérica tipo Likert (1–10) que va de totalmente café (1) a totalmente verde (10) (Morales *et al.*, 2011).

(10)	Totalmente verde	(5)	Transición café a verde
(9)	Gran acercamiento verde	(4)	Ligeramente café
(8)	Muy buen acercamiento verde	(3)	Medianamente café
(7)	Buen acercamiento verde	(2)	Muy café
(6)	Ligero acercamiento verde	(1)	Totalmente café

Fig. 1: Código de color, escala numérica y categoría. Herramienta de análisis y evaluación de un proceso o reacción química con base en los principios de la Química Verde.

Cada categoría se aplica, a criterio con base en las hojas de seguridad, el diamante NFPA (National Fire Protection Association) y los pictogramas correspondientes a la toxicidad, inflamabilidad, corrosión y daño al medio ambiente, de las sustancias involucradas a cada paso de la síntesis Figura 2, dispuestos en un diagrama de flujo.

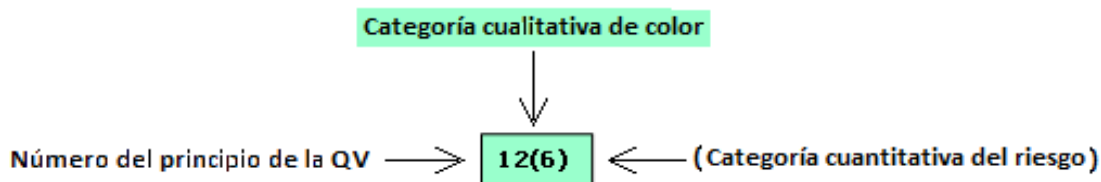


Fig.2: Índice verde. Como ejemplo la evaluación del principio 12 en una etapa de la reacción con (6) Ligero acercamiento verde

Se realiza la evaluación global sumando la categoría numérica de cada principio (número entre paréntesis) dividida entre el número de ellos. Finalmente se presenta al pie del diagrama de flujo experimental, el resultado en la escala tipo Likert de asignación numérica y de color correspondiente, evaluación justificada en los principios de la Química Verde (Fernández-Sánchez *et al.*, 2012; Fernández-Sánchez & Gutiérrez-Arzaluz, 2013).

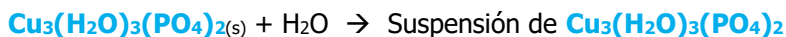
## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis del hidroxifosfato de cobre bajo los principios de la química verde se presentan dos síntesis:

1) Síntesis mecanoquímica: En un vaso de precipitado con 1 gramo de  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  se agregó lentamente y mezcló con una varilla de vidrio un exceso estequiométrico de NaOH pulverizada, el polvo fue agregándose en pequeñas porciones cada vez con un mezclado suave hasta el cambió de color azul claro a verde militar. Se lavó varias veces con agua, filtró y dejó secar a temperatura ambiente y un día en el desecador.



2) Síntesis con disolvente: En un Erlenmeyer se mezcló 1 gramo de  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  suspendido en 10 mL de agua y se agregaron lentamente un exceso estequiométrico de lentejas de NaOH, las lentejas se agregan en porciones espaciadas y mezclando con una varilla de vidrio (la reacción es exotérmica) hasta la aparición de un producto verde y/o dejar reposar 24 horas ya que puede tardar la aparición del producto. Al sólido se le agregó agua, se filtró y se lavó varias veces con agua, se dejó secar a temperatura ambiente y se colocó en un desecador por un día.



La Figura 3 muestra al reactivo seco fosfato de cobre trihidrato y al producto de la reacción el hidroxifosfato de cobre.



Fig. 3: Matraz Erlenmeyer con el reactivo  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Vaso de precipitado con el producto  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ .

3) Síntesis mecanoquímica mezclando en un mortero: En el mortero se colocó un gramo de  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  se agregó y mezcló con un exceso estequiométrico de NaOH hasta el cambió de color de azul a verde esmeralda, pero inmediatamente empezó a adquirir un color café oscuro a negro, Figura 4.

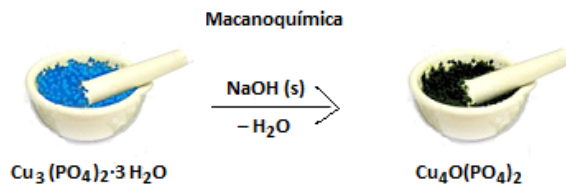
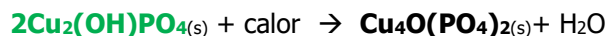


Fig. 4: La reacción entre el fosfato de cobre y la base, en el estado sólido es demasiado exotérmica deshidratando al hidroxifosfato de cobre.

La reacción de deshidratación del hidroxifosfato de cobre  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4(\text{s})$  ocurre conforme a las siguientes ecuaciones químicas:



Rendimiento: Para la síntesis de hidroxifosfato de cobre en suspensión acuosa, se agregó un exceso de base, logrando una buena precipitación, las aguas madres presentaban ligera coloración azul. Para un gramo de sulfato de cobre se obtuvieron 0.908 g de hidroxifosfato de cobre, lo que significó un rendimiento del 91%.

Para la síntesis de hidroxifosfato de cobre por vía seca, de un gramo de sulfato de cobre se obtuvieron prácticamente 1g de hidroxifosfato de cobre, lo que significó un rendimiento cercano al 100%

En ambas síntesis 1) mecanoquímica y 2) en agua, al producto seco se caracterizó por Difracción de Rayos X (XRD de polvos) en un difractor marca Philips, por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

en un espectrómetro marca Varian, modelo Excalibur y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio marca Carl Zeiss modelo Supra55 VP y análisis elemental (SEM/EDS) con detector de microanálisis de rayos X, marca Oxford.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de XRD de polvos de la Figura 5, muestra el difractograma obtenido del hidroxifosfato de cobre de la muestra sintetizada con disolvente, junto con el difractograma del sulfato de cobre. El difractograma en azul, presenta picos de difracción en los ángulos 15, 19, 24.5, 31, 34, 37.5 y 39° correspondientes al patrón de difracción del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  de acuerdo a lo reportado en la literatura (Sierra *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2011; Kullyakool *et al.*, 2020).

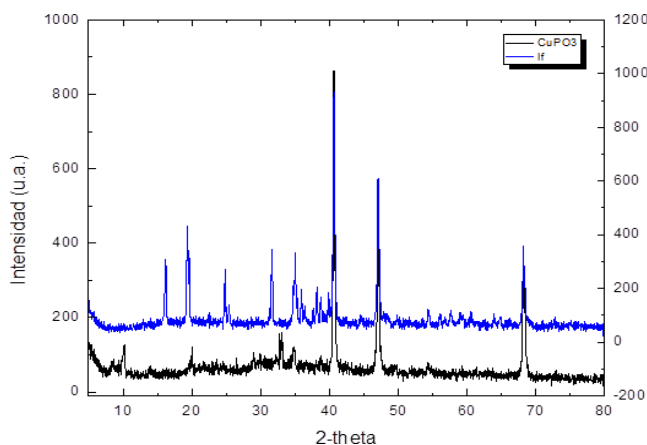


Fig. 5: XRD del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  (espectro en azul), obtenido por el método con disolvente, y del  $\text{CuSO}_4$  (espectro en negro) materia prima en la obtención del fosfato hidroxilado.

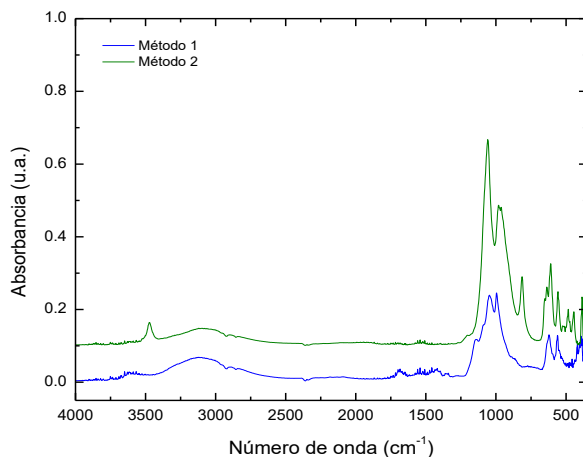


Fig. 6: FTIR del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ , obtenido por el método sin disolvente (método 1) en color verde y con disolvente (método 2).

La figura 6, presenta los espectros de las muestras obtenidas por ambos métodos, con y sin disolvente. La banda ancha entre  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  del OH coordinado corresponde a agua adsorbida y las bandas en  $3571\text{ cm}^{-1}$  y a  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración del grupo OH a los modos de estiramiento y flexión de los hidroxilos en el  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ . Las bandas en la región de  $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento asimétrico  $\nu_3$  del  $\text{PO}_4$ ,

mientras que las bandas alrededor de  $993\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento simétrico  $\nu_1$  del  $\text{PO}_4$ . La flexión asimétrica  $\nu_4$  del  $\text{PO}_4$  aparece alrededor de  $624\text{ cm}^{-1}$  y la flexión simétrica  $\nu_2$  del  $\text{PO}_4$  se puede observar en la región de  $560\text{ cm}^{-1}$ . Además, la banda en el rango de  $415\text{--}384\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las bandas vibratorias de  $\text{Cu}\text{--O}$  en la unidad  $\text{Cu}\text{--O}\text{--P}$ , (Xu *et al.*, 2011 y Kullyakool *et al.*, 2020). Estos resultados, muestran que el método con disolvente, resulta óptimo para la obtención del hidroxifosfato de cobre.

En la Figura 7 se presentan las micrografías de SEM tanto del material sintetizado sin disolvente (Figura 7a) como del material sintetizado con disolvente (Figura 7b). La morfología de ambas muestras son muy diferentes, mientras que en la muestra preparada bajo el principio cinco de la química verde (sin disolvente) se observan pequeñas hojuelas que van tendiendo a formar racimos, en la muestra preparada con disolvente la morfología está bien definida formando racimos con un hábito de prisma ortorrómbico del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  y con tamaños de cristal de más de  $10\text{ nm}$  y en donde no se aprecia la presencia de otra morfología, por lo que podemos sugerir que solo está presente el hidroxifosfato de cobre, tal como se observó en el análisis de esta muestra por FTIR y a diferencia de la muestra sin disolvente en donde por XRD se observaron picos de difracción tanto para el  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  como para el  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$  y en la micrografía se observan pequeños aglomerados de un material esponjoso entre las hojuelas, las cuales probablemente sean las precursoras del hidroxifosfato de cobre.

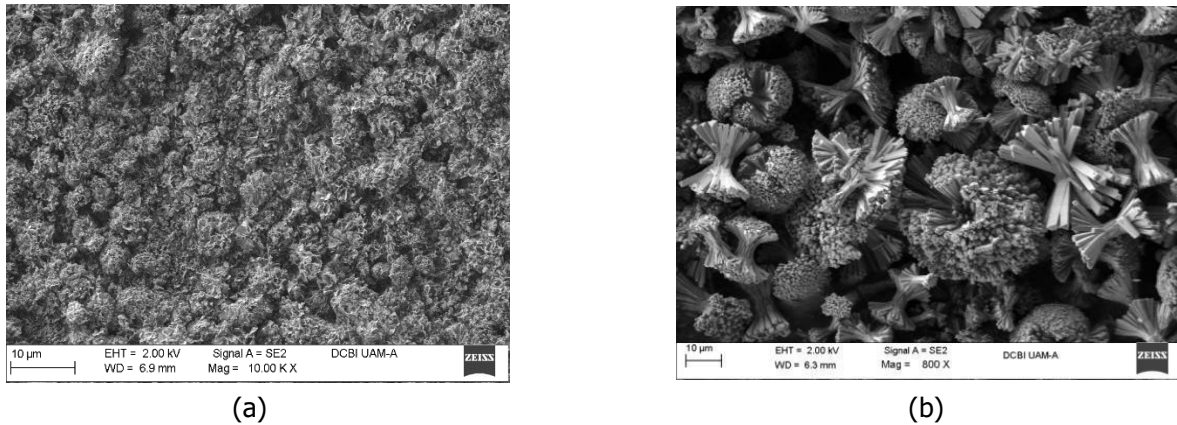


Fig. 7: Micrografía del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ , a) obtenida sin disolvente, b) obtenida con disolvente.

La Figura 8, presenta el análisis elemental por SEM/EDS del producto de la síntesis con y sin disolvente, en la muestra (a) sin disolvente se aprecia la presencia de C y Cl como contaminantes, y en el análisis de la muestra con disolvente (b) se han incluido los porcentajes teóricos de cada uno de los elementos constituyentes, los cuales son muy cercanos a los datos obtenidos por EDS, confirmando la estructura de  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ .

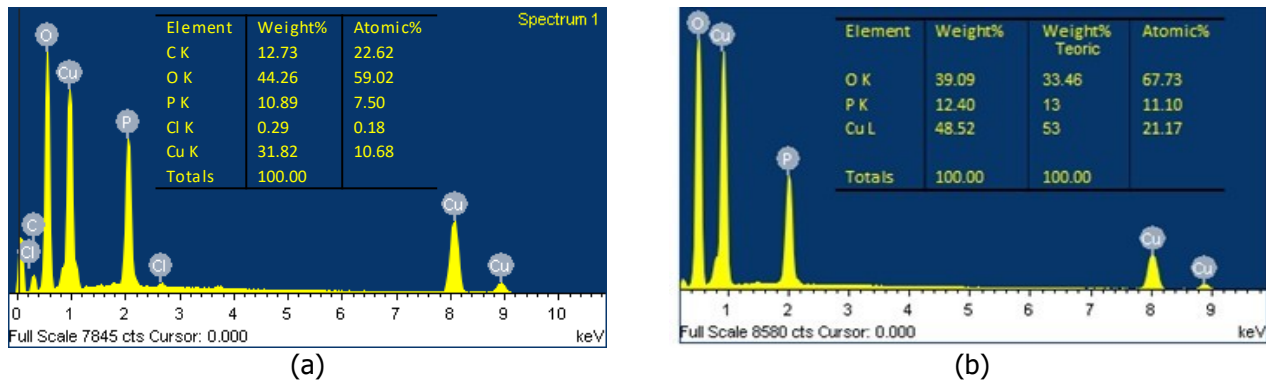


Fig. 8: Análisis elemental SEM/EDS del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  a) obtenida sin disolvente, b) obtenida con disolvente.

### Diagrama de bloques para la evaluación de los índices verdes

A continuación, se presenta la aplicación de la metodología de evaluación del acercamiento verde al proceso en fase acuosa A) y del método de reacción hidrotérmica B), de la Reacción de obtención del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ .

El análisis de los principios verdes y su categoría numérica se realizó indicando en cada etapa el principio evaluado, la categoría numérica, de color y los pictogramas de peligro de las sustancias químicas. La evaluación final resultó al sumar las categorías numéricas en cada paso entre el número de principios (Morales *et al.*, 2011).

La Figura 9 muestra el diagrama de flujo A) de la obtención en solución del  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  a temperatura y presión ambiente, el análisis de los principios verdes y su categoría numérica obtenida fue de 8 y de 9 al considerar el tiempo de reacción de 24 horas, por lo que el proceso resulta con un gran acercamiento verde.

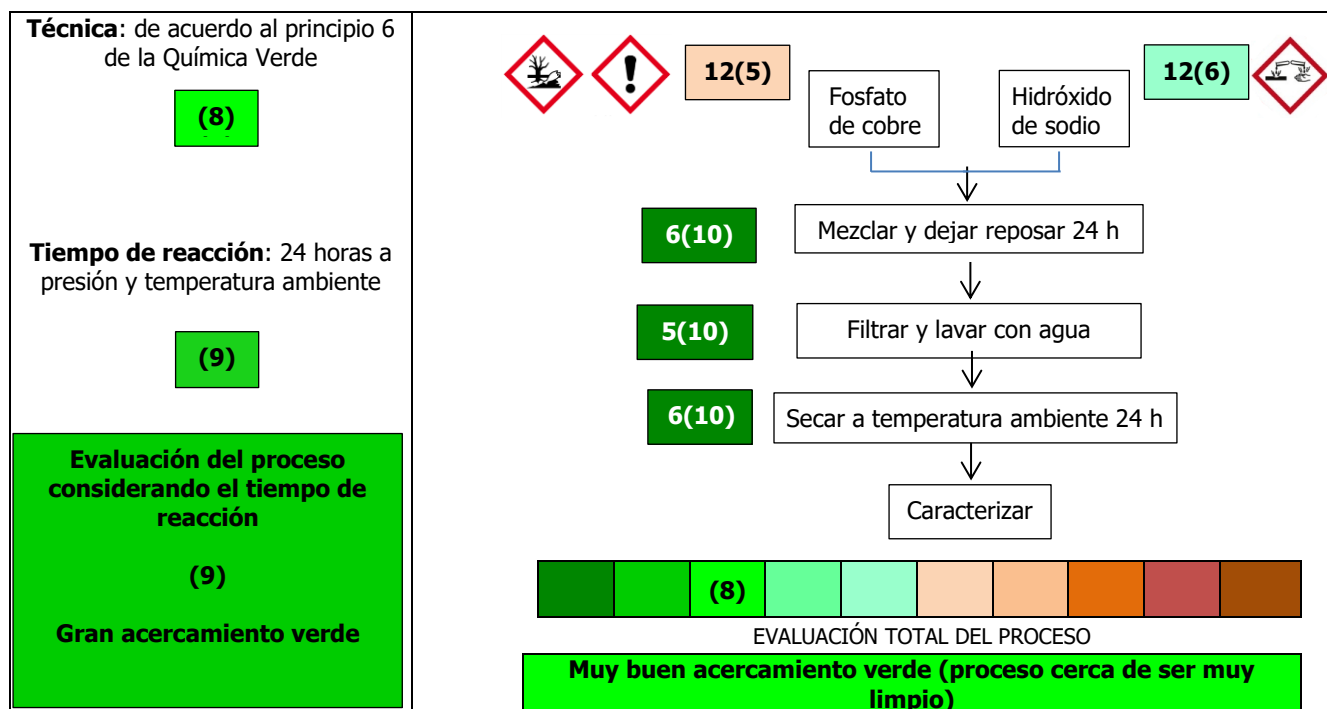


Fig. 9: Diagrama de flujo A) para la evaluación de los índices verdes en la síntesis con disolvente del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  a temperatura y presión ambiente. Proceso con gran acercamiento verde

La Figura 10 muestra el diagrama de flujo B) de la obtención hidrotérmica del  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  reportada en la literatura (Sierra *et al.*, 2009).

El resultado fue de 4 y de 2 al considerar el tiempo de reacción de 50 h a temperatura y presión, por tanto, el proceso es muy contaminante.

La mecanoquímica parte de la triboquímica (Arizmendi, 1987; Guan-wu, 2013) activa las reacciones por fricción entre las moléculas de los reactantes que propiamente funden y debilitan o activan sus centros reactivos para enlazarse y dar nuevos productos. Esta metodología es acorde con la química verde, la agitación entre fases reactivas desprende calor y se genera un ahorro energético externo, se realiza a temperatura y presión ambiente. Y siendo un método económico a casi sin costo cuando se hace la molienda manual o en un mortero con pistilo.

Por otro lado, estos métodos acordes con la química sostenible resultan adecuados para obtener nanopartículas. Los

productos sintetizados pueden ser útiles para científicos académicos e investigadores industriales para aplicar estos fosfatos de cobre en aplicaciones especiales como: fotocatalizadores activados por infrarrojo cercano (Wang *et al.*, 2013).

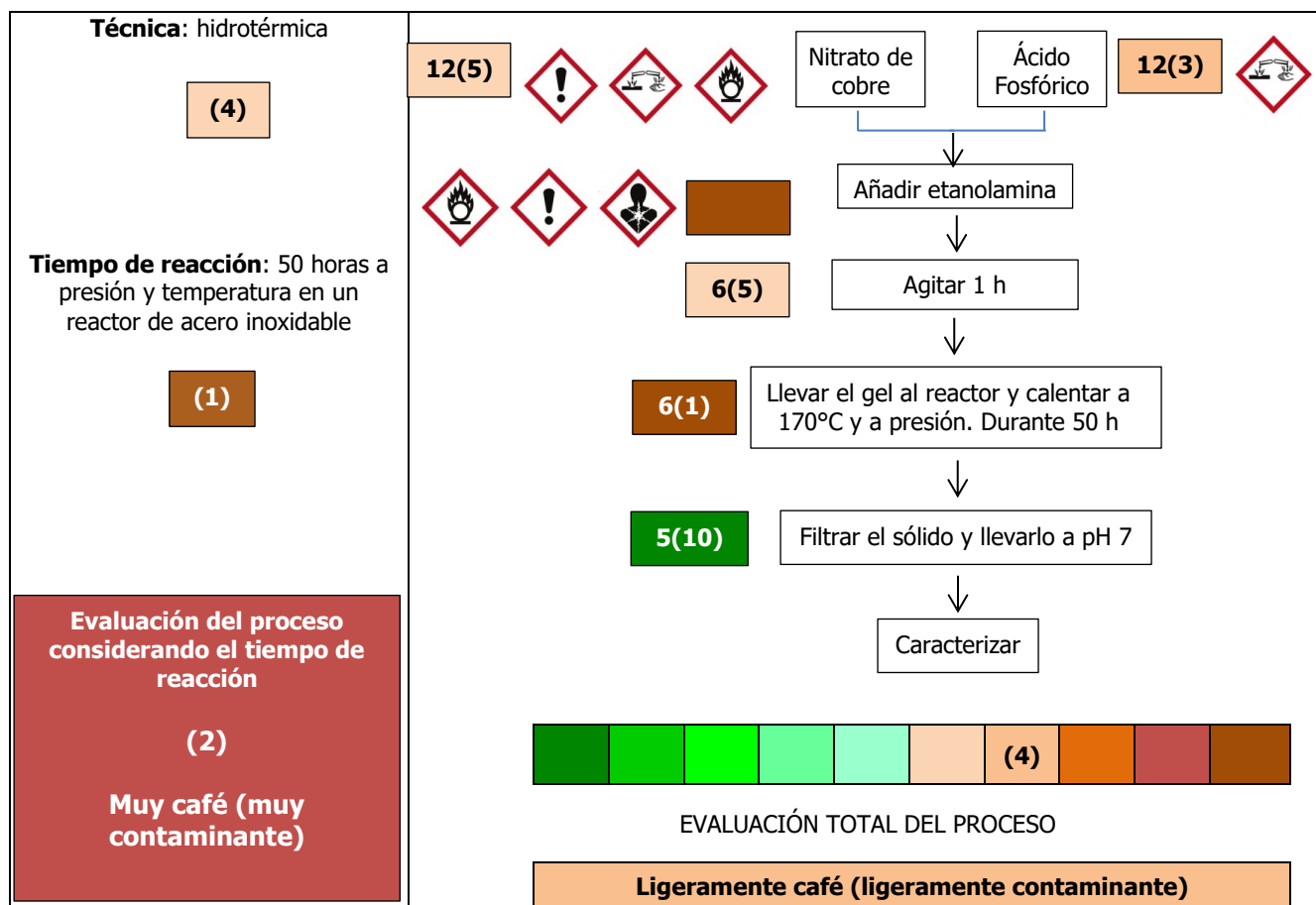


Fig. 10: Diagrama de flujo B) para la evaluación de los índices verdes en la síntesis hidrotérmica del  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  en condiciones suaves de temperatura y presión, resultando un proceso muy contaminante.

La química verde promueve la prevención de la contaminación a nivel "molecular". Es un paradigma de la eliminación o minimización de generar residuos en un proceso químico.

Desde la década para educar en la sostenibilidad (2005-2014) y hasta la fecha la UNESCO (<https://www.oei.es/historico/decada/accion004.htm>) solicita a todos los educadores de todos los niveles de la educación formal, no formal e informal, educar con miras al Desarrollo Sostenible y pretende promover la educación como fundamento de una sociedad más viable, equitativa y vivible para la humanidad.

A pesar de los éxitos alcanzados en la disciplina aún quedan muchos retos que deben enfrentarse en laboratorios de investigación y desarrollo de institutos, universidades e industrias, por lo que los químicos deben poner en juego sus conocimientos y creatividad, deben cambiar su forma de sentir, pensar y en consecuencia actuar para un mejor bienestar social, económico y ambiental para las presentes y futuras generaciones.

## CONCLUSIONES

La síntesis mecanoquímica se realizó de acuerdo a los principios 5 y 6 de la Química Verde, la cual tiene la ventaja



del ahorro de energía, del disolvente y de tiempo, con respecto al método hidrotérmico, que es un método convencional de obtención que se ha reportado en la literatura.

La síntesis en fase acuosa con disolvente presentó la ventaja del ahorro del tiempo y de energía, el análisis de los índices verdes y su categoría numérica obtenida fue de 8 y de 9 al considerar el tiempo de reacción de 24 horas a presión y temperatura ambiente resultando un proceso con gran acercamiento verde.

Por su parte, el método hidrotérmico reportado en la literatura obtuvo una categoría numérica de 4 y de 2, y resultó, de acuerdo con la categoría cualitativa ser muy café o muy contaminante y requiere de mayor tiempo y cantidad de reactivos que los reportados en este trabajo.

Los materiales obtenidos, tanto por síntesis sin disolvente (mecanoquímica) como con disolvente, del fosfato de cobre y el hidróxido de sodio para obtener el hidroxifosfato de cobre en condiciones no reportadas por otros autores, fueron analizadas a través de difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier confirmando la síntesis del hidroxifosfato de cobre.

## REFERENCIAS

Anastas, P. & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301-312. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/cs/b918763b>.

Anastas, P.T. & Warner J.C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice (p. 30). New York, U.S.A.: Oxford University Press.

Arizmendi, L. (1987). Tribología. Sección de publicaciones. Editorial CSIC, Madrid.

Cho, I-S., Kim, D.W., Lee, S., Kwak, C.H., Bae, S-T., Noh, J.H. *et al.* (2008). Synthesis of Cu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>OH hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light. *Adv. Func. Mater.*, 18, 2154.

Choudhury, A. & Natarajan, S. (2000). A new three-dimensional open-framework iron (III) phosphate, [C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>][Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2-3), 217-223.

Doria, Ma. del C. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación química*, 20(4), 412-420. Recuperado en 13 de noviembre de 2020, de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2009000400004&lng=es&tling=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2009000400004&lng=es&tling=es)

Fernández-Sánchez, L. & Gutiérrez-Arzaluz, M. (2013). Uso de índices verdes en la evaluación de la obtención de biodiesel para apreciar cuán limpio es el proceso cuando se utiliza un biocatalizador y desechos de aceite. Memorias en extenso del II Simposium Iberoamericano en Nanotecnología y Calidad Ambiental: 109-115. México. ISBN 978-607-477-939-4.

Fernández-Sánchez, Soto-Téllez & Hernández-Martínez. (2012). Uso de indicadores verdes para evaluar cuán limpio es un proceso en su síntesis tradicional vs la síntesis triboquímica y en microescala. *Av. cien. ing.*, 4 (2), 79-90.

Fu, W., Wang, R., Wu, L., Wang, H., Wang, X., Wang, A., Zhang, Z. & Qiu, S. (2013). Synthesis of Cu<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub> crystals with various morphologies and their catalytic activity in hydroxylation of phenol. *Chem. Lett.* 42, 772.

Guan-wu, W. (2013). Mechanochemical organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7668-7700.

Han, J., Li, H., Xu, X., Yuan, L., Wang, N. & Yu, H. (2016). Cu<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub> pretreated by composite surfactants for the micro-domino effect: a high-efficiency Fenton catalyst for the total oxidation of dyes. *Mater. Lett.* 166, 71.

- Hu, X., Zheng, X.-J., Li, Y., Zhang, J., & Ma, D.-K. (2017).  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ : Controlled synthesis of various architectures and morphology-dependent 808 nm laser-driven photothermal performance. *J. Alloy. Compd.*, *695*, 561.
- Kullyakool, S., Boonchom, B. & Chaiseeda, K. (2020). Simple synthesis, kinetics and thermodynamics of rod-like  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  microparticles and rod-like  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *250*, 123-158.
- Li, Z., Dai, Y., Ma, X., Zhu, Y., & Huang, B. (2014). Tuning photocatalytic performance of the near-infrared-driven photocatalyst  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  based on effective mass and dipole moment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *16*, 3267.
- Meng, X.J. & Xiao, F.S. (2004). Novel Copper Phosphates with High Catalytic Activities under Mild Conditions. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, *20* (08S), 939-945.
- Morales, M.L., Martínez, J.O., Reyes-Sánchez, L.B., Hernández, O.M., Arroyo, G.A., Obaya, A. *et al.* (2011) ¿Qué tan verde es un experimento? *Educ. Quím.*, *22* (3), 240-248.
- Sierra, G., Echavarría, A. & Palacio, L.A. (2009). Síntesis de la Libetenita por métodos hidrotérmicos. *Rev. Fac. Ing.*, *48*, 9-17.
- Wang, G., Huang, B., Ma, X., Wang, Z., Qin, X., Zhang, X. *et al.* (2013).  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ , a near-infrared-activated photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *52*, 4810.
- Wu, X., Shi, G., Wang, S. & Wu, P. (2005). Formation of 3D Dandelions and 2D Nanowalls of Copper Phosphate Dihydrate on a Copper Surface and Their Conversion into a Nanoporous CuO Film. *Eur. J. Inorg. Chem.*, *23*, 4775-4779.
- Xiao, F.S., Sun, J., Meng, X., Yu, R., Yuan, H., Jiang D. *et al.* (2001a). A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics. *Appl. Catal.*, *207*(1-2), 267-271.
- Xiao, F.S., Sun, J.M., Meng, X.J., Yu, R.B., Yuan, H.M., Xu, J.N. *et al.* (2001b). Synthesis and Structure of Copper Hydroxyphosphate and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *J. Catal.*, *199* (2), 273-281.
- Xu, Y., Jiao, X., Chen, D. (2011). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Copper Hydroxyphosphate Hierarchical Superstructures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *32*, 4, 591-595.
- Zhang, H-p, Tang, P., Li, D., & Tang, Y. (2018). Photocatalytic and antibacterial properties of copper hydroxyphosphate with hierarchical superstructures synthesized by a hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.*, *206*, 130.
- Zhao, Y., Teng, F., Xu, J., Liu, Z., Yang, Y., Zhang, Q., & Yao, W. (2015) Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  hierarchical nanostructures and their improved catalytic activity by a hydroxyl group. *RSC Adv.* *5*, 10093.