

## Síntesis de nanoestructuras de CuO usando la zeolita tipo X como soporte

### Synthesis of CuO nanostructures using X-type zeolite as support

N. K. Pérez-González <sup>a</sup>, M. G. Rodríguez-García <sup>a,\*</sup>, F. Legorreta-García <sup>a</sup>, D. Díaz-Guzmán <sup>a</sup>  
E. A. Chávez-Urbiola <sup>b</sup>, M. Vargas-Ramírez <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> CONACyT-UAEH, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

#### Resumen

En este trabajo se investiga el proceso de intercambio iónico de la zeolita X con cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), así como y la síntesis de nanoestructuras de óxido de cobre (CuO), las cuales se localizan en la estructura superficial de zeolita. Esto se logra utilizando el método de precipitación con NaOH. El proceso de intercambio iónico fue analizado mediante la técnica de Espectroscopia de Plasma (ICP-OES). Además, el producto obtenido del proceso de síntesis se caracterizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), confirmando así la presencia de las nanoestructuras sintetizadas con morfología de *nanorod* que tienen espesores entre 100-430 nm.

#### Palabras Clave:

Zeolita X, nanoestructuras de óxido de cobre, intercambio iónico.

#### Abstract

In this work it is investigated the ion exchange process of zeolite X with copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ), and the synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures, which are located in the zeolite surface structure. This is achieved using the NaOH precipitation method. The ion exchange process was analyzed using the Plasma Spectroscopy Technique (ICP-OES). In addition, the product obtained from the synthesis process was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques, thus confirming the presence of the synthesized nanostructures with *nanorod* morphology having thicknesses between 100-430 nm.

#### Keywords:

Zeolite X, copper oxide nanostructures, ion exchange.

## 1. Introducción

Los nanomateriales son materiales innovadores con tamaños típicamente entre 1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones (Kebede *et al.*, 2019), (Malhotra *et al.*, 2018); también son referidos como nanomateriales de *alta escala* aquellos que poseen una dimensión de 100-1000 nm (Ferreira *et al.*, 2016). Sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas, físicas y químicas difieren de las que tendría el mismo material a macroescala (Bakirhan *et al.*, 2017). Con el desarrollo de las nanociencias, se ha extendido el uso de los nanomateriales en tecnologías de producción y almacenamiento de energía, y áreas como la medicina, la electrónica, el almacenamiento de datos y las comunicaciones (Bissessur, 2020).

Recientemente, se ha reportado que las nanoestructuras de óxido de cobre (CuO) poseen potenciales aplicaciones en biomedicina (Letchumanan *et al.*, 2021), sensores de gases (Gounder Thangamani *et al.*, 2021), procesos catalíticos (Coşkuner, 2020), como agente antimicrobiano (Wu *et al.*, 2020) y en la degradación de contaminantes en el agua (Ighalo *et al.*, 2021).

Se han propuesto varios métodos para producir nanoestructuras de CuO con diferentes tamaños y formas, de entre los cuales, el método de precipitación es una forma sencilla y de bajo costo (Phiw dang *et al.*, 2013). Para simplificar su manipulación, mejorar sus propiedades y evitar la agregación de las nanoestructuras de CuO (Palussiè *et al.*, 2021), muchas veces se sintetizan sobre un soporte como lo es el carbón (van Oversteeg *et al.*, 2021), carbón activado (Boruban *et al.*, 2018), sustratos

\*Autor para la correspondencia: ro336638@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: pe219945@uaeh.edu.mx (Nelly Karina Pérez-González), ro336638@uaeh.edu.mx (Mariana Guadalupe Rodríguez-García), profe\_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta-García), lestamian@gmail.com (Damián Díaz-Guzmán), chavez.urbiola@gmail.com (Edgar Arturo Chávez-Urbiola), marissav@uaeh.edu.mx (Marissa Vargas-Ramírez).

minerales (Wang *et al.*, 2022) o las zeolitas. Por ejemplo, recientes trabajos han reportado la síntesis de nanopartículas de CuO sobre zeolita tipo Y aplicados a la captura de CO<sub>2</sub> (Boruban *et al.*, 2017) y en procesos catalíticos de oxidación de alcoholes aromáticos (Vijaikumar *et al.*, 2008); sobre la zeolita tipo A para uso como agente antimicrobiano (Alswat *et al.*, 2017); o sobre zeolita tipo X para la degradación fotocatalítica de pinturas contaminantes bajo la luz solar (Nezamzadeh-Ejhiéh *et al.*, 2010) y en la fotodegradación de contaminantes orgánicos bajo rayos UV (Nezamzadeh-Ejhiéh *et al.*, 2010).

Las zeolitas son una extensa familia de materiales de aluminosilicato cristalinos e hidratados que contienen en su interior una amplia gama de cationes (Costafreda Mustelier *et al.*, 2018). Entre sus propiedades, destaca la capacidad de intercambio de iones, la posibilidad de sorción de moléculas como el agua y otros gases, y estructuralmente presentan canales y cámaras de dimensiones bien definidas. La zeolita X, comercialmente conocida como 13X, tiene una red tridimensional de microporos de 0.74 nm y cavidades de 1.12 nm de diámetro (Verboeken *et al.*, 2016); químicamente, muestran una relación Si/Al 1-3 y su composición puede ser [Al<sub>88</sub>Si<sub>104</sub>O<sub>384</sub>] (Olson, 1970).

En este trabajo se reportan las nanoestructuras de óxido de cobre sintetizadas por el método de precipitación con NaOH usando zeolita tipo X como soporte. Para ello, primero se realizó el intercambio iónico de la zeolita tipo X con Cu<sup>2+</sup> utilizando nitrato de cobre; en seguida se efectuó la precipitación del cobre empleando NaOH y finalmente se secó el producto, dando como resultado nanoestructuras de CuO localizadas en la estructura superficial de la zeolita. Se evaluó la eficiencia del proceso de intercambio con el cobre mediante curvas cinéticas de intercambio y la isoterma de adsorción a 25 °C. Las nanoestructuras sintetizadas se evaluaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

## 2. Desarrollo experimental

El procedimiento experimental de este trabajo se realizó en dos etapas. Primero se llevó a cabo el intercambio de la zeolita X utilizando diferentes concentraciones de una solución de nitrato de cobre para posteriormente sintetizar las nanoestructuras de óxido de cobre.

### 2.1. Intercambio de la zeolita X con Cu<sup>2+</sup>

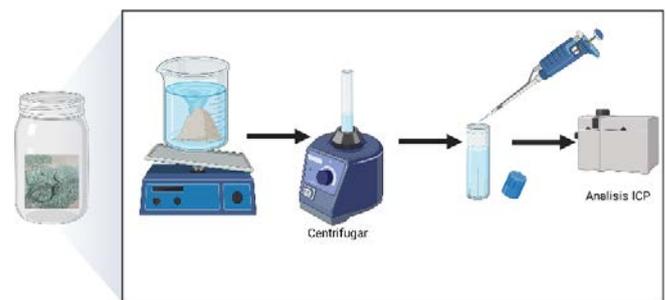
Los materiales que se usaron para el intercambio iónico fueron nitrato cúprico hidratado (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O marca Meyer, 98-102%), zeolita tipo X (Pingxiang Gophin Chemical Co.) y agua desionizada.

Para comprender los efectos de la concentración en el proceso de intercambio, se realizaron cinco soluciones con diferentes concentraciones a partir de una solución de nitrato de cobre 1M. Las concentraciones utilizadas se enlistan en la Tabla 1. Posterior a esto, se pulverizó 15 g de zeolita X a malla 100 y se secó a 200 °C para eliminar la humedad. En una parrilla a 25± 1 °C con agitación, se colocaron vasos de precipitado con 250 ml de las diferentes soluciones y 2.5 g de zeolita pulverizada y seca.

**Tabla 1:** Concentración de las soluciones

Experimento	Concentración inicial (mg/L)
A	1300
B	650
C	150
D	50
E	5

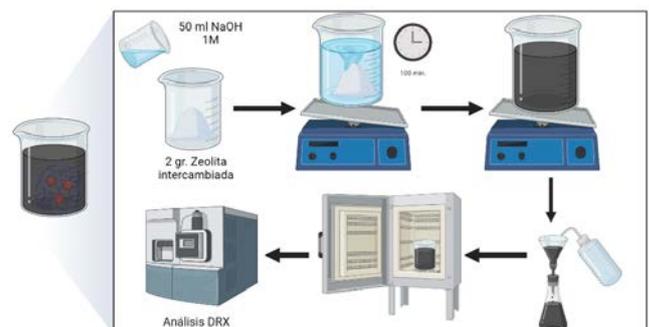
Haciendo uso de diferentes intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 24 horas, se tomó una alícuota de una porción previa centrifugada, esto con el fin de realizar un posterior análisis por espectroscopia de plasma (ICP-OES, por sus siglas en inglés). El montaje final se muestra en la Figura 1. Por último, la muestra se decantó, filtró y secó para posteriormente efectuar la síntesis de las nanoestructuras de CuO.



**Figura 1:** Proceso de intercambio de la zeolita X con Cu<sup>2+</sup> y muestreo.

### 2.2. Síntesis de nanoestructuras de CuO

Los materiales empleados para la síntesis fueron una solución de NaOH 1M y la zeolita previamente intercambiada. El método implementado comenzó tomando 2 g de la zeolita y se le adicionaron 50 ml de NaOH 1M. La mezcla se colocó sobre una parrilla con agitación y a temperatura de 80 ± 1 °C durante 100 minutos. Al finalizar este periodo de tiempo, se recuperó la zeolita por filtración y secado a 90 °C durante 2 horas para su posterior análisis en difracción de rayos X (DRX). El procedimiento se ilustra en la Figura 2.



**Figura 2:** Proceso de síntesis de nanoestructuras de CuO.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Intercambio iónico con cobre

iniciales (1300, 150 y 50 mg/L) para determinar el tiempo a partir del cual se alcanza el equilibrio a 25 °C. El volumen de la solución y la masa de la zeolita fue de 250 mL y 2.5 g. Se halló que la cantidad de cobre adsorbida incrementa rápidamente al incrementarse el tiempo de contacto. Además, el punto de equilibrio se alcanza en ~20 minutos para concentraciones de 150 mg/L o menores, mientras que con una concentración de 1300 mg/L el tiempo se incrementa a ~140 minutos. En la Figura 3 se presentan los datos experimentales obtenidos a partir de la técnica de ICP donde se ha graficado la cantidad adsorbida, miligramos de cobre por gramo de zeolita (mg/g), contra el tiempo de contacto (min). Se eligió el ajuste de *pseudo primer orden* (Brandani, 2020) dado por la ecuación (1) para describir la tasa de adsorción del cobre en la zeolita X.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-\kappa_1 \cdot t)) \quad (1)$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  (mg/g) son las concentraciones en el tiempo  $t$  (min) y en el equilibrio; la constante  $\kappa_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la tasa de intercambio en una reacción de *pseudo primer orden*. La ecuación se determinó de manera computacional usando un algoritmo de regresión para ecuaciones no lineales.

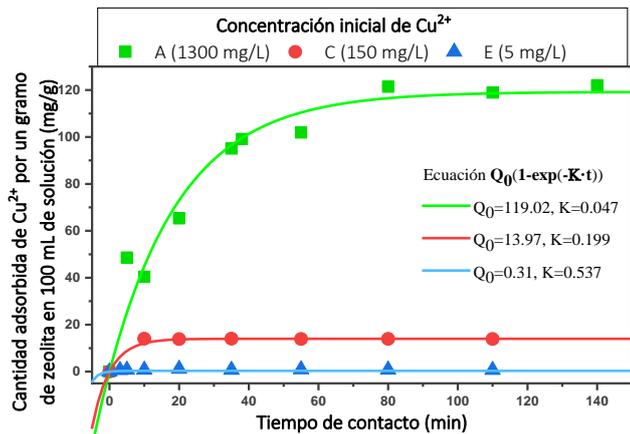


Figura 3: Cinética de intercambio de la zeolita X con  $\text{Cu}^{2+}$  a 25 °C.

Por otra parte, se obtuvo la isoterma de intercambio iónico a 25 °C, empleando concentraciones desde 5 mg/L hasta 1300 mg/L. El volumen de solución y la cantidad de zeolita empleados fueron constantes en cada ensayo (50 ml y 0.5 g). El muestreo se realizó después de 24 horas de contacto, entonces se considera que se ha alcanzado el equilibrio. Para el ajuste de los datos se eligió el modelo de Langmuir (Yousef *et al.*, 2011) representado por la ecuación (2).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2)$$

Donde  $Q_e$  y  $Q_m$  (mg/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y la concentración máxima de saturación;  $C_e$  es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L) y  $K$  (mg/L) una constante relacionada con la tasa de adsorción. De acuerdo al ajuste con el modelo de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción de cobre en la zeolita X es de 315.41 mg/g, que es próximo a 430 mg/g, la capacidad de adsorción estimada usando la composición de la zeolita X empleada en este trabajo y previamente caracterizada (Morales-García *et al.*, 2021). En la Figura 4 se muestran los datos

Se estudió el efecto del tiempo de contacto de la solución iónica de cobre con la zeolita X a diferentes concentraciones

experimentales correspondientes al equilibrio de adsorción con su correspondiente ajuste empleando el modelo de Langmuir.

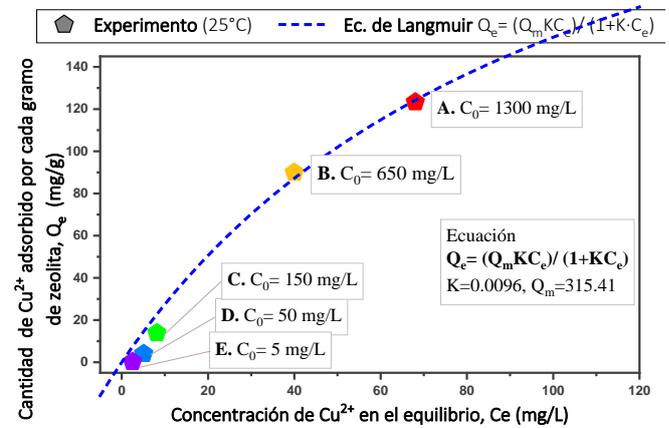


Figura 4: Isoterma de intercambio de la zeolita X a 25 °C.

#### 3.2. Síntesis de nanoestructuras de CuO

Una vez efectuado el intercambio de la zeolita X con cobre, se tomaron 2 g de zeolita seca y se colocaron en un vaso de precipitado junto con 50 mL de NaOH 1M a 80 °C con agitación constante. Se observó un cambio gradual en la tonalidad de la mezcla que pasó de azul claro a gris oscuro, véase Figura 5. Se observa que la tonalidad del producto final es más oscura en la muestra intercambiada con mayor cantidad de cobre (experimento A, 1300 mg/L y C, 150 mg/L), lo que sugiere que existen mayor número de nanoestructuras de CuO. De acuerdo con la literatura (Alswat *et al.*, 2017) la reacción general que ocurre es la siguiente:

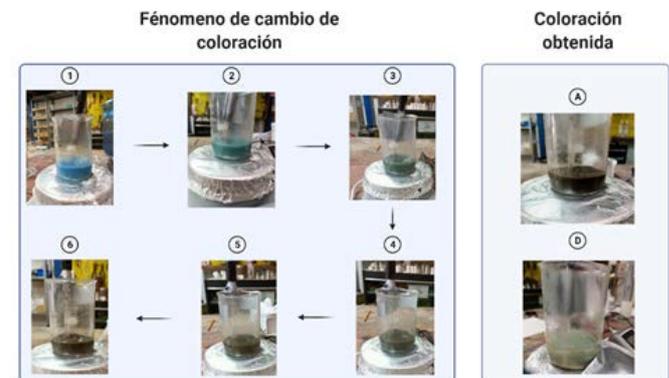
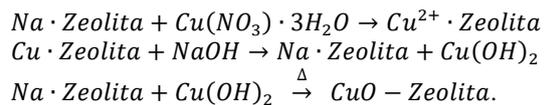
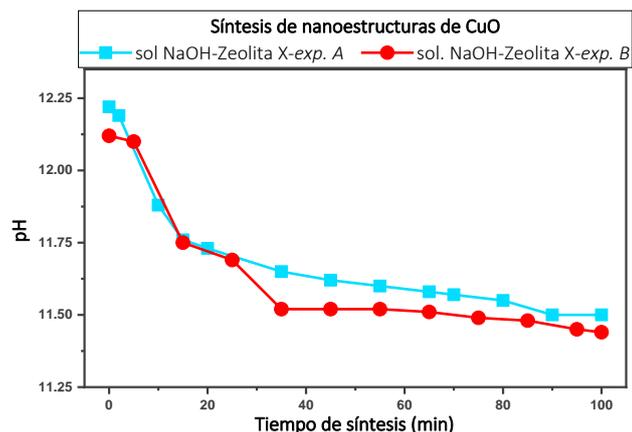


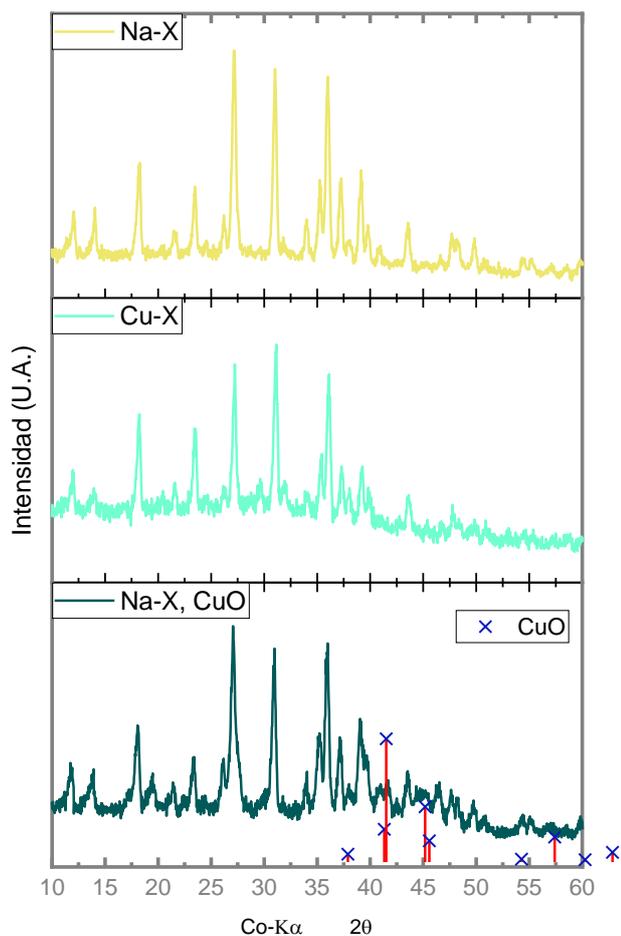
Figura 5: Síntesis de nanoestructuras de CuO sobre la zeolita X.

En la Figura 6 se registró la variación del pH del proceso de síntesis de las nanoestructuras partiendo de las zeolitas intercambiadas con las soluciones de cobre A y B con concentración inicial de 1300 mg/L y 150 mg/L.



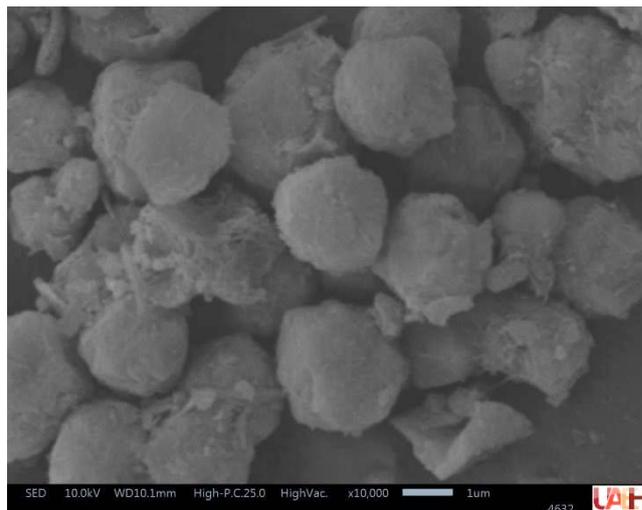
**Figura 6:** Variación del pH durante el proceso de síntesis de las nanoestructuras de CuO.

Los resultados del estudio por DRX se presentan en la Figura 7, donde se muestra el comparativo de los patrones de difracción de los polvos de zeolita del experimento A antes y después del intercambio con nitrato de cobre (Na-X y Cu-X) así como el obtenido al sintetizar las nanoestructuras de CuO (Na-X, CuO). Al comparar estos últimos, se nota la aparición de nuevos picos en el patrón de DRX. Estos picos están relacionados con el CuO (García Martínez *et al.*, 1993).

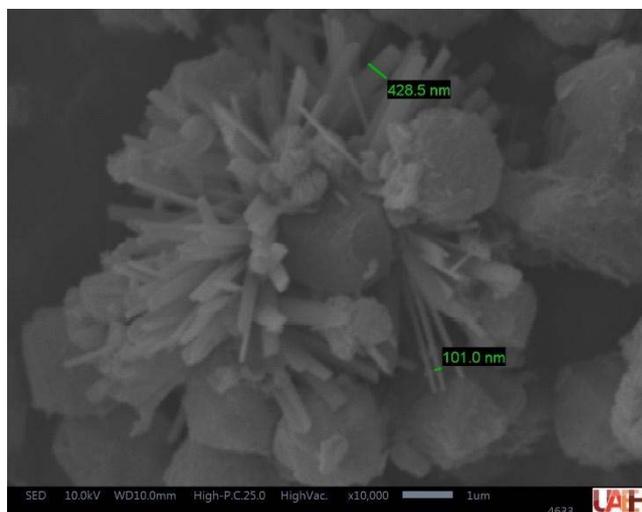


**Figura 7:** Patrones de difracción de la zeolita X (Na-X), la zeolita X intercambiada con  $\text{Cu}^{2+}$  (Cu-X) y las nanoestructuras de CuO sintetizadas sobre la zeolita X (Na-X, CuO).

La morfología del producto es examinada por MEB. La Figura 8 muestra las partículas esféricas de zeolita X después de ser intercambiadas con  $\text{Cu}^{2+}$  y en la Figura 9 se aprecian las nanoestructuras prismáticas de CuO aglomeradas alrededor de las partículas de zeolita con grosores aproximados entre 100-430 nm. Esta morfología, referida en otros trabajos como *nanorods*, ha sido reportada anteriormente por Shrestha y colaboradores (Shrestha *et al.*, 2010). En tal trabajo se reportan nanoestructuras de CuO sintetizadas por el método hidrotermal usando como reactivos una solución de nitrato de cobre en etanol e hidróxido de sodio acuoso en diferentes concentraciones. La temperatura de reacción manejada fue de 25-150 °C por 24 horas. La morfología reportada en dicho trabajo, corresponde a estructuras alargadas o *nanorods* con grosores de entre 20-200 nm.



**Figura 8:** Partículas de zeolita X intercambiadas con  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 9:** Nanoestructuras de CuO sintetizadas sobre la zeolita X.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron nanoestructuras de CuO usando zeolita X como soporte. Para el proceso de síntesis, primero se efectuó el intercambio de la zeolita X con una solución de nitrato de cobre, después se precipitó el cobre con NaOH y finalmente se secó, obteniendo así las nanoestructuras de CuO.

El intercambio de la zeolita X con la solución de nitrato de cobre se realizó a diferentes concentraciones y, de acuerdo a los análisis por ICP-OES, se observó que a mayor concentración de

la solución inicial existe un mayor intercambio. Además, se detectó que a partir de 140 minutos el proceso de intercambio sufre una estabilización, ya que las concentraciones en la solución no varían.

La obtención de las nanoestructuras de CuO fue verificada mediante DRX y MEB. La morfología obtenida corresponde con prismas alargados o *nanorods* que tienen un grosor aproximado entre 100 y 430 nm. Durante el proceso de síntesis se visualizó un cambio de coloración y de pH que se deben a la transformación y estabilización del ion  $\text{Cu}^{2+}$  en la forma  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

## Referencias

- Alsawat, A. A., Ahmad, M. B., Hussein, M. Z., Ibrahim, N. A., & Saleh, T. A. (2017). Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(8), 889–896. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.015>
- Bakirhan, N. K., Uslu, B., & Ozkan, S. A. (2017). Sensitive and selective assay of antimicrobials on nanostructured materials by electrochemical techniques. En *Nanostructures for Antimicrobial Therapy* (pp. 55–83). Elsevier.
- Bissessur, R. (2020). Nanomaterials applications. En *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 435–453). Elsevier.
- Boruban, C., & Esenturk, E. N. (2018). Activated carbon-supported CuO nanoparticles: a hybrid material for carbon dioxide adsorption. *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 20(3). doi:10.1007/s11051-018-4139-0
- Boruban, C. y Nalbant Esenturk, E. (2017) "Synthesis of CuO nanostructures on zeolite-Y and investigation of their CO2 adsorption properties", *Journal of materials research*, 32(19), pp. 3669–3678. doi: 10.1557/jmr.2017.337.
- Brandani, S. (2020). Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*, 27(3), 353–368. <https://doi.org/10.1007/s10450-02000258-9>
- Costafreda Mustelier, J.L., Martín Sánchez, D.A., Costafreda Velázquez, J.L., Prado Govea, R., Iván Tobón, J., Álvarez Gutiérrez, Y., Bello Vásquez, L.A, Vattuone, M.E., Gargiulo, M.F., Crosta, S., Rodrigo Leal, P., Rosell Lam, M., Magalhaes Baltar, C., Benvindo Da Luz, A., Morante Carballo, F.E., Novo Fernández, R., Carrasco Olguin, R., Gajardo Cubillos, A. (2018). *Las zeolitas naturales de Iberoamérica*. Fundación Gómez Pardo, Madrid. ISBN 978-84-09-00125-5.
- Coşkuner Filiz, B. (2020). The role of catalyst support on activity of copper oxide nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol. *Advanced Powder Technology: The International Journal of the Society of Powder Technology*, Japan, 31(9), 3845–3859. doi:10.1016/j.apt.2020.07.026
- Ferreira, A. D. B. L., Nóvoa, P. R. O., & Marques, A. T. (2016). Multifunctional material systems: A state-of-the-art review. *Composite Structures*, 151, 3–35. doi:10.1016/j.compstruct.2016.01.028
- Garciamartinez, O., Rojas, R., Vila, E., & Devidales, J. (1993). Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. *Solid State Ionics*, 63–65, 442–449. doi:10.1016/0167-2738(93)90142-p
- Gounder Thangamani, J., & Khadheer Pasha, S. K. (2021). Hydrothermal synthesis of copper (II) oxide-nanoparticles with highly enhanced BTEX gas sensing performance using chemiresistive sensor. *Chemosphere*, 277(130237), 130237. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130237
- Ighalo, J. O., Sagboye, P. A., Umenweke, G., Ajala, O. J., Omoarukhe, F. O., Adeyanju, C. A., ... Adeniyi, A. G. (2021). CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 15(100443), 100443. doi:10.1016/j.enmm.2021.100443
- Kebede, M. A., & Imae, T. (2019). Low-Dimensional Nanomaterials. En *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics* (pp. 3–16). Elsevier.
- Letchumanan, D., Sok, S. P. M., Ibrahim, S., Nagoor, N. H., & Arshad, N. M. (2021). Plant-based biosynthesis of copper/copper oxide nanoparticles: An update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity. *Biomolecules*, 11(4), 564. doi:10.3390/biom11040564
- Malhotra, B. D., & Ali, M. A. (2018). Nanomaterials in Biosensors. En *Nanomaterials for Biosensors* (pp. 1–74). Elsevier.
- Morales-García, P., Cardoso-Legorreta, E., Samaniego-Benítez, J. E., Legorreta-García, F., & Perez-Labra, M. (2021). Caracterización fisicoquímica mediante DRX y MEB-EDS de la zeolita comercial 13X-HP. *PÁDI boletín científico de ciencias básicas e ingenierías del ICBI*, 9(Especial2), 57–61. <https://doi.org/10.29057/icbi.v9iespecial2.8026>
- Nezamzadeh-Ejehieh, A., & Hushmandrad, S. (2010). Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis. A, General*, 388(1–2), 149–159. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.042
- Nezamzadeh-Ejehieh, A., & Salimi, Z. (2010). Heterogeneous photodegradation catalysis of o-phenylenediamine using CuO/X zeolite. *Applied Catalysis. A, General*, 390(1–2), 110–118. doi:10.1016/j.apcata.2010.09.038
- Olson, D. H. (1970). Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX". *The journal of physical chemistry*, 74, 2758–2764.
- Palussière, S., Cure, J., Nicolle, A., Fau, P., Fajerberg, K., Kahn, M. L., Estève, A., & Rossi, C. (2019). The role of alkylamine in the stabilization of CuO nanoparticles as a determinant of the Al/CuO redox reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 21(29), 16180–16189. <https://doi.org/10.1039/c9cp02220a>
- Phiwang, K., Suphankij, S., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2013). Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors. *Energy Procedia*, 34, 740–745. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.808
- Shrestha, K. M., Sorensen, C. M., & Klabunde, K. J. (2010). Synthesis of CuO nanorods, reduction of CuO into Cu nanorods, and diffuse reflectance measurements of CuO and Cu nanomaterials in the near infrared region. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 114(34), 14368–14376. <https://doi.org/10.1021/jp103761h>
- Van Oversteeg, C. H. M., Tapia Rosales, M., Helfferich, K. H., Ghiasi, M., Meeldijk, J. D., Firet, N. J., ... de Jongh, P. E. (2021). Copper sulfide derived nanoparticles supported on carbon for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Catalysis Today*, 377, 157–165. doi:10.1016/j.cattod.2020.09.020
- Verboeken, D., Nuttens, N., Locus, R., Van Aelst, J., Verolme, P., Groen, J. C., Pérez-Ramírez, J., & Sels, B. F. (2016). Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3331–3352. <https://doi.org/10.1039/c5cs00520e>
- Vijaikumar, S., Subramanian, T., & Pitchumani, K. (2008). Zeolite encapsulated nanocrystalline CuO: A redox catalyst for the oxidation of secondary alcohols. *Journal of nanomaterials*, 2008, 1–7. doi:10.1155/2008/257691
- Wang, G., Zhang, Y., Ge, L., Liu, Z., Zhu, X., Yang, S., ... Zhang, X. (2022). Monodispersed CuO nanoparticles supported on mineral substrates for groundwater remediation via a nonradical pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 429(128282), 128282. doi:10.1016/j.jhazmat.2022.128282
- Wu, F., Harper, B. J., Crandon, L. E., & Harper, S. L. (2020). Assessment of Cu and CuO nanoparticle ecological responses using laboratory small-scale microcosms. *Environmental Science. Nano*, 7(1), 105–115. doi:10.1039/c9en01026b
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Al-Muhtaseb, A. H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 171(3), 1143–1149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>