

MODIFICACION DE NANOZEOLITA EMC-2 Y SU EVALUACIÓN COMO ADSORBENTE DE p-CRESOL

María Karen Lizeth Mata Aguilar ^a, Ana Carolina Muñoz Ramires ^a, María Guadalupe Negrete Morales ^a, Jesús Isaac Minchaca Mojica ^a, Adriana Medina Ramírez ^{a,*}

^a Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exacta, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta s/n Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México. adriana.medina@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanozeolita EMC-2, mediante el método hidrotérmal asistido por cristal semilla. La zeolita sintetizada se sometió a una modificación por intercambio iónico con iones metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+}) y con aminopropiltriétoxosilano (APS). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante DRX, MEB/EDS y FTIR. Se evaluó la capacidad de adsorción de p-cresol sobre las zeolitas EMC-2 modificadas y sobre materiales base sílice: MEL, MFI y SBA-15. Los análisis de DRX corroboraron la fase cristalina de la zeolita EMC-2, mientras que para los materiales MEL y MFI estos correspondieron a una fase amorfa. En el caso de la SBA-15 se identificó como un material mesoestructurado. La composición química y la modificación superficial de los materiales influyeron sobre la capacidad de adsorción del p-cresol. La afinidad por el p-cresol se vio favorecida para los materiales base sílice (SBA-15 y MFI), y para la zeolita EMC-2 modificada con el APS (ZO_APS). Estos resultados permiten inferir que la zeolita ZO-APS tiene potencial como adsorbente de toxinas urémicas, mediante el control de la relación Si/Al y su funcionalización.

Palabras clave: zeolita EMC-2; SBA-15; p-cresol; adsorción; toxinas urémicas.

MODIFICATION OF EMC-2 NANOZEOLITE AND ITS EVALUATION AS ADSORBENT OF p-CRESOL

Abstract

In this work the synthesis of EMC-2 nanozeolite by crystal seed- assisted hydrothermal method was carried out. The synthesized zeolite was submitted to modification by ion exchange with metallic ions (Ni^{2+} , Cu^{2+}) and aminopropyltriethoxysilane (APS). The obtained materials were characterized by XRD, SEM/EDS and FTIR. The p-cresol adsorption capacity on modified EMC-2 zeolites and silica-base materials: MEL, MFI and SBA-15 were evaluated. By XRD analyses EMC-2 zeolite corresponded to a crystalline phase while MEL and MFI were observed as amorphous phase. In case of SBA-15, it was identified as mesostructured material. The chemical composition and surface modification of adsorbents had influence on the p-cresol adsorption capacity. The affinity of p-cresol was favored for the silica-base materials (SBA-15 and MFI), and for EMC-2 zeolite modified with APS (ZO_APS). These results allow to infer that the ZO_APS zeolite has the potential as adsorbent of uremic toxins, through controlling the Si/Al ratio and its functionalization.

Keywords: EMC-2 zeolite; SBA-15; p-cresol; adsorption; uremic toxins.

1. Introducción

La enfermedad renal crónica (ERC) es considerada una de las principales causas de morbilidad y mortalidad a nivel global. Particularmente, México se ubica en el 9° lugar a nivel mundial de los países con mayor número de habitantes diagnosticados con ERC (Sánchez y col., 2025).

La ERC se caracteriza por la pérdida progresiva e irreversible de la función renal, lo que conlleva a la acumulación de toxinas urémicas en el organismo. Estas toxinas pueden clasificarse según su tamaño molecular y su grado de unión a proteínas plasmáticas. Entre ellas se encuentra el p-cresol, un compuesto fenólico derivado del metabolismo bacteriano del aminoácido tirosina. Este ha sido ampliamente estudiado por sus efectos tóxicos a nivel celular, su potencial carcinogénico y su implicación en procesos inflamatorios y cardiovasculares en pacientes con ERC (Ma y col., 2021; Berg-Lefranc y col., 2008).

Las técnicas tradicionales de tratamiento, como la hemodiálisis, muestran una eficacia limitada en la eliminación de toxinas como el p-cresol, especialmente cuando se encuentra en forma ligada a proteínas. Esto se debe a que las membranas utilizadas en

estos sistemas están diseñadas principalmente para retener moléculas pequeñas y medianas, dejando fuera una fracción significativa de contaminantes emergentes. Esta limitación ha impulsado la búsqueda de materiales adsorbentes alternativos, capaces de eliminar selectivamente estas moléculas desde soluciones acuosas (Ma y col., 2021).

Entre las características de los materiales adsorbentes de toxinas urémicas, estos deben ser biocompatibles y selectivos. Si bien, el carbón activado es un excelente adsorbente, su selectividad es limitada.

Las zeolitas son materiales altamente cristalinos, con una estructura nanoporosa ordenada, que les confiere selectividad por forma y tamaño, por lo que, constituyen una alternativa potencial para la remoción de toxinas urémicas. El tamaño y forma de sus poros depende del tipo de topología, teniendo zeolitas de tamaño de poro, pequeño, mediano, grande y extra-grande. Esto permite seleccionar la zeolita más adecuada con base a su aplicación. Así mismo, las zeolitas son materiales biocompatibles, de baja o nula toxicidad, lo que les permite aplicaciones en el área biomédica. Diversas zeolitas se han evaluado

como adsorbentes de toxinas urémicas, tales como la zeolita FAU tipo Y, mostrando resultados favorables (Raharjo y col., 2019). Por su parte, Abdelhameed y col., (2024) reportaron la evaluación de compositos MOF@celulosa (MOF corresponde a una estructura organometálica porosa) modificados con Cu, Ni y Co para adsorción de p-cresol y creatinina. Ellos encontraron que la capacidad de adsorción de p-cresol se vio favorecida en los compositos modificados, debido a las interacciones intermoleculares de las especies metálicas con el p-cresol.

La zeolita EMC-2 es una zeolita análoga a la zeolita FAU, con la diferencia de que su estructura cristalina es hexagonal, con cavidades tipo caja de mayor tamaño a la zeolita FAU (Zhou y col., 2018). Estas características influirán en los procesos de transporte de masa, difusión y por lo tanto, en la selectividad. Adicionalmente, las propiedades de las zeolitas se ven potencializadas al reducir su tamaño a nanoescala (Mintova y col., 2013). Esto conduce a la obtención de la misma fase zeolítica, pero con cristales donde al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm, por lo que se denominan nanozeolitas. Así mismo, las propiedades de las zeolitas

pueden modularse mediante tratamientos post-síntesis.

Es por ello, que en el presente trabajo se planteó sintetizar nanozeolita EMC-2 mediante el método hidrotermal asistido por cristal semilla. Se estudió el efecto de la modificación de la nanozeolita EMC-2 mediante tratamientos post-síntesis sobre la capacidad de adsorción de p-cresol.

2. Metodología

La metodología consistió en tres etapas: (a) síntesis de zeolita EMC-2, (b) modificación de zeolita EMC-2 y (c) evaluación de la capacidad de adsorción de p-cresol.

2.1. Síntesis de zeolita EMC-2

La síntesis de la zeolita EMC-2 se llevó a cabo mediante el método hidrotermal, con la adición de cristal semilla para favorecer la cinética de nucleación. El procedimiento consistió en la preparación de dos soluciones precursoras, una de sílice y otra de alúmina. Para la solución de alúmina, se disolvió hidróxido de sodio (NaOH) en agua desionizada, y enseguida se incorporó el aluminato de sodio, manteniendo en

agitación hasta su disolución. La solución obtenida se colocó en un baño de hielo y se mantuvo bajo agitación constante durante 10 minutos. En el caso de la solución de sílice, ésta se preparó mezclando homogéneamente sílice coloidal (Ludox HS-40) con agua desionizada. Posteriormente, se añadió hidróxido de sodio, bajo agitación constante hasta completa disolución. La solución obtenida se mantuvo en un baño de hielo con agitación durante 10 minutos.

Una vez preparadas ambas soluciones, la solución de alúmina se añadió gota a gota a la solución sílice manteniendo en agitación. La mezcla obtenida fue de composición molar $5.15\text{SiO}_2: 1\text{Al}_2\text{O}_3: 18.5\text{Na}_2\text{O}: 240\text{H}_2\text{O}$. Enseguida se añadieron los cristales semilla de zeolita EMC-2 y se mantuvo la agitación por 20 minutos más para asegurar una adecuada dispersión y nucleación. Finalmente, la mezcla se sometió a un proceso de cristalización a una temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

El producto de reacción se recuperó mediante centrifugación, y se lavó con agua desionizada. Posteriormente, se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. El material se etiquetó como ZO_Na.

2.2. Modificación de zeolita EMC-2

Para la modificación de la zeolita EMC-2 se prepararon soluciones de NiCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentración 5 mM, y se preparó una solución de APS al 2% (v/v). Se tomaron 250 mL de cada solución y se añadieron 4 g de la zeolita EMC-2 (ZO-Na) a cada uno. La suspensión se mantuvo en agitación por 24 h. Posteriormente, el sólido se recuperó mediante centrifugación y se lavó con agua desionizada. Enseguida se sometió a una etapa de secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Los productos obtenidos se etiquetaron como: ZO-Ni, ZO-Cu y ZO-APS.

2.3. Caracterización fisicoquímica

La zeolita EMC-2 y los materiales base sílice se caracterizaron mediante DRX y MEB/EDS, empleando un Difractómetro D8 Advance y un Microscopio JEOL, respectivamente. Las zeolitas EMC-2 modificadas se analizaron mediante FTIR utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier.

2.4. Pruebas de adsorción de p-cresol

Se preparó una solución patrón de p-cresol de concentración 500 μM en agua desionizada. A partir de ella, se realizó una dilución para obtener una solución de concentración 200 μM de p-cresol que se utilizó en las pruebas de adsorción.

Los materiales evaluados como adsorbentes fueron la zeolita EMC-2 modificada, los materiales base sílice MFI, MEL y la sílice mesoporosa SBA-15. Los materiales base sílice se sintetizaron previamente mediante el método hidrotermal conforme a las condiciones reportadas en la literatura (S. Tolborg y col., 2014, Mintova y col., 2001, Björk 2017).

Para las pruebas de adsorción se tomaron 50 mL de la solución de p-cresol 200 μM y se añadió 0.1 g del material adsorbente a evaluar. La suspensión se mantuvo en agitación por 4 h, tomando alícuotas a distintos intervalos de tiempo. El tiempo de adsorción se estableció considerando el tiempo empleado en los tratamientos de hemodiálisis (Raharjo y col., 2023). La concentración residual de p-cresol se determinó mediante espectroscopia UV-Vis

a una longitud de onda de 282 nm (Raharjo y col., 2023).

La cantidad de p-cresol adsorbido sobre el material adsorbente Q ($\mu\text{mol/g}$) se calculó con la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{V}{m} (C_0 - C_e)$$

Donde V es el volumen de la solución (L), m es la masa del adsorbente en (g), C_0 y C_e son las concentraciones inicial y en equilibrio, respectivamente ($\mu\text{mol/L}$).

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de los adsorbentes

En la Fig. 1 se muestran los patrones de DRX de la zeolita EMC-2 y los materiales base sílice. En el caso de la zeolita ZO-Na (Fig. 1a) se observaron múltiples picos bien definidos y de alta intensidad, indicando una estructura altamente cristalina. Estas señales corresponden a las fases zeolíticas FAU (ICDD 76-0110) y EMC-2 (ICDD 55-0747), lo que indica que durante la síntesis ocurre un intercrecimiento de ambas fases debido a que comparten unidades de construcción tipo SOD. Por otro lado, para los materiales base sílice MEL (Fig. 1b) y MFI (Fig. 1c) estos

correspondieron a una fase amorfa. En el caso de la SBA-15 (Fig. 1d) se observó un pico de baja intensidad en el rango de bajos ángulos ($2\theta < 5^\circ$), típico de materiales mesoporosos con orden estructural a escala nanométrica. Esta señal confirma la formación de una red ordenada de canales mesoporosos característica de la SBA-15. La organización estructural observada es favorable para aplicaciones de adsorción, debido a su alta área superficial lo que promueve la difusión molecular.

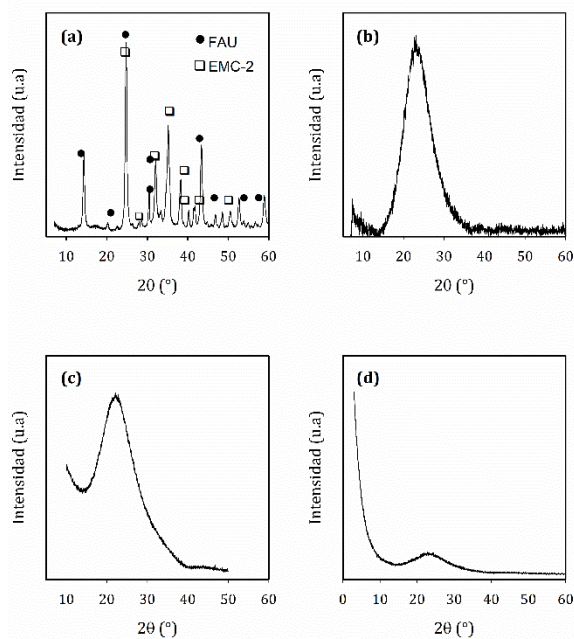


Figura 1. Patrones de DRX de (a) zeolita ZO-Na, materiales base sílice (b) MEL, (c) MFI y (d) SBA-15

Las micrografías MEB y espectros de EDS de la zeolita ZO_Na, y de los materiales MEL y SBA-15 se muestran en la Fig. 2. La zeolita ZO_Na presentó partículas de dimensiones nanométricas compuestas por Si, Al, Na y O (Fig. 2a-b). La SBA-15 mostró la morfología característica tipo varilla de superficie acanalada (Srinivasan y col., 2015), constituidas principalmente por Si y O (Fig. 2c-d). En el caso del material MEL, este se observó como partículas de geometría irregular en las cuales se identificaron como elementos principales: Si, Al, O y Na (Fig. 2d-e).

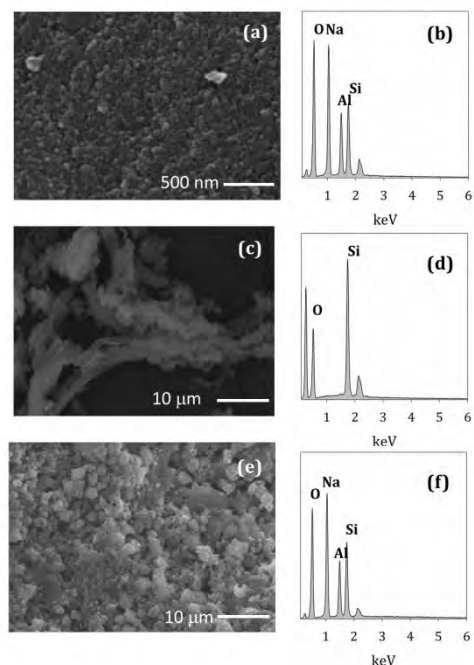


Figura 2. Micrografías MEB y espectros EDS de (a, b) ZO-Na, (c, d) SBA-15 y (e, f) MEL

Respecto a las zeolitas EMC-2 modificadas el análisis de FTIR permitió identificar las bandas características de la estructura zeolítica (Fig. 3). La banda alrededor de 1650 cm^{-1} correspondió a las vibraciones de flexión de las moléculas de agua adsorbida (Byrappa y Kumar, 2007). El estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T (T= Si o Al) se observó en la región de $1090\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Esta señal muestra cambios en su frecuencia para las zeolitas modificadas, esto es asociado al intercambio iónico del sodio por níquel o cobre en la zeolita. Las vibraciones asociadas a la flexión de los tetraedros externos se observaron en 728 cm^{-1} (Byrappa y Kumar, 2007). Así mismo, la banda alrededor de 557 cm^{-1} correspondió a las vibraciones de los anillos dobles de 6 miembros (D6R) característicos de la zeolita EMC-2 (Jantari y col., 2020) indicando que la estructura zeolítica se mantiene después del proceso de modificación. Las bandas en 457 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento de los tetraedros internos T-O (Xia y col., 2019).

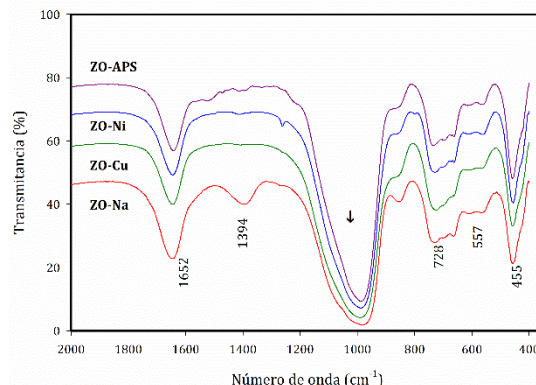


Figure 3. Espectros de FTIR de las zeolitas EMC-2 modificadas

3.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de *p*-cresol

En la Fig. 4 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de *p*-cresol. Como se puede observar las zeolitas EMC-2 modificadas con cobre (ZO_Cu) y níquel (ZO_Ni), así como la zeolita sin modificar (ZO_Na) presentaron nula afinidad por el *p*-cresol. En el caso de la zeolita modificada con APS (ZO_APS) se observó que la funcionalización con grupos amino promovió la afinidad por el *p*-cresol, logrando adsorber $15\text{ }\mu\text{mol/g}$ después de 15 minutos. Sin embargo, después de 2 h se observó una disminución en la cantidad de *p*-cresol adsorbida, indicando que un proceso de desorción está ocurriendo por lo que se puede inferir que la interacción de *p*-cresol con la superficie zeolítica es de baja intensidad. No obstante, transcurridas 4 h la

capacidad de adsorción de p-cresol aumentó nuevamente.

Respecto a los materiales base sílice, la SBA-15 mostró una alta capacidad de adsorción de p-cresol a los 15 minutos logrando adsorber cerca de 30 $\mu\text{mol/g}$. Sin embargo, este se desorbió después de 1 h. En el caso del adsorbente MEL este mostró una menor capacidad de adsorción del p-cresol, con una interacción adsorbente-adsorbato baja lo que condujo a un proceso de desorción. Por otro lado, el p-cresol se adsorbió sobre el material MFI, si bien mostró una menor capacidad de adsorción que el SBA-15, la desorción fue menor

indicando que la interacción del p-cresol en la superficie del MFI es más estable.

Con base en los resultados obtenidos, se puede inferir que la adsorción de p-cresol se vio influenciada por la composición química de los adsorbentes. Particularmente, la zeolita EMC-2 presenta una relación Si/Al de 1.2, lo que le confiere un carácter hidrofílico, por su parte el material MEL presenta una mayor relación Si/Al indicando un carácter más hidrofóbico, características que favorecen la atracción por el p-cresol (Raharjo y col., 2019). En el caso de la modificación de la zeolita EMC-2 con APS

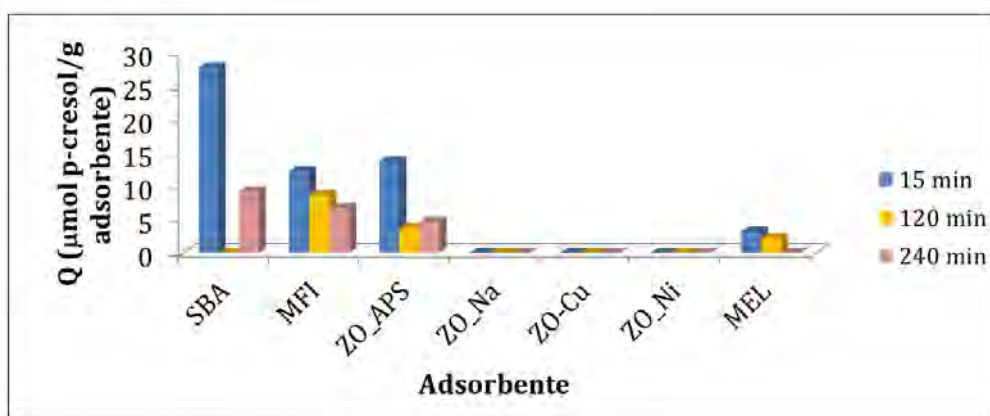


Figura 4. Adsorción de p-cresol sobre los materiales evaluados

ésta mejora la afinidad por el p-cresol. Este comportamiento se puede asociar a que al funcionalizar con grupos amino la superficie de la zeolita adquiere una carga parcialmente

positiva lo que facilita que los OH^- de las moléculas de p-cresol sean atraídas hacia su superficie (Narasimham y col., 2013).

Respecto al material MFI este se caracteriza por ser un material hidrofóbico, lo que explicaría su mayor capacidad de adsorción de p-cresol al favorecer la atracción por los grupos OH⁻ presentes, hacia la superficie del adsorbente (Raharjo y col., 2019). Adicionalmente, al tratarse de materiales porosos, las dimensiones de sus cavidades son de importancia para promover la difusión del p-cresol permitiendo una mayor adsorción. Esto se ve reflejado en los resultados obtenidos por la SBA-15, al ser un material mesoporoso con tamaño de poro > 2 nm.

4. Conclusiones

La síntesis de la zeolita EMC-2 mediante el método hidrotermal asistido con cristal condujo a la obtención de un material zeolítico altamente cristalino. La modificación de la zeolita EMC-2 con APS favoreció la afinidad por el p-cresol. La capacidad de adsorción de p-cresol fue dependiente de la composición química y de la funcionalización de los adsorbentes. La mayor afinidad por el p-cresol se favoreció para los adsorbentes con mayor carácter hidrofóbico, funcionalización con grupos amino, y con estructuras mesoporosas. Estos

resultados permiten inferir que la zeolita ZO-APS tiene potencial como adsorbente de toxinas urémicas, mediante el control de la relación Si/Al y su funcionalización.

Referencias bibliográficas

Abdelhameed, R.D., Hasanin, M.S. (2024). The potential of MOFs embedded in banana cellulose materials for application in dialysis. *Journal of Molecular Liquids*, 404, 124931.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124931>

Bergé-Lefranc, D., Pizzala, H., Paillaud, J. L., Schäf, O., Vagner, C., Boulet, P., Kuchta, B., & Denoyel, R. (2008). Adsorption of small uremic toxin molecules on MFI type zeolites from aqueous solution. *Adsorption*, 14(3-4), 377-387.

<https://doi.org/10.1007/s10450-007-9093-6>

Björk, E.M. (2017) Synthesizing and characterizing mesoporous silica SBA-15: A hands-on laboratory experiment for undergraduates using various instrumental techniques, *Journal of Chemical Education*, 94, 91-94.

<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b01033>

Byrappa, K., Kumar, B.V.S. (2007). Characterization of zeolites by infrared spectroscopy, *Asian Journal of Chemistry*, 19, 4933-4935. <https://asianpubs.org/index.php/ajchem/article/view/20047>

Jantarit, N., Tayraukham, P., Osakoo, N., Föttinger, K., Wittayakun, J. (2020). Formation of EMT/FAU intergrowth and nanosized SOD zeolites from synthesis gel of zeolite NaX containing ethanol. *Materials Research Express*, 7, 075011. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba55a>

Ma, Y., Li, S., Tonelli, M., & Unsworth, L. D. (2021). Adsorption-based strategies for removing uremic toxins from blood. *Microporous and Mesoporous Materials*, 319, 111035. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111035>

Mintova, S., Petkov, N., Karaghiosoff, K., Bein, T. (2001). Transformation of amorphous silica colloids to nanosized MEL zeolite. *Microporous Mesoporous Materials*, 50(2-3), 121-128. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00429-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00429-2)

Mintova, S., Gilson, J.P., Valtchev, V. (2013). Advances in nanozeolites, *Nanoscale*, 5, 6693-6703. <https://doi.org/10.1039/C3NR01629C>

Narasimhan, L., Kuchta, B., Schaefer, O., Brunet, P., Boulet, P. (2013). Mechanism of adsorption of p-cresol uremic toxin into faujasite zeolites in presence of water and sodium cations – A Monte Carlo study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 173, 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.003>

Raharjo, Y., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Fahmi, M.Z., Malek, N.A.N.N., Santoso, D. (2019). Preparation and characterization of imprinted zeolite-Y for p-cresol removal in haemodialysis. *Materials Science & Engineering C*, 103, 109722. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.05.007>

Raharjo, Y., Ismail, A.F., Othman, M.H. D., Fahmi, M.Z., Saiful, Santoso, D., Nugroho, I., Merna, D., Arief, M.D., Pratama, R.C. (2023). Selectively mixed matrix hemodialysis membrane for adequate clearance of p-cresol by the incorporation of imprinted zeolite. *RSC Advances*, 13, 2972-2983. <https://doi.org/10.1039/D2RA07557A>

Sánchez-Huerta, R.S., Cabello-Alvarado, C.J., Andrade-Guel, M.L., García Zamora, M., Valdez-Garza, J.A., Pérez-Álvarez, M., Yasser-Ruiz, A.R., & Ávila-Orta, C.A. (2025). Nanomateriales carbonosos y óxido de silicio para la remoción de toxinas urémicas: una revisión. *Mundo Nano*, 18(34), e69837. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2025.34.69837>

Srinivasan, N., Majumdar, P., Eswar, N., & Bandyopadhyaya, R. (2015). Photocatalysis by morphologically tailored mesoporous silica (SBA-15) embedded with SnO₂ nanoparticles: Experiments and mode. *Applied Catalysis A: General*, 498, 107-116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.015>

Tolborg, S., Katerinopoulou, A., Falcone, D.D., Sadaba, I., Osmundsen, C.M., Davis, R.J., Taarning, E., Fristrup, P., Holm, M.S. (2014). Incorporation of tin affects crystallization, morphology, and crystal composition of Sn-Beta. *Materials Chemistry A*, 2, 20252. <https://doi.org/10.1039/C4TA05119J>

Xia, S., Chen, Y., Xu, H., Lv, D., Yu, J., Wang, P. (2019). Synthesis EMT-type zeolite by microwave and hydrothermal heating. *Microporous Mesoporous Materials*, 278, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.012>

Zhou, Y., Chen, W., Wang, P., Zhang, Y. (2018). EMT-type zeolite for deep purification of trace polar-oxygenated compounds from light olefins. *Microporous Mesoporous Materials*, 271, 273-283. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.033>