

Artículo de investigación

Optimización de la Adsorción de Furfural: Un Enfoque Innovador empleando MoS₂ Soportado en MgAl como Catalizador

Optimization of Furfural Adsorption: An Innovative Approach using MgAl – supported MoS₂ as a catalysts

Angelica Guevara¹, José J. Martínez ², Sonia Mancipe ² ✉, Claudia Castañeda ² y Hugo Rojas ² y Francisco Tzompatici ³

¹Servicios Geológicos Integrados, Cra 28 N° 83-28, Bogotá 110121, Colombia

²Grupo de Catálisis, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja 150003, Boyacá, Colombia.

³Grupo ECOCATALISIS, Departamento de Química, Área de catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No 189, México, D.F. 09340, México.

Recepción: 10-oct-2024 Aceptado: 8-nov-2024

Resumen

El estudio de materiales tipo hidrotalcita en diferentes reacciones ha presentado un gran interés en diferentes campos como la catálisis, la presente investigación se centró en el uso de sólidos de MoS₂ soportados sobre MgAl con diferentes contenidos de Mo al 5 %, 10 % y 15 % en peso. La caracterización de los sólidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con el fin de evaluar las propiedades cristalográficas, morfológicas, espectroscópicas y microscópicas que permitieron evidenciar la formación de los materiales laminares. Por otra parte, la evaluación de la adsorción del contaminante se determinó por medio de espectrofotometría UV-Vis, en el estudio se evaluaron cada uno de los sólidos sintetizados, la masa de material adsorbente, la temperatura de adsorción y la concentración de furfural. Los estudios mostraron que a temperaturas de 18°C y 30°C se presenta una cinética de pseudo primer orden, lo que indica que es posible la adsorción del furfural por los materiales utilizados.

Palabras Clave: furfural, hidrotalcita, MoS₂, adsorción.

Abstract

The study of hydrotalcite type materials in different reactions has been of great interest in different fields such as catalysis. The present research focused on the use of MoS₂ solids supported on MgAl with different Mo contents at 5 %, 10 % and 15 % by weight. The characterization of the solids was carried out by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to evaluate the crystallographic, morphological, spectroscopic and microscopic properties that allowed to demonstrate the formation of the laminar materials. On the other hand, the evaluation of the adsorption of the contaminant was determined by means of UV-Vis spectrophotometry. In the study, each of the synthesized solids, the mass of adsorbent material, the adsorption temperature and the concentration of furfural were evaluated. The studies showed that at temperatures of 18°C and 30°C, pseudo-first-order kinetics occur, indicating that adsorption of furfural by the materials used is possible.

Keywords: furfural, hydrotalcite, MoS₂, adsorption.

1. Introducción

A través del tiempo se ha evidenciado que existe una disminución en la calidad del agua ocasionada por el derrame de residuos industriales, agrícolas y domésticos a los diferentes recursos hídricos [1]. Una de las principales fuentes de contaminación del agua es la liberación de sustancias tóxicas provenientes de la industria petroquímica y de las refinerías de petróleo [2]. Estos residuos contaminantes no son biodegradables y no se eliminan fácilmente a través del uso de sistemas biológicos, sistemas que suelen tener altos costos de operaciones y pueden tener implicaciones negativas por la presencia de estos reactivos en los microorganismos [3]. Tal es el caso de la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica como biocombustible, este es un método rentable, pero durante la producción de etanol se libera una gran cantidad de compuestos tóxicos, los cuales incluyen ácidos orgánicos, compuestos fenólicos y furanos como furfural (FAL) y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) [1, 4].

El FAL ($C_5H_4O_2$) es un aldehído heterocíclico, también conocido como 2-furaldehído, un líquido incoloro que se oxida en contacto con el aire [5]. Este reactivo se produce a partir de desechos y residuos agroindustriales que contienen carbohidratos conocidos como pentosanos y es uno de los principales productos de las biorrefinerías lignocelulósicas [6]. El empleo de $C_5H_4O_2$ se encuentra en la química del petróleo, como herbicida y fungicida, en la extracción de aceites vegetales, en aceites para lubricantes, productos farmacéuticos, en la fabricación de resinas fenólicas, en la industria agroquímica, como agente aromatizante, en la industria de los plásticos para la producción de productos intermedios como nylon y como disolvente [7]. Es así como el constante uso de FAL, las fugas en los procesos industriales y el mal tratamiento de las plantas hace que este compuesto llegue a fuentes hídricas, como es el caso de las aguas residuales de plantas de caucho que alcanza una cantidad del contaminante de 1,7 g/L [5]. Por otra parte, es importante considerar que la presencia de FAL en el agua ocasiona efectos adversos en los organismos vivos destruyendo la microflora, lo que dificulta el tratamiento biológico y termina afectando la salud humana, considerando que este compuesto puede ingresar al cuerpo por vía respiratoria y/o percutánea ocasionando irritaciones en la piel, las membranas mucosas y las vías respiratorias [5, 8]. También, las disoluciones de FAL afectan el metabolismo respiratorio anaeróbico de las levaduras inhibiendo los procesos fermentativos enfocados a la producción de bioetanol, ya que el FAL es un compuesto tóxico para los microorganismos como *S. cerevisiae* [9].

El interés por la remoción de furfural de las aguas residuales se ha incrementado por las razones anteriormente expuestas, no sólo con el objetivo de contrarrestar sus efectos sobre la salud, sino también para la eliminación de los residuos industriales que lo contienen. Los principales métodos que se han utilizado para su tratamiento son la extracción con solvente, los tratamientos biológicos y la adsorción; en el caso de la extracción, la recuperación del solvente y su solubilidad en el agua genera limitaciones, los tratamientos biológicos que incluyen procesos aeróbicos y anaeróbicos, suelen ser lentos y costosos [7]. Por ende, la adsorción resulta ser un método viable para tratar este tipo de contaminantes.

Diferentes materiales se han empleado para llevar a cabo procesos de adsorción como es el caso del carbón activado, un sólido ampliamente evaluado en este tipo de procedimientos. Sin embargo, algunos estudios muestran que la eficiencia de la adsorción de contaminantes empleando carbón activado se ve limitada por el incremento en el uso de la cantidad de adsorbente y la disminución de la concentración inicial del contaminante, lo que ocasiona una baja en la eficiencia de eliminación [10]. Por otro lado, el uso de compuestos nanoporosos con el MCM-48, emplea tensoactivos como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), un compuesto altamente tóxico para la salud y para los organismos acuáticos, además, la capacidad de adsorción de MCM-48 es baja de alrededor de 196,10 mg/g [11]. El uso de arcillas naturales como la bentonita modificada con CTAB también se ha empleado como adsorbente, pero en este caso el tiempo de adsorción es de alrededor de 24 h, el elevado tiempo de adsorción hace que el proceso no sea eficiente ni viable [12].

Una posibilidad de estudio para la adsorción de contaminantes es la síntesis de otros materiales que pueden presentar propiedades que favorezcan la eliminación de este tipo de sustancias, tal es el caso de los sólidos tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como arcillas aniónicas [13]. Estos materiales presentan la fórmula general $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+} + (OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} representan los cationes di y trivalentes, respectivamente; m el contenido de agua, $n-$ la carga del anión y x el grado de sustitución del metal divalente [14]. Este tipo de materiales se caracterizan por presentar propiedades como estabilidad térmica y química, sitios básicos, alta capacidad de intercambio iónico y elevada capacidad de adsorción [15].

Por otro lado, el MoS_2 es uno de los compuestos más estudiados en la química de materiales. Constituye el principal componente activo de los catalizadores soportados obtenidos a partir de metodologías de hidrotratamiento [16]. El MoS_2 es un compuesto que puede existir bajo varias fases polimórficas, 1T (estructura trigonal), 2H (Hexagonal) y 3R (Romboédrica) [17, 18]. La fase 2H es termodinámicamente estable, tiene los átomos de molibdeno coordinados por el azufre en una geometría trigonal-prismática y una simetría hexagonal [19]. Por otra parte, la fase 1T es metaestable, tiene los átomos de molibdeno coordinados por el azufre en una geometría octaédrica y una simetría tetragonal, y la fase 3R tiene una geometría trigonal-prismática y una simetría romboédrica [17].

Desde esta perspectiva, en la presente investigación se realizó la síntesis de una serie de materiales laminares de $MoS_2/HT-MgAl$ con contenidos de molibdeno al 5, 10 y 15% en peso para ser empleados en la adsorción de furfural que como se mencionó es altamente contaminante

2. Materiales y Métodos

2.1. Síntesis de los materiales

2.1.1. Síntesis de la hidrotalcita MgAl

La síntesis de la hidrotalcita MgAl (HT-MgAl) se realizó empleando el método de coprecipitación. Para ello se mezclaron

225 mmol de nitrato de magnesio hexahidratado (PanReac 98 %) y 75,2 mmol de nitrato de aluminio nonahidratado (PanReac 98 %) en proporción de 3:1, la mezcla se mantuvo en agitación durante 30 min. Luego se adicionaron 1012,4 mmol de urea (PanReac 9+9 %) y se ajustó la temperatura a 60°C con agitación de 350 rpm durante 12 h. Posteriormente, se ajustó la temperatura a 100°C y se mantuvo así por 10 h con el fin de llevar a cabo la hidrólisis de la urea. Una vez transcurrió este tiempo, el pH de la solución se ajustó a 9,5 con una solución 2 M de NaOH/Na₂CO₃ (PanReac 98%/Aldrich 99 %). La solución se dejó en añejamiento durante 36 h con el fin de asegurar la formación de las láminas. Finalmente, las suspensiones se filtraron y se lavó varias veces con agua destilada hasta la desaparición de una coloración blanca, asegurando que el pH sea 7, para después ser secadas a 80°C durante 12 h. Los sólidos obtenidos se maceraron en un mortero de ágata para obtener polvos finos.

2.1.2. Síntesis de los materiales MoS₂/HT-MgAl

Inicialmente se llevó a cabo la impregnación de molibdeno sobre la hidrotalcita MgAl empleando como precursor molibdato de sodio dihidratado (Aldrich 99,5 %), esto con el fin de obtener materiales con contenidos de molibdeno al 5, 10 y 15 % en peso. La mezcla del soporte HT-MgAl con la cantidad estequiométrica del precursor de molibdeno se dejó a 70°C con agitación de 350 rpm durante 12 h, posteriormente se filtró y se lavó varias veces con agua destilada hasta alcanzar un pH 7, el precipitado se secó a 80°C y se maceró.

Posterior a la impregnación con molibdato de sodio dihidratado, las muestras se sulfuraron con tiourea con un exceso del 20 % del valor estequiométrico de la síntesis con molibdeno, cada uno de los sólidos se puso en reflujo a 70°C con agitación de 350 rpm durante 12 h para de esta manera obtener los materiales de MoS₂/HT-MgAl. Los sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 80°C durante toda la noche obteniendo de esta manera MoS₂/HT-MgAl 5 %, MoS₂/HT-MgAl 10 % y MoS₂/HT-MgAl 15 %.

2.1.3. Síntesis de MoS₂

Para la obtención MoS₂ se disolvieron 4,4 mmol de molibdato de sodio dihidratado (Aldrich 99,5 %) y 31,5 mmol de tiourea (Aldrich 99 %) en 60 mL de agua destilada. La mezcla de los precursores se adicionó a un reactor tipo batch a una temperatura de 205°C durante 24 horas. El MoS₂ se filtró y se secó a 70°C durante 12 h.

2.2. Caracterización de los materiales sintetizados

Los materiales sintetizados se caracterizaron por diferentes técnicas que permitieron evaluar las propiedades morfológicas, texturales y espectroscópicas. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de todos los materiales se realizaron en un difractómetro Rigaku Miniflex II, medidos en ángulo 2θ de 5-90° con un incremento de paso de 0,05° y radiación Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm). El análisis de Fisisorción para evaluar las propiedades texturales se realizó a partir de las isotermas

de adsorción-desorción de nitrógeno, que se obtuvieron empleando un equipo de porosimetría ASAP 2020. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 90°C durante 12 horas a condiciones de vacío de 10⁻³ mmHg. El análisis de fisisorción a -196,15°C de las muestras se realizó empleando los métodos BET. El análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 1550 FT-IR acoplado a un accesorio ATR. Los sólidos se analizaron a temperatura ambiente con una resolución de 4.0 cm⁻¹ considerando el intervalo de 4000-400 cm⁻¹. La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de la HT-MgAl y de MoS₂/HT-MgAl (5, 10 y 15 %) se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi, usando radiación Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), con una energía y tamaño de paso de 25 eV y 0,05 eV, respectivamente, con un tiempo de permanencia de 50 ms y presión constante de 10⁻⁸ mbar dentro de la cámara de análisis. Como referencia de energía interna para XPS se empleó la señal de C 1s (284,6 eV). Finalmente, la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) del soporte HT-MgAl y el material MoS₂/HT-MgAl 10 %, se obtuvo mediante el uso de un equipo JEOL NeoScope JCM-5000 a 10 kV.

2.3. Evaluación de la adsorción de Furfural (FAL)

2.3.1. Adsorción de Furfural

El estudio de la adsorción de furfural (MERK 99 %) sobre los materiales de HT-MgAl, MoS₂ y MoS₂/HT-MgAl se llevó a cabo preparando una solución de 10 mL de FAL, la solución de FAL se dispuso en un beaker de 50 mL que contenía la cantidad de material adsorbente, manteniendo una agitación magnética constante, se tomaron alícuotas de 10 μ L cada hora hasta alcanzar 8 h del proceso de adsorción. Las soluciones obtenidas cada hora se filtraron empleando un filtro de jeringa con membrana de PVDF (tamaño de poro de 0,22 μ m y diámetro de 13 mm) y se diluyeron con agua destilada a 1 mL. El seguimiento se hizo en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 300 siguiendo la banda a 277 nm, que es característica de este compuesto.

Para tener un estudio más completo se realizaron los experimentos de adsorción considerando: La temperatura (18 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C), la concentración de FAL (1 mM, 2 mM, 3 mM y 4 mM), la cantidad de adsorbente (0,5 mg, 1 mg, 2 mg, 3 mg y 4 mg) y la velocidad de agitación (0 rpm, 80 rpm, 160 rpm, 250 rpm y 320 rpm). Una vez definido el material con mayor capacidad de adsorción, la cantidad óptima de éste y la velocidad de agitación se procedió a llevar a cabo los experimentos cinéticos. La cinética se determinó analizando las diferentes concentraciones iniciales de FAL a diferentes intervalos de tiempo. Para las isotermas se evaluaron las soluciones de FAL de diferentes concentraciones iniciales respecto a la temperatura.

2.3.2. Capacidad de adsorción

El porcentaje de remoción o adsorción define la cantidad de FAL adsorbida en una unidad de masa de material laminar en un tiempo t (q_t , mg/g) y en el equilibrio (q_e , mg/g), calculada

a partir de las Ec. (1), (2) y (3):

$$\text{Eficiencia de la remoción}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{M} \quad (2)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{M} \quad (3)$$

Donde, C_t (mg/L), C_0 (mg/L) y C_e (mg/L) representan la concentración de FAL después de un tiempo t (min), la concentración inicial y la concentración de equilibrio, respectivamente. El volumen de la solución se denota V (L) y M (g) representa la masa del adsorbente.

2.3.3. Modelos cinéticos de adsorción

El mecanismo de adsorción se abordó a través del estudio y aplicación de modelos cinéticos que describen los procesos de adsorción en fase líquida, tal es el caso del modelo de pseudo primer orden Ec. (4) y pseudo segundo orden Ec. (5). Esto con el fin de determinar la dinámica del proceso de adsorción, que mediante el coeficiente de correlación arrojado se encuentra el mejor ajuste

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (4)$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (5)$$

Donde $[A]_t$ (M) es la concentración a tiempo t , k (M/s) es la constante de velocidad y t (s) es el tiempo.

2.3.4. Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de FAL se probó con los modelos expresados linealmente de la isoterma de Langmuir Ec. (6) y Freundlich Ec. (7), con el objetivo de poder describir cómo interactúan las partículas de adsorbato y adsorbente.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Donde C_e (mg/L) representa la concentración residual de FAL después de la adsorción, Q_e (mg/g) representa la capacidad de adsorción en equilibrio, Q_m (mg/g) representa la capacidad máxima de adsorción, K_L (mL/mg) es la constante de Langmuir; k_F (mg/g)/(L/mg)^{1/n} es la constante empírica de Freundlich que indica la capacidad de adsorción, mientras que n es la constante empírica de Freundlich ligada a la intensidad de adsorción.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los materiales

3.1.1. Difracción de Rayos X

Los estudios de Difracción de Rayos X mostrados en la Figura 1a se llevaron a cabo con el objetivo de identificar la fase cristalina, el tamaño de cristalito y los parámetros de red de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados por el método de coprecipitación e impregnados con MoS₂. Como se observa, todos los materiales laminares muestran señales en 2θ a 10,0°, 19,9°, 34,8°, 38,1°, 43,7°, 60,9° y 61,8°, asociadas a los planos (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (113), respectivamente (JCPDS n° 35-0965), característicos de la hidrotalcita en una red hexagonal con simetría de romboedros R-3m [20, 21]. Los picos en 10,03°(003) y 19,96°(006) son resultados de la difracción por planos basales paralelos que indican una estructura ordenada en capas de HT-MgAl altamente cristalina, y los picos de reflexión en 60,99°(110) y 61,77°(113) son atribuidos a la disposición de los átomos dentro de las capas de MgAl-OH [21]. Como se puede observar, la intensidad del plano (003) característico de la estructura tipo hidrotalcita disminuye con el incremento en el contenido de molibdeno en el material y, por tanto, también la cristalinidad disminuye, este comportamiento es probablemente debido a la introducción de una mayor distorsión en la capa tipo brucita al estar presente el MoS₂, lo que ocasiona una diferencia en la evolución cristalográfica en el material después de impregnar con molibdeno y sulfuración con tiourea [22, 23].

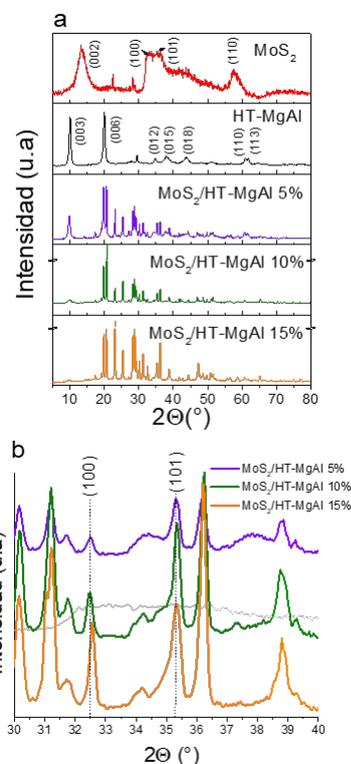


Figura 1: Difractogramas de a) los sólidos laminares sintetizados, b) Ampliación de los planos (100) y (101) del MoS₂ en los materiales impregnados

En la Figura 1a se muestran los planos característicos para MoS₂ en los ángulos 13,4°, 32,9°, 35,6° y 57,7°, correspondientes a (002), (100), (101) y (110), respectivamente de acuerdo con la carta JCPDS n° 37-1492 [24]. Como se puede apreciar en la figura para MoS₂ la señal en 2θ a 13,41° del plano (002) es muy fuerte, formado por la dispersión entre las capas apiladas de Mo-Mo, lo que indica una estructura multicapa del MoS₂ [25]. Además, se observa que los picos de los planos (002), (100) y (110) muestran un ensanchamiento, lo que indica que el MoS₂ tiene una cristalinidad pobre, evidente de la fase 1T-MoS₂ [26]. En la Figura 1b se muestra la ampliación del plano (100) y (101) en los materiales que contienen MoS₂ al 5, 10 y 15 %, como se puede ver es evidente el incremento de la intensidad de las señales a medida que se incrementa el contenido de MoS₂ en el soporte.

Tabla 1: Evaluación estructural y textural de los sólidos HT-MgAl y MoS₂/HT-MgAl.

Catalizador	Tamaño de cristalito promedio del material (nm)	Parámetros de red (nm)		Área superficial S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
		a	c		
HT-MgAl	6,34	0,30	2,64	1,54	22,6
MoS ₂	2,34	0,412	0,71	0,270*	84,0*
MoS ₂ /HT-MgAl 5%	20,6	0,305	0,271	2,19	61,4
MoS ₂ /HT-MgAl 10%	26,2	0,305	0,267	1,37	53,1
MoS ₂ /HT-MgAl 15%	26,6	0,305	0,271	1,13	58,8

*valor tomado de la literatura [27].

De igual manera, para complementar el estudio cristalográfico, se evaluó el tamaño de cristalito de los materiales laminares por medio de la ecuación de Scherrer. Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que al aumentar el contenido de MoS₂ en la HT-MgAl hay un incremento en el tamaño de cristalito. Este aumento puede deberse a aglomerados de las partículas formados en el proceso de síntesis [28].

Los parámetros de red a y c indican la distancia entre cationes y la distancia interlamina, respectivamente [33]. En la Tabla 1 se muestra el valor de a para el plano (110) que se calculó a partir de la fórmula $a=2d(110)$ en el primer doblete del plano ubicado a 60,99°, y en el caso del parámetro c, este se obtuvo desde, $c=3d(003)$ a partir del primer pico basal ubicado en 10,03° [29]. Los resultados indican que para los materiales laminares impregnados con MoS₂ no hay una variación significativa en los parámetros a y c, lo cual es indicativo de que no hay cambios en la distancia entre cationes y en la distancia interlamina. Los parámetros de red hexagonal a y c para el sólido MoS₂, fueron a=4,12 nm y c=7,14 nm, calculados con la fórmula $a=(V/4,5)^{1/3}$, donde V es el volumen de la celdilla, y $c=a(3)^{1/3}$.

3.2. Fisorción de nitrógeno

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos obtenidos por coprecipitación e impregnación con MoS₂. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los sólidos revelan la presencia de isotermas tipo IV(a) con bucles de histéresis H3, propias de materiales mesoporosos con una fuerte interacción

adsorbato-adsorbente que presentan agregados de partículas en forma de placas o de rendija [20, 30]. En comparación con la HT-MgAl, el bucle de histéresis de los materiales MoS₂/HT-MgAl se hace más cerrado, lo que indica que posiblemente el número de poros se ha reducido debido a la presencia del MoS₂ en la superficie del soporte HT-MgAl [31]. La adición del MoS₂ no muestra un cambio en el tipo de isoterma, lo cual indica que no es afectado drásticamente en su morfología y el tipo de arreglo o acomodo de las partículas con el depósito de MoS₂.

En la Tabla 1, se presentan los valores de área superficial de los materiales sintetizados, en esta se puede evidenciar áreas superficiales S_{BET} de la HT-MgAl y de los materiales impregnados bajos, estos resultados podrían estar relacionados con la nucleación en el proceso de síntesis de la hidrotalcita que ocurre de manera simultánea con el crecimiento del cristal. El área superficial de HT-MgAl y el material con el 5 % de molibdeno presentan un área superficial similar, lo que puede ser debido al bajo contenido de metal en el soporte. Con el incremento en el contenido de Mo al 10 y 15 % se observa una pequeña disminución en el valor de área superficial que puede deberse a la presencia de aglomerados de MoS₂ en el soporte y el tamaño de poro de este, de acuerdo con lo reportado por Wang et al. [27].

3.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3 se presentan los espectros FTIR para los materiales sintetizados por el método de coprecipitación. En todos los espectros se puede observar señales entre 3700 – 3000 cm⁻¹ características de la vibración de elongación de los grupos hidroxilo presentes en las láminas [32]. Sin embargo, se observa que a 3161 y 3264 cm⁻¹ se muestran las vibraciones $\nu(N-H)$ y $\nu(S-H)$, respectivamente [33]. Una vibración de flexión de los grupos O-H presentes en las moléculas de agua que se encuentran en la región interlamina está ubicada a 1645cm⁻¹ como puede evidenciarse en la Figura 3 [26]. La señal a 1340 cm⁻¹ corresponde a la vibración de tensión de los iones carbonatos, CO₃²⁻, presentes en la región interlamina de la hidrotalcita [34]. Entre 1000 y 500 cm⁻¹ aparecen pequeñas vibraciones de tensión correspondientes al enlace M-OH (M=Mg y Al) características de este tipo de materiales [35].

En los espectros FTIR de los materiales MoS₂/MgAl con diferentes contenidos de MoS₂ se muestra la presencia de una banda de vibración de estiramiento antisimétrica correspondiente a los enlaces Mo=O situada en 1083 cm⁻¹. Finalmente, un pico en 723 cm⁻¹ atribuido a la vibración de estiramiento del enlace Mo-S, que incrementa con el aumento del contenido de molibdeno en el material [20].

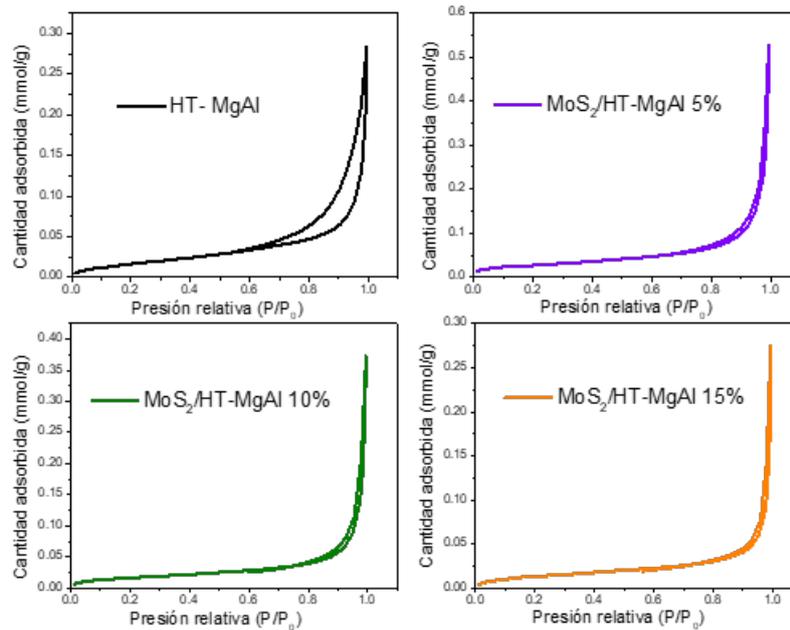


Figura 2: Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos HT-MgAl, MoS₂/HT-MgAl 5 %, 10 % y 15 %.

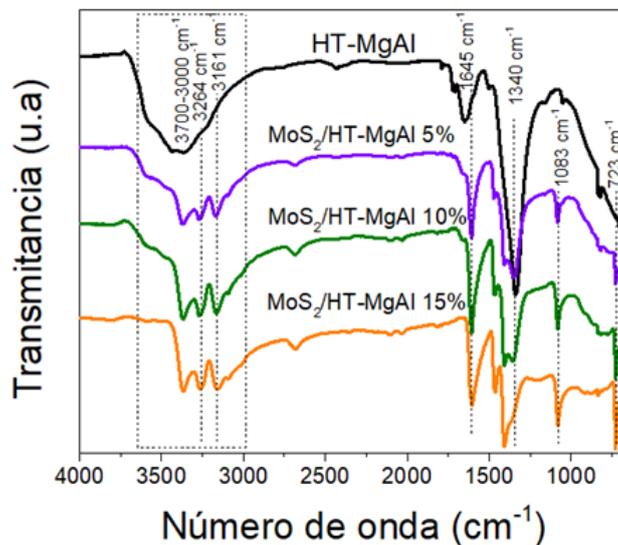


Figura 3: Espectros FTIR de los sólidos laminares

3.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 4 muestra los espectros XPS de los materiales HT-MgAl, MoS₂ y MoS₂/HT-MgAl al 5, 10 y 15 %. El espectro de Mg 1s (Fig. 4a) muestra un pico con energía de enlace de 183,23 eV correspondiente al estiramiento Mg-OH, indicando que posiblemente el grupo Mg-OH está unido entre las láminas por enlaces CO₃²⁻ [36]. El espectro de Al 2p (Fig. 4b) muestra un pico a 73,83 eV correspondiente al grupo Al-OH [37].

El espectro del Mo 3d (Fig. 4c) para el MoS₂ presenta dos dobletes, el primero con dos picos fuertes con una energía de enlace en 228,46 eV y 231,70 eV, que indican la existencia

de Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, respectivamente, los cuales están asociados al estado de oxidación del Mo⁴⁺, que surgen de la fase 1T (Tetragonal). El segundo doblete con dos picos débiles en 229,11 eV y 232,19 eV correspondientes a Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, respectivamente, son atribuidos al estado de oxidación Mo⁴⁺, originados de la fase 2H (Hexagonal)[21]. En cuanto a los sólidos impregnados al 5, 10 y 15 % se observa un corrimiento hacia el azul, es decir hacia una energía de enlace más alta, esto posiblemente dado a la introducción de una mayor distorsión en la capa tipo brucita por la presencia del MoS₂ [22]. Además de encontrarse los picos del molibdeno, aparece un pico a 225,87 eV correspondiente al azufre causado por el S 2s en el MoS₂, el cual aumenta su intensidad a medida

que se incrementa el contenido de MoS₂ en el soporte [38]. El espectro S 2p (Fig. 4d), para el MoS₂ muestra dos picos, el primero a 161,36 eV atribuido a S 2p_{3/2}, correspondiente a grupos azufre apicales (S²⁻) de la fase tetragonal, y el segundo a 162,66 eV atribuido a S 2p_{1/2} correspondiente a la existencia de disulfuros puente (S₂²⁻) de la fase hexagonal [39]. Estos resultados muestran que los materiales MoS₂/HT-MgAl han sido sintetizados con éxito y que poseen una alta proporción de fase 1T, lo que concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

El espectro C 1s (Fig. 4e) para la HT-MgAl muestra dos picos, el principal centrado en 283,96 eV que representa un pico de C estándar, y un pico débil a 287,84 eV correspondiente al enlace C=O, proveniente de los iones CO₃²⁻ [40]. Para el MoS₂ se observan tres picos, en 284,23 eV que representa el pico estándar de C, y en 285,79 eV y 288,39 eV, la presencia de especies C-N y C=S respectivamente, procedentes de la tiourea utilizada durante la síntesis [41]. Los sólidos impregnados conservan las señales de la HT-MgAl, sin embargo, para el material MoS₂/HT-MgAl 15 % tiene además un pico a 281,83 eV que posiblemente corresponde al enlace C-Mo formado con carbono procedente de los iones CO₃²⁻ durante la impregnación [42]. Por último, el espectro de O 1s (Fig. 4f) presenta tres picos, a 529,61 eV correspondiente al oxígeno de la red superficial, a 530,72 eV atribuido a grupos O-H y a 531,90 eV correspondiente a iones CO₃²⁻ presentes en la región interlamina [37].

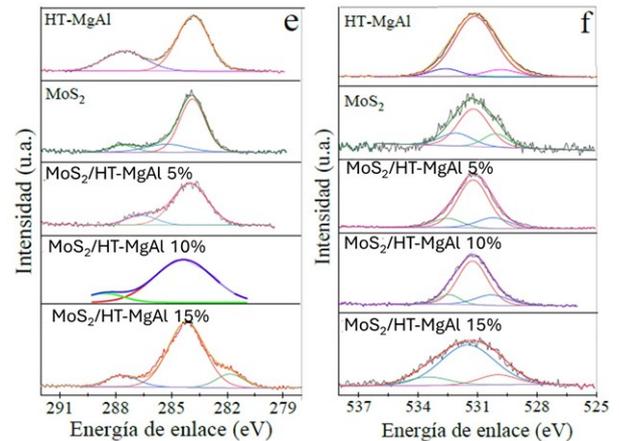


Figura 4: Espectros XPS del a) Mg 1s, b) Al 2p, c) Mo 3d, d) S 2p, e) C 1s y f) O 1s

3.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) observadas en la Figura 5, realizadas al soporte HT-MgAl y al catalizador MoS₂/HT-MgAl 10 %, muestran la morfología de los materiales laminares. En la Figura 5a se puede observar que la HT-MgAl tiene una morfología de plaquetas hexagonales características de este tipo de materiales. Para el caso de la Figura 5b se evidencia que la superficie del material ha cambiado tras el proceso de impregnación con MoS₂, mostrando un poco de desorden. De igual manera, en la Figura 5b se observa la formación de aglomerados de MoS₂ en forma de flor, que cubren una gran parte de la superficie del soporte [43].

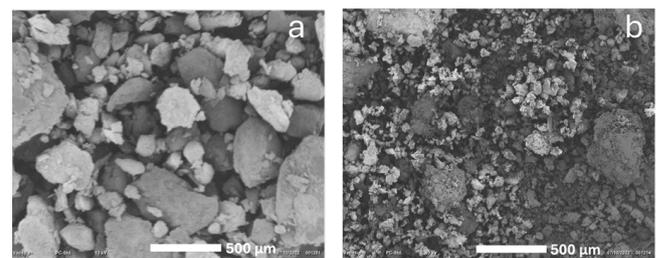
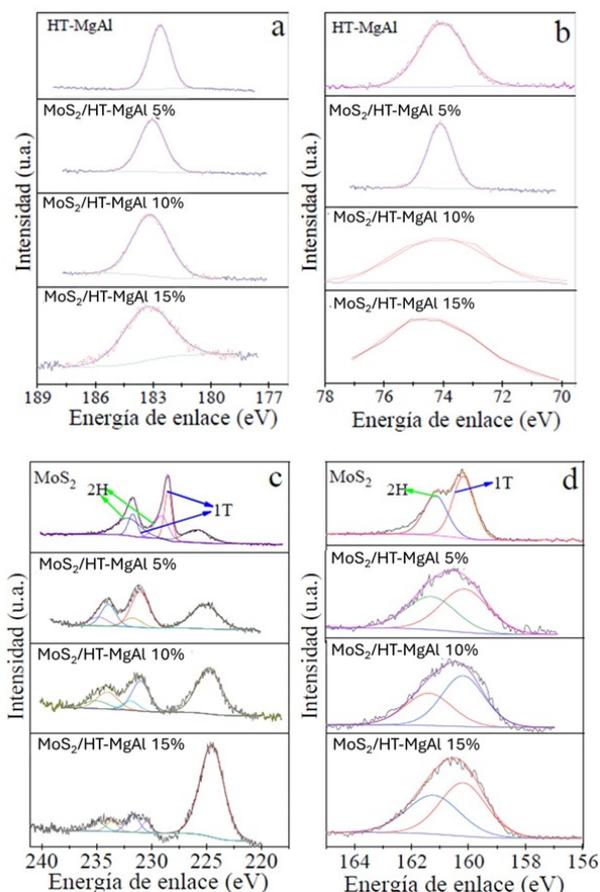


Figura 5: Imágenes SEM: (a) HT-MgAl, (b) MoS₂/HT-MgAl 10 %

3.6. Evaluación de la Adsorción

La evaluación de la adsorción de furfural (FAL) se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-Vis. En la Figura 6a, se puede observar que el FAL presenta una banda de adsorción a 277 nm correspondiente a la transferencia de electrones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo funcional aldehído y una banda menos intensa a 228 nm que corresponde a la transición del anillo de furano [44]. La disminución de la banda a 277 nm mostrada en la Figura 6b indica que a medida que se incrementa el tiempo de exposición del contaminante con el catalizador



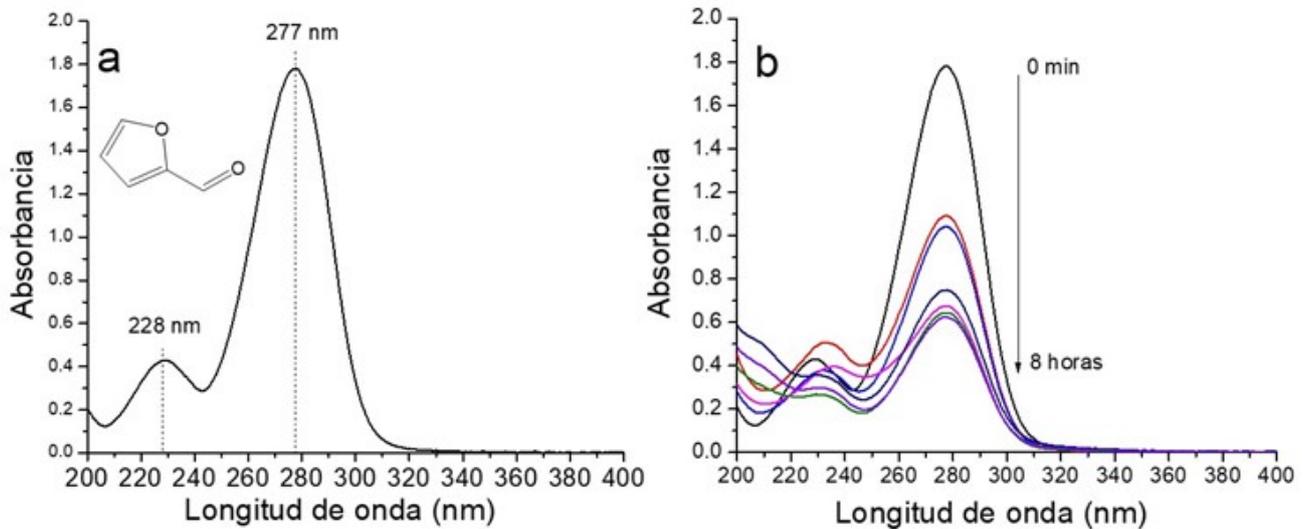


Figura 6: Espectros UV -Visible del furfural.

existe adsorción del FAL.

La evaluación de la adsorción de furfural se realizó con cada uno de los sólidos sintetizados, una vez se determinó cual era el mejor material se evaluó la cantidad de material adsorbente y el efecto de la temperatura en la adsorción.

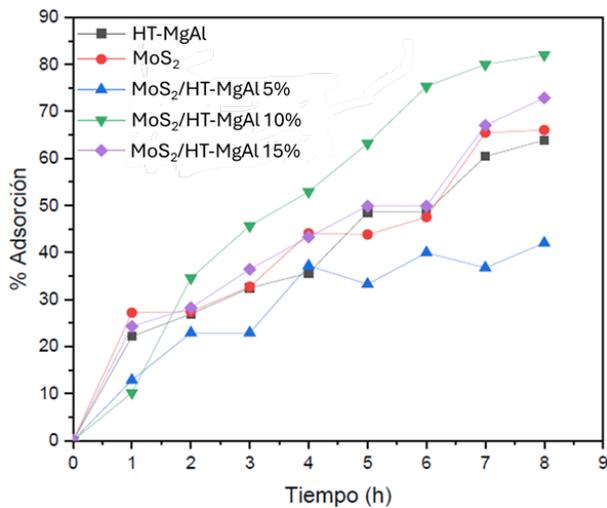


Figura 7: Evaluación de la adsorción con los materiales sintetizados. ([FAL]: 2 mM, tiempo de contacto: 8 h, cantidad de adsorbente: 2 mg).

La evaluación de las propiedades de adsorción, empleando la HT-MgAl y los sólidos de MoS₂/HT-MgAl con diferente contenido de metal, se realizó con el fin de obtener el mejor material con el mayor porcentaje de adsorción de FAL. En la Figura 7 se evidencia que el soporte HT-MgAl y el MoS₂ mostraron un 63,88 % y un 66,04 % de adsorción del contaminante, respectivamente, al transcurrir las 8 horas de adsorción. Para el caso del material MoS₂/HT-MgAl 5 %, este presenta el menor porcentaje de adsorción alcanzando un 42,03 %, esto probablemente debido a que este sólido es el

que tiene el mayor tamaño de poro, con respecto a los sólidos del 10 y 15 % de MoS₂, como se mostró en la Tabla 1. Un incremento en el tamaño de poro hace que ocurra con mayor frecuencia una adsorción y desorción del material contaminante en los sitios activos, ocasionando, que la interacción adsorbato-adsorbente disminuya [45].

El material MoS₂/HT-MgAl 15 % disminuye la capacidad de adsorción en un 10 % respecto al material MoS₂/HT-MgAl 10 %, este último alcanzó un porcentaje de adsorción del 82,02 %, lo que sugiere que efectivamente la presencia de MoS₂ en la superficie del soporte HT-MgAl ayuda a la capacidad de adsorción. Además, se puede observar que el porcentaje óptimo de MoS₂ impregnado en la hidrotalcita es del 10 %, esto posiblemente debido a que con un incremento de MoS₂ en la superficie se logra la saturación y se obstruyen los sitios activos para la adsorción.

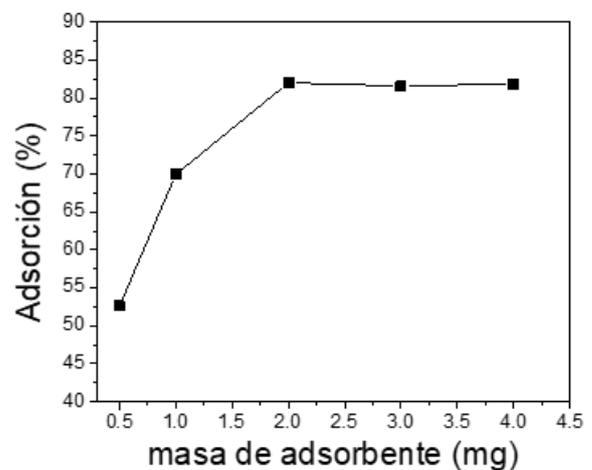


Figura 8: Evaluación de la cantidad de masa de adsorbente/10 mL de solución empleando el sólido MoS₂/HT-MgAl 10 %, 2mM de FAL y 8 horas de adsorción.

Una vez identificado el mejor material, se determinó la cantidad óptima de sólido para el proceso de adsorción de FAL. En la Figura 8, se observa que la remoción de FAL en la solución al transcurrir 8 horas se incrementa hasta un límite. Cuando se emplean 2 mg de adsorbente la concentración de FAL en la superficie y la concentración de FAL en la solución llegan al límite de saturación entre sí [46]. Al aumentar la cantidad a más de 2 mg la eficiencia de remoción se vuelve casi constante, un aumento en la cantidad de adsorbente después de 2 mg puede ocasionar un efecto de apantallamiento entre las mismas partículas de MoS₂/HT-MgAl, alcanzando el mismo porcentaje de adsorción que con 2 mg de material [47]. Por otra parte, el aumento en la adsorción desde 0,5 a 2 mg puede ser atribuida a una mayor superficie de contacto entre solución y material.

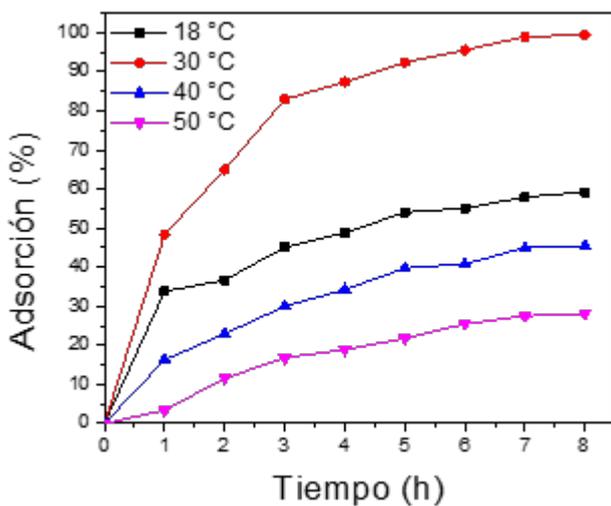


Figura 9: Efecto de la temperatura en la adsorción del contaminante empleando 2 mg del sólido MoS₂/HT-MgAl 10 % y una concentración de FAL de 2 mM.

En la Figura 9 se muestra la evaluación de la adsorción de furfural a diferentes temperaturas, empleando el material de MoS₂/HT-MgAl 10 % y una concentración de 2 mM del contaminante. Se puede evidenciar que al incrementar la temperatura a 40 y 50 °C para llevar a cabo la adsorción, esta sufre una disminución en el porcentaje de adsorción de FAL, tal como se esperaba debido a que la adsorción es un proceso exotérmico [46] y a que con el incremento de la temperatura exista la tendencia del adsorbato de escapar de la fase sólida debido al incremento de la energía cinética del sistema, lo que causa un proceso de adsorción-desorción del FAL [48]. Además, se muestra que la temperatura óptima de adsorción es 30°C, ya que con 18°C que es una temperatura muy baja no se genera la interacción adsorbato-adsorbente necesaria para que el FAL acceda al sitio activo del material laminar. De esta manera, con 2 mg de MoS₂/HT-MgAl 10 %, una concentración de FAL de 2mM se alcanza un porcentaje de adsorción del 99,5 % a 30°C.

4. Estudio cinético

Los estudios cinéticos permitieron evaluar el mecanismo de interacción entre el material y el FAL. En la Tabla 2 se muestra la evaluación de los modelos cinéticos respecto a las temperaturas de 18, 30, 40 y 50°C, el coeficiente de correlación R² permite evidenciar que a bajas temperaturas (18 y 30°C) la adsorción de FAL obedece al modelo cinético de pseudo-primer orden, lo que indica que el paso limitante del proceso es la adsorción física. Por otra parte, al incrementar la temperatura a 40 y 50°C, el orden del modelo cinético cambia, el ajuste R² obedece a que la adsorción de FAL sigue un modelo cinético de pseudo-segundo orden que indica que el paso limitante del proceso es la adsorción química, lo que podría mostrar que además del proceso de adsorción, se está presentando un proceso químico de interacción dando lugar a una reacción con el FAL [49].

De acuerdo con los resultados mostrados, pudo identificarse que a bajas temperaturas ocurre la adsorción física del FAL, en este caso se asume que a cada adsorbato le es asignado un sitio activo en el material laminar [50]. Asimismo, se presume que la relación de concentraciones de FAL adsorbido y residual es la fuerza responsable de que ocurra el proceso de adsorción. A temperaturas de 40 y 50°C se evidencia que el proceso es controlado por reacciones químicas de acuerdo con la Tabla 2 que muestra que a estas temperaturas se sigue una cinética de pseudo segundo orden ya que, al aumentar la temperatura, se incrementa la velocidad de las reacciones y gran parte de las moléculas de FAL sobrepasan la energía de activación, ocasionando que una mayor cantidad de moléculas con energía suficiente puedan generar una reacción.

Tabla 2: Parámetros cinéticos para la adsorción de furfural sobre MoS₂/HT-MgAl 10 % a diferentes concentraciones y temperatura.

FAL [mM]	T (°C)	Pseudo Primer orden		Pseudo segundo orden	
		k (mM/min)	R ²	k (mM/min)	R ²
1	18	-0,003	0,98	0,005	0,96
	30	-0,007	0,97	0,042	0,87
	40	-0,002	0,65	0,004	0,77
	50	-0,001	0,93	0,001	0,95
2	18	-0,001	0,97	0,001	0,96
	30	-0,012	0,96	0,028	0,85
	40	-0,002	0,87	0,001	0,95
	50	-0,001	0,94	0,0003	0,96
3	18	-0,002	0,98	0,001	0,96
	30	-0,006	0,99	0,005	0,91
	40	-0,002	0,78	0,001	0,88
	50	-0,001	0,94	0,0002	0,96
4	18	-0,003	0,99	0,002	0,97
	30	-0,011	0,97	0,032	0,68
	40	-0,001	0,97	0,0003	0,97
	50	-0,001	0,97	0,0004	0,97

Ahora, para complementar el estudio cinético se evaluaron las Isotermas de adsorción empleando los modelos de Langmuir y Freundlich, para adquirir los diversos parámetros de las isotermas relativos a la adsorción de FAL empleando el material MoS₂/HT-MgAl 10 % y con las temperaturas de 18 y 30°C que fueron las que presentaron una adsorción física del contenido.

Los valores de las constantes para cada uno de los modelos

se muestran en la Tabla 3, como se puede apreciar el modelo de Langmuir presenta el mejor ajuste según el coeficiente de correlación R^2 . Se puede observar que los valores de K_L y Q_m disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que corrobora la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción [46]. Al ser una isoterma Langmuir se asume que el material laminar es uniforme, donde a cada molécula de FAL se le asigna un único sitio activo generándose así una monocapa, estos sitios activos son equivalentes y no reaccionan entre sí, encontrándose en equilibrio reversible con la fase acuosa [51]. Las moléculas adsorbidas no migran a través de la superficie, por lo tanto, no existe interacción con las moléculas vecinas, lo que favorece la adsorción [52].

Tabla 3: Parámetros cinéticos Langmuir y Freundlich para la remoción de furfural empleando $\text{MoS}_2/\text{HT-MgAl}$ 10 %.

Langmuir			
T(°C)	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2
18	7,980	4,190	0,998
30	1,150	0,044	0,990
Freundlich			
T(°C)	K_f (mg/g)/(L/mg) ^{1/n}	N	R^2
18	2,135	1,023	0,919
30	3,280	0,590	0,930

Respecto a los valores de los parámetros de Freundlich, n indicó la intensidad de adsorción, sugiriendo que a 18°C la adsorción es un proceso físico y con temperaturas superiores a 30°C la adsorción comienza a ser un proceso químico, evidenciándose así que el proceso de adsorción es más favorable con temperaturas menores o iguales a 30°C [53].

5. Conclusiones

Los resultados de caracterización obtenidos mostraron que se pudo identificar la estructura laminar de los materiales sintetizados por el método de co-precipitación a través de la DRX y FTIR. Las propiedades texturales mostraron isothermas tipo IV con bucle de histéresis H3 propio de los sólidos. Los estudios de XPS evidenciaron el estado de oxidación de los elementos presentes en los materiales laminares, además de identificar que la fase 1T- MoS_2 es la más abundante. La evaluación de la adsorción mostro que existe un efecto del contenido de molibdeno en la adsorción de FAL, siendo el material con el 10 % de MoS_2 , el que presento el mayor porcentaje de adsorción, además, se evaluó que la concentración optima del contaminante, masa de adsorbente y temperatura de adsorción fueron de 2 mM, 2 mg y 30°C, respectivamente.

El modelo cinético que mejor se ajustó a 18 y 30°C fue el de pseudo-primer orden indicando que el proceso de adsorción es de naturaleza física, respecto a 40 y 50°C el orden del modelo cinético cambio, indicando que a estas temperaturas ocurre una adsorción química. De igual manera, el modelo de Langmuir fue el que mejor se ajustó a los datos, indicando que el material laminar es uniforme y que a cada molécula de FAL le es asignado un único sitio activo generándose así una monocapa.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento por permitir el desarrollo de las actividades en el grupo de

Catalisis-UPTC. Al Sena Tecnoparque nodo Bogotá y Cazucá, por permitir la realización de un estudio de caracterización de los materiales laminares.

Implicaciones éticas

Este estudio no involucrará investigación sobre humanos ni sobre animales, por tanto, no presenta ningún riesgo de acuerdo con la clasificación establecida en el Artículo 11 y siguientes de la resolución 008430 de 1993 del Ministerio de Salud al respecto. Además, el desarrollo de la investigación no generará impacto negativo ni afectación sobre el medio natural, ni sobre la salud humana en el corto, mediano o largo plazo.

Contribución de los Autores

Los autores confirman la contribución al trabajo de la siguiente manera:

- Concepción y diseño del estudio: Angélica Guevara, José J. Martínez, Sonia Mancipe.
- Análisis e Interpretación de resultados: Angélica Guevara, José J. Martínez, Sonia Mancipe, Claudia Castañeda, Hugo Rojas, Francisco Tzompazti.
- Preparación del borrador del manuscrito: Angélica Guevara, José J. Martínez, Sonia Mancipe.
- Redacción, revisión y Edición: Angélica Guevara, José J. Martínez, Sonia Mancipe, Claudia Castañeda, Hugo Rojas, Francisco Tzompazti

Todos los autores revisaron los resultados y aprobaron la versión final del manuscrito.

Declaración de fuentes de financiación

Los autores declaran que no se contó con fuentes de financiación internas o externas para el desarrollo del presente manuscrito. Por tanto, no existe ningún tipo de conflicto de intereses, financiero o de cualquier otro tipo.

Implicaciones éticas

Contribución de los autores

Referencias

- [1] S. Ghosh, O. Falyouna, A. Malloum, A. Othmani, C. Bornman, H. Bedair, H. Onyeaka, Z.T. Al-Sharify, A.O. Jacob, T. Miri, C. Osagie, S. Ahmadi, A general review on the use of advance oxidation and adsorption processes for the removal of furfural from industrial effluents, Microporous and Mesoporous Materials 331 (2022) 111638. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111638>.
- [2] Z. Esmaili, A.R. Solaimany Nazar, M. Farhadian, Degradation of furfural in contaminated water by titanium

- and iron oxide nanophotocatalysts based on the natural zeolite (clinoptilolite), *Scientia Iranica* 24 (2017) 1221–1229. <https://doi.org/10.24200/sci.2017.4106>.
- [3] P. Vinosh muthukumar, B. Gopalakrishnan, B. Bharathiraja, Experimental design approach for petrochemical waste water treatment using solar assisted photo Fenton process, *Journal of the Indian Chemical Society* 99 (2022) 100622. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100622>.
- [4] Z. Ismail, A. Jasim, Ultrasonic treatment of wastewater contaminated with furfural, *IDA Journal of Desalination and Water Reuse* 6 (2014) 103–111. <https://doi.org/10.1179/2051645214Y.0000000028>.
- [5] A.K. Sahu, V.C. Srivastava, I.D. Mall, D.H. Lataye, Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study, *Sep Sci Technol* 43 (2008) 1239–1259. <https://doi.org/10.1080/01496390701885711>.
- [6] K. Fang, R. Yang, A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption, *Alexandria Engineering Journal* 60 (2021) 1241–1248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.10.047>.
- [7] S. Singh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 332 (2009) 50–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.025>.
- [8] G. Aidan, Agricultural wastes and activated carbon from them for furfural removal from water solutions, *Life Sci J* 9 (2012) 2501–2505.
- [9] H. Wang, Q. Li, Z. Zhang, E. Ayepa, Q. Xiang, X. Yu, K. Zhao, L. Zou, Y. Gu, X. Li, Q. Chen, X. Zhang, Y. Yang, X. Jin, H. Yin, Z.L. Liu, T. Tang, B. Liu, M. Ma, Discovery of new strains for furfural degradation using adaptive laboratory evolution in *Saccharomyces cerevisiae*, *J Hazard Mater* 459 (2023) 132090. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132090>.
- [10] M. Leili, G. Asgari, A.A. Eskandari, L. Borzoei, B. Ramavandi, The study of furfural removal from aqueous solutions using activated carbon and bentonite modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, *Ijhe* 8 (2015) 285–296. <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-5432-en.html>.
- [11] M. Anbia, N. Mohammadi, A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions, *Desalination* 249 (2009) 150–153. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.027>.
- [12] O.R. Mebrek, Z. Derriche, Removal of Furfural from Aqueous Solutions by Adsorption Using Organobentonite: Isotherm and Kinetic Studies, *Adsorption Science & Technology* 28 (2010) 533–545. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.6.533>.
- [13] L. Wang, X. Gao, Y. Cheng, X. Zhang, G. Wang, Q. Zhang, J. Su, TiO₂@MgAl-layered double hydroxide with enhanced photocatalytic activity towards degradation of gaseous toluene, *J Photochem Photobiol A Chem* 369 (2019) 44–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.004>.
- [14] Ó.H. Giraldo Osorio, N.P. Arias Duque, J.M. Aguirre Cortés, PROPIEDADES DIELECTRICAS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Mg:Al, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 81 (2015) 224–231. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371943526004>.
- [15] E. Bernard, W.J. Zucha, B. Lothenbach, U. Mäder, Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions, *Cem Concr Res* 152 (2022) 106674. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106674>.
- [16] S. Eijbouts, J.J.L. Heinerman, H.J.W. Elzerman, MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion, *Appl Catal A Gen* 105 (1993) 53–68. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85133-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85133-A).
- [17] J. DU, J. ZHAO, J. REN, Interface effect of C₃N₄-TiO₂-MoS₂ composite toward enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 49 (2021) 986–996. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60109-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60109-3).
- [18] A.M.A. Omar, H.S.H. Mohamed, G. Khabiri, In situ growth of semiconducting 1T/3R-MoS₂ nanosheets on spindle Mil88a as a novel heterostructure for outstanding photocatalytic performance, *Sep Purif Technol* 339 (2024) 126712. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126712>.
- [19] S. Palencia-Ruiz, D. Uzio, C. Legens, D. Laurenti, P. Afanasiev, Stability and catalytic properties of 1T-MoS₂ obtained via solvothermal synthesis, *Appl Catal A Gen* 626 (2021) 118355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118355>.
- [20] G. Zheng, C. Wu, J. Wang, S. Mo, Y. Wang, Z. Zou, B. Zhou, F. Long, Facile synthesis of few-layer MoS₂ in MgAl-LDH layers for enhanced visible-light photocatalytic activity, *RSC Adv.* 9 (2019) 24280–24290. <https://doi.org/10.1039/C9RA03858B>.
- [21] D. Panchal, A. Sharma, P. Mondal, O. Prakash, S. Pal, Heterolayered TiO₂@layered double hydroxide-MoS₂ nanostructure for simultaneous adsorption-photocatalysis of co-existing water contaminants, *Appl Surf Sci* 553 (2021) 149577. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149577>.
- [22] L. Wu, B. Peng, Q. Li, Q. Wang, X. Yan, K. Li, Q. Lin, Effects of Cu²⁺ incorporation on ZnAl-layered double hydroxide, *New J. Chem.* 44 (2020) 5293–5302. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00278J>.
- [23] H.A. Hamad, H. Nageh, H.M. El-Bery, A. Kasry, F. Carrasco-Marín, O.M. Elhady, A.M.M. Soliman, M.A.E.A.A. El-Remaily, Unveiling the exceptional synergism-induced design of Co-Mg-Al layered triple hydroxides (LTHs) for boosting catalytic activity toward the green synthesis of indol-3-yl derivatives under mild conditions, *J Colloid Interface Sci* 599 (2021) 227–244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.083>.

- [24] J. Zhang, D. Han, Y. Wang, L. Wang, X. Chen, X. Qiao, X. Yu, Synergy between nanozymes and natural enzymes on the hybrid MoS₂ nanosheets/graphite microfiber for enhanced voltammetric determination of hydrogen peroxide, *Microchimica Acta* 187 (2020) 321. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04299-3>.
- [25] M.K. Francis, B.B. P, S. N, G. R, N. Ahmed, B. C, Bifacial DSSC fabricated using low-temperature processed 3D flower like MoS₂ - high conducting carbon composite counter electrodes, *Mater Today Commun* 27 (2021) 102208. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102208>.
- [26] F. Yang, Z. Cao, J. Wang, S. Wang, H. Zhong, Novel preparation of high activity 1T-phase MoS₂ ultrathin flakes by layered double hydroxide for enhanced hydrogen evolution performance, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 21229–21237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.069>.
- [27] L. Wang, J. Li, H. Zhou, Z. Huang, B. Zhai, L. Liu, L. Hu, Three-dimensionally layers nanosheets of MoS₂ with enhanced electrochemical performance using as free-standing anodes of lithium ion batteries, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 3110–3119. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8243-1>.
- [28] S. Mancipe, F. Tzompantzi, R. Gómez, Synthesis of CdS/MgAl layered double hydroxides for hydrogen production from methanol-water decomposition, *Appl Clay Sci* 136 (2017) 67–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.013>.
- [29] J. Houssaini, M. Naciri Bennani, H. Ziyat, S. Arhzaf, O. Qabaqous, A. Amhoud, Study of the Catalytic Activity of the Compounds Hydrotalcite Type Treated by Microwave in the Self-Condensation of Acetone, *Int J Anal Chem* 2021 (2021) 1551586. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2021/1551586>.
- [30] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>.
- [31] L. Wang, X. Gao, Y. Cheng, X. Zhang, G. Wang, Q. Zhang, J. Su, TiO₂@MgAl-layered double hydroxide with enhanced photocatalytic activity towards degradation of gaseous toluene, *J Photochem Photobiol A Chem* 369 (2019) 44–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.004>.
- [32] K. Zhou, S. Jiang, C. Bao, L. Song, B. Wang, G. Tang, Y. Hu, Z. Gui, Preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide (MoS₂): structural characteristics and markedly enhanced properties, *RSC Adv.* 2 (2012) 11695–11703. <https://doi.org/10.1039/C2RA21719H>.
- [33] Y. Wang, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, Structural and spectroscopic study of tripeptide/layered double hydroxide hybrids, *J Colloid Interface Sci* 394 (2013) 564–572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.031>.
- [34] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2529–2536. <https://doi.org/10.1039/B104989P>.
- [35] X. Liu, B. Fan, S. Gao, R. Li, Transesterification of tributyrin with methanol over MgAl mixed oxides derived from MgAl hydrotalcites synthesized in the presence of glucose, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 761–768. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.014>.
- [36] J. Chen, Y. Song, D. Shan, E.-H. Han, Study of the in situ growth mechanism of Mg–Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy, *Corros Sci* 63 (2012) 148–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.022>.
- [37] M.S. Alhumaimess, I. Hotan Alsohaimi, H.M.A. Hassan, M.Y. El-Sayed, M.S. Alshammari, O.F. Aldosari, H.M. Alshammari, M.M. Kamel, Synthesis of ionic liquid intercalated layered double hydroxides of magnesium and aluminum: A greener catalyst of Knoevenagel condensation, *Journal of Saudi Chemical Society* 24 (2020) 321–333. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.01.006>.
- [38] J. Cao, J. Zhou, Y. Zhang, X. Liu, A Clean and Facile Synthesis Strategy of MoS₂ Nanosheets Grown on Multi-Wall CNTs for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Performance, *Sci Rep* 7 (2017) 8825. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09047-x>.
- [39] V. Fominski, M. Demin, V. Nevolin, D. Fominski, R. Romanov, M. Gritskovich, N. Smirnov, Reactive Pulsed Laser Deposition of Clustered-Type MoS_x (x = 2, 3, and 4) Films and Their Solid Lubricant Properties at Low Temperature, *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10040653>.
- [40] M. Huang, G. Lu, J. Pu, Y. Qiang, Superhydrophobic and smart MgAl-LDH anti-corrosion coating on AZ31 Mg surface, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 103 (2021) 154–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.031>.
- [41] W. An, J. Ma, Q. Xu, Bio-template synthesis of MgAl layered double hydroxide with enhanced flame retardant property for leather finishes, *Appl Surf Sci* 551 (2021) 149409. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149409>.
- [42] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, P. V Orlov, D.N. Korotaev, K.N. Poleschenko, E.E. Tarasov, Data on the morphology and chemical state of coatings based on TiN obtained by condensation with ion bombardment on various substrates, *Data Brief* 27 (2019) 104737. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104737>.
- [43] W. Peng, W. Wang, G. Han, Y. Huang, Y. Zhang, Fabrication of 3D flower-like MoS₂/graphene composite as high-performance electrode for capacitive deionization, *Desalination* 473 (2020) 114191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114191>.

- [44] J. Saien, M. Moradi, A.R. Soleymani, Homogenous Persulfate and Periodate Photochemical Treatment of Furfural in Aqueous Solutions, *Clean (Weinh)* 45 (2017) 1600460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.201600460>.
- [45] K. Fang, R. Yang, Modified activated carbon by air oxidation as a potential adsorbent for furfural removal, *Alexandria Engineering Journal* 60 (2021) 2325–2333. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.12.032>.
- [46] A.K. Sahu, V.C. Srivastava, I.D. Mall, D.H. Lataye, Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study, *Sep Sci Technol* 43 (2008) 1239–1259. <https://doi.org/10.1080/01496390701885711>.
- [47] S. Singh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 332 (2009) 50–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.025>.
- [48] M. Cuevas, S.M. Quero, G. Hodaifa, A.J.M. López, S. Sánchez, Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor, *Ecol Eng* 68 (2014) 241–250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.017>.
- [49] L. Wu, X. Lin, X. Zhou, X. Luo, Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum, *Appl Surf Sci* 384 (2016) 466–479. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.056>.
- [50] L. B. Ariza Traslaviña, L. J. Torres Romero, D. A. Blanco Martínez, Adsorption Kinetics of 2-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon, *Rev. Ciencias* 20 (2016) 65–75.
- [51] K. Fang, R. Yang, A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption, *Alexandria Engineering Journal* 60 (2021) 1241–1248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.10.047>.
- [52] K.E. Manz, G. Haerr, J. Lucchesi, K.E. Carter, Adsorption of hydraulic fracturing fluid components 2-butoxyethanol and furfural onto granular activated carbon and shale rock, *Chemosphere* 164 (2016) 585–592. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.010>.
- [53] M. Jarquin, M. Lacayo, Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio en modo batch, *Revista Torreón Universitario* 9 (2020) 77–93. <https://doi.org/10.5377/torreon.v9i25.9855>.