



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Al:Ca PARA
LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL Y LA REMOCIÓN DE
FOSFATOS CON PERSPECTIVA DE ECONOMÍA CIRCULAR**

**Para obtener el grado de
Maestro en Química**

PRESENTA

I.Q. Fernando Camacho Valencia

Director

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

Codirector

Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos

Comité tutorial

Dra. Araceli Castañeda Ovando

Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro

Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. 07 de octubre de 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1770/2025

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **"DISEÑO Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Al:Ca PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL Y LA REMOCIÓN DE FOSFATOS CON PERSPECTIVA DE ECONOMÍA CIRCULAR"**, realizada por el sustentante **Fernando Camacho Valencia** con número de cuenta **502300** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 07 de octubre de 2025

El Comité Tutorial

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez
Directora de Tesis

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos
Codirector de Tesis

Dra. Araceli Castañeda Ovando

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales y uso de los equipos:

De la Universidad Nacional Autónoma de México: Dr. Julio César García Martínez, Dr. Lázaro Huerta Arcos y Técnico Antonio Morales.

De la Universidad Autónoma Metropolitana: Dr. Gerardo Chávez Esquivel y Dra. Deyanira Ángeles Beltrán.

Por el apoyo en el artículo de divulgación:

De la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Dr. Luis Huberto Mendoza Huizar.

Dedicatoria

Para mi familia, que no sabe que estudié la maestría.

A mis amigos, que me acompañaron en este pequeño secreto.

A mis asesores, por el enorme apoyo que me dieron en todo el proceso.

Gracias a Dios por acompañarme, darme guía y permitirme seguir en este camino.

Alcance

Los resultados del presente proyecto dieron origen a un artículo de investigación: Camacho-Valencia, F., Vázquez-Rodríguez, G., & Tavizón-Pozos, J. A. (2024). Catalytic evaluation of eggshell-based calcium methoxide over Al_2O_3 for biodiesel generation from waste cooking oil. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 18(6), 1873-1879.

Asimismo, los resultados fueron presentado en un congreso: Camacho-Valencia, F., Vázquez-Rodríguez, G., & Tavizón-Pozos, J. A. (2024, 23 de octubre). Catalizador de metóxido de calcio soportado en alúmina para producción de biodiésel, usando cáscara de huevo como fuente de Ca. [Presentación oral]. 1er Congreso Estudiantil de Ingeniería Ambiental, CDMX, México. <https://www.ciiemad.ipn.mx/>

Como parte de la materia de “Química de superficies” y en conjunto con el presente proyecto, se elaboró el artículo de divulgación: Camacho-Valencia F., Mendoza-Huizar L. H., Tavizón-Pozos J. A., Vázquez-Rodríguez G. Estudio computacional del proceso de adsorción del ion fosfato en las superficies de CaO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Pädi. Boletín científico de Ciencias Básicas e Ingenierías* [Aceptado el 15 de agosto de 2025].

Índice

Índice de figuras.....	7
Índice de tablas	11
Abreviaciones y nomenclatura	12
Resumen	13
INTRODUCCIÓN.....	16
1. GENERALIDADES	18
1.1. Contaminación ambiental.....	18
1.2. Química verde y economía circular	19
1.3. Biocombustibles y biodiésel.....	21
1.3.1. Catalizadores homogéneos para la producción de biodiésel	25
1.3.2. Catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel.....	29
1.3.3. Catalizadores de CaO soportado en Al_2O_3	31
1.4 Tratamiento de aguas residuales y remoción de fosfatos.....	34
1.4.1. Precipitación.....	35
1.4.2. Adsorción	35
1.4.3. Aplicaciones de cáscara de huevo para remoción de fosfatos	37
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.....	39
2.1 Hipótesis	39
2.2 Objetivos	39
3. CATÁLISIS: TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL....	41
3.1. Metodología.....	42
3.1.1. Síntesis de catalizadores con cáscara de huevo calcinada y Al_2O_3	42
3.1.2. Comparación preliminar del desempeño de los catalizadores.....	43

3.1.3. Mejora de las condiciones de reacción en aceite usado.....	44
3.1.4. Tratamiento y ciclos de reúso.....	45
3.1.5. Caracterización de catalizadores	45
3.1.6. Análisis de propiedades fisicoquímicas y calidad del aceite usado de cocina y biodiésel.....	48
3.2. Resultados y discusión	51
3.2.1. Caracterización de catalizadores	51
3.2.2. Comparación preliminar del desempeño de los catalizadores.....	64
3.2.3. Mejora de las condiciones de reacción en aceite de cocina usado	66
3.2.4. Evaluación de la actividad catalítica en aceite usado a diferentes condiciones	68
3.2.5. Evaluación del reúso del catalizador	69
3.2.6. Análisis de calidad del biodiésel.....	72
3.3. Conclusiones del Capítulo 3	76
4. TRATAMIENTO DEL AGUA: REMOCIÓN Y RECUPERACIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS GRISES.....	77
4.1. Metodología.....	78
4.1.1. Caracterización del catalizador gastado para su uso como material adsorbente	78
4.1.2. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas sintéticas en ensayos por lote....	78
4.1.3. Influencia del pH en la remoción de fosfato usando aguas sintéticas en ensayos por lotes	78
4.1.4. Isotermas de adsorción de fosfatos con aguas sintéticas	79
4.1.5. Curvas de ruptura en columnas empacadas con solución de fosfato sintética	81

4.1.6. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas grises reales.....	85
4.1.7. Caracterización de los materiales tras las pruebas de remoción.....	85
4.1.8. Lavado del material y medición de la concentración de fosfato	86
4.2. Resultados y discusión	87
4.2.1. Caracterización del catalizador gastado	87
4.2.2. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas sintéticas en ensayos por lotes..	93
4.2.3. Influencia de la carga del adsorbente en el pH, y del pH en la remoción de fosfatos en soluciones sintéticas.....	94
4.2.4. Isotermas de adsorción de fosfatos en aguas sintéticas	96
4.2.5. Curvas de ruptura con aguas sintéticas de fosfato en columnas empacadas	98
4.2.6. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas grises reales.....	104
4.2.7. Caracterización de los materiales tras las pruebas de remoción.....	109
4.2.8. Propuesta de mecanismo de remoción de fosfato.....	115
4.3. Conclusiones del Capítulo 4	116
5. CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS	117
Referencias.....	119
Anexos.....	134
A. Curvas de calibración de densidad e índice de refracción de aceite de soya, aceite de cocina usado y biodiésel derivado.....	134
B. Gráficas de la técnica XPS.....	136
C. Mapeo por Espectroscopía por Energía Dispersiva (EDS).....	137

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema de la economía circular aplicado a procesos químicos (Keijer et al., 2019).....	21
Figura 1.2. Reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol (Tavizón-Pozos et al., 2021).....	24
Figura 1.3. Mecanismo de reacción con un catalizador ácido homogéneo (Bohlouli y Mahdavian, 2021).	26
Figura 1.4. Mecanismo de reacción con un catalizador básico homogéneo (Bohlouli y Mahdavian, 2021).	27
Figura 1.5. Mecanismo general de catálisis básica heterogénea (Tavizón-Pozos et al., 2021).....	30
Figura 3.1. Esquemas de los equipos empleados para (a) reacción de transesterificación y (b) separación de fases.	43
Figura 3.2. Isotermas de fisisorción de N ₂ de a) cascarón de huevo calcinada (EC), b) Al ₂ O ₃ , c) relación molar Al:Ca=0.2 (N2), d) relación molar Al:Ca=0.5 (N5) y e) relación molar Al:Ca=0.8 (N8).....	52
Figura 3.3. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Al:Ca nuevos y los precursores de alúmina y cáscara de huevo.....	53
Figura 3.4. TGA de los catalizadores a) nuevos (N2, N5 y N8), b) catalizadores gastados (D2, D5 y D8) tras su uso en la reacción de transesterificación.....	55
Figura 3.5. Perfiles de difracción de rayos X de los precursores: cáscara de huevo calcinada (EC) y alúmina (Al ₂ O ₃).	57
Figura 3.6. Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores nuevos.....	57
Figura 3.7. Espectros FTIR de los catalizadores Al:Ca nuevos N2, N5 y N8.	58
Figura 3.8. Descomposición de los espectros de XPS del catalizador nuevo con relación molar Al:Ca=0.2 para a) C 1s y b) Ca 2p.	61
Figura 3.9. Micrografías de barrido a 50,000x de los catalizadores nuevos a) relación molar Al:Ca 0.2, b) relación molar Al:Ca 0.5 y c) relación molar Al:Ca 0.8.....	63

Figura 3.10. Comparación de los rendimientos de biodiésel a partir aceite de soya y aceite usado con los catalizadores Al:Ca y precursores.....	65
Figura 3.11. Evaluación del rendimiento de biodiésel a partir de aceite de cocina usado utilizando el catalizador 0.2 Al:Ca (N ₂) mediante el enfoque univariable.	67
Figura 3.12. Comparación de las condiciones de reacción iniciales con las condiciones mejoradas usando catalizadores con distinta proporción Al:Ca y los precursores en aceite usado.	69
Figura 3.13. Comparación de los tratamientos para el reúso de los catalizadores.....	70
Figura 3.14. Rendimiento de biodiésel de los catalizadores con distinta proporción Al:Ca a través de varios ciclos de reúso.....	71
Figura 3.15. Espectro de FTIR para el aceite usado de cocina y biodiésel.	74
Figura 3.16. Espectro RMN del aceite de cocina usado y su biodiésel derivado.	75
Figura 4.1. Distribución de tamaño de poro para el material gastado (C1): escala completa (a), acercamiento en la escala (b).....	87
Figura 4.2. Procesos de adsorción y desorción del material gastado (C1).	88
Figura 4.3. Difractogramas de la cáscara de huevo calcinada (EC) y el material gastado (C1).	89
Figura 4.4. Espectro FTIR de la cáscara de huevo calcinada (EC) y el material gastado (C1).	90
Figura 4.5. Deconvolución del material gastado y calcinado (C1) para los átomos de (a) carbono (C 1s) y (b) calcio (Ca 2p).....	91
Figura 4.6. Micrografía del material calcinado con aumento (a) 50 kX y (b) 100 kX.....	92
Figura 4.7. Remociones de fosfato para diferentes concentraciones de fosfato y cargas del material adsorbente C1.....	93
Figura 4.8. Cambios de pH a través del tiempo para diferentes cargas del material adsorbente C1.....	94
Figura 4.9. Evaluación del punto de carga cero del material C1 con solución de NaCl 0.1 N.....	95
Figura 4.10. Evaluación del material adsorbente C1 (a) Influencia del pH en la remoción de fosfato y (b) variación del pH en el tiempo.....	96

Figura 4.11. Datos modelados para las isotermas.....	97
Figura 4.12. Curvas de ruptura con el material adsorbente C1 en función del caudal....	99
Figura 4.13. Curvas de ruptura en función de la carga del material adsorbente C1.	99
Figura 4.14. Curvas de ruptura experimentales y simuladas mediante los modelos de Thomas y MDRM usando el material adsorbente C1.....	103
Figura 4.15. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en la remoción de fosfatos en aguas grises.	105
Figura 4.16. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en el pH en aguas grises.	105
Figura 4.17. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en la turbidez en aguas grises.....	106
Figura 4.18. Curva de ruptura usando el material adsorbente C1 para la remoción de fosfato en aguas grises.	108
Figura 4.19. Variación de la turbidez usando el material adsorbente C1 para la remoción de fosfato en aguas grises.....	108
Figura 4.20. Espectro infrarrojo de los sólidos obtenidos de la remoción de fosfatos a diferentes condiciones.	110
Figura 4.21. Difractograma de los sólidos obtenidos de la remoción de fosfatos a diferentes condiciones.	111
Figura 4.22. Graficas de los cambios de masa obtenidos a través de la técnica del análisis termogravimétrico para las muestras a) material P1 y b) material H1.	112
Figura 4.23. Micrografías digitales para el material C1.....	113
Figura 4.24. Micrografías digitales para el material H1.....	114
Figura 4.25. Micrografías digitales para el material P1.	114
Figura 4.26. Diagrama de Especies-Predominio para el calcio.	115
Figura A.1. Curva de calibración de la densidad y la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite de soya.	134
Figura A.2. Curva de calibración del índice de refracción la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite de soya.	134

Figura A.3. Curva de calibración de la densidad y la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite usado.	135
Figura A.4. Curva de calibración del índice de refracción la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite usado.	135
Figura B.1. Espectro general de la técnica XPS de los catalizadores nuevos.....	136
Figura C.1. Composición atómica identificada por medio de Espectroscopía por Energía Dispersiva.....	137
Figura C.2. Mapeo de la distribución de elementos presentes en el catalizador N2.....	137

Índice de tablas

Tabla 3.1. Cantidades de precursores para la preparación de catalizadores a diferentes relaciones molares Al:Ca para 10 g de catalizador.	42
Tabla 3.2. Secuencia del método univariable.....	44
Tabla 3.3. Etiquetas de los catalizadores Al:Ca sintetizados, lavados, calcinados y gastados	46
Tabla 3.4. Propiedades texturales de los catalizadores de AC nuevos y sus precursores de alúmina y cáscara de huevo.....	53
Tabla 3.5. Fuerza básica y número de sitios básicos de los catalizadores nuevos (N), usados (D) y calcinados (DC).	60
Tabla 3.6. Composiciones atómicas superficiales de los catalizadores nuevos con distintas proporciones Al:Ca.....	62
Tabla 4.1. Esquema del método experimental para la obtención de las curvas de ruptura	81
Tabla 4.2. Codificación para los materiales que se analizaron en términos de remoción de fosfatos	85
Tabla 4.3. Composiciones atómicas de la superficie del material gastado (C1).....	91
Tabla 4.4. Parámetros para los modelos de isothermas.....	97
Tabla 4.5. Tiempos de ruptura observados en las pruebas en columnas empacadas....	98
Tabla 4.6. Análisis de error cuadrático medio residual (RMSE) de los modelos aplicados a curvas de ruptura.....	101
Tabla 4.7. Parámetros de los modelos aplicados a las curvas de ruptura.....	102
Tabla 4.8. Parámetros de los modelos para curvas de ruptura usando el material adsorbente C1 en aguas grises.....	107
Tabla 4.9. Composición porcentual másica de los átomos presentes en los materiales por medio del análisis elemental por plasma inducido por láser	109

Abreviaciones y nomenclatura

AGL: Ácido Graso Libre

Al_2O_3 : Óxido de aluminio o alúmina.

EC: Cáscara de huevo calcinada.

FAME: Metil Éster de Ácido Graso (Fatty Acid of Methyl Ester, por sus siglas en inglés)

N2: Catalizador sintetizado fresco con relación molar Al:Ca 0.2.

N5: Catalizador sintetizado fresco con relación molar Al:Ca 0.5.

N8: Catalizador sintetizado fresco con relación molar Al:Ca 0.8.

D2: Catalizador gastado después del cuarto uso y lavado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.2.

D5: Catalizador gastado después del cuarto uso y lavado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.5.

D8: Catalizador gastado después del cuarto uso y lavado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.8.

DC2: Catalizador gastado después del cuarto uso, lavado y calcinado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.2.

DC5: Catalizador gastado después del cuarto uso, lavado y calcinado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.5.

DC8: Catalizador gastado después del cuarto uso, lavado y calcinado proveniente del catalizador con relación molar Al:Ca 0.8.

BD: Biodiésel

WCO: Aceite de cocina usado por sus siglas en inglés

C1: Material DC2, cambia la nomenclatura para propósitos en su uso de remoción de fosfatos.

P1: Sólido obtenido de las pruebas con fosfatos del material C1 con pH modificado.

H1: Sólido obtenido de las pruebas con fosfatos del material C1 sin modificar el pH.

Resumen

En la actualidad existe la necesidad de obtención de energía por combustibles alternos y sostenibles con el fin de mitigar el consumo de combustibles tradicionales. Con base en una perspectiva de química verde y economía circular, los materiales usados en un proceso, al final de su vida útil, pueden ser usados en otro proceso tal como remover contaminantes de fósforo en las aguas grises. Así, este trabajo propuso usar el sistema Al:Ca a partir de cáscara de huevo calcinada como catalizador para producir biodiésel a partir de la transesterificación de aceite de cocina usado. Después, este material gastado de la reacción fue utilizado como material adsorbente para remover fosfatos presentes en aguas grises.

La parte de la evaluación catalítica para producción de biodiesel consistió en la síntesis del sistema Al:Ca con las proporciones molares 0.2, 0.5 y 0.8 (N2, N5 y N8 respectivamente) a partir de cáscara de huevo calcinada a 900 °C (EC) y Al_2O_3 obtenido de $\text{Al}(\text{OH})_3$ industrial calcinado a 750 °C. El CaO se mezcló con metanol a 60 °C y posteriormente se agregó el Al_2O_3 . Luego, se secaron a 350 °C por 3 h. Las reacciones de transesterificación se realizaron con aceite de soya comercial Soyaplus® y con aceite usado de cocina marca Canoil® a 60 °C, con una relación molar metanol/aceite 10: 1 (MOR), y una carga de catalizador de 6 %p/p respecto al aceite. Para el aceite de soya fresco el tiempo de reacción fue 1 h y para el aceite usado 3 h. El rendimiento de biodiesel se determinó mediante el índice de refracción. Luego, el catalizador Al:Ca 0.2 (N2) se utilizó para la mejora de las condiciones de reacción mediante el método univariable utilizando el aceite de cocina usado. Se propusieron tres diferentes métodos de recuperación de catalizadores y se evaluó su capacidad de reúso. Los catalizadores frescos se caracterizaron por fisisorción de N_2 , TGA-DTA, DRX, espectroscopía FT-IR, indicadores de Hammett, número de sitios básicos, XPS y SEM. El biodiésel y los aceites se caracterizaron por densidad, viscosidad, el índice de yodo, índice de saponificación, índice de acidez, índice de peróxido, pruebas oxidativas y RMN.

Se encontró que el área, volumen y tamaño de poro de los catalizadores Al:Ca disminuyó respecto al EC y el Al_2O_3 . El catalizador N2 mostró menor área, pero los tres catalizadores Al:Ca tuvieron volúmenes y radios de poro similares. Así mismo, se encontró que a 350 °C las fases hidróxido y metóxido de calcio son estables por lo que se espera que estas fases estén presentes en los catalizadores Al:Ca. De acuerdo con la DRX y la espectroscopía de FTIR, los catalizadores mostraron principalmente cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ y CaCO_3 , siendo los dos primeros productos de la higroscopicidad del CaO, la síntesis con metanol y remanentes de la cáscara de huevo, respectivamente. La presencia de las fases hidróxido y metóxido provocan que los catalizadores Al:Ca tengan una basicidad fuerte, similar a la del CaO. Sin embargo, debido a su baja área superficial se dichos sitios son menos abundantes. La XPS confirmó la presencia del metóxido de calcio en coexistencia con los carbonatos, aumentando esta última fase con el incremento de Al en el catalizador. Ahora bien, la microscopía de barrido demostró la formación de láminas aglomeradas en forma de “rosas” las cuales se atribuyen a las fases hidróxido y metóxido de calcio. Dichas estructuras se encontraron en todos los catalizadores Al:Ca pero son visiblemente más grandes en N2 que en los de mayor contenido de Al.

En este sentido, el catalizador N2 logró el mayor rendimiento de biodiésel para ambos aceites siendo 69.8% y 81.2% para aceite de soya fresco y de cocina usado, respectivamente. enfoque univariable, dando que una carga del 9% de catalizador, relación molar metanol: aceite 12.5:1 y 3 horas de reacción, alcanzan rendimientos > 90%. Las propiedades del biodiésel obtenido cumplieron con normas internacionales. Al comparar tres métodos de reactivación del catalizador, se encontró que los lavados con metanol y hexano y secado a temperatura ambiente, se elimina la materia orgánica, lo que libera los sitios activos. La actividad catalítica resistió durante tres ciclos.

Para el capítulo cuatro, el material usado y calcinado derivado de su uso como catalizador, fue caracterizado y empleado como material adsorbente para remover fosfatos realizando pruebas en soluciones sintéticas y aguas grises. Se realizaron pruebas de funcionalidad, determinar el efecto del pH debido a la carga del material C1 y su influencia en la remoción de fosfato e isothermas de adsorción en ensayos por lotes.

Se determinó que el material es eficiente en la remoción de fosfato en agua sintética, el punto de carga cero es a un pH de 8, valor donde ocurre de igual manera la remoción más alta de fosfato. Sin embargo, al evaluar las remociones a diferentes valores de pH, se obtienen remociones del fosfato >94% por lo que el pH no tiene un efecto significativo. En modelado de curvas de ruptura en columnas empacadas, se encontró que los modelos de Thomas y MRDM se ajustan mejor a los datos experimentales.

Posteriormente, se realizó el análisis por lotes usando aguas grises, donde la remoción disminuyó comparado a las pruebas con agua sintética, sin embargo, fueron >90%. En pruebas con columnas empacadas, una carga de material 75 mg y un caudal de 1 mL/min, el tiempo de ruptura ocurre a los 20 min, lo que implica que la saturación del material ocurre de manera rápida. Los modelos de Thomas y Yoon-Nelson ajustan a los datos experimentales. Tanto en las pruebas por lotes como en operación con columna, el material C1 tiene el efecto de reducir la turbidez del medio.

Asimismo, los sólidos obtenidos del proceso por lotes fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, análisis elemental y microscopía digital. Cuando el pH del medio se ajusta a 8, se identificó la formación de hidroxiapatita y brushita; mientras que, al mantener el pH natural del sistema (≈ 12.21), también se obtiene hidroxiapatita, aunque acompañada de apatita carbonatada. Se determinó que el mecanismo de remoción involucra tanto fisisorción como quimisorción. No obstante, se comprobó que, al no modificar el pH, el fosfato adsorbido permanece biodisponible, lo que permite su reutilización como fertilizante. En cambio, cuando el pH se ajusta, los compuestos formados pueden emplearse como materia prima en la fabricación de productos de limpieza.

Finalmente, se concluyó que el uso de Al:Ca es inherentemente eficiente tanto en la producción de biodiésel, en el cual se obtiene un biodiésel que cumple las normas de calidad; como en la remoción de fosfato en aguas grises reales, donde la recuperación de fosfato es cercana al 100% y se pueden aprovechar los sólidos restantes para otros propósitos; además que el material cumple con requisitos de la Química verde y con su extensa funcionalidad en la economía circular.

INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas han desencadenado una profunda alteración en los ecosistemas naturales, dando lugar a una crisis ambiental global sin precedentes. La contaminación del aire, del agua y del suelo, resultado de procesos industriales, agrícolas y urbanos, compromete la salud de los organismos y el equilibrio ecológico del planeta (Grijalva-Endara et al., 2020).

Uno de los principales responsables es el uso de los derivados del petróleo, los combustibles fósiles, cuya extracción, procesamiento, transporte y combustión han contribuido significativamente al incremento de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, intensificando el cambio climático y sus consecuencias (Bastidas-Pacheco y Hernández, 2019).

En respuesta a este escenario, se ha impulsado el desarrollo de tecnologías basadas en fuentes renovables de energía, entre ellas los biocombustibles. El biodiésel, en particular, representa una alternativa viable por su carácter biodegradable, bajo contenido de azufre y menor huella de carbono. Sin embargo, para que este combustible sea verdaderamente sustentable, su producción debe alinearse con los principios de química verde tales como emplear materias primas residuales, catalizadores reutilizables y procesos eficientes, que empleen menos agentes externos de materia y energía (Brenes Porras, 2021).

De forma paralela, otro desafío ambiental es la contaminación del agua, especialmente por nutrientes como el fósforo, que al descargarse en cuerpos hídricos promueve la eutrofización y la pérdida de biodiversidad acuática (Akinnowo, 2023). Las aguas residuales domésticas, principalmente las aguas grises, representan una fuente importante de este contaminante debido a que los diversos productos usados de las actividades humanas contienen fósforo en diversos compuestos, cuales llegan al suelo y posteriormente al agua (Mekonnen y Hoekstra, 2018).

El agua es un recurso muy valioso, que, mediante recuperación y tratamiento, puede ser reintegrado al ciclo de uso o consumo humano. Por lo tanto, la remoción de fosfatos se ha convertido en una prioridad dentro de las estrategias globales de desarrollo sustentable (Santos et al., 2019).

Cabe señalar que actualmente existe una crisis del fósforo, ya que forma parte de numerosos productos de uso mundial, como detergentes y fertilizantes, cuya principal materia prima proviene de minerales, es decir, de una fuente no renovable. Por ello, resulta necesario desarrollar procesos que permitan, además de remover los fosfatos presentes en el agua, recuperarlos y aprovecharlos de manera sostenible (Santos et al., 2019).

En este contexto, la economía circular emerge como un paradigma necesario, pues su objetivo es extender la vida útil de los materiales y reducir la generación de residuos mediante el rediseño inteligente de productos y procesos. De igual manera, se busca poder ahorrar energía durante los procesos, emplear materias primas y auxiliares que sean renovables, amigables con el ambiente, puedan ser aprovechadas en su totalidad y de ser posible, sin generar subproductos peligrosos o de poco valor comercial (Hart, 2023).

Bajo este enfoque, el presente trabajo propone el desarrollo de un catalizador bifuncional a base de metóxido de calcio soportado en alúmina, obtenido a partir de cáscara de huevo calcinada. Este material busca actuar como un catalizador para la producción de biodiésel partir de la transesterificación de aceites vegetales, y posteriormente tras cumplir su rol catalítico, ser reutilizado como adsorbente en la remoción de fosfatos en aguas grises y evaluar su funcionalidad. De esta manera, se extiende la vida útil del catalizador con una perspectiva de economía circular, sustentable y regenerativa.

1. GENERALIDADES

1.1. Contaminación ambiental

De acuerdo con datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), en 2023 la producción global de petróleo alcanzó un promedio de 5,900 millones de litros; entre el 25 y 30% del petróleo refinado es transformado a diésel (IEA, 2024; Speight, 2014). Su combustión genera aproximadamente 2.65 kg de CO₂ por cada kilogramo de diésel, además de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (PM2.5 y PM10), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y compuestos orgánicos volátiles (COV), con efectos nocivos para la atmósfera, el clima y la salud de los seres vivos (Fiebig et al., 2014). Adicionalmente, dado que el petróleo sigue siendo una de las fuentes principales de energía mundial, su control ha provocado conflictos geopolíticos y representa un riesgo energético debido a su carácter no renovable (Fukutomi, 2024).

Por otro lado, la contaminación del agua también es un desafío ambiental apremiante. Un contaminante particularmente relevante es el fósforo, cuya presencia en cuerpos hídricos proviene del arrastre de minerales, la degradación de materia orgánica y el uso de fertilizantes y productos de limpieza (Zhu y Ma, 2020). Las aguas grises, generadas en actividades domésticas como el lavado de ropa, limpieza y aseo personal, son una fuente significativa de fosfatos debido a los detergentes que lo contienen (Mekonnen y Hoekstra, 2018). Se estima que cada persona genera alrededor de 372 mil litros de aguas residuales domésticas al año, de las cuales entre el 50 y 80% corresponden a aguas grises (Gómez et al., 2021).

El exceso de fosfatos en cuerpos de agua favorece a la eutrofización, un proceso que estimula el crecimiento excesivo de algas reduce la disponibilidad de oxígeno disuelto y conduce a la pérdida de biodiversidad acuática (Li et al., 2009). Paradójicamente, mientras el fósforo en el agua constituye un contaminante crítico, su disponibilidad como

recurso mineral también se encuentra amenazada. La extracción global de minerales de fosfato alcanzó aproximadamente 220 millones de toneladas métricas en 2020 y ha disminuido ligeramente a 210 millones de toneladas en 2023. Las reservas se concentran en unos cuantos países como Marruecos, Sahara Occidental, Egipto, Argelia y China; este último ha puesto restricciones a sus exportaciones por cuestiones de seguridad alimentaria interna (USGS, 2024). Esta situación proyecta una posible escasez de fósforo durante el presente siglo, por lo que se acentúa la necesidad de estrategias sostenibles para su recuperación y reutilización (Santos et al., 2019).

La dependencia de fuentes fósiles contaminantes, la contaminación del aire y la pérdida de nutrientes clave en el agua, exigen enfoques integrales y sostenibles que consideren tanto la reducción de emisiones atmosféricas como la recuperación de recursos del agua residual. En este sentido, soluciones basadas en la química verde y la economía circular ofrecen rutas viables para enfrentar ambos problemas de forma sinérgica.

1.2. Química verde y economía circular

Frente a los retos ambientales actuales, la química verde surge como un enfoque indispensable para reducir el impacto ambiental de los procesos químicos, desde su diseño hasta su aplicación. Formulada por Paul Anastas y John Warner, esta disciplina establece doce principios orientados a prevenir la contaminación desde su origen, minimizar el uso de sustancias peligrosas y optimizar el uso de materiales y energía (Erythropel et al., 2018; Chen et al., 2020).

Entre estos principios destacan la preferencia por materias primas renovables, la utilización de catalizadores selectivos, la eficiencia atómica, la reducción del consumo energético y el diseño de productos que sean inocuos al final de su vida útil. La adopción de estos principios no solo representa una obligación ética y ambiental, sino también una

oportunidad tecnológica para transformar procesos industriales en operaciones más limpias, rentables y sustentables.

Uno de los principios clave de la química verde es el uso de materias primas renovables como la biomasa en sustitución de recursos fósiles. Se entiende por biomasa cualquier materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo cultivos y residuos agrícolas, aceites usados, cáscaras, conchas o restos alimenticios, que pueden ser valorizados como fuente de energía o como insumos en procesos químicos (Tursi, 2019). A diferencia de las materias fósiles, la biomasa puede ser regenerada en escalas temporales humanas y su aprovechamiento contribuye a la reducción de residuos y emisiones contaminantes. Su uso está alineado con el desarrollo de tecnologías sostenibles sobre todo si se enfoca en la transformación de residuos en productos útiles sin competir con la cadena alimentaria (Silvestri et al., 2021).

La economía circular complementa a la química verde al proponer un cambio radical respecto al modelo lineal de “extraer–producir–desechar”. La reducción del consumo de recursos y energía ha convertido a la economía circular en una vía hacia el desarrollo sostenible. Su objetivo es cerrar los ciclos de materiales, extendiendo su vida útil mediante la reutilización, el reciclaje y la valorización de residuos. El modelo 9R (rechazar, repensar, reducir, reutilizar, reparar, restaurar, remanufacturar, reusar, reciclar y recuperar) es una guía estratégica para incrementar la circularidad de los procesos, particularmente en la industria química (Hart, 2023; Chen et al., 2020). La economía circular se simplifica como se expone en la Figura 1.1.

Aplicar estos conceptos a la producción de biodiésel conlleva emplear aceites residuales como materia prima, así como diseñar catalizadores heterogéneos reutilizables, de bajo costo y sintetizados a partir de residuos. En este sentido, el uso de cáscara de huevo calcinada como fuente de CaO, combinada con alúmina como soporte estructural, constituye una alternativa atractiva para desarrollar catalizadores activos, estables y sostenibles (García-Serna et al., 2022). Se obtienen alrededor de 0.535 kg de óxido de calcio por cada kg de cáscara de huevo calcinada, dado que el 97% en masa de

la cáscara de huevo es carbonato de calcio, por lo que todo el calcio de esta fuente se aprovecha (Tangboriboon et al., 2012).



Figura 1.1. Esquema de la economía circular aplicado a procesos químicos (Keijer et al., 2019).

Además, un enfoque verdaderamente circular debe considerar la reutilización del catalizador tras su vida útil inicial. Por ello, se plantea emplear el material catalítico agotado como adsorbente para la remoción de fosfatos en aguas residuales, especialmente aguas grises. Esta estrategia de doble funcionalidad permite maximizar el aprovechamiento del material, reducir residuos y abordar dos problemáticas ambientales con un solo enfoque tecnológico.

1.3. Biocombustibles y biodiésel

Como ya se expuso, el uso de combustibles fósiles ha provocado impactos ambientales significativos, como el aumento de gases de efecto invernadero, la contaminación del aire y la degradación de ecosistemas, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes de energía alternativas. En este sentido, los biocombustibles emergen como una opción prometedora para reducir la dependencia del petróleo y mitigar sus efectos adversos. Aunque no

representan una solución definitiva ni inmediata a los desafíos energéticos, económicos y ambientales globales, sí pueden desempeñar un papel clave como fuente complementaria dentro de un esquema de transición energética sostenible (Villa-Zura et al., 2021).

Los biocombustibles tienen la ventaja de venir de la biomasa, la cual es un recurso renovable. Además, su producción es compatible con los principios de química verde y economía circular, ya que puede aprovechar residuos orgánicos, minimizar el uso de recursos no renovables y reducir la competencia con cultivos alimentarios. Si bien su combustión libera CO₂, este se reincorpora al ciclo del carbono mediante la fotosíntesis de las plantas que se emplean como materia prima (Isson et al., 2020). Esta característica disminuye su acumulación, en contraste con los combustibles fósiles cuya quema representa una adición neta de carbono a la atmósfera (Srikumar et al., 2024).

Particularmente, el biodiésel se puede obtener mediante procesos relativamente rápidos y de bajo costo, tales como la esterificación y transesterificación. Es uno de los candidatos más factibles como biocombustible complementario al diésel convencional, al ser una alternativa atractiva, especialmente en zonas rurales o en centrales de abastos donde existe demanda debida a vehículos y disponibilidad de materia prima como los aceites de cocina usados (Xu et al., 2022). El biodiésel es una mezcla de ésteres alquílicos derivados de ácidos grasos de cadena larga provenientes de aceites vegetales o grasas animales (Awogbemi et al., 2021). Actualmente, se emplean mezclas de biodiésel con diésel convencional en proporciones que van del 2 al 80% en volumen (conocidas como B2 a B80), con el objetivo de mitigar el consumo de petróleo (Chandran, 2020). Además de su aplicación como biocombustible para el transporte, el biodiésel tiene otros usos potenciales ya que puede emplearse como lubricante, plastificante y absorbente de alto punto de ebullición para la purificación de emisiones industriales gaseosas y en distintas formulaciones de solventes (Knothe y Razon, 2017). Dependiendo de la biomasa usada, el biodiésel se clasifica en diferentes generaciones, lo que permite establecer su grado de sostenibilidad (Mat-Aron et al., 2020; Cavelius et al., 2023).

La primera generación utiliza materias primas comestibles, como aceites vegetales de soya, canola, girasol, cacahuete o palma. Aunque fueron los primeros en desarrollarse

a escala industrial, su uso ha sido cuestionado por generar una competencia directa con la producción de alimentos, lo que puede elevar el precio de los cultivos y generar impactos negativos en la seguridad alimentaria. Además, su producción requiere de tierras de cultivo que deberían destinarse exclusivamente a cubrir necesidades alimentarias, y agua (Osman et al., 2021).

En contraste, la segunda generación se basa en biomasa lignocelulósica y residuos de origen agrícola, forestal o industrial, como grasas animales o aceites de cocina usados. En el caso de la biomasa lignocelulósica, su aprovechamiento requiere procesos de pretratamiento complejos para romper las estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina¹ (Velvizhi et al., 2023). Sin embargo, sus derivados pueden integrarse a esquemas tecnológicos compatibles con la refinación de petróleo, conocidos como biorrefinerías, lo que abre posibilidades para su escalamiento industrial. Por otro lado, los aceites no comestibles, como los extraídos de *Jatropha curcas* o ricino, que no compiten con la alimentación, presentan una composición más heterogénea y suelen contener niveles elevados de ácidos grasos libres (AGL), humedad o impurezas, lo que puede interferir en la reacción de transesterificación (Hosseinzadeh-Bandbafha et al., 2022). Por esta razón, hay casos en los cuales se requiere un pretratamiento por esterificación ácida antes de la transesterificación de estos aceites, a fin de evitar la formación de jabones y mejorar la conversión a ésteres metílicos.

Las tercera y cuarta generaciones de biocombustibles se centran en el uso de microalgas y otros organismos mejorados biotecnológicamente como fuentes renovables. Las microalgas poseen múltiples ventajas, tales como presentar altas tasas de crecimiento, se cultivan sin requerir tierras fértiles ni agua potable, y tienen la capacidad de capturar CO₂ atmosférico de manera eficiente, contribuyendo así a su mitigación (Maliha y Abu-Hijleh, 2023). Sin embargo, a pesar de su potencial, la implementación a gran escala de los biocombustibles derivados de microalgas requiere de una producción masiva para lograr obtener suficiente biodiésel, ya que la mayor parte de estos seres vivos

¹ Procesos como la pirólisis e hidrotratamiento se emplean para tratar esta materia prima.

es agua; además de los desafíos que presentan, su recolección y procesamiento. Aun así, dado que no compiten con la alimentación y son versátiles, los biocombustibles basados en microalgas representan una de las alternativas más prometedoras para reemplazar gradualmente a los combustibles fósiles en sectores como la generación eléctrica y térmica.

Los aceites vegetales se componen principalmente de triglicéridos, AGL, fosfolípidos, y otros componentes que les imparten el olor y sabor. En el proceso de transesterificación, los triglicéridos reaccionan con tres moléculas de metanol (o etanol)² para generar tres moléculas de ésteres de ácidos grasos y una de glicerol en presencia de un catalizador como se muestra en la Figura 1.2.

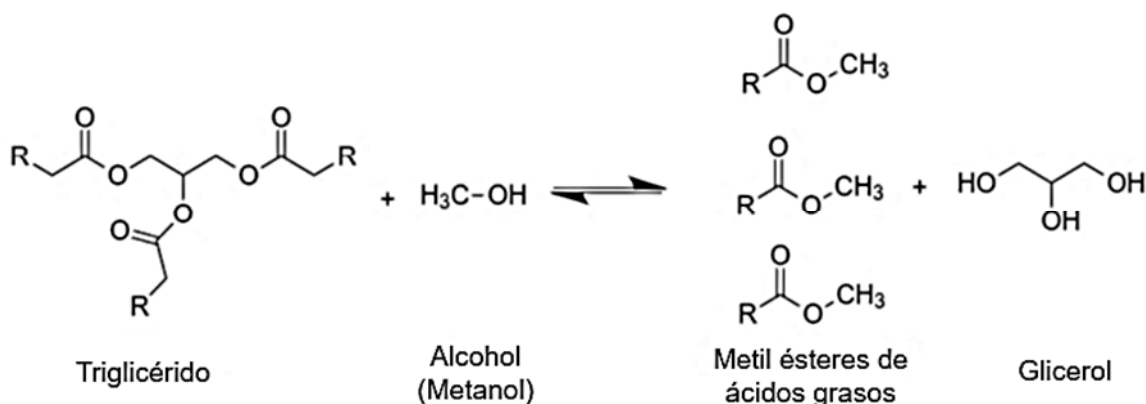


Figura 1.2. Reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol (Tavizón-Pozos et al., 2021).

Como la reacción de transesterificación es reversible, se requiere un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, es decir, ésteres y glicerol, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (Tavizón-Pozos et al., 2021). Esta reacción ocurre típicamente a temperaturas moderadas, entre 60 y 65 °C (80-87 °C)³, y bajo presión atmosférica, lo que la convierte en un proceso menos intensivo en energía comparado con la refinación de combustibles fósiles, que implica exploración, extracción, transporte y tratamiento del petróleo. Desde el punto de vista termodinámico, esta reacción es endergónica y no espontánea bajo condiciones estándar, con valores

² Estos alcoholes suelen ser los más utilizados debido a que son accesibles y de bajo costo.

³ Punto de ebullición del metanol y del etanol respectivamente.

positivos de energía libre de Gibbs (ΔG) y entalpía (ΔH), y una entropía negativa (ΔS) (Devaraj-Naik y Udayakumar, 2023). Estas características resaltan la necesidad de una adecuada optimización de las condiciones de operación como la adición de calor externo y agitación, no solo para favorecer la conversión, sino también para garantizar una eficiencia energética adecuada, desde el punto de vista ingenieril.

Respecto al catalizador, la transesterificación con aceites frescos o usados de cocina generalmente requiere un catalizador básico cuando predominan los triglicéridos. En contraste, con altos contenidos de ácidos grasos libres, se recomienda una etapa previa de esterificación⁴ con un catalizador ácido. Ambos catalizadores están normalmente en fase homogénea, aunque actualmente se investiga el desarrollo de catalizadores bifuncionales sólidos para procesos más sostenibles.

1.3.1. Catalizadores homogéneos para la producción de biodiésel

En el ámbito industrial, en la transesterificación de triglicéridos y AGL se han usado catalizadores homogéneos como NaOH, KOH, HCl y H₂SO₄ por ser altamente activos y económicos. Los catalizadores alcalinos homogéneos son adecuados para aceites limpios con valores de AGL inferiores al 0.5%, ya que las concentraciones altas de AGL provocan la formación de jabones y plantean problemas de separación (Ruatpuia et al., 2022). Los catalizadores ácidos son más adecuados para materias primas con alto contenido de AGL, como los aceites de cocina usados o de baja calidad, ya que permiten su conversión a ésteres mediante esterificación, evitando la formación de jabones. Aunque también pueden emplearse en reacciones de transesterificación, su actividad catalítica en estos casos suele ser menor en comparación con los catalizadores básicos, debido a velocidades de reacción más lentas y mayores requerimientos energéticos. El mecanismo de transesterificación catalizada con un ácido se presenta en la Figura 1.3.

⁴ En la esterificación se hace reaccionar un AGL con un alcohol para dar un éster de ácido graso y agua.

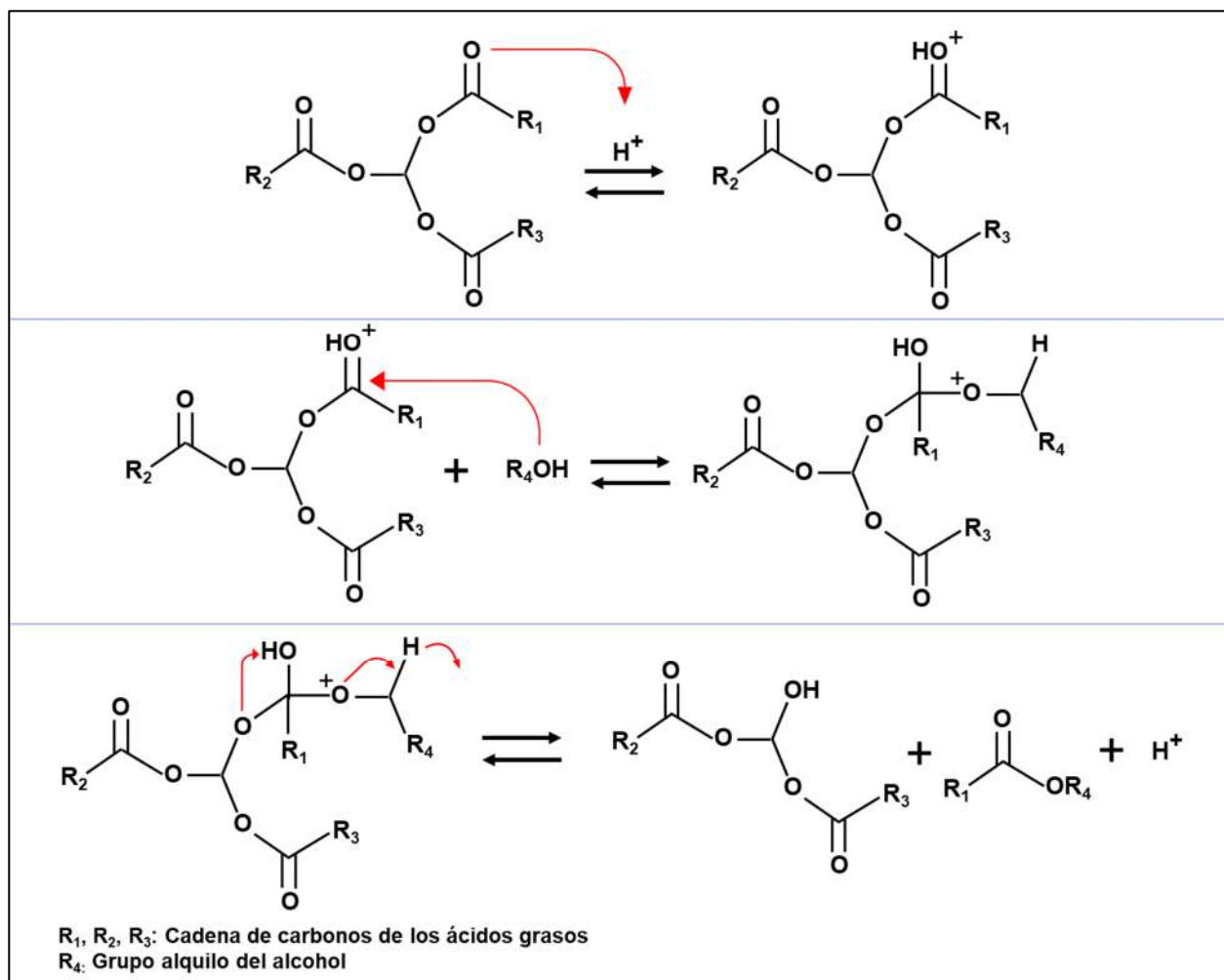


Figura 1.3. Mecanismo de reacción con un catalizador ácido homogéneo (Bohlouli y Mahdavian, 2021).

La reacción comienza con la protonación del grupo carbonilo del triglicérido por parte del ácido, lo que activa el carbono carbonílico y aumenta la nucleofilicidad del alcohol. El oxígeno del alcohol ataca el carbono del carbonilo, formando un intermediario tetraédrico, el cual se reacomoda y libera una molécula de éster y un diglicérido. Este proceso se repite, lo que degrada el diglicérido a monoglicérido y finalmente a glicerol, con la formación de tres moléculas de ésteres metílicos. A lo largo del proceso, el protón del catalizador se regenera, lo que permite su reutilización en nuevos ciclos catalíticos (Aransiola et al., 2014).

En la transesterificación catalizada por bases, el hidróxido de sodio (NaOH) no actúa directamente como nucleófilo; en cambio, reacciona inicialmente con el metanol, generando metóxido de sodio (CH_3ONa) *in situ*, en una etapa conocida como metanólisis. Esta reacción es altamente exotérmica y proporciona parte de la energía necesaria para impulsar la transesterificación posterior de los triglicéridos (Devaraj-Naik y Udayakumar, 2023). El mecanismo se resume en la Figura 1.4.

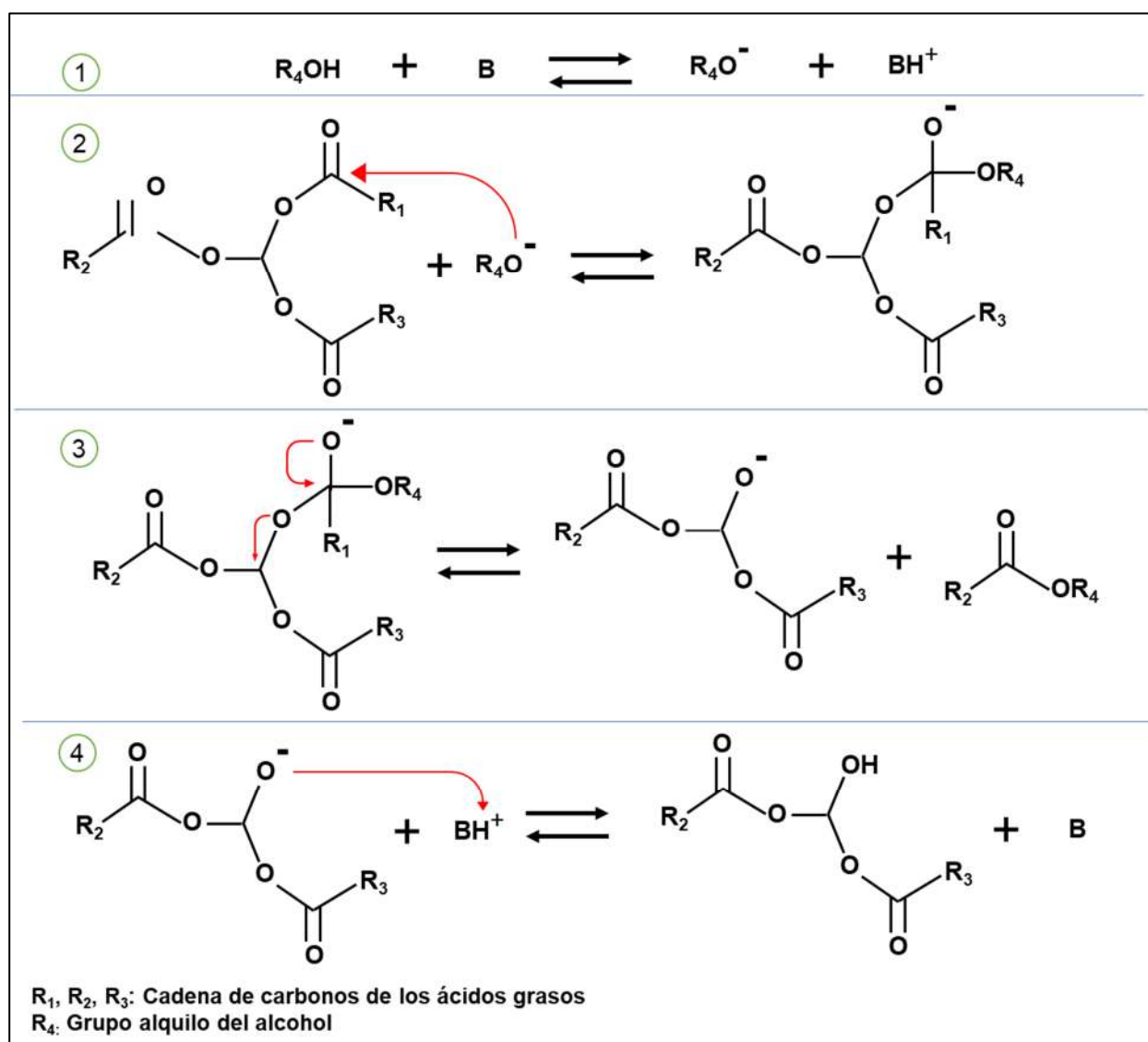


Figura 1.4. Mecanismo de reacción con un catalizador básico homogéneo (Bohlouli y Mahdavian, 2021).

El mecanismo consta de cuatro etapas principales: (1) formación del ion metóxido, (2) ataque nucleofílico al grupo carbonilo del triglicérido, lo que genera un intermediario inestable, y (3) liberación de un éster metílico y posteriormente (4) formación del diglicérido, con regeneración del catalizador. Este ciclo se repite hasta obtener monoglicérido y finalmente glicerina (Bohlouli y Mahdavian, 2021). Durante la reacción, debido a los pasos intermedios, la viscosidad y densidad del sistema cambian progresivamente a medida que los triglicéridos se transforman en ésteres metílicos y aumenta el glicerol, por lo que el transporte de materia, miscibilidad y cinéticas también cambian (Gülüm et al., 2020).

A pesar de su eficiencia, los catalizadores homogéneos presentan una serie de desventajas. En primer lugar, al encontrarse disueltos en la fase líquida, no pueden ser separados fácilmente del medio reaccionante, lo que complica la recuperación y reutilización del catalizador (Farouk et al., 2024). Además, generan efluentes líquidos contaminantes que requieren tratamientos adicionales, que incrementan el impacto ambiental y los costos operativos. En el caso de los catalizadores básicos homogéneos, su uso en aceites con alto contenido de AGL produce reacciones de saponificación, lo que interfiere en la conversión a ésteres y dificulta la purificación del biodiésel. Por otro lado, los catalizadores ácidos homogéneos, aunque útiles para aceites con elevado contenido de AGL, requieren tiempos de reacción más largos, temperaturas más altas y mayores cantidades de alcohol, lo que reduce su viabilidad económica y energética. Ambos catalizadores requieren agua de lavado para neutralizar y eliminar los remanentes en el biocombustible (Ghosh et al., 2023).

Estas limitaciones han motivado el desarrollo de catalizadores heterogéneos, los cuales se presentan en fase sólida y ofrecen ventajas significativas tales como fácil separación del medio de reacción, reutilización, reducción de residuos líquidos y compatibilidad con sistemas continuos (Ruatpuia et al., 2022). Además, su diseño permite modificar propiedades como la porosidad, la acidez o basicidad superficial y la resistencia térmica, lo que abre la posibilidad de adaptar su desempeño a diferentes tipos de materias primas y condiciones operativas.

1.3.2. Catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel

Los catalizadores heterogéneos han cobrado relevancia en la producción de biodiésel por ser una alternativa más limpia, reutilizable y fácil de separar en comparación con los sistemas homogéneos. Su naturaleza sólida permite reducir los residuos líquidos y adaptarse a condiciones operativas variables, lo que los hace compatibles con procesos tanto por lotes como continuos. Los óxidos de metales alcalinotérreos como CaO, MgO y SrO han sido ampliamente estudiados por su bajo costo, alta disponibilidad, no toxicidad y fuerte carácter básico superficial, lo que les otorga actividad catalítica en la transesterificación⁵.

Se ha aceptado que los sitios básicos superficiales están asociados principalmente con pares $M^{2+}-O^{2-}$. Estos grupos funcionales actúan como sitios ácidos de Lewis (M^{2+}) y sitios básicos de Brønsted (O^{2-}), cuya fuerza básica depende de la orientación cristalina (índice de Miller) y la presencia de defectos superficiales (Tavizón-Pozos et al., 2021).

Como se observa en la Figura 1.5, específicamente, los sitios O^{2-} atacan a los protones del metanol, generando metóxido activo para el ataque nucleofílico al carbonilo del triglicérido, lo que da lugar a la formación del intermediario de reacción. Al mismo tiempo, el catión metálico estabiliza la carga negativa de este intermediario y genera el alquil éster de ácido graso. Esto ocurre otras dos veces hasta convertir el triacilglicérido en moléculas de alquil éster de ácido graso y glicerol.

Asimismo, los óxidos metálicos también pueden conferir sitios ácidos de Lewis fuertes, lo que proporciona bifuncionalidad al catalizador y permite la transformación simultánea de triglicéridos (transesterificación) y ácidos grasos libres presentes (esterificación).

⁵ En estos materiales, a pesar de su baja área superficial, los sitios suelen ser lo suficientemente activos para lograr rendimientos de biodiesel altos.

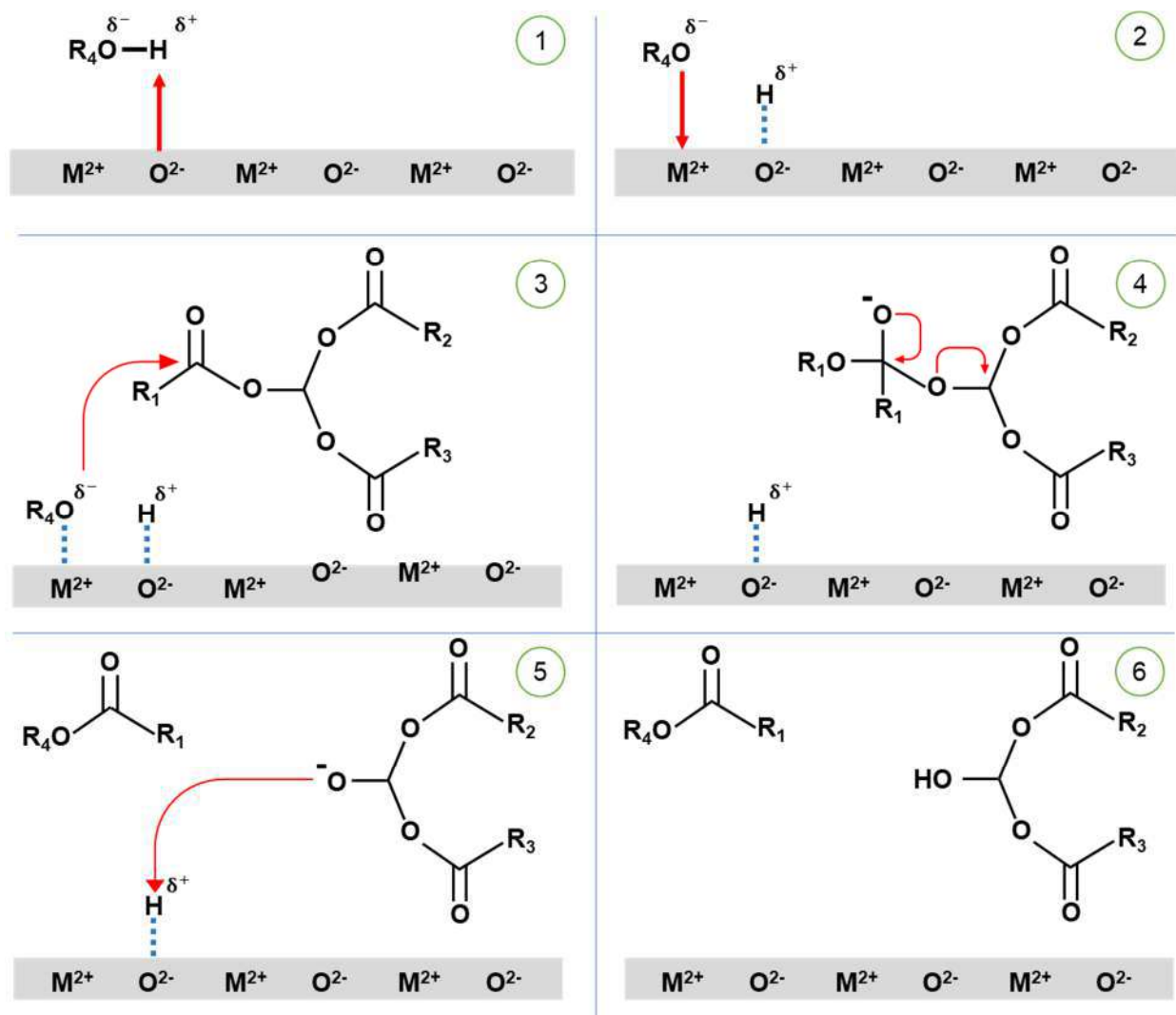


Figura 1.5. Mecanismo general de catálisis básica heterogénea (Tavizón-Pozos et al., 2021).

El mecanismo de transesterificación usando catalizadores heterogéneos se ha explicado a través de dos modelos que pueden ocurrir simultáneamente, ya que no existen restricciones para que uno ocurra con exclusividad. En el modelo de Langmuir-Hinshelwood, ambos reactivos, el alcohol y el triglicérido, se adsorben simultáneamente sobre la superficie del catalizador, donde se produce la reacción. La molécula de alcohol se activa en sitios básicos (O^{2-}), que toman un protón para formar un alcóxido, mientras que el triglicérido se adsorbe en un sitio metálico adyacente mediante su grupo carbonilo, y se genera un complejo catiónico. El ataque nucleofílico del alcóxido sobre el carbono carbonílico forma un intermedio tetraédrico, que se reorganiza y libera un éster y un

diglicérido. Esta secuencia se repite dos veces más hasta formar glicerina y tres moléculas de éster metílico de ácido graso (Hoo y Abdullah, 2015).

Por otro lado, en el modelo de Eley–Rideal, solo uno de los reactivos (usualmente el alcohol) se adsorbe sobre la superficie catalítica. En este caso, el sitio básico superficial (O^{2-}) abstrae un protón del alcohol y genera un alcóxido que permanece asociado al sitio metálico (M^{2+}). Este alcóxido ataca directamente a un triglicérido presente en la fase líquida, lo que da lugar al intermediario de reacción y al éster (Purwanto et al., 2020).

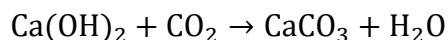
1.3.3. Catalizadores de CaO soportado en Al_2O_3

El CaO ha sido el óxido metálico alcalinotérreo más investigado debido a su excelente relación costo-beneficio, estabilidad térmica, y a que puede obtenerse fácilmente a partir de fuentes naturales como conchas marinas, huesos o cáscaras de huevo (Kouzu y Hidaka, 2012; Rashid et al., 2017; Attari et al., 2022). Esto se debe a que estos materiales están constituidos principalmente por $CaCO_3$, el cual se descompone en CaO a temperaturas superiores a 800 °C como se muestra en la Ecuación 1.1. Se ha demostrado que el uso de CaO o metóxido de calcio ($Ca(OCH_3)_2$) como catalizadores es efectivo para la producción de biodiésel, incluso sin necesidad de soportarlos en otros materiales (Kouzu et al., 2008; Suwanthai et al., 2016; Attari et al., 2022).

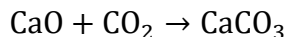


No obstante, el CaO presenta una ligera solubilidad en metanol y una alta reactividad con los AGL, lo que favorece la formación de jabones mediante reacciones de saponificación. Estos factores afectan negativamente su estabilidad estructural y eficiencia catalítica a largo plazo (Chen et al., 2013). El CaO es altamente higroscópico y susceptible a captar CO_2 atmosférico, lo que desactiva sus sitios básicos. Además, la lixiviación durante la reacción provoca la pérdida progresiva de material activo en cada ciclo de reutilización.





Ecuación 1.3



Ecuación 1.4

Como una alternativa, se ha propuesto el uso del $\text{Ca(OCH}_3)_2$, el cual se obtiene de la reacción de metanol con CaO , para disminuir la lixiviación del calcio. Por ejemplo, Mittal y Ghosh (2021) utilizaron $\text{Ca(OCH}_3)_2$ para llevar a cabo la transesterificación de aceite de *Spirulina* y lograron un rendimiento del 99% en ésteres metílicos bajo condiciones óptimas de 80 °C, relación metanol/aceite de 30:1, 3% de catalizador y tres horas de reacción. El catalizador mostró actividad por cinco ciclos de reacción. Este comportamiento fue atribuido a la estabilidad estructural del $\text{Ca(OCH}_3)_2$, su resistencia a la lixiviación, y la presencia de sitios básicos fuertes y estables. Además, el análisis de DRX mostró que la fase cristalina del metóxido se mantenía después de los ciclos y no se observaron fases carbonatadas o hidratadas que comprometieran su eficiencia catalítica. En estudios reportados por Kesic y colaboradores (2016) se ha encontrado que la actividad del metóxido de calcio depende fuertemente del método de síntesis y de las condiciones de reacción, lo cual abre oportunidades para optimizar su uso en catalizadores heterogéneos soportados.

Otras estrategias para mantener la estabilidad del Ca ha sido soportarlo en otros materiales, tales como: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o zeolitas (Kesic et al., 2016; Marinković et al., 2016). Particularmente, la alúmina es un material abundante que es utilizado ampliamente como catalizador en diferentes procesos, gracias a sus propiedades ácido-base, mesoporosidad, alta área superficial y estabilidad química y física (Abu-Ghazala et al., 2023). Así, la alúmina actúa como matriz estabilizadora que reduce la lixiviación de calcio, mejora la resistencia térmica y mecánica del sistema y promueve la dispersión del CaO , previniendo su sinterización (Marinković et al., 2016). Esta estrategia mejora la resistencia del catalizador en varios ciclos, lo cual resulta adecuado desde el enfoque de sustentabilidad y economía circular (Zabeti et al., 2009).

Pasupulety y colaboradores (2013) estudiaron el efecto del tipo de alúmina (ácida, neutra y básica) sobre un catalizador con 20% de CaO . Encontraron que el soporte neutro

favorece la formación de diglicéridos de calcio, los cuales son activos y produjeron un rendimiento del 90% en la conversión de aceite de soya con alta estabilidad. En un estudio posterior, Marinković et al. (2017) desarrollaron un catalizador de CaO soportado en γ - Al_2O_3 esférico mediante impregnación húmeda, utilizando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como precursor. Las caracterizaciones por DRX y SEM revelaron una buena dispersión del CaO sobre el soporte, mientras que el análisis por CO_2 -TPD mostró una concentración significativa de sitios básicos fuertes. El sistema fue evaluado en la transesterificación de aceite de girasol, y se logró una conversión del 98.5 % a 65 °C, con relación metanol/aceite de 12:1 y una carga catalítica de 2 %. Además, el catalizador mostró buena estabilidad estructural y capacidad de reutilización en al menos tres ciclos consecutivos.

La cáscara de huevo calcinada como fuente de calcio y la alúmina comercial como soporte se han utilizado para la transesterificación de aceite de semilla de caucho bajo condiciones optimizadas mediante metodología de superficie de respuesta (RSM) y redes neuronales artificiales. El catalizador mostró una morfología porosa favorable, con buena dispersión de la fase activa, y permitió alcanzar una conversión máxima de 98.9 % bajo condiciones moderadas (relación metanol/aceite de 12:1, 3 % de catalizador, 4 h de reacción). Este rendimiento se atribuyó tanto a la calidad básica del sistema como a la sinergia entre los parámetros operativos optimizados (Aryasomayajula-Venkata-Satya-Lakshm et al., 2020). Como una propuesta de aprovechamiento de residuos de aluminio, Abu-Ghazala y colaboradores (2023) desarrollaron una serie de catalizadores $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores fueron preparados con distintas proporciones de CaO (40–85%) y caracterizados mediante XRD, SEM, BET, TGA y CO_2 -TPD. Los resultados mostraron que una mayor carga de CaO conduce a un aumento en la basicidad total. El catalizador con 70% de CaO fue el más activo, con una conversión del 100 % en la transesterificación de aceite de cocina usado a 45 °C, una relación metanol:aceite de 7:1, y 3 % de carga catalítica, en tres horas. Además, el sistema mantuvo su rendimiento en al menos cinco ciclos consecutivos.

Por lo tanto, el sistema CaO soportado en alúmina es altamente eficiente para la producción de biodiésel; no obstante, la lixiviación parcial del calcio es un problema

recurrente, especialmente tras varios ciclos de reacción. En este contexto, el $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ha demostrado una mayor actividad y estabilidad en diversos estudios, aunque soportarlo sobre alúmina no ha sido explorado. Por tanto, el desarrollo de sistemas $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ representa una estrategia prometedora para obtener catalizadores heterogéneos con menor lixiviación y mayor reusabilidad.

Además de su aplicación en la producción de biodiésel, el sistema $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta propiedades ácido-base que lo hacen interesante para otras aplicaciones ambientales, como la remoción de fosfatos en aguas grises. Su naturaleza básica junto con la elevada afinidad del calcio hacia los aniones fosfato y la estabilidad del soporte de alúmina le confieren el potencial para adsorber especies fosfatadas de manera eficiente. Este material presenta la ventaja y la innovación desde su síntesis a partir de cáscara de huevo, para que se utilice en un proceso para generar biocombustible y pueda ser aplicado en procesos distintos al de su síntesis inicial. Por lo tanto, esta propuesta se posiciona como potencialmente atractiva dentro del marco de la economía circular, al promover el aprovechamiento integral de residuos y su valorización en múltiples procesos ambientales.

1.4 Tratamiento de aguas residuales y remoción de fosfatos

El fósforo es un nutriente esencial cuyo exceso en aguas receptoras provoca la eutrofización y afecta los ecosistemas acuáticos. Por lo tanto, la remoción de fósforo en plantas de tratamiento de aguas residuales es una prioridad ambiental (Díaz et al., 2024). Entre los métodos disponibles, están la precipitación química, la adsorción en superficies sólidas, la remoción biológica mejorada y técnicas electroquímicas. Los procesos de precipitación con sales de aluminio, hierro o calcio son los más utilizados porque son económicos y efectivos (Arvin y Petersen, 1981; Carlsson, 1997; Derco et al., 2016). Particularmente, la recuperación de fósforo en forma de fosfato de calcio se presenta como una alternativa eficiente, ya que permite su uso posterior como fertilizante, cerrando el ciclo del nutriente (Deng y Dhar, 2023).

1.4.1. Precipitación

La precipitación química es uno de los métodos más eficaces para la remoción de fósforo en efluentes, y consiste en la adición de sales solubles que contienen cationes metálicos como aluminio, hierro, magnesio o calcio. Al disolverse en el agua residual, estos cationes reaccionan con los ortofosfatos presentes para formar compuestos insolubles que se precipitan como lodo (Pratt et al., 2012). Este proceso ha demostrado ser eficiente en concentraciones bajas de fósforo (por debajo de 5 mg/L), ya que alcanza eficiencias de remoción de hasta un 92% dependiendo del tipo de sal utilizada (Ramasahayam et al., 2014).

La elección del reactivo depende no solo de su eficacia, sino también de factores tales como su disponibilidad local, costo y compatibilidad con el sistema de tratamiento. El uso de calcio, magnesio o aluminio es preferido en condiciones alcalinas, mientras que el hierro es más eficiente en medios ligeramente ácidos. Una desventaja del proceso es la generación de lodos ricos en fosfato, los cuales se originan durante la etapa de clarificación secundaria en plantas de tratamiento biológico, cuando se agregan las sales precipitantes. Aunque estos lodos son considerados residuos, actualmente se investiga su reutilización como fertilizantes o como materia prima para recuperación de fósforo, lo cual se conforma a los principios de sostenibilidad y la economía circular (de-Bashan y Bashan, 2004; Zhao y Zhao, 2009).

1.4.2. Adsorción

La adsorción es una técnica versátil y eficiente para la remoción de contaminantes como tales los fosfatos en aguas residuales. Consiste en la acumulación del adsorbato (en este caso los iones fosfato) sobre la superficie de un sólido, ya sea por interacciones físicas (fuerzas de van der Waals) o enlaces químicos (covalentes o iónicos). Este proceso se caracteriza por su facilidad de operación, bajo consumo energético y posibilidad de regeneración del adsorbente. A diferencia de la precipitación química, la adsorción no

genera grandes volúmenes de lodo y puede aplicarse en sistemas continuos o por lotes, lo que la hace compatible con diversas configuraciones de tratamiento (Usmanet al., 2022).

Entre los adsorbentes más efectivos se encuentran los óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZrO_2 , CaO) y las zeolitas diseñadas para mejorar su afinidad hacia los fosfatos. En particular, los materiales con sitios básicos o cargas positivas poseen una mayor capacidad de atracción hacia los fosfatos, que existen en forma aniónica en medio acuoso (Loganathan et al., 2014).

La adsorción consta de tres etapas: transporte del adsorbato hacia la superficie del adsorbente, difusión a través de la capa límite externa, difusión hacia el interior de los poros y fijación del ion sobre la superficie. En el caso de la desorción, ocurre la liberación de la molécula, y el proceso inverso al ya descrito.

La cinética del proceso de adsorción normalmente está controlada por los pasos de difusión interna, ya que ahí los efectos convectivos son prácticamente nulos. Por su parte, el transporte externo del adsorbato depende del tamaño de la partícula y la agitación o velocidad del fluido externo. La eficiencia de adsorción del adsorbato está directamente relacionada con el área superficial, el grado de porosidad y la química superficial del adsorbente, en particular la presencia de sitios básicos o grupos electropositivos que interactúan electrostáticamente con los aniones fosfato. Entre los materiales más utilizados en la eliminación de contaminantes y colorantes se encuentran los bioadsorbentes, sílice, alúmina, carbón activado, arcillas y óxidos metálicos, entre otros (Rashid et al., 2021).

Los adsorbentes basados en calcio, como CaO o hidroxiapatita, pueden favorecer además la formación de fosfato de calcio insoluble, combinando mecanismos de adsorción con procesos de precipitación superficial, lo que incrementa su capacidad de remoción (Astala y Stott, 2008; Zakariaet al., 2022).

1.4.3. Aplicaciones de cáscara de huevo para remoción de fosfatos

Un estudio evaluó la eficacia de cáscaras de huevo calcinadas como adsorbente para la remoción de fosfato en soluciones acuosas. Se investigaron diversos factores que influyen en el proceso de adsorción, incluyendo la temperatura de calcinación del residuo, el tiempo de contacto, la temperatura de la solución, la concentración inicial de fosfato, la dosis del adsorbente, el pH inicial y la presencia de otros iones competidores. Además, se realizaron pruebas de desorción y recuperación para evaluar la posibilidad de reutilización del sistema. Los resultados mostraron una eficiencia de adsorción superior al 99 % en un amplio rango de pH (2–10), y se encontró que 0.1 g de adsorbente en 50 mL de solución era la dosis óptima para maximizar la remoción de fosfato (Köse y Kivanç, 2011).

Asimismo, se ha reportado el uso de ceniza de cáscara de huevo obtenida por pirólisis durante dos horas como material adsorbente para la remoción de fósforo en soluciones acuosas. Las condiciones óptimas identificadas incluyeron una dosis de 5 g de adsorbente en presencia de 1.5 mg/L de fósforo inicial, bajo las cuales se logró una eficiencia de adsorción superior al 90 %. Estos resultados sugieren que la ceniza de cáscara de huevo tiene potencial como adsorbente económico y accesible para el tratamiento de aguas industriales contaminadas con fosfatos (Torit y Pihusut, 2019).

Otra investigación evaluó la recuperación de fósforo mediante adsorción en columna de lecho fijo operada en modo discontinuo, utilizando cáscara de huevo modificada térmicamente a 700 °C como adsorbente. El estudio se enfocó hacia el efecto del pH y la dosis de adsorbente en condiciones discontinuas, y se determinó que un pH cercano a 8 favorece la adsorción. Los resultados mostraron que un incremento en la velocidad superficial del fluido y en la concentración de entrada de fosfato aceleró la saturación del lecho. La capacidad máxima de adsorción alcanzada fue de aproximadamente 39 mg P/g. Finalmente, se propuso que el material adsorbente saturado

con fosfatos pueda ser reutilizado como fertilizante de liberación lenta (Santos et al., 2019).

Por otra parte, recientemente se evaluó la capacidad de adsorción de fosfato utilizando cáscara de huevo en su forma natural y tras calcinación térmica. Se determinó que la temperatura óptima de calcinación para maximizar la remoción de fosfato fue 900 °C. El análisis de mecanismos indicó que la adsorción se llevó a cabo mediante una combinación de intercambio iónico y precipitación química. El tratamiento térmico incrementó significativamente la alcalinidad del material, que pasó de un pH 7.99 (sin calcinar) a 11.47 (calcinada a 900 °C), lo cual favoreció la formación de compuestos insolubles de fosfato de calcio. La remoción de fosfato con la cáscara calcinada ocurrió por precipitación superficial, y se consideró que es un material adecuado para eliminar altas concentraciones de fosfato en una amplia gama de condiciones ambientales (Park et al., 2022).

Con base en esta evidencia se puede identificar y justificar el uso de cáscara de huevo calcinada para dos procesos independientes. Por un lado, como precursor de catalizadores básicos heterogéneos para la producción de biodiésel; por el otro, como material adsorbente para la recuperación de fósforo en aguas residuales. Además, si se soporta o combina con alúmina, es posible incrementar su estabilidad, reutilización y eficiencia tanto en procesos catalíticos como de adsorción.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

El uso de un catalizador a base de cáscara de huevo soportado en alúmina en la reacción de transesterificación de aceite de soya fresco y aceite usado de cocina, produce altos rendimientos en la producción de biodiésel.

El catalizador gastado funciona de manera eficiente como material adsorbente para la remoción de fosfatos en aguas grises.

2.2 Objetivos

Objetivo general

Sintetizar un catalizador a base de cáscara de huevo y alúmina como soporte, para la producción de biodiésel empleando aceite de cocina fresco y usado como fuente de biomasa para su valorización, y una vez finalizada su actividad catalítica, reusarlo como adsorbente en la remoción de fosfatos de aguas grises bajo un enfoque de economía circular.

Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores en diferentes proporciones molares Al:Ca usando cáscara de huevo como fuente de calcio.
- Comparar la eficiencia de los catalizadores de Al:Ca en la transesterificación de aceite de soya fresco y aceite de cocina usado.

- Mejorar las condiciones de reacción tales como la carga de catalizador, temperatura, tiempo y relación de metanol: aceite empleando el catalizador que ofrezca mayor rendimiento con aceite de cocina usado
- Caracterizar los catalizadores sintetizados y usados a través de fuerza básica, FTIR, RMN, DRX, BET, SEM, TGA y XPS para determinar los cambios ocurridos después de sus usos a través de sus propiedades y morfología.
- Elegir el tratamiento de reactivación del catalizador y determinar la vida útil del catalizador a través de varios ciclos de reacción.
- Analizar las propiedades físicas y químicas del aceite de cocina usado y el biodiésel para evaluar su calidad.
- Caracterizar el aceite de cocina usado y el biodiésel producido por medio de FTIR y RMN para determinar los cambios estructurales y confirmar el rendimiento en la producción de biodiésel.
- Evaluar la funcionalidad del catalizador gastado en ensayos de remoción de fosfatos en aguas sintéticas considerando la influencia del pH.
- Analizar las isotermas de adsorción del catalizador gastado en ensayos de remoción de fosfatos por lotes.
- Analizar la remoción de fosfatos en ensayos en columnas empacadas.
- Modelar los datos obtenidos de los experimentos en columnas empacadas.
- Caracterizar los materiales sólidos obtenidos después de los ensayos por lotes.
- Analizar la remoción de fosfatos en aguas grises por lotes y en columna empacada.

3. CATÁLISIS: TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

En el presente capítulo se abordó el uso del material $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador. Se sintetizaron catalizadores en proporción molar de 0.2, 0.5 y 0.8 Al:Ca para posteriormente formar metóxido de calcio a través de reflujo con metanol.

Se comparó el desempeño de los catalizadores junto con sus precursores, que son la cáscara de huevo calcinada y alúmina. Todos estos materiales fueron puestos a prueba en aceite de soya y aceite de cocina usado.

Para las pruebas posteriores, se empleó el aceite de cocina usado y el catalizador que presentó la mayor actividad catalítica, y se encontraron las condiciones de reacción (carga de catalizador, temperatura, tiempo y relación de metanol:aceite) que proporcionaron el mayor rendimiento de producción de biodiésel.

Los materiales sintetizados, usados y tratados fueron caracterizados por técnicas como fisisorción con N_2 , análisis termogravimétrico, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X, espectroscopía de rayos X y microscopía de escaneo electrónico para determinar la morfología y propiedades, y su influencia en la catálisis.

Asimismo, se determinó el método más eficiente para el reúso del catalizador y el alcance de la vida útil en varios ciclos de reacción. Finalmente, se caracterizó tanto el aceite de cocina usado como del biodiésel obtenido para evaluar la influencia del catalizador en la calidad del producto.

3.1. Metodología

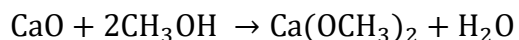
3.1.1. Síntesis de catalizadores con cáscara de huevo calcinada y Al_2O_3

Se recolectaron cáscaras de huevo, las cuales fueron lavadas con agua destilada, secadas a temperatura ambiente, trituradas y posteriormente calcinadas en una mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante ocho horas para obtener CaO . En paralelo, el Al_2O_3 se obtuvo a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Meyer, 99.5%) calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Los catalizadores se prepararon de acuerdo con las relaciones molares $\text{Al}:\text{Ca}$ de 0.2, 0.5 y 0.8, descritas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Cantidades de precursores para la preparación de catalizadores a diferentes relaciones molares $\text{Al}:\text{Ca}$ para 10 g de catalizador.

Relación molar $\text{Al}:\text{Ca}$	Notación	Masa de precursor (g)		Porcentaje de metales (%m/m)	
		CaO	Al_2O_3	Ca	Al
0.2	N2	1.5386	8.4613	11.0	44.78
0.5	N5	3.1249	6.8750	22.33	36.37
0.8	N8	4.2102	5.7890	30.09	30.63

Una vez pesadas las cantidades correspondientes de reactivos para cada relación molar, se agregaron simultáneamente en un matraz bola de 100 mL que contenía 20 mL de metanol (JT Baker, 99.5%) que se colocó a una mantilla de calentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación constante y conectado a reflujo durante 3 h para favorecer la generación de metóxido de calcio como se muestra en la Ecuación 3.1. Los catalizadores se sintetizaron con base en la metodología de Teo et al. (2015).



Ecuación 3.1

Posteriormente, la mezcla se dejó en reposo durante 12 h a temperatura ambiente. Por último, el sólido obtenido se transfirió a un crisol de porcelana y se secó en horno a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h.

3.1.2. Comparación preliminar del desempeño de los catalizadores

Los catalizadores fueron evaluados en el sistema de reacción ilustrado en la Figura 3.1a. El sistema estuvo compuesto por una mantilla de calentamiento con agitación, un matraz balón de dos bocas de 100 mL equipado con termómetro digital y un refrigerante de Dimroth.

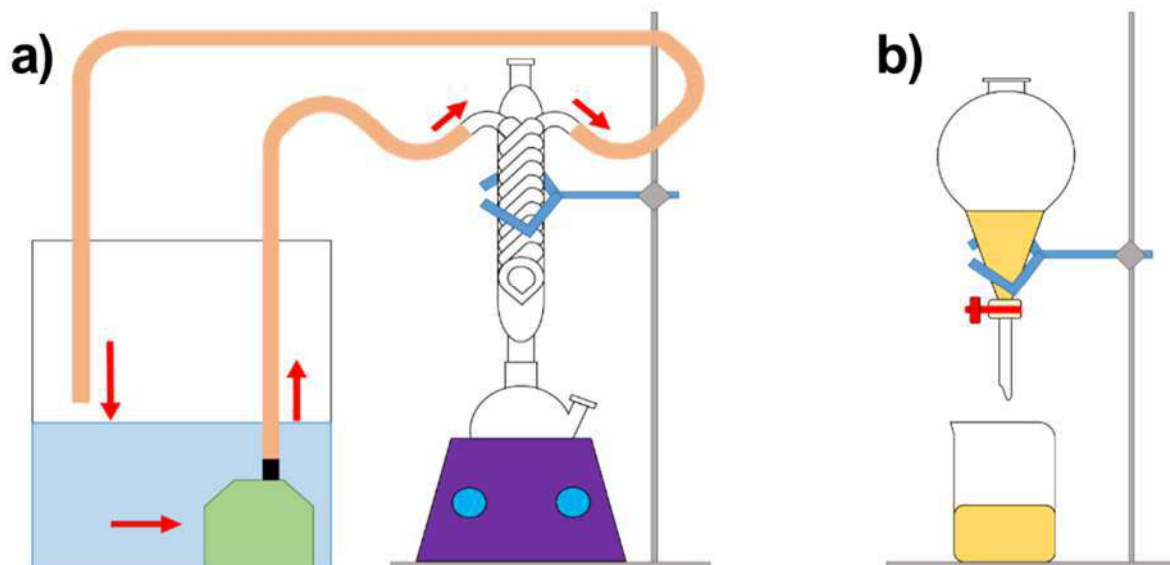


Figura 3.1. Esquemas de los equipos empleados para (a) reacción de transesterificación y (b) separación de fases.

Antes de la reacción, los catalizadores fueron previamente secados en mufla a 200 °C durante 30 min. La reacción de transesterificación se realizó utilizando aceite de soya comercial marca Soyaplus® y aceite de canola usado marca Canoil® cuyos pesos moleculares fueron considerados 920 g/mol y 869 g/mol, respectivamente⁶ (Zhang et al., 2014; Rezki et al., 2020). Para ambos casos, las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C, con una relación molar metanol/aceite de 10:1 y una carga catalítica del 6 % en peso respecto al aceite. El tiempo de reacción fue de una hora cuando se utilizó aceite de soya fresco, y de tres horas en el caso del aceite de cocina usado. Previamente, este último

⁶ Al no tener acceso al perfil de ácidos grasos, el peso molecular es el promedio de todos los componentes presentes en el aceite, las moléculas de triacilglicéridos.

fue filtrado y sometido a un pretratamiento térmico a 150 °C durante tres horas para eliminar humedad y mitigar el riesgo de saponificación.

Finalizado el tiempo de reacción, el contenido del matraz se llevó a un tubo de 50 mL para centrifugarlo a 4000 rpm durante 20 min. El sólido fue separado y almacenado, mientras que la fase líquida se vertió en un embudo de separación (Figura 3.1b). Para facilitar la separación, se agregaron 2 mL de n-hexano (Merck Sigma-Aldrich, 99%) a la mezcla de biodiésel y glicerina con agitación breve y suave y reposo por 20 min. Luego, se separaron ambas fases recolectándolas en vasos de precipitados de 50 mL. La fase de biodiésel se calentó con agitación en una parrilla de calentamiento durante 30 min a una temperatura entre 100-130 °C, para eliminar remanentes de los solventes. Para determinar el rendimiento de biodiésel, se cuantificó el índice de refracción (Li et al., 2020) con un refractómetro Abbe 2WAJ (Fuzhou, China) y la curva de calibración que se encuentra en el Anexo A.

3.1.3. Mejora de las condiciones de reacción en aceite usado

Se procedió a mejorar las condiciones de reacción utilizando únicamente aceite de cocina usado, a través del diseño experimental univariable (también llamado uno a la vez) como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Secuencia del método univariable.

Condiciones de reacción	Determinación de la carga ideal de catalizador	Determinación de relación molar metanol: aceite ideal	Determinación de la temperatura ideal de reacción	Determinación del tiempo ideal de reacción
Carga de catalizador (% m/m)	3%, 6%, 9%	Carga de catalizador ideal	Carga de catalizador ideal	Carga de catalizador ideal
Relación molar metanol: aceite	12.5	10.0, 12.5, 15.0	Relación molar metanol: aceite ideal	Relación molar metanol: aceite ideal
Temperatura de reacción (°C)	60	60	50, 60, 70	Temperatura ideal de reacción
Tiempo de reacción (h)	3	3	3	2, 3, 4

Para los experimentos mostrados en esta sección, se usó el catalizador con mayor actividad catalítica en las pruebas preliminares descritas en § 3.1.2. Esto con el propósito de que se encuentre las mejores condiciones de reacción con el catalizador que proporcionó el mayor rendimiento de producción de biodiésel.

3.1.4. Tratamiento y ciclos de reúso

Al finalizar las evaluaciones catalíticas, los catalizadores fueron recolectados y recuperados. Para su reutilización se compararon tres tratamientos de lavado y regeneración:

- Método A: los catalizadores se lavaron secuencialmente con metanol y hexano y se calcinaron a 800 °C durante seis horas. Posteriormente se llevó a reflujo con metanol a 60°C por tres horas.
- Método B: el catalizador se lavó con una mezcla hexano–metanol en proporción volumétrica 4:3 por cada gramo de catalizador. Posteriormente, el catalizador lavado se dejó a temperatura ambiente durante 12 horas.
- Método C: este método siguió el mismo procedimiento que el método B con un secado adicional a 250 °C durante tres horas.

Para los métodos descritos, los solventes fueron recuperados por destilación simple para almacenamiento y reúso. Después de cada método se realizó un nuevo ciclo catalítico y se determinó el que exhibió el mayor rendimiento de biodiésel. El ciclo de reúso se repitió hasta observar una disminución en el rendimiento de biodiésel menor o igual a 60%.

3.1.5. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores nuevos, los lavados, los gastados después del último uso y los calcinados, así como los precursores, se etiquetaron de acuerdo con la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Etiquetas de los catalizadores Al:Ca sintetizados, lavados, calcinados y gastados.

Contenido Al:Ca	Etiqueta		
	Catalizadores nuevos ^a	Catalizadores gastados ^b	Catalizadores calcinados ^c
Cáscara de huevo calcinada	EC	-	-
0.2	N2	D2	DC2
0.5	N5	D5	DC5
0.8	N8	D8	DC8
Alúmina	Al ₂ O ₃	-	-

^a Recién sintetizados; ^b Después de cuatro ciclos y sólo lavados; ^c Después de cuatro ciclos y calcinados a 800 °C

- **Fisisorción con N₂**

Con el equipo Quantachrome Autosorb iQ (Florida, EE. UU), se determinó la distribución del tamaño de poro, radio de poro, volumen de poro, área superficial, así como las isothermas de sorción usando el análisis multipunto Brunauer-Emmett-Teller (BET) a 77 K.

- **Análisis termogravimétrico (TGA)**

Por medio del equipo Perkin Elmer STA 8000 (Massachusetts, EE. UU.), se realizaron los análisis a los catalizadores nuevos y en su último uso después del lavado. Se programó una rampa de calentamiento de 20 °C/min, con el rango de análisis de 30 °C hasta 900 °C.

- **Difracción de rayos X (DRX)**

Para la difracción de rayos X se utilizó un equipo PXRD D8 Advance Bruker AXS (Karlsruhe, Alemania), empleando una radiación de CuKα de 40 kV en un rango de medición de 10 a 110 ° de 2θ.

- **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)**

Se usó el equipo Perkin Elmer Frontier FT-IR (Massachusetts, EE. UU.), para caracterización de las muestras sólidas y de biodiésel. Para las muestras sólidas se emplearon 100 mg de las muestras sólidas mientras que, para las muestras líquidas, se colocaron dos gotas sobre el equipo. No fue necesaria la preparación de las muestras debido a la funcionalidad del equipo.

- **Fuerza básica por índices de Hammett**

La fuerza básica de los catalizadores se determinó mediante indicadores ácido-base orgánicos. Se utilizaron azul de bromotimol (pK_a 6.0–7.2), rojo de metilo (pK_a 6.4–8.2), fenolftaleína (pK_a 8.2–10.0), amarillo de alizarina (pK_a 10.1–12.0) en solución de benceno al 0.5 % m/v. Se agregaron unas gotas de las soluciones sobre los catalizadores secos a 60 °C, y se observó el viraje de color como medida de la fuerza básica (Védrine, 2015).

- **Número de sitios básicos**

La cuantificación de los sitios básicos se llevó a cabo mediante una valoración ácido-base indirecta. Para ello, se preparó una solución 0.09 N de ácido benzoico en benceno. Luego, 12.5 mg de catalizador fueron añadidos a 10 mL de esta solución, que se mantuvo en agitación suave durante 30 min. Luego, la mezcla se separó y la fase sólida se lavó con 5 mL de benceno. Ambas fases líquidas se combinaron y se titularon con NaOH en metanol 0.01 N, usando azul de bromotimol como indicador (Hattori, 2004).

- **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Se tomaron muestras de cada catalizador de 10 mg aproximadamente y se analizaron en el equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV (East Grinstead, Reino Unido). Todas las

muestras se midieron con haz de rayos X de 200 μm , Al K α (1486.6 eV) y un paso de energía CAE = 20 eV.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se utilizó un equipo SUPRA-55 VP marca ZEISS (Oberkochen, Alemania), con un voltaje aplicado de 2.00 kV con una apertura de lente de 3.4 mm al alto vacío; se realizaron diferentes acercamientos desde 5 kX-100 kX.

3.1.6. Análisis de propiedades fisicoquímicas y calidad del aceite usado de cocina y biodiésel

- **Índice de yodo**

Esta técnica se basó en lo reportado en la literatura (Rahmah et al., 2019; Suzuki et al. 2021; Huang et al., 2022). Se preparó una solución al 0.1 N de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Por otro lado, se preparó el reactivo de Hanus, el cual consiste en una solución equimolar de I_2 y Br_2 . Se disolvieron 1.5 g de yodo con 100 mL de ácido acético. Paralelamente, 1.5 mL de bromo se mezclaron con 100 mL de ácido acético. Ambas soluciones se calentaron durante 30 min a 60 °C y se dejaron enfriar.

Las concentraciones de los reactivos se determinaron por valoración redox utilizando tiosulfato de sodio 0.1 N como agente titulante y una solución acuosa de almidón al 2 % p/v como indicador. Para la solución de yodo, se tomaron 5 mL y se titularon directamente con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 0.1 N hasta la desaparición del color azul intenso, indicativo del punto final.

En el caso del reactivo con bromo, se tomaron también 5 mL, a los cuales se añadieron 10 mL de KI al 15 % p/v para liberar yodo elemental por desplazamiento. La mezcla resultante se valoró con tiosulfato de sodio al 0.1 N, siguiendo el mismo criterio de punto final con almidón como indicador. A partir de estas valoraciones, se calculó la

concentración de cada solución y se ajustó el volumen de uso para igualar la cantidad de sustancia en cada mezcla de análisis, empleando la solución más concentrada para complementar la menos concentrada.

Para la determinación del índice de yodo, se pesaron 0.25 g de muestra, los cuales se disolvieron en 5 mL de cloroformo en un matraz aforado de 250 mL. A esta solución se añadieron 12.5 mL del reactivo de Hanus. La mezcla se mantuvo en reposo durante 30 minutos bajo agitación suave o intermitente, en un ambiente protegido de la luz.

Transcurrido este tiempo, se añadieron 5 mL de KI al 15 % p/v, seguidos de 50 mL de agua destilada vertida cuidadosamente por las paredes del matraz para enjuagar residuos. La solución se tituló inmediatamente con tiosulfato de sodio al 0.1 N hasta la atenuación del color amarillo. En este punto se incorporó almidón al 1 % p/v como indicador, y se continuó la valoración hasta la desaparición completa del color azul. Se preparó un blanco siguiendo el mismo procedimiento, omitiendo únicamente la adición de muestra.

- **Índice de saponificación**

La metodología realizada se basó en la reportada previamente por Eze et al. (2015) y Halsa et al. (2025). Para ello, se prepararon 100 mL de una solución 0.35 N de KOH en etanol. Se agregaron 2.5 g de muestra a 25 mL de la solución alcohólica alcalina y se llevó a reflujo (80 °C) durante media hora. La solución saponificada se dejó enfriar y se valoró con fenolftaleína y HCl al 0.5 N estandarizada. Se hizo un blanco con 25 mL de solución alcohólica sin muestra.

- **Índice de acidez**

Se preparó una mezcla etanol-éter etílico en relación volumétrica 1:2. Luego, se mezclaron 2.5 g de muestra en 30 mL de la solución con agitación. La mezcla se valoró

con NaOH 0.01 N usando fenolftaleína como indicador (Mahajan et al., 2006; Aricetti y Tubino, 2012).

- **Índice de peróxido**

Esta metodología se basó en el trabajo de Crowe y White (2001) y Ramana y Chamarthi (2013). Se prepararon una solución de cloroformo-ácido acético en proporción volumétrica 3:1 (el cloroformo se puede sustituir por n-hexano), una solución saturada de 10 mL de KI, solución al 0.01 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y una solución acuosa de almidón al 2% p/v. Luego, se mezclaron 2.5 g de muestra con 15 mL de solución de cloroformo-ácido acético y se agitó suavemente. Después, se añadieron 0.5 mL de la solución saturada de KI y se agitó intermitentemente por periodos de 2 min. Por último, se añadieron 15 mL de agua destilada.

Se valoraron las muestras preparadas con la solución de tiosulfato de sodio hasta que el color amarillo disminuyera. Posteriormente, se agregó el indicador de almidón y se continuó valorando hasta que desapareció el color azul oscuro.

- **Pruebas oxidativas del aceite y biodiésel**

Se utilizó un reactor de estabilidad oxidativa (OXITEST) marca Velp Scientifica (Usmate, Italia). Las muestras de 5 g de aceite y 10 g de biodiésel se analizaron a 90 y 110 °C a una presión de 6 bar de oxígeno.

- **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Se empleó un equipo Bruker AvanceCore de 400 MHz (Karlsruhe, Alemania). Se prepararon muestras de aceite de cocina usado y el biodiésel en tubos para RMN con 10 gotas en 1 mL de cloroformo deuterado. El experimento realizado fue ^1H . Además, se agregó sulfato de sodio anhidro para eliminar la humedad.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Caracterización de catalizadores

- **Fisorción con N₂**

Las isothermas de fisorción de N₂ de los catalizadores nuevos y sus precursores se presentan en la Figura 3.2. En el caso de la cáscara de huevo calcinada (EC) y la alúmina (Al₂O₃) (Figura 3.2a y 3.2b), se observa un comportamiento anómalo caracterizado por la ausencia de cierre del bucle de histéresis, lo cual sugiere que sus estructuras presentan una fragilidad que conduce al colapso parcial de los poros durante el proceso de desorción.

Según la clasificación IUPAC (Thommes, 2004; Thommes et al., 2015), el catalizador N₂ (Figura 3.2c) muestra una histéresis tipo H3, típica de materiales mesoporosos con poros en forma de rendija, generalmente asociados a agregados de partículas laminares no rígidas. Las muestras N5 y N8 (Figura 3.2d y 3.2e) presentan un bucle de histéresis más amplio y ligeramente desplazado, lo que podría atribuirse a un menor contenido de calcio.

Aunque presentan características del tipo de histéresis IV H3, su morfología porosa más heterogénea y el perfil más escalonado de la rama de desorción sugieren la presencia parcial de estructuras porosas más complejas, con cuellos estrechos y distribución de tamaño de poro poco definida.

Por lo tanto, se puede indicar que el aumento en la cantidad de alúmina modifica la estructura porosa de los catalizadores, que promueve una transición desde una textura de tipo laminar hacia una más desordenada y posiblemente interconectada. Cabe agregar que, la formación del metóxido de calcio, le confiere mayor estabilidad a los catalizadores Al:Ca si se comparan a sus precursores.

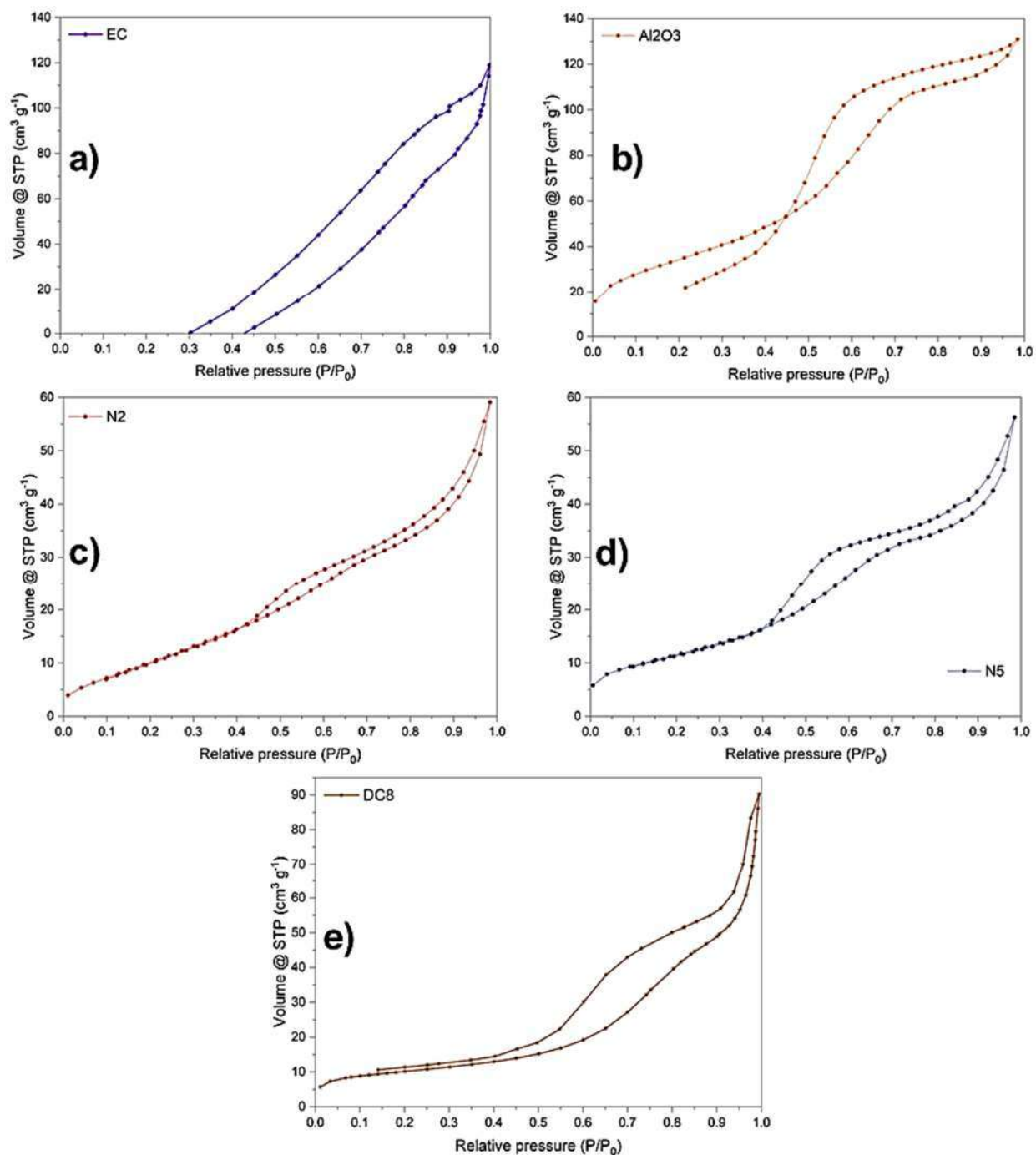


Figura 3.2. Isothermas de fisisorción de N_2 de a) cascarón de huevo calcinada (EC), b) Al_2O_3 , c) relación molar Al:Ca=0.2 (N2), d) relación molar Al:Ca=0.5 (N5) y e) relación molar Al:Ca=0.8 (N8).

La distribución del tamaño de poro de estos materiales se presenta en la Figura 3.3. Se observa que la mayor parte del volumen poroso se encuentra en el rango de 17 a 22 Å de radio, lo cual indica una predominancia de mesoporos, de acuerdo con la clasificación de

la IUPAC que define los mesoporos entre 5.6 y 200 Å (Shiet al., 2015). Este comportamiento mesoporoso es consistente con las isothermas tipo IV observadas en las curvas de adsorción-desorción.

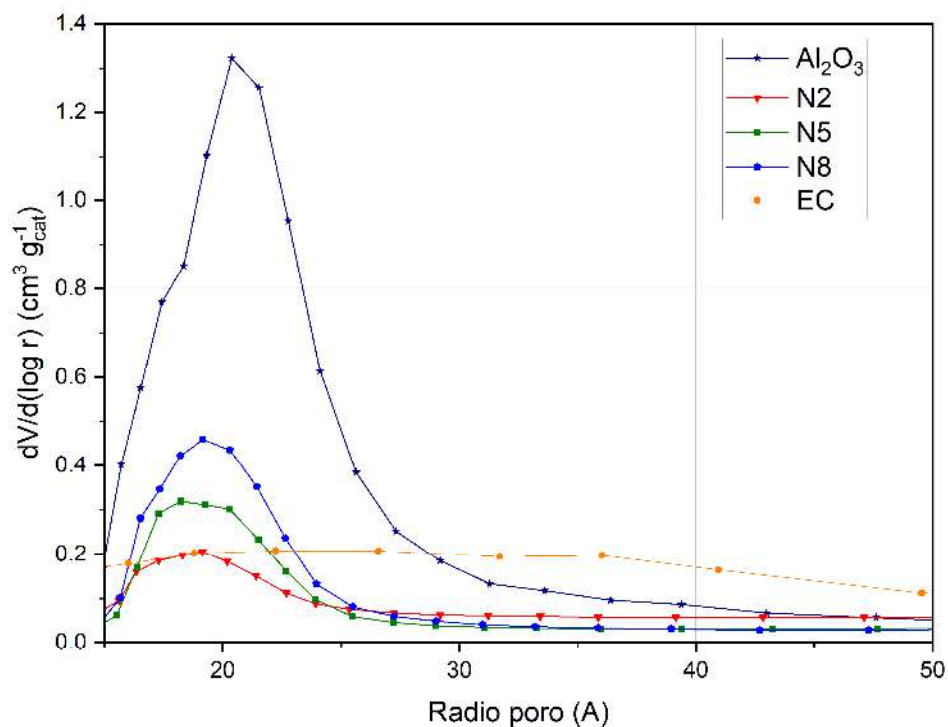


Figura 3.3. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Al:Ca nuevos y los precursores de alúmina y cáscara de huevo.

La Tabla 3.4 resume los parámetros texturales obtenidos a partir del análisis de fisisorción de nitrógeno para los catalizadores y sus precursores.

Tabla 3.4. Propiedades texturales de los catalizadores Al:Ca nuevos y sus precursores de alúmina y cáscara de huevo.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Radio de poro (Å)
EC	85.756	0.176	82.315
N2	41.624	0.107	18.299
N5	42.506	0.087	18.225
N8	56.491	0.113	19.166
Al ₂ O ₃	129.970	0.249	20.381

Se observa que la alúmina presenta el mayor valor de área superficial ($129.97 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poro ($0.249 \text{ cm}^3/\text{g}$), con un radio medio de poro de $20.38 \text{ \AA}$, lo cual es consistente con su morfología mesoporosa. Por su parte, la cáscara de huevo calcinada muestra también un área superficial mayor a la reportada en la literatura ($38.6 \text{ m}^2/\text{g}$), así como un radio de poro menor ($128.5 \text{ \AA}$), lo cual indica la presencia de poros más amplios, probablemente macroporos residuales de la estructura original (Masood et al., 2012).

En cuanto a los catalizadores N2, N5 y N8, sus áreas superficiales están en el rango de 41.6 a $56.5 \text{ m}^2/\text{g}$, con radios de poro entre 18.2 y $19.2 \text{ \AA}$. Estos valores indican una textura predominantemente mesoporosa. A pesar de tener un volumen de poro menor comparado con la alúmina, el área superficial moderada y el tamaño de poro restringido podrían favorecer la accesibilidad a sitios activos específicos y mejorar la selectividad hacia moléculas pequeñas. Estos resultados pueden sugerir que en estos catalizadores hay una mayor densidad de sitios activos. No obstante, el menor volumen y radio de poro sugieren una estructura más cerrada, lo cual podría limitar el transporte de moléculas grandes.

- **Análisis termogravimétrico (TGA)**

En la Figura 3.4 se observan los comportamientos de la pérdida de masa de los catalizadores nuevos y gastados con lavado. Las curvas TGA de los catalizadores N2, N5 y N8 (Figuras 3.4a, 3.4b y 3.4c, respectivamente) muestran un comportamiento térmico similar con ligeras diferencias en la posición de los puntos de inflexión, las cuales sugieren variaciones en la interacción entre el metóxido de calcio y la alúmina. Estos puntos de inflexión se pueden apreciar en las curvas DTA (color rojo) presentes en las imágenes descritas, que representan los cambios de masa más relevantes.

El perfil termogravimétrico puede dividirse en tres regiones principales. Desde 30°C hasta 100°C , se observa una pérdida de masa del 2–5 % atribuida a la desorción de agua adsorbida. No obstante, se observa que en los catalizadores con mayor proporción de alúmina (como N8), este evento ocurre ligeramente antes, lo que sugiere una mayor

accesibilidad de los poros y menor retención de agua, posiblemente asociada a una mayor área superficial o mejor dispersión del calcio en el soporte.

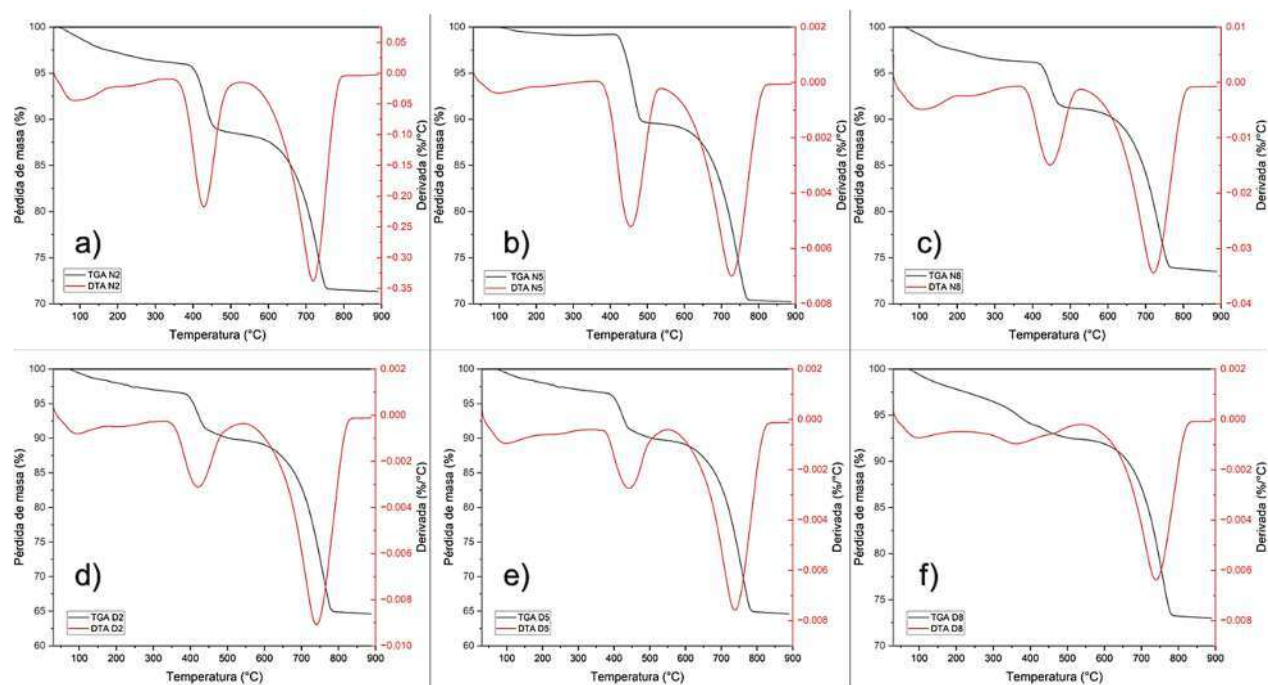


Figura 3.4. TGA de los catalizadores a) nuevos (N2, N5 y N8) formulados con metóxido de calcio soportado en alúmina con relaciones molares Al:Ca de 0.2, 0.5 y 0.8, respectivamente; b) catalizadores gastados (D2, D5 y D8) tras su uso en la reacción de transesterificación.

Luego, en el intervalo de 400–500 °C, ocurre una pérdida del 10–15 %, relacionada con la descomposición del metóxido de calcio en carbonato de calcio (Teo et al., 2015). Por medio del análisis térmico diferencial (DTA), se distingue que en el catalizador N2 (con menor contenido de alúmina) se alcanza este punto de inflexión antes que en N8, lo que puede deberse a una mayor proporción relativa de especies cálcicas sin fuerte interacción con el soporte, que facilita su descomposición como se muestra en la Ecuación 3.2. Esto sugiere que a medida que aumenta el contenido de Al, se estabilizan las especies Ca–O–Al y se desplaza los eventos térmicos hacia temperaturas ligeramente más altas.



Posteriormente, entre 600 y 775 °C, se produce una pérdida del 15–20 % correspondiente a la descomposición del carbonato de calcio a óxido de calcio, liberando

CO₂ como se muestra en la Ecuación 3.3. Sin embargo, en los catalizadores con mayor contenido de alúmina, los puntos de inflexión térmicos mostrados en las curvas DTA aparecen desplazados a temperaturas ligeramente mayores (Rivas-Mercury et al., 2005).



Por su parte, los catalizadores gastados D2, D5 y D8 (Figuras 3.4d, 3.4e y 3.4f, respectivamente) presentan una pérdida de peso del 5%, alrededor de 80 °C debido a la evaporación de solvente remanente y humedad. Después, de 400-450°C, el Ca(OCH₃)₂ se descompone, lo que representó el 5% adicional de pérdida de peso. Por último, de 500 a 800 °C, se observó una pérdida de peso del 25-30% asociada a la combustión de materia orgánica oleosa y de biodiésel remanente (Saadatkhan et al., 2020).

- **Difracción de rayos X (DRX)**

La Figura 3.5 muestra el difractograma de la alúmina, el cual presenta picos anchos correspondientes a γ-alúmina en 37.5° (311), 45.8° (400) y 66.8° (400) y quizá χ-alúmina en 43.5° (331) (JCPDS 10-0425 y 04-0880 respectivamente); lo anterior significa que es un material microcristalino (Santos et al., 2000; Sifontes et al., 2014; Mohammed et al., 2017). Asimismo en la Figura 3.5, se presenta el difractograma del precursor cáscara de huevo calcinada (EC), en el cual se identificaron picos característicos asociados al Ca(OH)₂, que fueron 18.0° (010), 28.6° (101) y 34.1° (111) (JCPDS 10-0425) (Lesbani et al., 2013). Además, en el material EC se identificaron picos de CaCO₃ remanentes de la calcinación, en su fase calcita, a 2θ de 29.3° (110) y 42.9° (112) (JCPDS 86-2340) (Ševčík et al., 2018).

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de los catalizadores nuevos, en los que se identificó al Ca(OH)₂ (JCPDS 10-0425), que fueron 18.0°, 34.1°, y 36.0° (Putkham et al., 2020). También se identificó un pico residual de CaCO₃ (JCPDS 86-2340) a 2θ de 29.3° (Sahadat-Hossain et al., 2023). En cuanto al metóxido de calcio (Ca(OCH₃)₂) (ICDD 00-031-1574) se identificaron los picos a 2θ de 23.0° y 28.7° (Chumuang y Punsuvon, 2017).

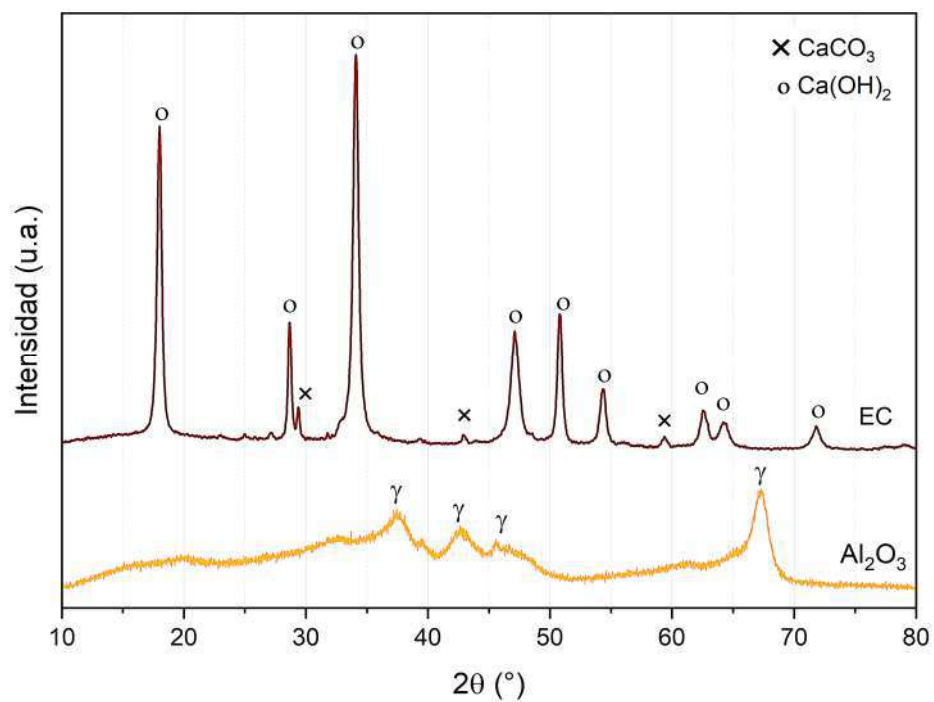


Figura 3.5. Perfiles de difracción de rayos X de los precursores: cáscara de huevo calcinada (EC) y alúmina (Al_2O_3).

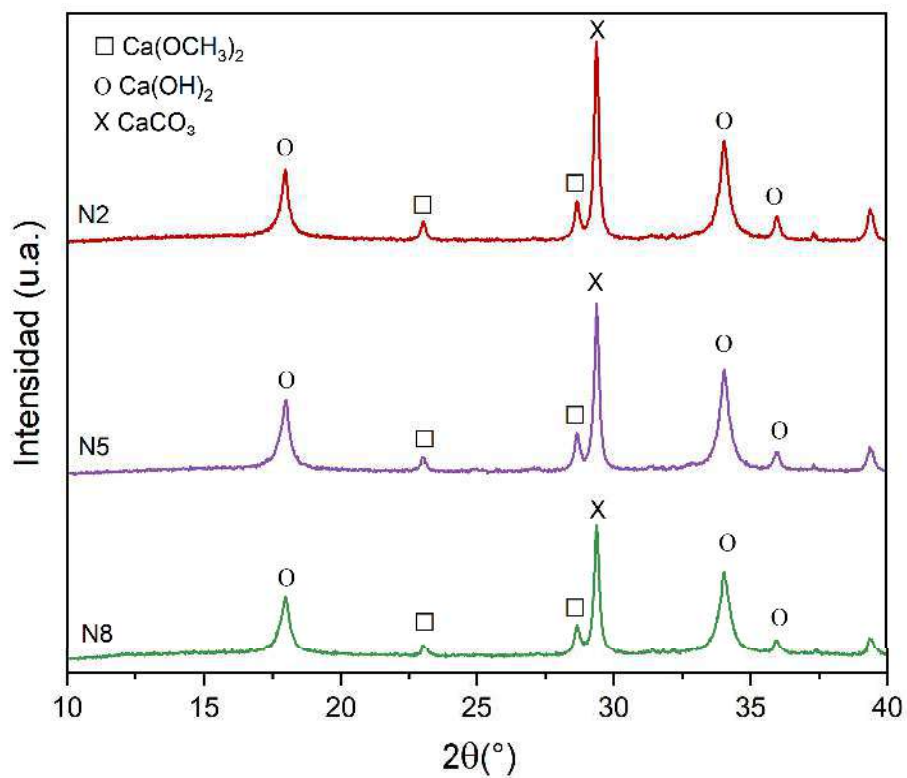


Figura 3.6. Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores nuevos.

Comparando los tres catalizadores, no se identifican diferencias en la posición de los picos, sino únicamente en la intensidad de las señales, las cuales disminuyen en función de la cantidad de alúmina presente. El Ca(OH)_2 se formó a partir de la higroscopicidad del CaO con la humedad del ambiente. Por su parte, el metóxido de calcio es producto de la síntesis con metanol y los cristales de carbonato de calcio son remanentes de la cáscara de huevo que soportaron la calcinación.

- **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

En la Figura 3.7 se presentan los espectros FTIR de los catalizadores nuevos. La banda cercana a 1400 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión del enlace C-H del grupo metóxido, mientras que la señal en 1070 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace C-O característico del grupo metoxilo ($-\text{OCH}_3$) (Hsiao et al., 2018).

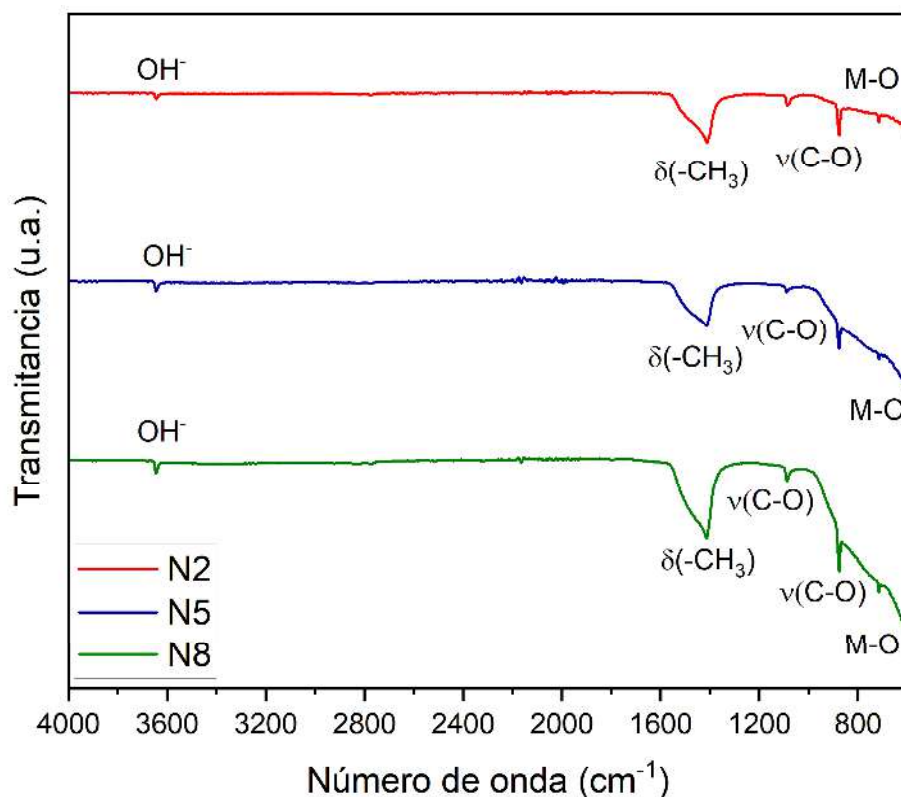


Figura 3.7. Espectros FTIR de los catalizadores Al:Ca nuevos N2, N5 y N8.

Por su parte, las bandas ubicadas en 880 y 720 cm^{-1} se deben al estiramiento fuera del plano (ν_2) y la flexión en el plano (ν_4), respectivamente, del grupo CO_3^{2-} (Chakrabarty y Mahapatra, 1999). Finalmente, el pico en 3650 cm^{-1} se asocia al grupo hidroxilo, del Ca(OH)_2 (Suwanthai et al., 2016). Estos grupos funcionales confirman lo observado en DRX sobre la presencia de Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OCH}_3)_2$ y CaCO_3 .

- **Fuerza básica por índices de Hammett y número de sitios básicos**

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados correspondientes a la fuerza básica y al número de sitios activos básicos. Se observa una disminución en el número de sitios básicos después del uso catalítico. Así, en el catalizador N2 disminuye 15% al ser usado (D2). De manera similar, N5 y N8 disminuyeron sus sitios básicos en 9 y 0.5% en D5 y D8, respectivamente. Este decremento puede atribuirse a transformaciones superficiales de la fase activa y a que quedarían remanentes de la reacción impregnados en la superficie del catalizador, lo cual limita la disponibilidad de los sitios.

En contraste, los catalizadores calcinados (DC), mostraron un incremento significativo en el número de sitios básicos respecto a sus equivalentes nuevos y usados. De ahí que en DC2 aumentara en 38.5% la cantidad de sitios respecto a N2, mientras que tanto en DC5 y DC8 fue del 32.4% respecto a sus equivalentes nuevos. Así, durante la calcinación, los remanentes de la reacción se queman y se descomponen fases como Ca(OH)_2 y CaCO_3 , con lo que se regenera al catalizador en forma de CaO , lo cual se ve reflejado en la fuerza básica.

En todos los casos, los valores de sitios básicos se encuentran dentro del intervalo delimitado por los precursores, ya que dependen de la cantidad del calcio presente. No obstante, este comportamiento contrasta con lo reportado en la literatura (Rojas et al., 2014; Arunachalam-Sivagurulingam et al., 2019), donde se menciona que los catalizadores activados con metanol presentan una basicidad más fuerte que el CaO . Lo anterior sugiere que el método de activación y el tratamiento térmico influyen

significativamente en la disponibilidad y accesibilidad de los sitios activos (Rojas et al., 2014; Attanatho et al., 2025).

Tabla 3.5. Fuerza básica y número de sitios básicos de los catalizadores nuevos (N), usados (D) y calcinados (DC).

Muestra	Sitios básicos $\left(\frac{\text{meq NaOH}}{\text{g}}\right)$	Fuerza básica de Hammett
EC	59.09	$8.2 < H_0 < 10.0$
N2	34.80	$8.2 < H_0 < 10.0$
N5	31.21	$8.2 < H_0 < 10.0$
N8	27.68	$8.2 < H_0 < 10.0$
D2	29.52	$6.4 < H_0 < 8.2$
D5	28.41	$6.4 < H_0 < 8.2$
D8	27.17	$6.4 < H_0 < 8.2$
DC2	48.23	$8.2 < H_0 < 10.0$
DC5	41.34	$8.2 < H_0 < 10.0$
DC8	36.67	$8.2 < H_0 < 10.0$
Al₂O₃	26.23	$6.0 < H_0 < 7.2$

- **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

En la Figura 3.8 se muestran las señales del C 1s y Ca 2p del catalizador Al:Ca nuevo N2. En el espectro C 1s, en la Figura 3.8a, se observaron tres componentes correspondientes a la señal en 284.8 eV de carbono adventicio (C-C/C-H), otra en 289.49 eV atribuida a especies de CO₃²⁻, y una señal en 290.15 eV asociada al carbono en entorno C-O-, como en grupos metoxilo o carbonatos superficiales. Esto indicaría la coexistencia de carbonatos y metóxido de calcio en la superficie del catalizador (Attanathoet al., 2025). Por su parte, el espectro de Ca 2p mostró su doblete en 349.53 y 353.0 eV, para Ca 2p_{3/2}

y $2p_{1/2}$, respectivamente. De acuerdo con la descomposición de las señales, las más intensas (cercanas a 349.93 eV) corresponderían a las especies carbonato, mientras que los picos en 349.43 eV podrían atribuirse a hidróxido de calcio o fases parcialmente hidratadas (Luo et al., 2021; Oloye y O'Mullane, 2021).

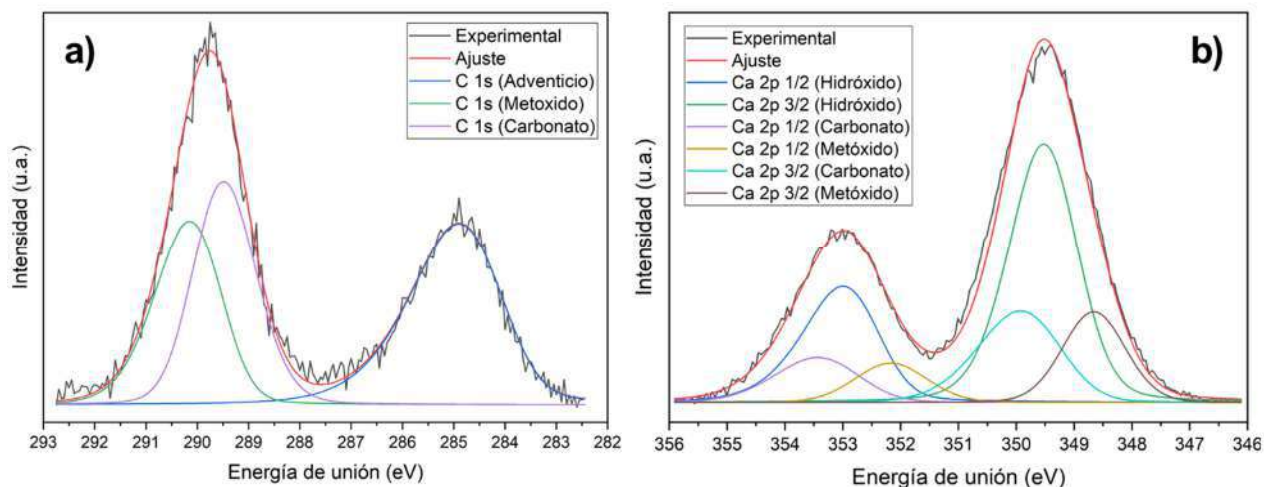


Figura 3.8. Descomposición de los espectros de XPS del catalizador nuevo con relación molar Al:Ca=0.2 para a) C 1s y b) Ca 2p.

Las señales de la fase $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ se presentan entre 348.5-349.0 eV, las cuales estuvieron presentes de acuerdo con esta descomposición (Attanatho et al., 2025). Esto sugeriría que, en la fase carbonato las señales de la fase metóxido están solapadas por su cercanía o bien poco abundantes en la superficie del catalizador seco y expuesto al aire. Además, el hidróxido de calcio es la especie sobresaliente, lo que indica que no todo se transformó a metóxido (Matsushita et al., 1993).

La Tabla 3.6 muestra las composiciones superficiales de los catalizadores Al:Ca nuevos. Se observa que el contenido atómico de calcio disminuye progresivamente conforme aumenta la proporción de aluminio en los catalizadores: de 13.6 % en N2 a 9.2 % en N8. Esta tendencia está de acuerdo con la proporción molar inicial de Al:Ca y sugiere que, al incrementarse el contenido de Al, el calcio queda más disperso o menos expuesto en la superficie.

No obstante, las relaciones atómicas Al:Ca experimentales fueron mayores que las calculadas, lo que indica que el aluminio tiene una mayor afinidad por la superficie,

mientras que el calcio, posiblemente en forma de carbonato o metóxido, permanece en la fase externa sin incorporarse de manera efectiva a la red de alúmina. Esta observación sugiere una poca interacción entre el calcio y el soporte de alúmina en estos materiales, lo que es consistente con la hipótesis de que las fases cálcicas están segregadas.

Tabla 3.6. Composiciones atómicas superficiales de los catalizadores nuevos con distintas proporciones Al:Ca.

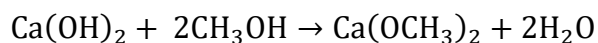
Catalizador	Composición atómica (%)				Relaciones atómicas			
	Ca	Al	C	O	Al:Ca Calculado	Al:Ca Experimental	$\frac{C}{Ca}$	$\frac{(O + C)}{Ca}$
N2	13.6	6.5	17.7	60.7	0.2	0.48	1.30	5.76
N5	12.3	7.3	18.8	61.6	0.5	0.59	1.53	6.54
N8	9.2	13.3	14.1	63.4	0.8	1.45	1.53	8.42

En cuanto al contenido superficial de carbono, se observa una ligera disminución con el incremento en Al: de 17.7 % en N2 a 14.1 % en N8. Esto es consistente con la menor proporción absoluta de calcio en la superficie, dado que las especies carbonatadas y metoxilo están asociadas principalmente a él. Sin embargo, la relación C/Ca aumenta de 1.30 en N2 a 1.53 en N5 y N8, y se mantiene constante entre estos dos últimos.

Del mismo modo, la relación (O+C)/Ca se incrementa de 5.76 a 8.42 al pasar de N2 a N8. Ahora bien, considerando que la alúmina aporta oxígeno superficial adicional, el incremento en la relación (O+C)/Ca puede explicarse en parte por esta contribución. No obstante, el aumento en la relación C/Ca indica que el calcio está asociado a especies tanto carbonadas como metoxilos.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las micrografías de los catalizadores nuevos y secos se muestran en la Figura 3.9. La morfología de los catalizadores mostró estructuras de láminas delgadas tipo “hojuelas”, que en conjunto tienen forma de “rosa”, característica reportada para esta fase en diversos estudios (Masood et al., 2012; Teo et al., 2015). Esta morfología está relacionada con la síntesis de $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de metanol, que se muestra en la Ecuación 3.4; particularmente cuando no se alcanzan temperaturas de calcinación elevadas que promuevan la descomposición térmica del metóxido, mayores a 450°C (Teo et al., 2015; Arunachalam-Sivagurulingam et al., 2019).



Ecuación 3.4

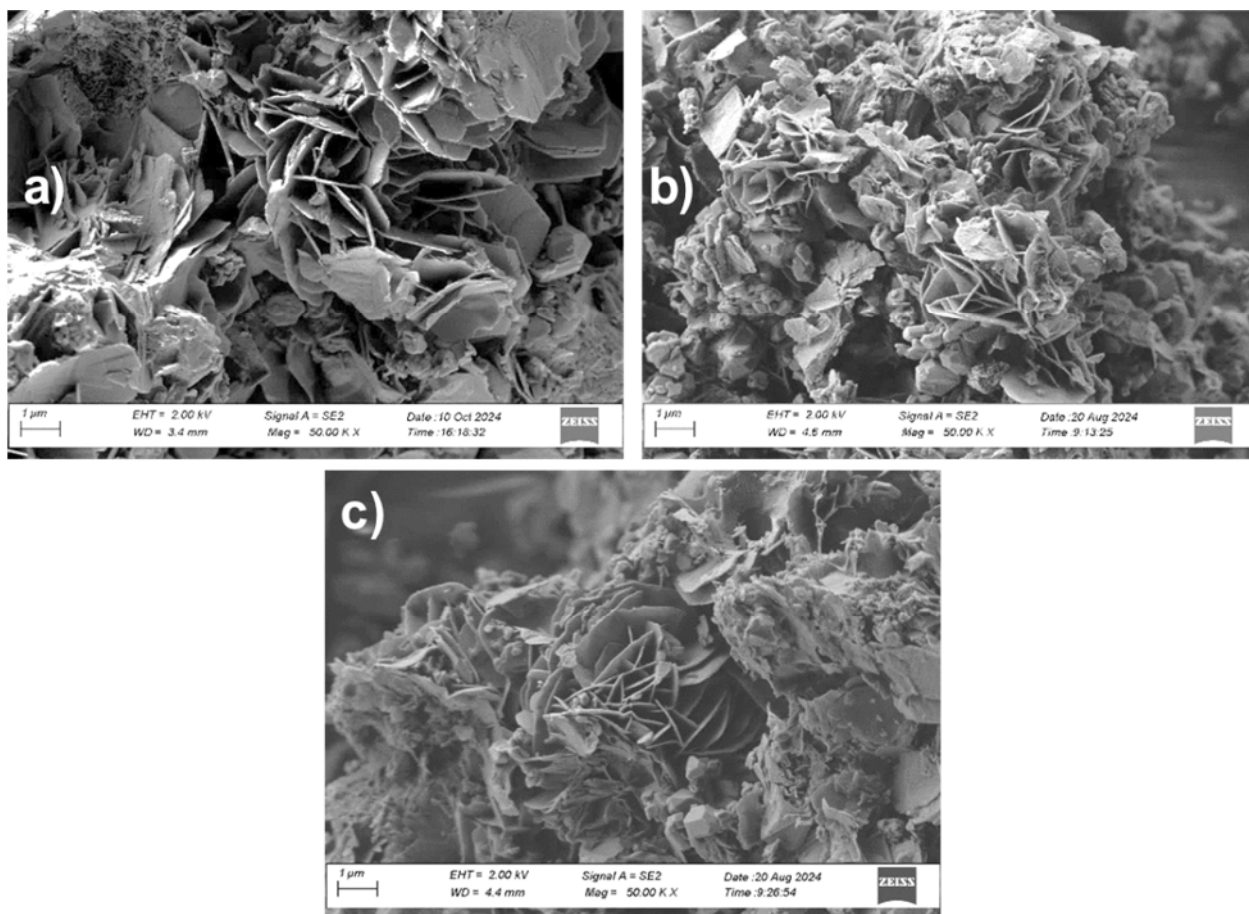


Figura 3.9. Micrografías de barrido a 50,000x de los catalizadores nuevos a) relación molar Al:Ca 0.2, b) relación molar Al:Ca 0.5 y c) relación molar Al:Ca 0.8.

La estructura de hojuela favorece una elevada exposición de sitios activos, lo cual podría mejorar la accesibilidad de los reactivos durante la reacción de transesterificación. Además de las láminas, se identificaron regiones con morfología granular atribuibles a aglomerados de Ca(OH)_2 (Minakshi et al., 2019). Estas estructuras suelen formarse por la reacción de CaO con humedad ambiental durante el almacenamiento, y su presencia puede contribuir parcialmente al desempeño de la reacción (Santos et al., 2000).

Al comparar las micrografías de los materiales N2, N5 y N8 se observó una tendencia de que, a mayor concentración de calcio, mayor presencia de láminas atribuibles al $\text{Ca(OCH}_3)_2$ o Ca(OH)_2 . Este patrón sugiere que una mayor cantidad de precursor cálcico favorece no solo la formación del metóxido, sino también su crecimiento en forma de estructuras laminares bien definidas.

En el anexo C, se presenta la composición atómica porcentual de los elementos identificados, así como su distribución por medio de la espectroscopía de energía dispersa (EDS), en el equipo de microscopía electrónica de barrido. Se identificó al Ca, C, Al y O, elementos que se confirmaron con las técnicas detalladas previamente.

3.2.2. Comparación preliminar del desempeño de los catalizadores

En la Figura 3.10, se muestran los rendimientos de biodiésel de los precursores y los catalizadores Al:Ca nuevos, N2, N5 y N8. De acuerdo con estos resultados, la actividad catalítica de la alúmina fue prácticamente nula en ambas reacciones, mientras que la cáscara de huevo calcinada (EC) mostró un rendimiento mayor al emplear aceite usado (~72 %) en comparación con aceite de soya (~5 %), debido al mayor tiempo de reacción.

Respecto a los catalizadores Al:Ca, se observó que el rendimiento de biodiésel disminuyó al aumentar el contenido de Al, según la tendencia $\text{N2} > \text{N5} > \text{N8}$ tanto en aceite de soya como en aceite usado. Así, en aceite de soya, los rendimientos fueron de 69.8 %, 28.2 % y 30.0 %, mientras que con aceite usado se obtuvieron 81.2 %, 68.7 % y 55.5 %, respectivamente.

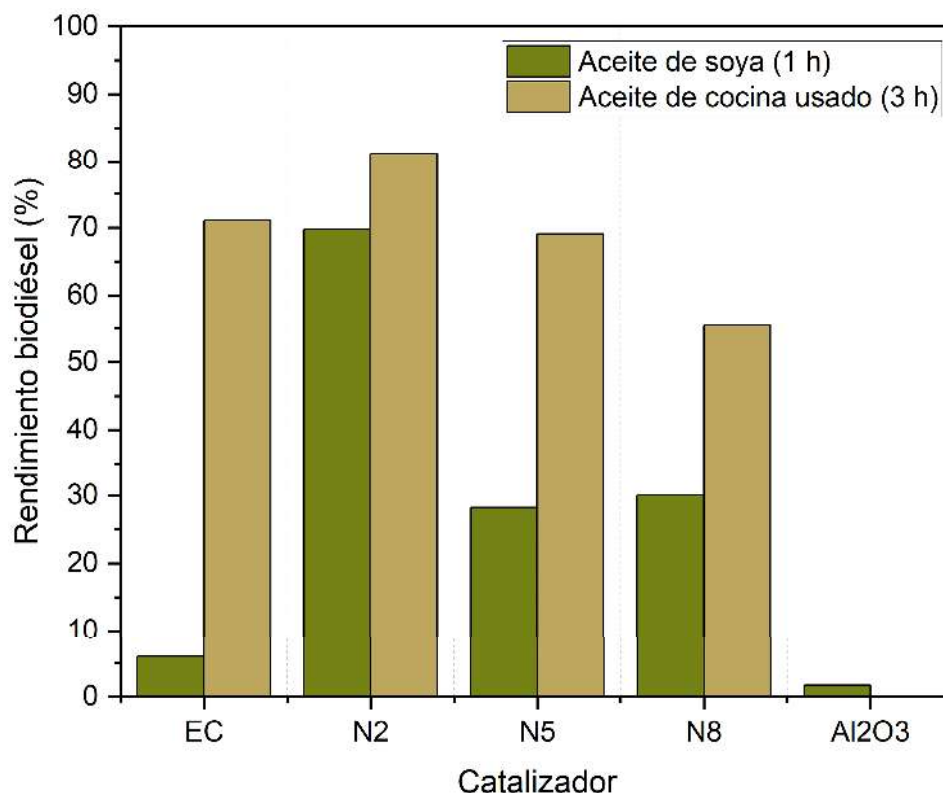


Figura 3.10. Comparación de los rendimientos de biodiésel a partir aceite de soya (60 °C, relación molar metanol/aceite de 10:1 y una carga catalítica del 6 % en peso respecto al aceite a una hora) y aceite usado (a 60 °C, relación molar metanol/aceite de 10:1 y una carga catalítica del 6 % en peso respecto al aceite a tres horas), con los catalizadores Al:Ca y precursores.

La mayor actividad del catalizador N2 se debe a la mayor cantidad de la fase Ca(OH)_2 y $\text{Ca(OCH}_3)_2$, como sugieren los resultados de DRX y FTIR. Además, los resultados del análisis SEM, donde se observaron estructuras laminares tipo “hojuela”, se pueden asociar con la basicidad y su fuerza y, consecuentemente, con la labilidad de los sitios activos que influye en la actividad catalítica.

Esto se confirmó mediante la espectroscopía XPS, la cual mostró una mayor proporción superficial de calcio en N2 (13.6 %) respecto a N8 (9.2 %) y una mayor presencia relativa de especies carbonatadas. Según lo anterior, en conjunto con el análisis elemental, y dado que la relación C/Ca aumenta con la cantidad de Al, se trataría de una mayor cantidad de especies carbonato que no contribuyen a la reacción.

3.2.3. Mejora de las condiciones de reacción en aceite de cocina usado

En la Figura 3.11 se presenta el estudio de la mejora de las condiciones de reacción por el método univariante empleando el catalizador N2.

En la Figura 3.11a se observa que al aumentar la carga catalítica del 3 % al 9 % en masa, el rendimiento de biodiésel incrementó significativamente, alcanzando un valor cercano al 98 %. Esto se debe a que hay mayor disponibilidad de sitios activos básicos, lo cual favorece el contacto entre los reactivos y la superficie del catalizador (Abu-Ghazala et al., 2023). No obstante, el hecho de que el incremento continúe hasta 9 %, indicaría que a ese nivel aún no se ha alcanzado una saturación en la eficiencia de los sitios activos, ni se han generado efectos limitantes por aglomeración o aumento de viscosidad (Suwanthai et al., 2016; Gupta y Rathod, 2018; Shohaimi y Marodzi, 2018).

En cuanto a la relación molar metanol/aceite (Figura 3.11b), se identificó al valor de 12.5 como aquel que proporcionaba la mayor producción de biodiésel. Las relaciones menores como 10:1 a pesar del exceso de metanol, limitarían el rendimiento debido al mezclado entre el aceite y el metanol, así como a la insuficiente dispersión del catalizador en el medio (Degfie et al., 2019). Por otro lado, a relaciones mayores (15:1) hay una dilución excesiva del sistema trifásico, lo que disminuye la frecuencia de colisiones efectivas entre los reactivos y los sitios catalíticos (Suwanthai et al., 2016; Abu-Ghazala et al., 2023)

Con respecto a la temperatura (Figura 3.11c), se determinó que 60 °C es la condición donde se alcanza el mayor rendimiento de producción de biodiésel. A temperaturas inferiores (50 °C), el suministro de energía es insuficiente para superar la barrera de activación de la metanólisis y la transesterificación, por lo que el rendimiento es bajo. En cambio, al alcanzar los 60 °C, cercanos al punto de ebullición del metanol a la altitud de Pachuca de Soto, Hidalgo, se mantiene una fase líquida eficiente en presencia de reflujo, lo que favorece la interacción con el catalizador. Sin embargo, al aumentar a

70 °C, el metanol tiende a entrar en fase vapor, se reduce su contacto efectivo con la superficie del catalizador y, por tanto, disminuye el rendimiento (Hsiao et al., 2018).

Cabe señalar que la temperatura de 60 °C no se alcanza de manera inmediata, sino hasta que una parte del metanol ha reaccionado y se ha mezclado con los demás componentes del sistema. Esto se debe a las diferencias en el punto de ebullición asociadas a la concentración de metanol presente. Asimismo, el reflujo contribuye a favorecer el equilibrio líquido-vapor durante el proceso, ya que permite que el metanol aun tenga contacto con la mezcla donde está el catalizador (Mazaheri et al., 2021).

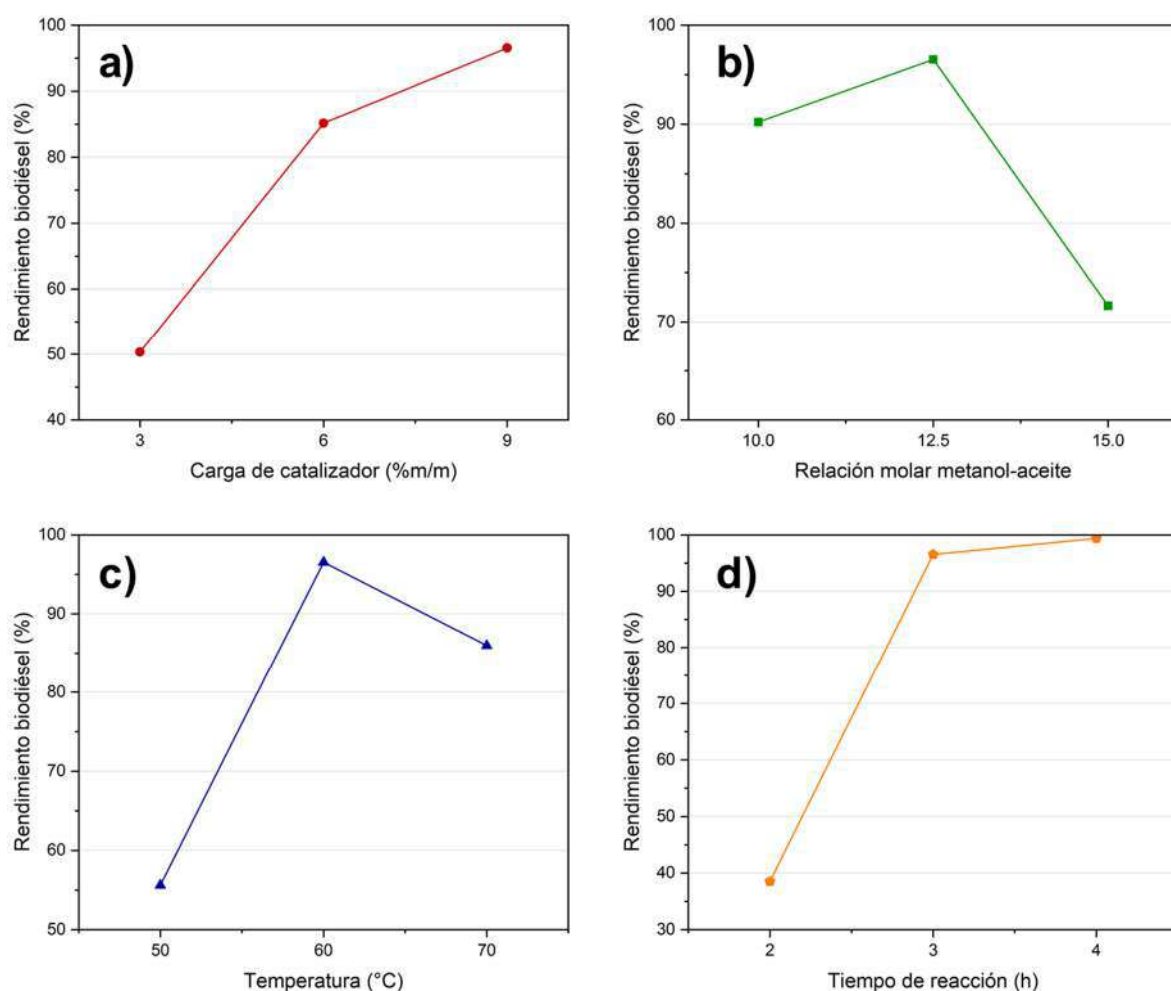


Figura 3.11. Evaluación del rendimiento de biodiésel a partir de aceite de cocina usado utilizando el catalizador 0.2 Al:Ca (N2) mediante el enfoque univariable: a) efecto de la carga del catalizador (3, 6 y 9 % m/m) a 60 °C, relación molar metanol/aceite de 12.5:1, durante 3 h; b) efecto de la relación molar metanol/aceite (10:1, 12.5:1 y 15:1) con una carga catalítica del 9 %, a 60 °C por 3 h; c) efecto de la temperatura (50, 60 y 70 °C) con carga catalítica del 9 %, relación molar 12.5:1 y 3 h de reacción; d) efecto del tiempo de reacción (2, 3 y 4 h) con carga catalítica del 9 %, a 60 °C y relación molar 12.5:1.

Finalmente, el tiempo de reacción mostró un comportamiento asintótico (Figura 3.11d). Entre las 2 y 3 horas de reacción, el rendimiento aumenta significativamente de 38.5 % a 96.5 %, lo cual indica que en ese intervalo ocurre la mayor conversión de triglicéridos a ésteres. Sin embargo, al extender el tiempo de reacción a 4 horas, el rendimiento mejora levemente a 98%, lo cual sugiere que la mayoría de los reactivos ya se han consumido y que el sistema ha alcanzado un estado cercano al equilibrio. Desde una perspectiva operativa e industrial, tres horas resultan adecuadas para maximizar la eficiencia sin incurrir en un consumo energético innecesario (Bouaid et al., 2016)(Chanakaewsomboon et al., 2020; Adhikesavan et al., 2022).

Las principales diferencias entre las condiciones iniciales y las mejoradas fueron la carga de catalizador y la relación molar metanol/aceite, lo que indica que se requirieron más sitios lábiles y mayor cantidad de metanol para alcanzar altos rendimientos de biodiésel. Con base en estos resultados, se establecieron condiciones mejoradas para la producción de biodiésel a partir del aceite de cocina usado adquirido, que son una carga catalítica del 9 % en masa, una relación metanol: aceite de 12.5:1, temperatura de reacción de 60 °C y un tiempo de reacción de tres horas.

3.2.4. Evaluación de la actividad catalítica en aceite usado a diferentes condiciones

De acuerdo con los resultados de la sección anterior, se establecieron las condiciones mejoradas para la producción de biodiésel a partir del aceite de cocina usado adquirido y se llevaron a cabo las reacciones de todos los materiales (precursores EC y Al_2O_3 y catalizadores Al:Ca) con las nuevas condiciones encontradas y comparando con los valores encontrados en § 3.2.2. Estos resultados se muestran en la Figura 3.12.

El rendimiento de biodiésel aumentó significativamente usando todos los catalizadores sintetizados bajo las condiciones mejoradas. El material EC de referencia, y los catalizadores N2, N5 y N8 alcanzaron rendimientos superiores al 90 %, mientras que la Al_2O_3 sólo alcanzó un 14.9 %.

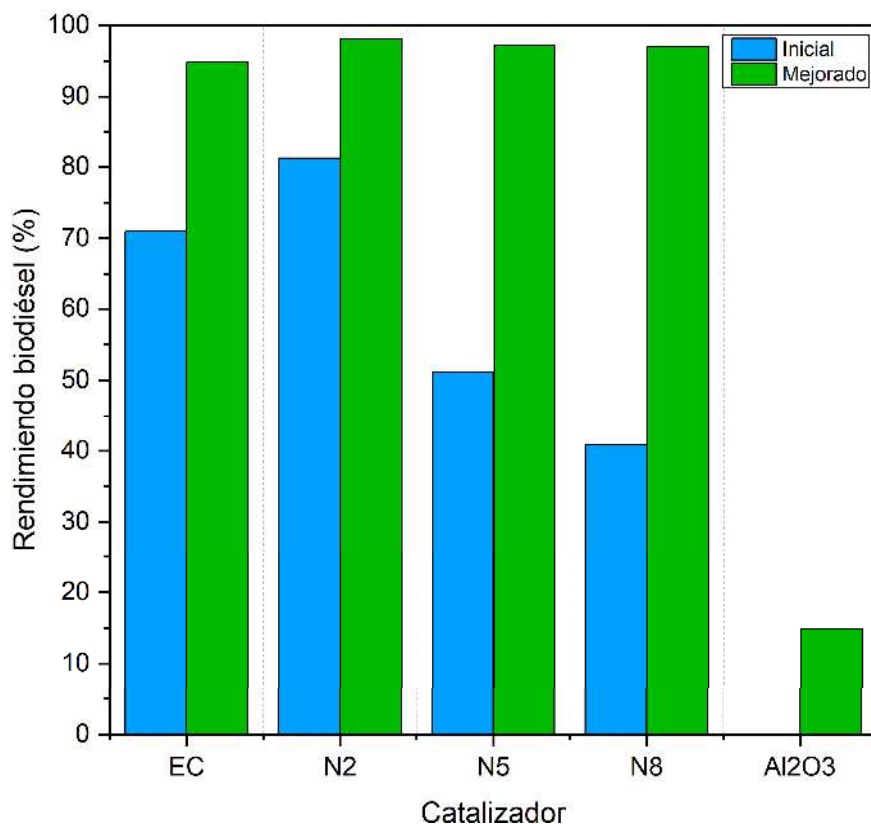


Figura 3.12. Comparación de las condiciones de reacción iniciales (60 °C, relación molar metanol/aceite de 10:1 y una carga catalítica del 6 % en peso respecto al aceite a tres horas) con las condiciones mejoradas (60 °C, relación molar metanol/aceite de 12.5:1 y una carga catalítica del 9 % en peso respecto al aceite a tres horas) usando catalizadores con distinta proporción Al:Ca y los precursores en aceite usado.

Aunque los catalizadores de CaO y Al:Ca mostraron rendimientos similares, se observó que las fases líquidas eran más fáciles de separar en el caso de los últimos. Asimismo, al añadir agua al biodiésel producido, se obtuvo una solución blanquecina cuando se utilizó EC, pero no con los catalizadores Al:Ca. Por lo tanto, se sugiere que los catalizadores Al:Ca son más estables y presentan menor lixiviación en el sistema.

3.2.5. Evaluación del reúso del catalizador

En la Figura 3.13 se exponen los rendimientos de biodiésel de cada método de recuperación del catalizador probado en las condiciones de reacción mejoradas.

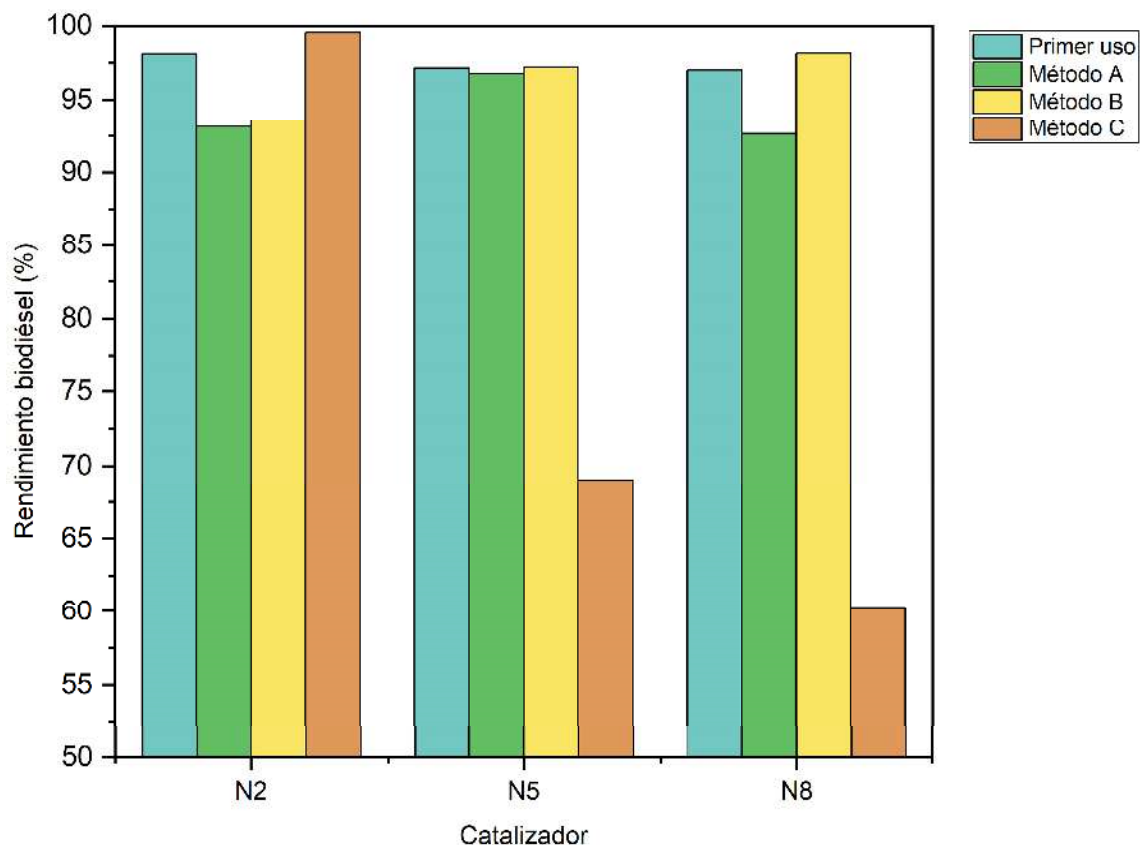


Figura 3.13. Comparación de los tratamientos para el reúso de los catalizadores a 60 °C, relación molar metanol/aceite de 12.5:1 y una carga catalítica del 9 % en peso respecto al aceite a tres horas.

Los métodos A y B demostraron ser los más eficientes para la recuperación y reactivación del catalizador. El método A mostró capacidad para recuperar los sitios activos del catalizador mediante la calcinación. Por otro lado, el método B fue eficiente en remover los remanentes de los reactivos presentes en la superficie del catalizador. En contraste, el método C fue eficiente únicamente en el caso del catalizador N2, debido a su elevado contenido de calcio. Considerando el balance entre eficiencia y consumo energético, se seleccionó el método B para las pruebas en los siguientes ciclos.

En la Figura 3.14 se presentan los ciclos sucesivos de reacción de la transesterificación de aceite de cocina usado usando las condiciones mejoradas y el método B.

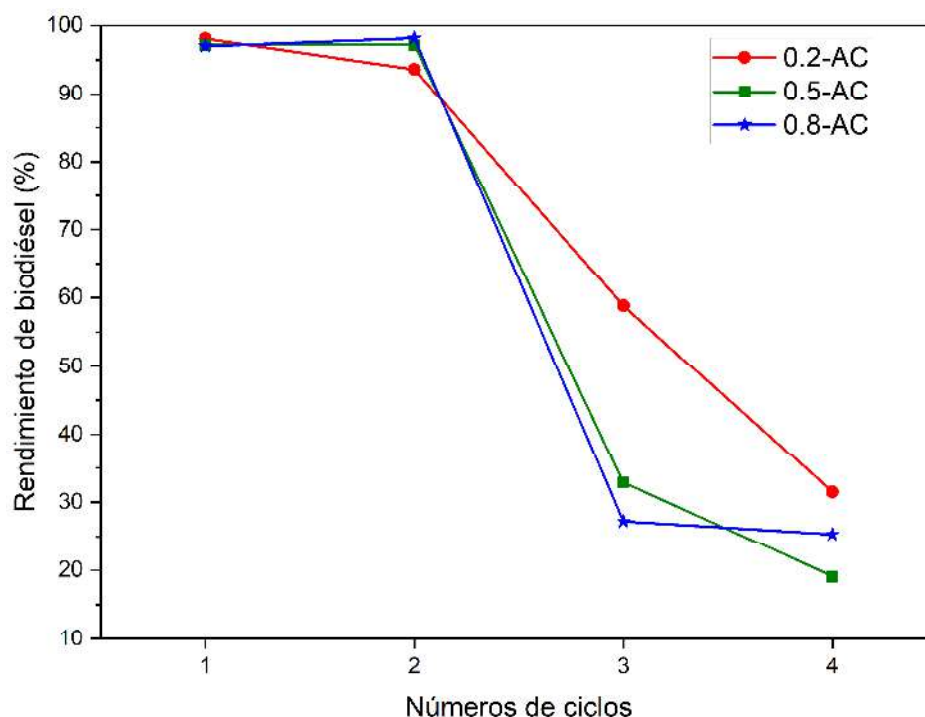


Figura 3.14. Rendimiento de biodiésel de los catalizadores con distinta proporción Al:Ca a través de varios ciclos de reúso a 60 °C, relación molar metanol/aceite de 12.5:1 y una carga catalítica del 9 % en peso respecto al aceite a tres horas.

Se puede observar que en los dos primeros ciclos el rendimiento de biodiésel de todos los catalizadores se mantiene arriba del 90 %. No obstante, a partir del tercer ciclo, se observó una disminución significativa en el rendimiento de los catalizadores. En este ciclo, el catalizador N2 fue el de mayor rendimiento cercano al 60 %, mientras que los catalizadores N5 y N8 alcanzaron rendimientos cercanos al 30 %. Esta pérdida de actividad se atribuye a dos factores, la lixiviación y la acumulación de residuos de las reacciones. Aún existe lixiviación de los catalizadores debido a la afinidad del Ca por los componentes de la reacción y a la fragilidad de la estructura de la Al_2O_3 además que hay poca interacción de las fases cálcicas con el soporte de alúmina. Así, a pesar de que los lavados son eficientes para eliminar los residuos de las reacciones, parece ser que aún estos se acumulan y bloquean los sitios activos. Con base en lo anterior, es posible que una calcinación adicional ayude a recuperar los sitios básicos. No obstante, eso involucra un mayor gasto energético, el cual debería ser considerado en la evaluación del proceso.

3.2.6. Análisis de calidad del biodiésel

- **Propiedades físicas y químicas del aceite de cocina usado y biodiésel**

En la Tabla 3.7 se muestran las propiedades físicas y químicas tanto del aceite de cocina usado como del biodiésel sintetizado a partir de este usando el catalizador N2. La calidad del biodiésel fue evaluada conforme a los estándares establecidos en las normas americana ASTM D6751, mencionada como referencia de la mexicana NOM-016-CRE-2016, y europea EN 14214.

Tabla 3.7. Propiedades físicas y químicas del aceite de cocina usado y biodiésel.

Propiedades	Unidades	Aceite de cocina usado	Biodiésel	Límite por norma o referencia
Densidad	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	0.9037±0.023	0.863±0.019	0.86-0.90
Índice de refracción	Adimensional	1.4724±0.0006	1.4568±0.0006	1.454-1.457*
Viscosidad	$\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$	36.245±0.353	3.603±0.264	1.9-6.0
Índice de yodo	$\frac{\text{mg I}_2}{\text{g}}$	131.25±0.55	128.47±1.47	128
Índice de saponificación	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$	198.57±0.77	197.8±1.31	370
Índice de acidez	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$	1.882±0.19	0.518±0.08	0.5
Índice de peróxido	$\frac{\text{mg O}_2}{\text{g}}$	26.95±4.75	19.96±2.31	5-10*
Periodo de inicialización	min	315	120	180

Los límites marcados con (*) son valores que se prefieren, pero no están estipulados en la norma.

En cuanto a las propiedades químicas, los valores del índice de yodo y del índice de saponificación presentan variaciones mínimas entre el aceite y el biodiésel, lo que indica que el proceso de transesterificación no afecta significativamente estos parámetros. En contraste, los valores de acidez y peróxidos sí se ven modificados como resultado de la reacción, ya que disminuyeron tras la transesterificación, tal como se observa en la Tabla 3.7.

Respecto a la estabilidad oxidativa, hay diferencias significativas en el periodo de inducción entre el aceite y el biodiésel. No obstante, el biodiésel no cumple con el valor mínimo requerido por las normas de referencia. Esto se debe al valor ligeramente alto del índice de peróxido. Esto no implica que el biodiésel no sea viable, sino que requiere un almacenamiento especial como protección de la luz solar y evitar su contacto con el aire para evitar su rápida oxidación, que derive en la formación de compuestos indeseables que afecten su función o calidad.

- **Caracterización del aceite de cocina usado y biodiésel**

En el espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) mostrado en la Figura 3.15, se observa que las señales, tanto para el aceite de cocina como para el biodiésel son similares, debido a la presencia de los mismos grupos funcionales en como enlaces C-C sencillos y dobles, enlaces C-H, C=O y -COO.

Solo se observan notables diferencias entre 800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , que corresponden a los enlaces C-O de los ésteres formados en el biodiésel. De manera general se aprecian principalmente los enlaces de las cadenas alifáticas ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), la presencia de los dobles enlaces (3000 cm^{-1}) y del grupo carbonilo (1750 cm^{-1}). Estos valores son similares a lo reportado en la literatura (Medina-Valtierra et al., 2011).

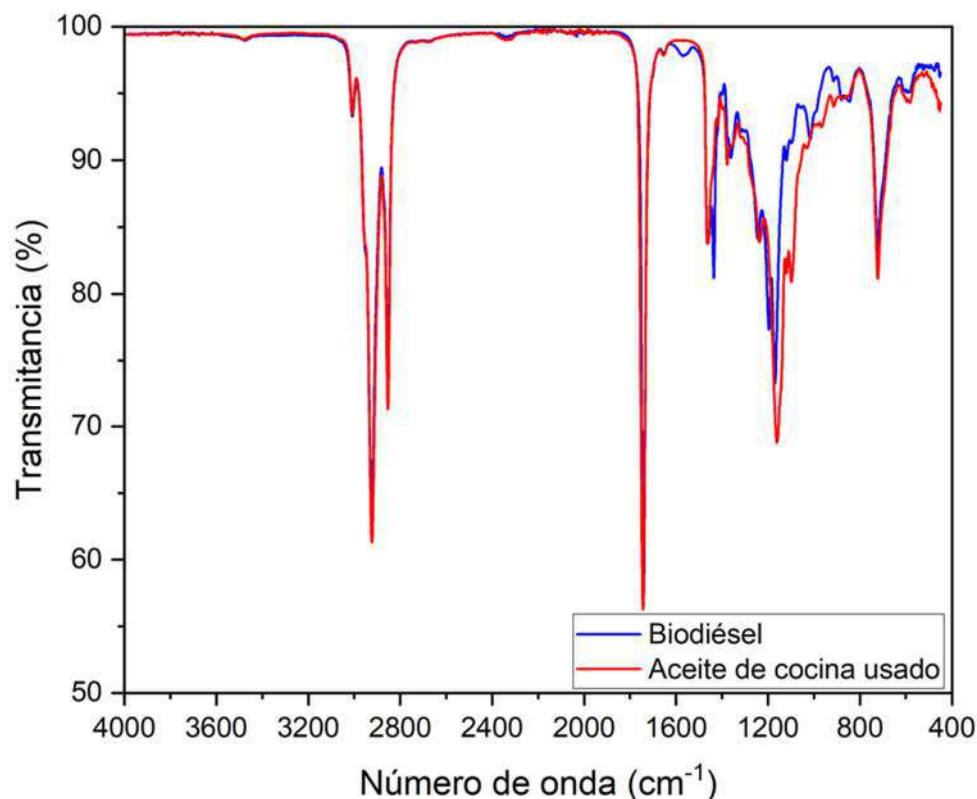


Figura 3.15. Espectro de FTIR para el aceite usado de cocina y biodiésel.

De manera parecida al espectro de FTIR, al realizar un experimento H^1 en RMN, las señales mostradas en la Figura 3.16 son parecidas tanto para el aceite usado de cocina como del biodiésel. Sin embargo, si se aprecian algunas diferencias significativas, tales como la intensidad de las señales y la desaparición de picos correspondientes a los hidrógenos terminales al lado de los carbonilos de los triglicéridos (4.0-4.4 ppm) y la aparición en su lugar la señal en 3.65 ppm correspondiente a los hidrógenos de los metilos que forman los ésteres en el biodiésel.

Para ambas muestras, se encuentran los metilos terminales de las cadenas largas (0.8-1.0 ppm), los alifáticos (1.2-1.4 ppm), los hidrógenos alílicos (1.9-2.1 ppm), los hidrógenos del C α (2.3 ppm), los hidrógenos bis alílicos (2.7-2.8 ppm) y las insaturaciones (5.2-5.5 ppm). Estos valores son parecidos a lo que se ha reportado para el biodiésel (Silva et al., 2021). Las señales no difieren, aunque sean diferentes aceites, ya que tienen los mismos grupos funcionales.

De acuerdo con los espectros de RMN (Figura 3.16), se puede observar que con el catalizador N2 se ha alcanzado una transformación completa de triglicéridos a metil ésteres de ácidos grasos. Esto se deduce de la desaparición de los picos característicos del triglicérido (4.0-4.4 ppm) en el espectro del biodiésel. Así mismo se pudo elucidar la estructura predominante comparando el resultado con lo reportado por Wang et al. (2015), la cual resulta ser un triglicérido insaturado puesto que se identifican tres enlaces dobles con configuración *cis*.

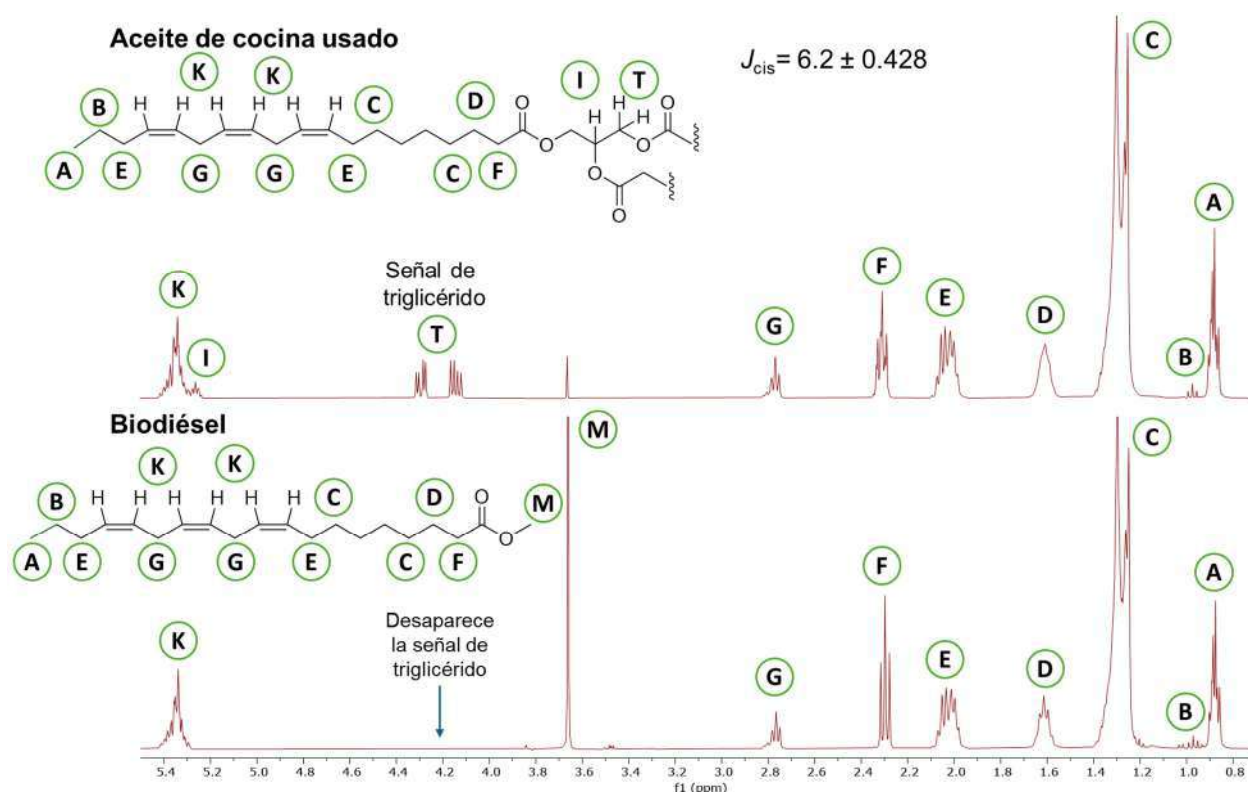


Figura 3.16. Espectro RMN del aceite de cocina usado y su biodiésel derivado.

En la Figura 3.16 se ha indicado a que señales corresponde los protones presentes en cada molécula, para distinguir con mayor facilidad las diferencias entre el triacilglicérido y del metil éster de ácido graso (FAME) en el espectro.

3.3. Conclusiones del Capítulo 3

El catalizador con relación 0.2 Al:Ca (N2) fue el más eficiente al tener el mayor contenido de Ca. Las condiciones para maximizar el rendimiento de producción de biodiésel son las siguientes: carga catalítica del 9 % en peso, una relación molar metanol/aceite de 12.5:1, temperatura de reacción de 60 °C y un tiempo de reacción de tres horas, con rendimientos cercanos al 100%.

El catalizador N2 mantiene una actividad catalítica significativa hasta el tercer ciclo cuando se emplearon métodos de lavado con metanol y hexano. La desactivación ocurre por la formación de polímero que provoca que los sitios sean bloqueados. A pesar de la formación del metóxido, los catalizadores Al:Ca presentan lixiviación pero en menor medida comparado a sus precursores. Además, que presentaron menos sitios básicos comparados a la cáscara de huevo calcinada (EC) debido a su menor área superficial.

Mediante las técnicas de caracterización, se identificaron los diferentes compuestos de calcio formados como hidróxido de calcio y metóxido de calcio, y residuales como el carbonato de calcio. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido evidenciaron la morfología superficial de los catalizadores, como estructuras laminares que en conjunto formaron “rosas”, atribuidas a la presencia de metóxido de calcio e hidróxido de calcio, además de otras morfologías asociadas a la alúmina. No se identificaron otros compuestos como aluminatos (Al-O-Ca) dado que se manejaron temperaturas <900 °C.

En cuanto a la evaluación de calidad del biodiésel, los parámetros físicos y químicos obtenidos se encuentran dentro de los rangos aceptables establecidos por las normas internacionales ASTM D6751 y EN 14214, y la nacional NOM-016-CRE-2016. El análisis por espectroscopía de resonancia magnética nuclear e infrarrojo mostró la conversión completa de los triglicéridos a FAME.

Con base en estos resultados, el catalizador gastado D2 fue seleccionado para posteriores pruebas de adsorción.

4. TRATAMIENTO DEL AGUA: REMOCIÓN Y RECUPERACIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS GRISES

Para tomar en cuenta el enfoque de economía circular, la mezcla Al:Ca, al cumplir su propósito como catalizador, se empleó como material para remover fosfatos presentes en aguas grises. En el capítulo previo se mostró que el catalizador con relación molar Al:Ca de 0.2 (N2) fue el más eficiente por su actividad catalítica, y por ello fue el que se utilizó en esta serie de pruebas. Este material recibió diferente nomenclatura dependiendo de su uso (N2 para el material nuevo, D2 para el catalizador gastado y lavado, y DC2 para el material calcinado).

Para el nuevo propósito que se describirá a continuación, al material DC2 se le denominó C1. Luego, en aguas sintéticas que contienen solo fosfato, se determinó si el material es eficiente para remover y recuperar fosfatos presentes en aguas, efecto del pH y de la carga del material C1 en la remoción de fosfato, y se realizaron las isotermas de adsorción a través de pruebas en lotes. Luego se operaron columnas empacadas variando los caudales de entrada y la carga del material C1, para obtener curvas de ruptura y simular su comportamiento con los modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Clark, MRDM y Adam-Bohart.

Los sólidos obtenidos tras las pruebas de remoción fueron analizados por medio de microscopia digital, análisis termogravimétrico, análisis elemental entre otras técnicas, para determinar si ocurrieron cambios químicos y físicos, y explicar el posible mecanismo de remoción.

Posteriormente, empleando aguas grises reales, se evaluó la funcionalidad del material C1 y el efecto de la carga en el pH en ensayos por lotes y posteriormente se realizó el modelado de curvas de ruptura a partir de los análisis en columnas empacadas usando los modelos descritos anteriormente.

4.1. Metodología

4.1.1. Caracterización del catalizador gastado para su uso como material adsorbente

Después de su uso en la producción de biodiésel, el catalizador fue recolectado, lavado de acuerdo a lo descrito en la sección 3.2.3, y adicionalmente calcinado a 800 °C durante seis horas para eliminar residuos de materia orgánica.

Las técnicas de caracterización que se realizaron a este material fueron fisisorción con N₂, TGA, DRX, IR, XPS y SEM descritas en las secciones 3.1.5.1, 3.1.5.2, 3.1.5.3, 3.1.5.4, 3.1.5.7 y 3.1.5.8 respectivamente. Los resultados obtenidos por las técnicas de DRX e IR se compararon con los que presentó la cáscara de huevo (EC), que se usó como referencia.

4.1.2. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas sintéticas en ensayos por lote

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción en matraces Erlenmeyer, empleando dos soluciones sintéticas de K₂HPO₄ con concentraciones iniciales de 20 y 25 mg/L de fosfato (PO₄³⁻). Se evaluaron tres cargas distintas de adsorbente (material C1): 1.0, 2.0 y 3.0 g/L, con velocidad de agitación de 300 rpm y un tiempo de contacto de 24 horas. En todos los casos, el pH de las soluciones no fue ajustado, aunque se registraron sus valores al inicio y al final del experimento para monitorear posibles variaciones durante el proceso de adsorción. Para las mediciones de concentración de fosfatos se aplicó la metodología descrita en § 4.1.8.

4.1.3. Influencia del pH en la remoción de fosfato usando aguas sintéticas en ensayos por lotes

Utilizando una solución de 25 mg/L de PO₄³⁻, se realizaron ensayos por lotes para evaluar el efecto de la carga de adsorbente sobre el pH del medio. Se emplearon cinco cargas

distintas de adsorbente (C1): 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g/L, y se monitorearon los cambios de pH a lo largo del tiempo con el objetivo de analizar cómo la cantidad de material afecta la acidez o alcalinidad de la solución durante el proceso de adsorción.

Posteriormente, se determinó el punto de carga cero (pH_{zc}) del material adsorbente C1. Se añadieron 30 mL de una solución de NaCl 0.1 N y 30 mg de C1 en varios matraces Erlenmeyer de 250 mL. El pH inicial se ajustó con soluciones de NaOH y HCl en distintas concentraciones (1 N, 0.1 N y 0.01 N), cubriendo un rango de pH de 6 a 13. Las muestras se agitaron durante 24 horas a 300 rpm, y se midió el pH tanto al inicio como al final del experimento para identificar el punto en el que no se observan cambios de pH, correspondiente al pH_{zc} .

Finalmente, se realizaron pruebas adicionales empleando nuevamente una solución de 25 mg/L de PO_4^{3-} y una carga fija de adsorbente (C1) de 1.0 g/L, en las cuales se ajustó el pH de la solución después de agregar el adsorbente. Tras 24 horas de contacto, se determinó la remoción de fosfato residual como se menciona en § 4.1.8, y se realizó un nuevo análisis de punto de carga cero para este lote con el fin de identificar posibles alteraciones en la superficie del material C1 tras la interacción con el fosfato.

4.1.4. Isotermas de adsorción de fosfatos con aguas sintéticas

Se prepararon soluciones estándar de fosfato a partir de K_2HPO_4 en matraces volumétricos de 25 mL, con concentraciones escalonadas desde 100.0 hasta 600.0 mg/L de PO_4^{3-} , en intervalos de 100 mg/L. En cada ensayo se empleó una carga constante de adsorbente de 1.0 g/L, y se mantuvo el pH previamente identificado como óptimo para maximizar la remoción de fosfato. Las pruebas se realizaron con velocidad de agitación constante de 300 rpm durante 24 horas, y al finalizar, se obtuvieron los valores de remoción a partir de la metodología descrita en § 4.1.8. Este procedimiento se realizó por triplicado bajo las mismas condiciones para verificar la reproducibilidad de los resultados. Los modelos empleados para la descripción de las isotermas son los descritos a continuación.

- **Isoterma de Langmuir**

Originalmente formulada para sistemas gas-sólido, también se emplea para evaluar y comparar la capacidad de adsorción de distintos materiales. La isoterma describe la cobertura superficial mediante un equilibrio dinámico entre los procesos de adsorción y desorción, donde la adsorción depende de la fracción de superficie disponible y la desorción de la fracción ya ocupada.

La ecuación de Langmuir se puede escribir en la forma lineal (Ecuación 4.1), donde q_e (mg/g) y q_m (mg/g) son la capacidad de adsorción en equilibrio y la capacidad máxima de adsorción saturada, respectivamente, mientras que C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en equilibrio (Usman et al., 2022).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

- **Isoterma de Freundlich**

Se emplea para describir procesos de adsorción en superficies heterogéneas. Describe la cantidad de soluto adsorbido por la superficie de un sólido expresado en función de su concentración. Su representación en forma lineal se expresa de acuerdo con la Ecuación 4.2.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde K_F es la capacidad de adsorción (L/mg) y $1/n$ es la intensidad de adsorción; este último parámetro también describe la distribución relativa de la energía y la heterogeneidad de los sitios de adsorción (Ayawei et al., 2017).

Cabe resaltar que cuando el parámetro de la intensidad de adsorción ($1/n$) es menor a uno se habla de fisisorción, mientras que si es mayor a uno se refiere a quimisorción.

4.1.5. Curvas de ruptura en columnas empacadas con solución de fosfato sintética

Se utilizó una columna de adsorción de 22.1 cm de altura y 1 cm de diámetro interno, en cuyo fondo se colocó una geomembrana de 1.5 cm × 1.5 cm como soporte físico. La columna se relleno con una mezcla de marmolina y material adsorbente C1, asegurando una distribución homogénea del lecho. La solución de fosfato se introdujo por la parte superior de la columna mediante una bomba peristáltica Masterflex, Easy load II 77201-62 (New Jersey, EE. UU.), para permitir un flujo controlado.

Se llevaron a cabo cinco experimentos con el objetivo de evaluar la influencia de variables operativas, como el caudal del efluente y la carga de adsorbente, sobre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna. El tiempo de ruptura se define como el momento en que la concentración del adsorbato en el efluente alcanza un determinado porcentaje de la concentración inicial, generalmente entre el 5 % y el 10 %, mientras que el tiempo de saturación corresponde al momento en que la concentración en el efluente iguala a la concentración de entrada (Yakout et al., 2018). La concentración de iones fosfato se determinó a lo largo del tiempo empleando la metodología descrita en la Sección § 4.1.8. Las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollaron las pruebas se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Esquema del método experimental para la obtención de las curvas de ruptura.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Concentración inicial de fosfato, C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50
Carga de material adsorbente, m (mg)	30	30	30	20	40
Caudal, Q (mL/min)	2	1	3	2	2

El modelado para columnas empacadas se realiza con la finalidad de obtener la cinética de saturación de un adsorbato en una columna que contiene al adsorbente a flujo constante (Prajitnoet al., 2021). A continuación, se presentan los modelos empleados para determinar las curvas de ruptura:

- **Modelo de Thomas**

Este modelo se desarrolló originalmente para describir el intercambio iónico en fase líquida en columnas de lecho fijo y ha sido reparametrizado como modelo para el dimensionamiento de adsorbentes de lecho fijo. El modelo está definido por la ecuación 4.3 (Apiratikuly-Chu, 2021).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_T}{Q}(q_0 m - C_0 Q t)\right]}$$

Ecuación 4.3

Donde: C: Concentración a través del tiempo del adsorbato (mg/L); C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L); K_T : Velocidad específica de adsorción (mL/(mg min)); Q: Caudal del efluente (mL); m: Cantidad de adsorbente en la columna (g); q_0 : Capacidad de adsorción (mg/g); t: Tiempo de muestreo (min)

Su forma linealizada se representa como la Ecuación 4.4.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_0 m}{Q} - K_{TH} C_0 t$$

Ecuación 4.4

- **Modelo de Yoon-Nelson**

El modelo fue diseñado basado en un análisis probabilístico para evaluar el comportamiento de la penetración de contaminantes del aire en cartuchos de respiradores con carbón activado La ecuación 4.5 describe el modelo para la adsorción en la fase acuosa (Chu y Hashim, 2024).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{YN}(\tau - t)]}$$

Ecuación 4.5

Donde: C: Concentración a través del tiempo del adsorbato (mg/L); C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L); K_{YN} : Constante de velocidad de Yoon-Nelson (min^{-1}); τ : Parámetro del tiempo en donde se alcanza el 50% de la saturación del adsorbente en la columna (min); t: Tiempo de muestreo (min).

Para el análisis de datos, se emplea su forma linealizada como se ve a continuación en la Ecuación 4.6.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = K_{YN}\tau - K_{YN}t \quad \text{Ecuación 4.6}$$

- **Modified Dose Response Model (MDRM)**

Se desarrolló inicialmente para estudios farmacológicos y recientemente se ha utilizado para describir la adsorción de metales en algunos casos. Puede expresarse como en la Ecuación 4.7 (Prajitno et al., 2021; Xu et al., 2013).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0}{q_0 m} V_{\text{eff}}\right)^a} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde: C: Concentración a través del tiempo del adsorbato; C_0 : Concentración inicial del adsorbato; m: Cantidad de adsorbente en la columna; q_0 : Capacidad de adsorción; a: Parámetro del modelo; V_{eff} : Volumen del efluente, que es equivalente a $V_{\text{eff}} = Q \cdot t$. Al cambiar el término del volumen del efluente y linealizar, se obtiene la Ecuación 4.8.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a \ln(C_0 \cdot Q \cdot t) - a \ln(q_0 m) \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Donde: t: Tiempo de muestreo (min)

- **Modelo de Clark**

Este modelo se deriva a través de ecuaciones como la continuidad de la fase líquida, la isoterma de Freundlich, la expresión de la velocidad de adsorción, y de suponer que la forma de la zona de transferencia de masa es constante y que todos los adsorbatos se

eliminan al final de la columna; se expresa según la Ecuación 4.9 (Xu et al., 2013; Srivastava et al., 2008).

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1+A \cdot \exp[-rt]} \right)^{(1/n)-1} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde: C: Concentración a través del tiempo del adsorbato; C_0 : Concentración inicial del adsorbato; A: Parámetro del modelo asociado a la saturación del adsorbato; n: Intensidad de adsorción, obtenido en experimentos a través de la isoterma de Freundlich; r: Parámetro del modelo asociado a la transferencia de masa; t: Tiempo de muestreo.

Al reorganizar la Ecuación 4.9, esta puede escribirse de la siguiente manera (Ecuación 4.10):

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad \text{Ecuación 4.10}$$

- **Modelo de Adams-Bohart**

Fue desarrollado originalmente para la adsorción en fase gaseosa y fue reparametrizado como una herramienta de diseño para dimensionar columnas de carbón activado en fase líquida. Una versión simplificada del modelo de Adams-Bohart se expresa como en la Ecuación 4.11 (Apiratikul y Chu, 2021).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{AB} N_0 L}{U} - K_{AB} C_0 t\right)} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

Donde: C: Concentración a través del tiempo del adsorbato (mg/L); C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L); K_{AB} : Coeficiente de velocidad de Adams-Bohart (min^{-1}); N_0 : Cantidad de contaminante adsorbido por unidad de volumen del lecho empacado; L: Altura de lecho empacado; U: Velocidad superficial del fluido; t: Tiempo de muestreo (min).

La ecuación se puede reorganizar para obtener la Ecuación 4.12 que es su forma lineal:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = K_{AB} \ln \left(\frac{N_0 L}{U} - 1 \right) - K_{AB} \ln(C_0 t) \quad \text{Ecuación 4.12}$$

4.1.6. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas grises reales

Primero, se realizaron pruebas por lotes para diferentes cargas del material adsorbente C1 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.2 g/L) empleando aguas grises reales, pero sin modificar el pH. Las pruebas duraron 24 horas y se midió la concentración de fosfato con la técnica descrita en § 4.1.8; asimismo, se midió la turbidez del agua a una longitud de onda de 600 nm en el espectrofotómetro UV-Vis descrito en § 4.1.8.

Posteriormente, se analizó la cinética de adsorción en columnas empacadas con el sistema descrito en § 4.1.5, usando 75 mg de material adsorbente y un caudal de 1 mL/min. Se midió tanto la turbidez como la remoción de fosfato de las muestras obtenidas por columnas empacadas en intervalos de 20 minutos.

4.1.7. Caracterización de los materiales tras las pruebas de remoción

Se recolectaron los materiales después de las pruebas y se separaron dependiendo de si su pH fue modificado o no, y se compararon con la referencia del material adsorbente sin usar (C1), ya descrito en la sección 4.1.1. Se les asignó la codificación mostrada en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Codificación para los materiales que se analizaron en términos de remoción de fosfatos.

Material	Codificación
Adsorbente sin usar	C1
Adsorbente con fosfato sin pH modificado	H1
Adsorbente con fosfato a pH=8	P1

Estos materiales se caracterizaron por técnicas tales como DRX y FTIR descritas en las secciones 3.1.5.3 y 3.1.5.4, respectivamente. En el caso de la técnica TGA descrita en 3.1.5.2, se realizó el análisis en el rango de temperatura de 30 °C a 1200 °C, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. Además, se realizó un análisis elemental por medio

de espectroscopía de emisión atómica inducida por láser (LIBS, por sus siglas en inglés) y microscopía digital empleando los equipos marca Keyence, Serie EA-300 y VHX-X1, respectivamente (Illinois, EE. UU.).

4.1.8. Lavado del material y medición de la concentración de fosfato

Dado que la concentración de fosfato puede verse alterada debido al uso de jabones para su lavado, fue necesario aplicar una metodología que consistía en lavar el material con jabones libres de fosfato, así como de otros contaminantes que puedan interferir en las mediciones.

El material primero fue enjuagado con agua desionizada caliente a 60 °C y posteriormente lavado con jabón líquido libre de fosfato (Extran®). Se enjuagó el material de nuevo con agua desionizada y con una solución concentrada de ácido sulfúrico (1 mL de ácido por cada 100 mL de agua); luego se remojó el material durante 20 minutos y, posteriormente, se enjuagó por tercera vez el material para eliminar la solución de ácido.

La concentración de fosfato remanente se determinó mediante el método colorimétrico del ácido ascórbico 4500-PE (APHA, 2017), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, marca “Thermo Scientific”, modelo “Genesys 10 bio” (Massachusetts, EE. UU.). El método utiliza soluciones de tartrato de sodio y potasio (0.232 g de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 125 mL de agua), molibdato de amonio (10 g en 250 mL de agua) y ácido ascórbico (0.88 g en 50 mL).

Para una medición correcta, las muestras se centrifugaron a 3500 rpm durante 10 minutos. Para una muestra de 25 mL de solución de fosfato se agregan los reactivos en el siguiente orden: 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 10 mL de solución de tartrato de sodio y potasio, 10 mL de solución de molibdato de amonio y 0.5 mL de solución de ácido ascórbico. Después de darle agitación por un minuto, se espera una hora para realizar las mediciones en el espectrofotómetro UV-Vis a 690 nm.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Caracterización del catalizador gastado

- **Fisiorción con N₂**

Tomando como referencia la cáscara de huevo calcinada, la literatura reporta un área superficial de 4.6 m²/g, un volumen de poro de 0.0267 cm³/g y un diámetro de poro de 232.12 Å (Awogbemi et al., 2020). En comparación, el material gastado y posteriormente calcinado (C1) presenta un área superficial de 30.073 m²/g, un volumen de poro de 0.107 cm³/g y un diámetro de poro de 53.401 Å. Se observa que tanto el área superficial como el volumen de poro del material C1 son significativamente mayores que los reportados para la cáscara de huevo calcinada (Awogbemi et al., 2020)., mientras que el diámetro de poro es considerablemente menor.

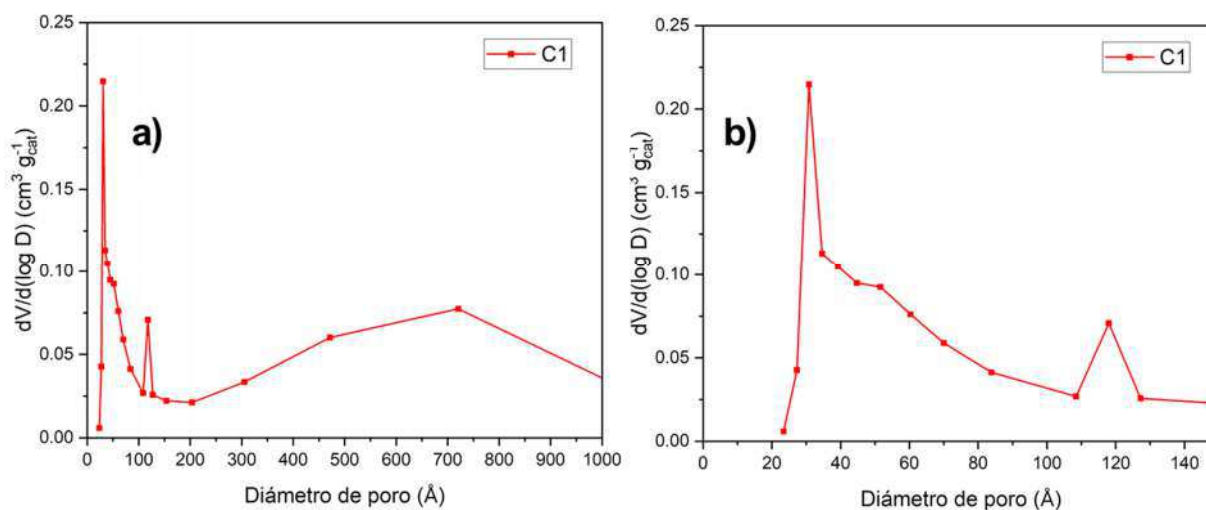


Figura 4.1. Distribución de tamaño de poro para el material gastado (C1): escala completa (a), acercamiento en la escala (b).

Esto sugiere que el material gastado C1 tienen un potencial de adsorción mayor que el de cáscara de huevo calcinada debido al área y el espacio disponible en los poros, y que al contar con un diámetro de poro menor al de este material, permite la selectividad para adsorber moléculas de menor tamaño.

De acuerdo con la distribución de tamaño de poro (Figura 4.1), se presenta una mayor cantidad de poros con un diámetro de alrededor de 30 Å, aunque hay una mayor concentración del tamaño entre 300 y 1000 Å. De manera general, se observa que no hay una distribución uniforme del material C1 comparada con lo que se ha reportado para la cáscara de huevo calcinada como punto de referencia (Putkham et al., 2020).

A partir de la Figura 4.2, que muestra el comportamiento de las isothermas de fisisorción, y según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015), se identifica el bucle de histéresis de tipo H3. Este tipo de histéresis sugiere la existencia de microporos que no se encuentran completamente llenos, así como poros con geometría cónica formados por la disposición de partículas apiladas (Xu et al., 2020).

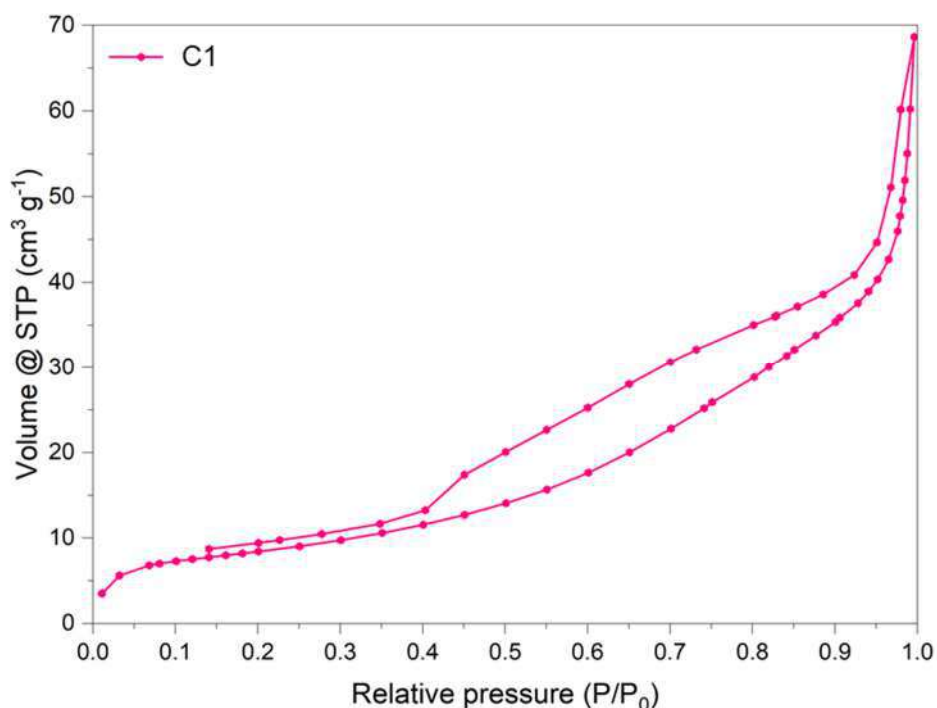


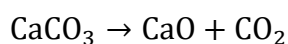
Figura 4.2. Procesos de adsorción y desorción del material gastado (C1).

- **Difracción de rayos X**

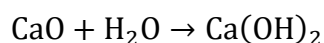
Los difractogramas se presentan en la Figura 4.3, en la cual se comparan las muestras de cáscara de huevo calcinada (EC) y el material gastado (C1); asimismo, se observa que se

obtuvieron picos en las mismas posiciones. Para ambos casos, no se distingue la presencia de la alúmina debido a su forma de microcristal, como se mencionó en § 3.2.1.3.

Se identificaron los picos asociados a la presencia de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 (JCPDS 10-0425) a 2θ de 18.0° (010), 28.6° (101) y 34.1° (111) (Lesbani et al., 2013; Putkham et al., 2020) y carbonato de calcio CaCO_3 (JCPDS 86-2340) a 2θ de 29.3° (110) y 42.9° (112) (JCPDS 86-2340) (Ševčík et al., 2018). La pequeña intensidad de los picos asociados al CaCO_3 implica que, a pesar de la calcinación, hubo una descomposición casi completa a CaO como se describe en la Ecuación 4.13 (Putkham et al., 2020). Sin embargo, no se observa la presencia de CaO debido a que, al ser altamente higroscópico, este se transforma en Ca(OH)_2 con la humedad presente en el ambiente, como se ilustra en la Ecuación 4.14.



Ecuación 4.13



Ecuación 4.14

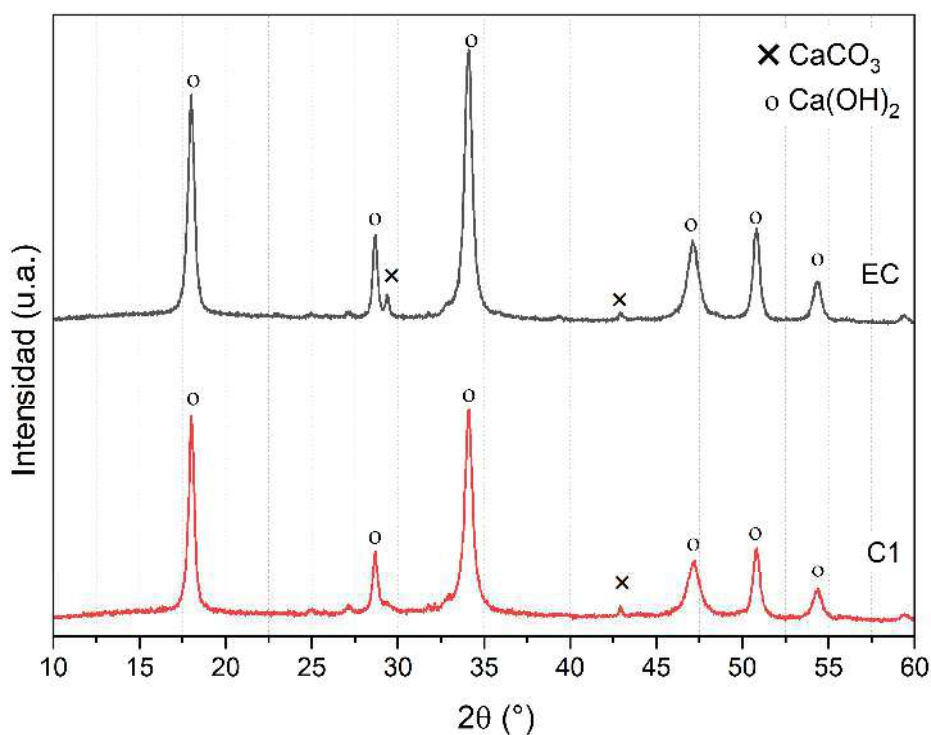


Figura 4.3. Difractogramas de la cáscara de huevo calcinada (EC) y el material gastado (C1).

- **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)**

En la Figura 4.4, se muestran las bandas correspondientes al estiramiento del enlace O-H, lo que indica la presencia del grupo hidroxilo (OH^-) en alrededor de 3640 cm^{-1} tanto en la cáscara de huevo calcinada (EC) como en el material gastado (C1). Sin embargo, para el material C1, se identifica el estiramiento asimétrico (1420 cm^{-1}) y estiramientos dentro y fuera del plano (790 y 867 cm^{-1} , respectivamente) del compuesto CaCO_3 (Sahadat-Hossain et al., 2023).

La presencia de CaCO_3 es debida al CO_2 que proviene de la calcinación de la materia orgánica y reacciona con el calcio presente. Posteriormente el CaCO_3 se descompone en CaO , aunque después de la calcinación y con el paso del tiempo, se transforma en Ca(OH)_2 debido a la humedad del ambiente (Awogbemi et al., 2020). Se observa que ambas muestras se parecen, como se ha mostrado en DRX, pero difieren en la cantidad de carbonatos ya que el material gastado C1 presenta una mayor presencia de estos si se compara con la cáscara de huevo calcinada (EC).

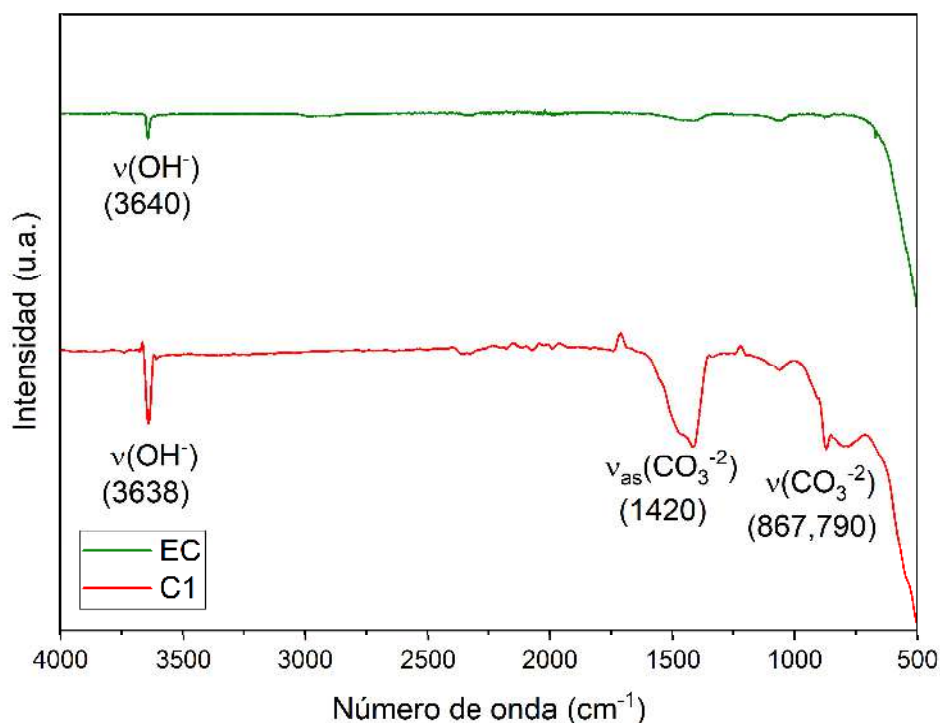


Figura 4.4. Espectro FTIR de la cáscara de huevo calcinada (EC) y el material gastado (C1).

- **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

En la Tabla 4.3 se presentan las composiciones atómicas; ahí se observa que la relación Al:Ca se reduce después de la calcinación, si se compara con la proporción molar preparada mencionada en § 3.2.1, lo que implica que se pierde alúmina durante la transesterificación y el tratamiento para reúso. Esto indica que el material gastado contiene casi en su totalidad compuestos de calcio.

Tabla 4.3. Composiciones atómicas de la superficie del material gastado (C1).

Material	Composición atómica (%)						Relaciones atómicas	
	Ca	Al	C	O	S	Otros	Al:Ca Calculado	Al:Ca Experimental
C1	14.8	0.4	23.5	61.2	-	0.1	0.2	0.03

En la Figura 4.5 se muestran las deconvoluciones para el material C1, en el cual se identifica la presencia de las especies de calcio; para el CaCO_3 , se presentan dos señales, una para carbono (290 eV) y la del calcio (351 eV). Sin embargo, para el caso del Ca(OH)_2 solo se le pudo poner en evidencia por medio del calcio (350.2 eV) (Matsushita et al., 1993).

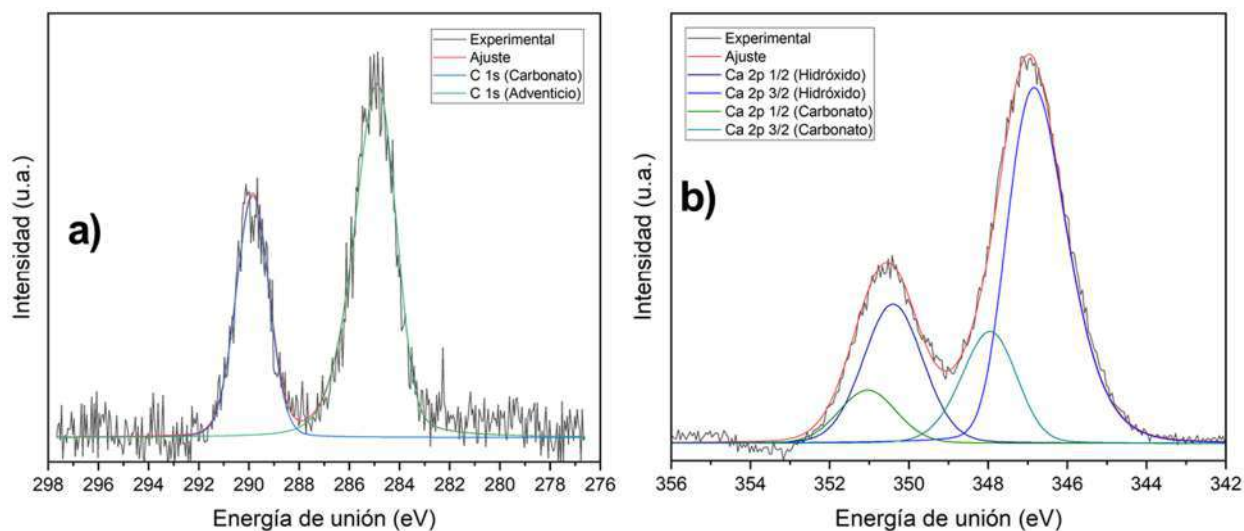


Figura 4.5. Deconvolución del material gastado y calcinado (C1) para los átomos de (a) carbono (C 1s) y (b) calcio (Ca 2p).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En la Figura 4.6 se muestran las micrografías del material gastado (C1), en las cuales se observa una estructura superficial granular, es decir, la aglomeración de las partículas da lugar a la formación de poros. La forma adoptada se debió a la conversión del CaCO_3 a Ca(OH)_2 durante la calcinación (Minakshi et al., 2019). El color blanco-gris pálido es debido a la formación del óxido metálico, en este caso de hidróxido, lo que sostiene que hubo una descomposición casi completa de los carbonatos formados y dio lugar a las partículas con forma ovalada (Dewi et al., 2023). Además de la superficie granular, se observan estructuras cristalinas, asociadas a la alúmina, en su fase gamma (Santos et al., 2000).

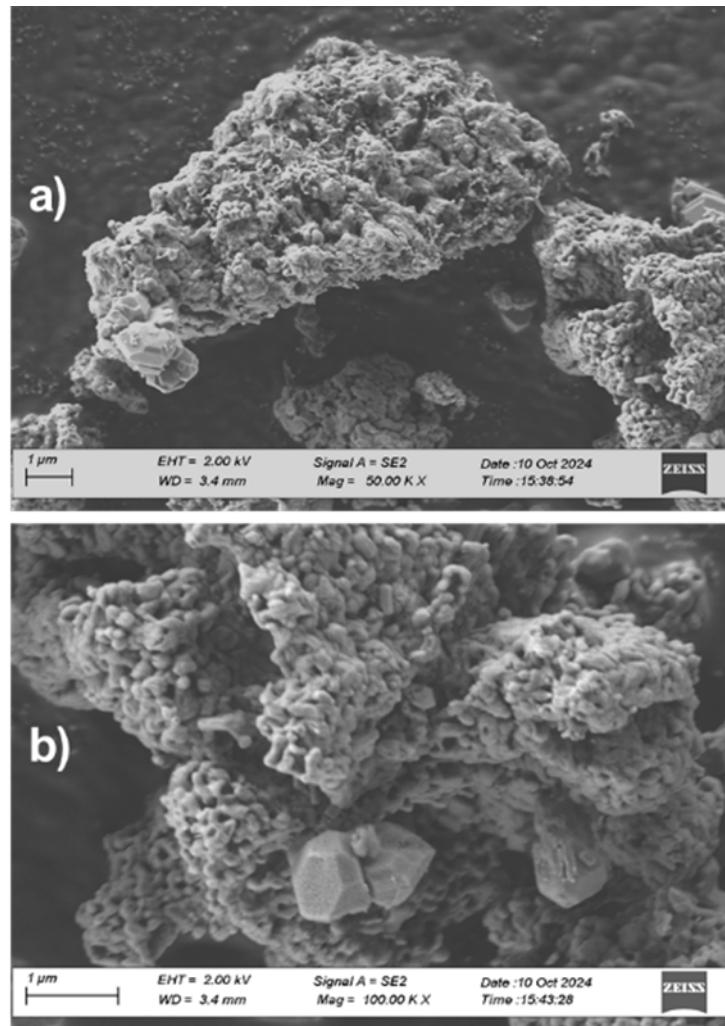


Figura 4.6. Micrografía del material calcinado con aumento (a) 50 kX y (b) 100 kX.

4.2.2. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas sintéticas en ensayos por lotes

De acuerdo con la Figura 4.7, las remociones del material C1 a diferentes concentraciones iniciales de fosfato (20 y 25 mg/L) alcanzaron eficiencias de remoción superiores al 96 %, con el mejor desempeño al utilizar una dosis de 1 g/L del material gastado (C1). Aunque las remociones de fosfato siguen siendo elevadas al aumentar la concentración del adsorbente (C1), se observa una ligera disminución en la eficiencia cuando se supera el límite de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que es de aproximadamente 1.2 g/L (Miller y Witt, 1929). Esto ocurre porque, a concentraciones superiores a su solubilidad, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deja de disociarse completamente en el medio, reduciendo la disponibilidad de iones Ca^{2+} que reaccionan con los iones fosfato. En consecuencia, se altera el gradiente de concentración y disminuye la velocidad de difusión de las especies activas hacia la superficie del adsorbente, lo que limita la formación de compuestos de fosfato de calcio, (Park et al., 2022; Nyakairu et al., 2023). En otras palabras, aunque la remoción no se detiene, la eficiencia del proceso disminuye porque parte del material permanece insoluble y no participa activamente en la reacción.

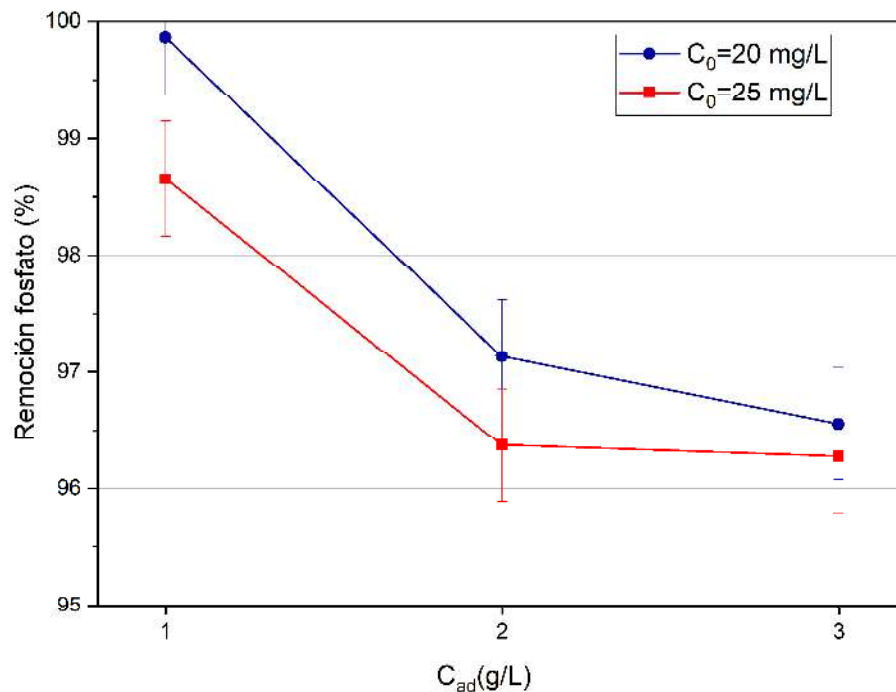


Figura 4.7. Remociones de fosfato para diferentes concentraciones de fosfato y cargas del material adsorbente C1.

4.2.3. Influencia de la carga del adsorbente en el pH, y del pH en la remoción de fosfatos en soluciones sintéticas

La Figura 4.8 presenta las variaciones del pH a diferentes cargas del material C1 a través del tiempo, en el cual se aprecia que conforme aumentó la dosis del material adsorbente (C1), el pH del sistema también incrementó, aunque tendió gradualmente a estabilizarse en un valor constante. Asimismo, la diferencia entre el pH inicial y el pH final disminuyó a medida que se incrementó la carga del adsorbente, lo que indicó que el sistema alcanzó el equilibrio más rápidamente.

En la Figura 4.9 se presenta el análisis del punto de carga cero (pH_{ZC}), cuyo valor determinado fue de 12.21, correspondiente al pH en el que la superficie del material presentó una carga neutra. Con base en este resultado, se trabajó a valores de pH inferiores al punto de carga cero, de modo que la superficie del adsorbente se encontrara con carga positiva, lo que favoreció la interacción electrostática entre los iones fosfato y la superficie del material, incrementando así la eficiencia del proceso de adsorción.

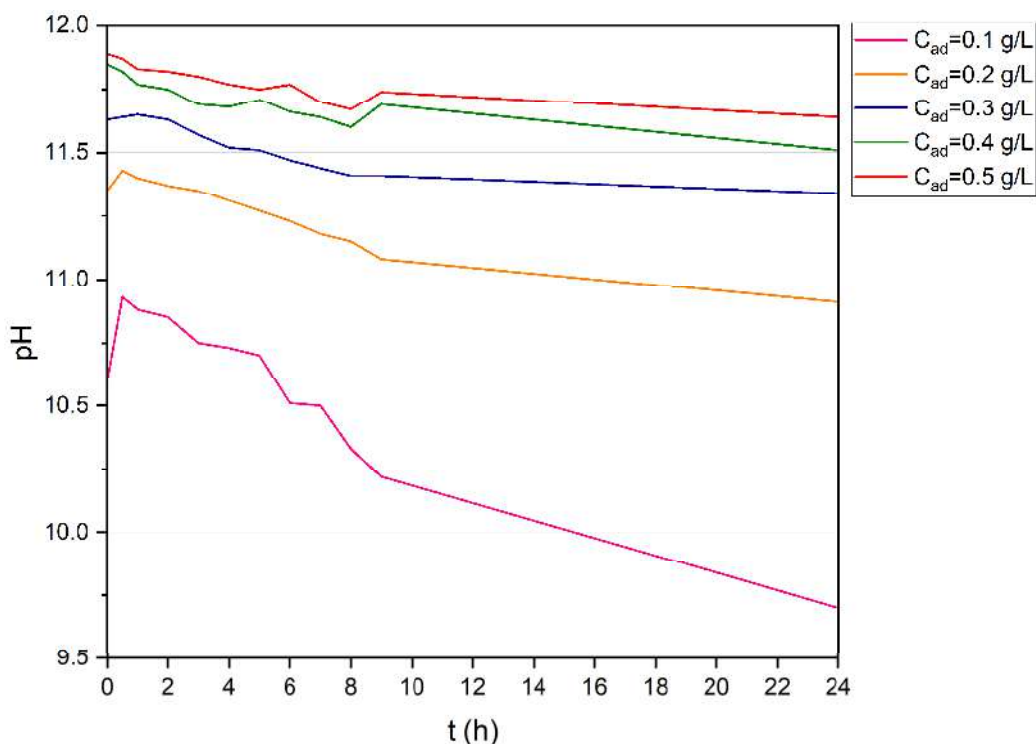


Figura 4.8. Cambios de pH a través del tiempo para diferentes cargas del material adsorbente C1.

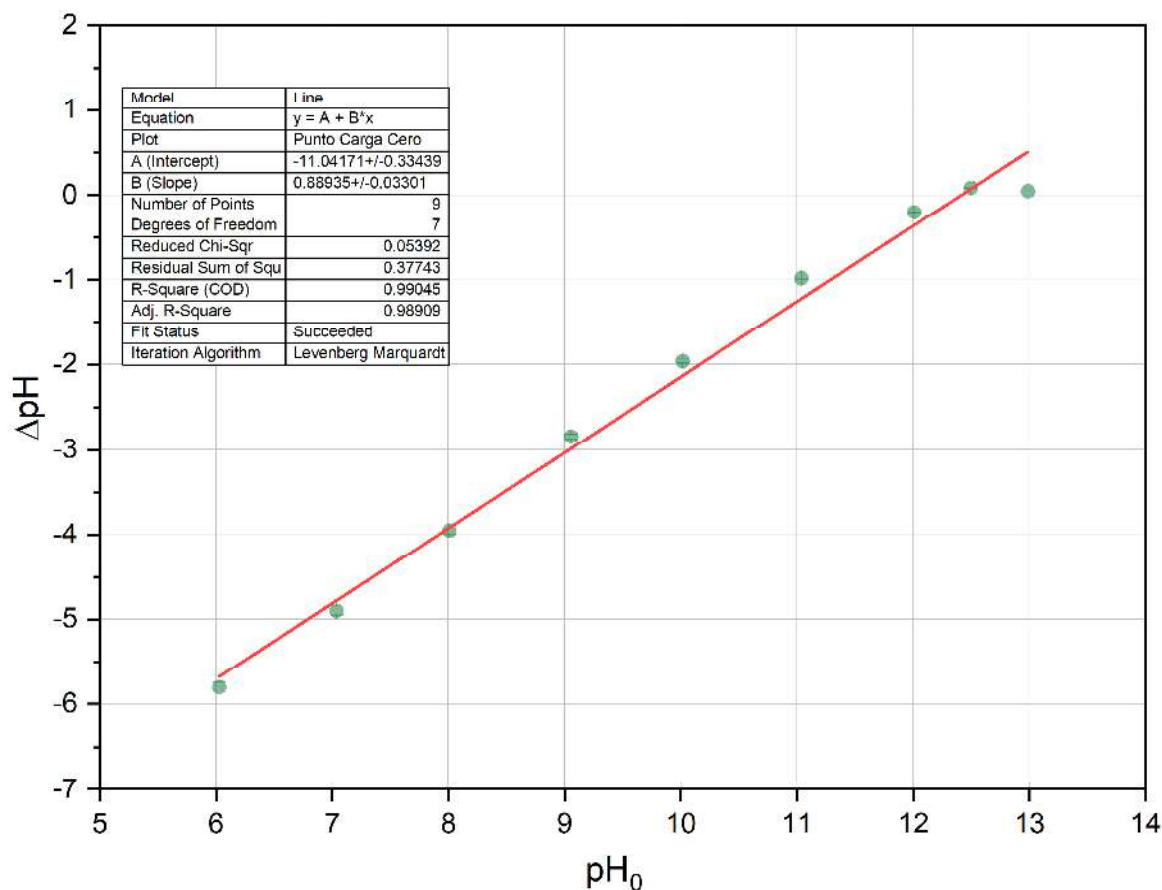


Figura 4.9. Evaluación del punto de carga cero del material C1 con solución de NaCl 0.1 N.

En la Figura 4.10a se presenta la variación de la remoción de fosfato a diferentes pH. Ahí se observa que el pH influye de manera mínima en la remoción de fosfato, ya que en todos los valores (rango de pH de 5 a 12) se obtienen remociones mayores al 94%, aunque las mayores remociones ocurren entre 7-9, siendo el valor que más destaca a un pH de 8.

En la Figura 4.10b se muestra el análisis del punto de carga cero realizado en presencia de la solución de fosfato. Se determinó que un pH de 8 fue el valor adecuado para las pruebas posteriores, ya que bajo esta condición no se observaron variaciones significativas del pH a lo largo del tiempo. Este comportamiento fue fundamental para garantizar la estabilidad del sistema durante los experimentos de adsorción y evitar alteraciones la eficiencia de remoción del fosfato.

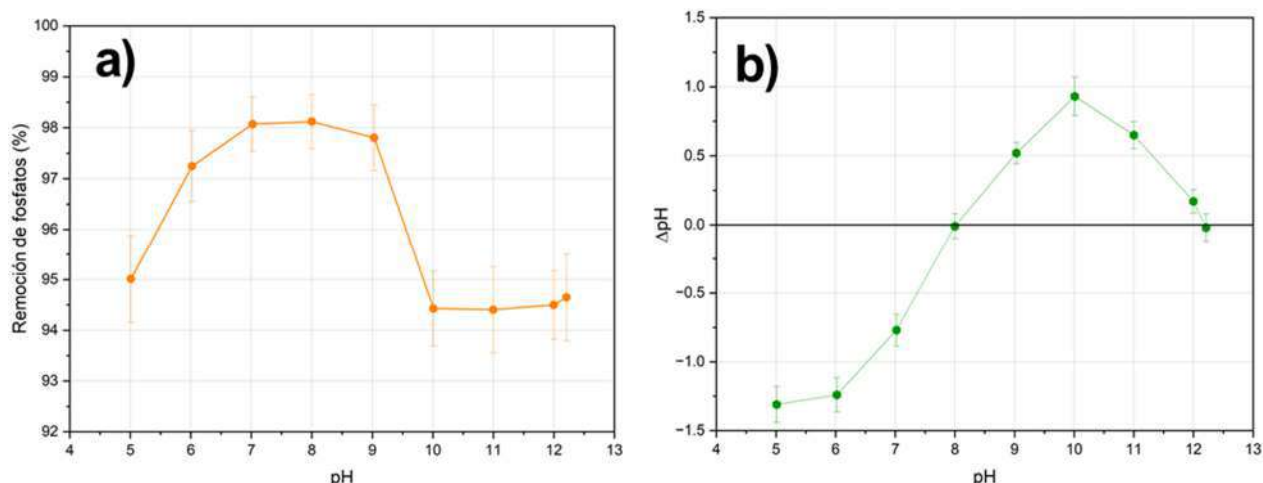


Figura 4.10. Evaluación del material adsorbente C1 (a) Influencia del pH en la remoción de fosfato y (b) variación del pH en el tiempo.

4.2.4. Isotermas de adsorción de fosfatos en aguas sintéticas

En la Figura 4.11 se presenta el análisis de las isotermas linealizadas de Langmuir y Freundlich con cargas de adsorbente (C1) de 0.2 g/L y 1.0 g/L; así como los parámetros obtenidos de cada modelo se muestran en la Tabla 4.4.

Se observa que las capacidades máximas de adsorción calculadas por el modelo de Langmuir para el material C1 son mayores a las reportadas por la literatura si se compara a la cáscara de huevo calcinada (231-314.22 mg/g) (Liu et al., 2019; Wang et al., 2018). Por otra parte, los exponentes de Freundlich obtenidos son menores a 1, lo que implica que ocurre una fisisorción (Notodarmojo, 2017).

El hecho de que los datos experimentales se ajustaran adecuadamente a ambos modelos, indicó que el proceso de adsorción no respondió a un comportamiento puramente ideal, sino que combinó características de ambos modelos. Esto sugiere que inicialmente en la superficie del material se formaron monocapa sobre los sitios más activos (concordante con el modelo de Langmuir), mientras que, a concentraciones mayores, intervinieron sitios de distinta afinidad, tal como describe el modelo de Freundlich. En conjunto, este comportamiento reflejó una superficie parcialmente

heterogénea y la posible coexistencia de mecanismos de fisisorción y quimisorción en el sistema (Notodarmojo, 2017; Liu et al., 2019).

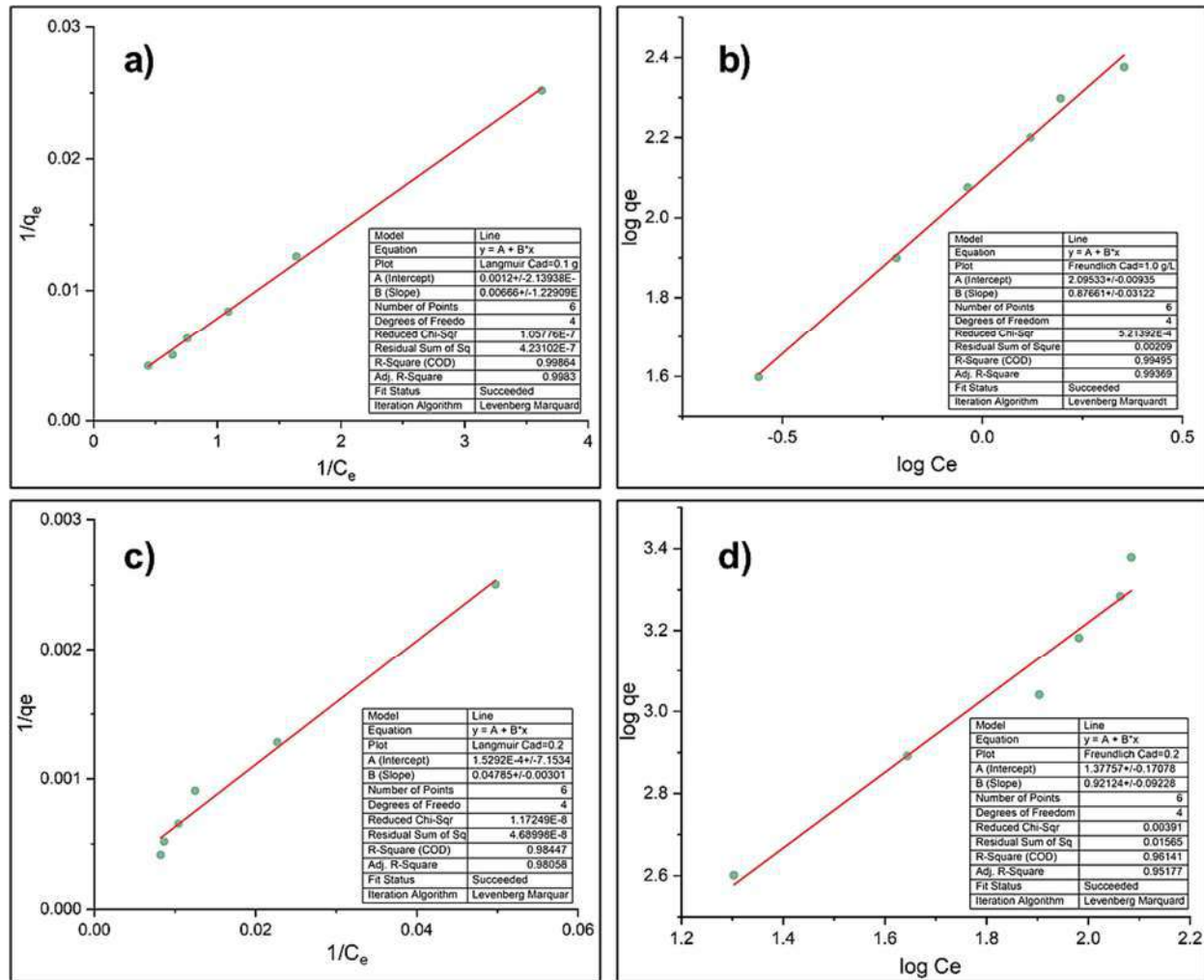


Figura 4.11. Datos modelados para las isotermas: a) Modelo de Langmuir para Cad=1.0 g/L; a) Modelo de Freundlich para Cad=1.0 g/L; a) Modelo de Langmuir para Cad=0.2 g/L; a) Modelo de Freundlich para Cad=0.2 g/L.

Tabla 4.4. Parámetros para los modelos de isotermas.

Carga del material adsorbente C1 (g/L)	Langmuir		Freundlich	
	$Q_{\max}$ (mg/g)		K_F	
0.2	$Q_{\max}$ (mg/g)	769.23	K_F	0.684
	K_L (L/mg)	0.00269	$1/n$	0.9357
1.0	$Q_{\max}$ (mg/g)	833.33	K_F	0.1231
	K_L (L/mg)	0.182	$1/n$	0.8743

4.2.5. Curvas de ruptura con aguas sintéticas de fosfato en columnas empacadas

En la Tabla 4.5 se presentan los tiempos de ruptura obtenidos en los experimentos realizados con columnas empacadas. Se observó que el punto de ruptura es inversamente proporcional al caudal de entrada ($t_b \propto k/Q$) y directamente proporcional a la cantidad de material adsorbente C1 ($t_b \propto k \cdot m$). Esto sucede debido a que, al incrementar el caudal, ocurre una rápida saturación del material, mientras que al aumentar la cantidad del material C1, también lo hace el número de sitios disponibles y se retrasa la saturación.

Tabla 4.5. Tiempos de ruptura observados en las pruebas en columnas empacadas.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Concentración inicial de fosfato, C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50
Carga de material adsorbente, m (mg)	30	30	30	20	40
Caudal, Q(mL/min)	2	1	3	2	2
Tiempo de ruptura, t_b (min)	45	80	40	20	80
Tiempo de saturación, t_s (min)	150	300	110	100	220

En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran las curvas de ruptura correspondientes a la variación del caudal y de la carga del material C1, respectivamente. En dichas curvas se identifican claramente los puntos de ruptura (todos los casos suceden antes de los 100 minutos) y de saturación mostrados en la Tabla 4.5.

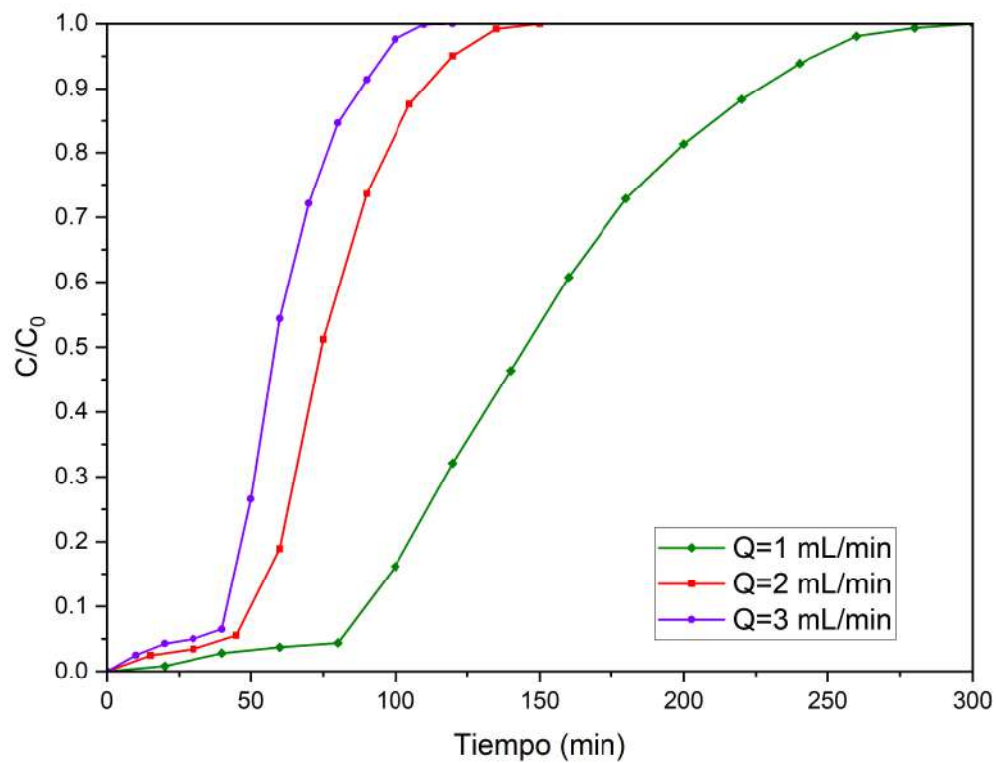


Figura 4.12. Curvas de ruptura con el material adsorbente C1 en función del caudal.

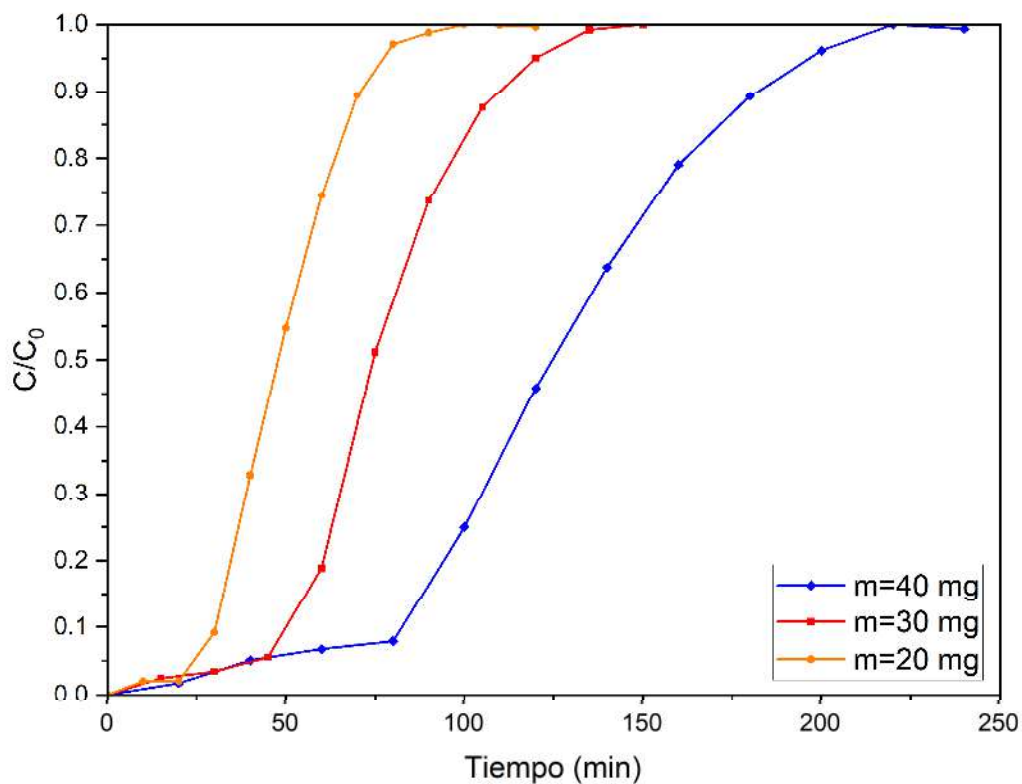


Figura 4.13. Curvas de ruptura en función de la carga del material adsorbente C1.

Se realizó un análisis de error cuadrático medio residual (RMSE, por sus siglas en inglés), el cual se presenta en la Tabla 4.6. Los resultados muestran que tanto el modelo de Thomas y MRDM ajustan de manera más eficiente en comparación con los demás modelos, debido a que sus valores de RMSE son los más bajos, ya que al presentar valores de RMSE cercanos a cero, se asume que los modelos se ajustan potencialmente a los datos experimentales.

En la Tabla 4.7, se condensan los diversos parámetros de los cinco modelos empleados, para los cuales se determinaron coeficientes de determinación (R^2) mayores a 0.97, lo que indica que describen en buena medida los datos experimentales.

En el caso del modelo de Thomas, se observa que la velocidad específica de adsorción (K_{TH}) es inversamente proporcional tanto al caudal de entrada como a la carga de adsorbente. En el caso de la capacidad de adsorción (q_0) es directamente proporcional tanto al caudal de entrada como a la carga de adsorbente.

En el modelo de Yoon-Nelson, la constante de velocidad (K_{YN}) es inversamente proporcional tanto al caudal como a la cantidad de adsorbente, mientras que el parámetro τ ajusta correctamente, ya que el valor obtenido presenta diferencias mínimas comparado al que se lee en las curvas cuando se alcanza el 50% de la concentración inicial de fosfato (Figuras 4.13 y 4.14).

Para el MRDM, la capacidad de adsorción (q_0), es directamente proporcional tanto al caudal como a la carga. Para el modelo de Clark, el parámetro asociado a la transferencia de masa (r) es inversamente proporcional tanto al caudal como a la cantidad de adsorbente.

En el modelo de Adam-Bohart, el coeficiente de velocidad (K_{AB}) no presenta una tendencia, mientras que la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de volumen del lecho empacado (N_0) es directamente proporcional tanto al caudal como a la carga de adsorbente.

Tabla 4.6. Análisis de error cuadrático medio residual (RMSE) de los modelos aplicados a curvas de ruptura.

Thomas			
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	RMSE
50.0	30.0	2.0	0.0244
50.0	30.0	1.0	0.0244
50.0	30.0	3.0	0.0195
50.0	20.0	2.0	0.0277
50.0	40.0	2.0	0.0276
Yoon-Nelson			
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	RMSE
50.0	30.0	2.0	0.0325
50.0	30.0	1.0	0.0325
50.0	30.0	3.0	0.0274
50.0	20.0	2.0	0.0251
50.0	40.0	2.0	0.1627
MDRM			
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	RMSE
50.0	30.0	2.0	0.0306
50.0	30.0	1.0	0.0306
50.0	30.0	3.0	0.0233
50.0	20.0	2.0	0.0217
50.0	40.0	2.0	0.0241
Clark			
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	RMSE
50.0	30.0	2.0	0.1764
50.0	30.0	1.0	0.1764
50.0	30.0	3.0	0.1557
50.0	20.0	2.0	0.1526
50.0	40.0	2.0	0.1601
Adams-Bohart			
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	RMSE
50	30	2	0.0217
50	30	1	0.0217
50	30	3	0.0351
50	20	2	0.0298
50	40	2	0.0402

Tabla 4.7. Parámetros de los modelos aplicados a las curvas de ruptura.

Thomas					
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	K_{TH}	q₀	R²
50.0	30.0	2.0	0.00144	252.511	0.9808
50.0	30.0	1.0	0.00170	100.451	0.9720
50.0	30.0	3.0	0.00070	756.303	0.9884
50.0	20.0	2.0	0.00219	247.386	0.9891
50.0	40.0	2.0	0.00079	313.342	0.9857
Yoon-Nelson					
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	K_{YN}	τ	R²
50.0	30.0	2.0	0.07205	75.753	0.9808
50.0	30.0	1.0	0.08483	60.271	0.9720
50.0	30.0	3.0	0.03515	151.261	0.9884
50.0	20.0	2.0	0.10963	49.477	0.9891
50.0	40.0	2.0	0.03948	125.337	0.9857
MDRM					
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	a	q₀	R²
50.0	30.0	2.0	6.56039	244.703	0.9714
50.0	30.0	1.0	6.48756	99.474	0.9885
50.0	30.0	3.0	4.95272	721.562	0.9939
50.0	20.0	2.0	5.39314	223.694	0.9771
50.0	40.0	2.0	5.86956	307.434	0.9889
Clark					
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	A	r	R²
50.0	30.0	2.0	3.04574	0.056	0.9967
50.0	30.0	1.0	2.79592	0.070	0.9831
50.0	30.0	3.0	1.63047	0.025	0.9751
50.0	20.0	2.0	2.30706	0.085	0.9884
50.0	40.0	2.0	1.99892	0.031	0.9865
Adams-Bohart					
C₀ (mg/L)	m (mg)	Q (mL/min)	K_{AB}	N₀	R²
50	30	2	6.56039	423.1	0.9714
50	30	1	5.60320	165.9	0.9646
50	30	3	4.46535	1223.3	0.9789
50	20	2	5.39314	257.9	0.9771
50	40	2	4.9446	682.6	0.9538

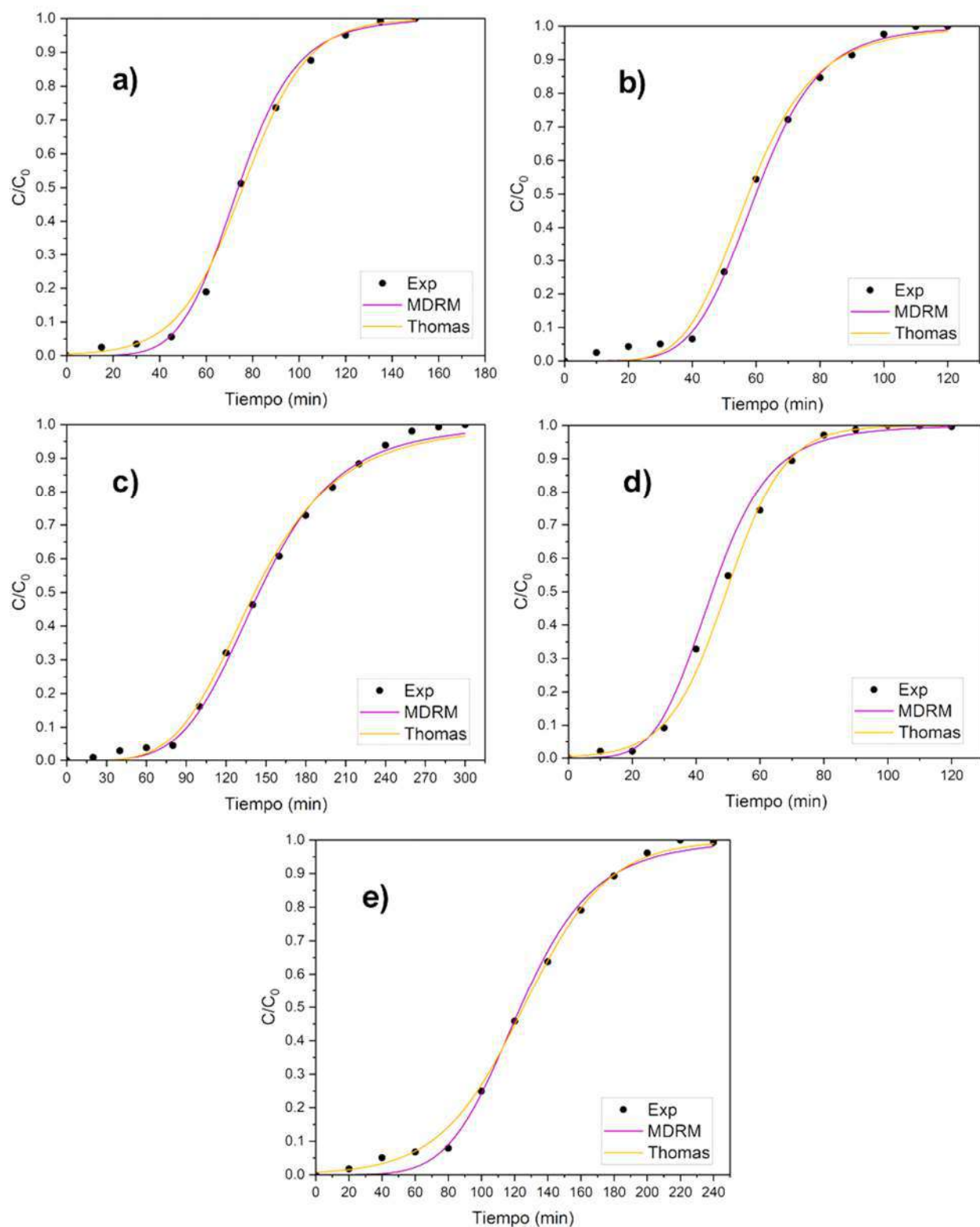


Figura 4.14. Curvas de ruptura experimentales y simuladas mediante los modelos de Thomas y MDRM usando el material adsorbente C1 en las siguientes condiciones experimentales: a) $m=30$ mg, $Q=2$ mL/min; b) $m=30$ mg, $Q=1$ mL/min; c) $m=30$ mg, $Q=3$ mL/min; d) $m=20$ mg, $Q=2$ mL/min; $m=40$ mg, $Q=2$ mL/min.

Resumiendo lo anterior, cuando aumenta el caudal de entrada, implica que hay una rápida saturación del material (C1) que se encuentra en la columna, lo que se relaciona con la capacidad de adsorción, la cual disminuye; mientras que, al incrementar la cantidad de material, la saturación ocurre de forma paulatina, lo que significa que se alcanzan tiempos de ruptura y saturación más largos (Chen et al., 2011; Hu et al., 2025; Santos et al., 2019).

En la Figura 4.14 se contrastan las curvas de ruptura experimentales con las simuladas a partir de los modelos de Thomas y MDRM. Ahí se observan diferencias en el inicio de los experimentos, pero a partir del punto de ruptura, los modelos se ajustan a los datos y se confirma lo visto en el análisis de error cuadrático medio residual.

4.2.6. Pruebas de remoción de fosfatos de aguas grises reales

Primero, se realizaron pruebas en ensayos por lotes. La Figura 4.15 evidencia la influencia de la carga del material calcinado (C1) en la remoción de fosfatos; ahí se muestra que aumenta la remoción de fosfato al incrementar la concentración del material C1, lo cual se debe a que se aporta más calcio que interactúa física o químicamente con el fosfato.

De igual manera, en la Figura 4.16 se observa la influencia de la carga del material C1 en el pH del medio, en la cual se ilustra que el valor de pH se incrementa, pero tiende a estabilizarse hacia un valor constante. Esto sucede debido a que el pH está relacionado con la solubilidad del material pues el agua solo disuelve una cantidad limitada del material (Kutus et al., 2016).

Asimismo, al realizar las mediciones de pH al inicio y al final del experimento, se observa que, a mayor concentración del adsorbente, las diferencias de pH disminuyen, es decir se alcanza el equilibrio de manera más rápida. También se observa que el valor de pH tiende a un valor constante (≈ 12.21) al incrementar la dosis del adsorbente.

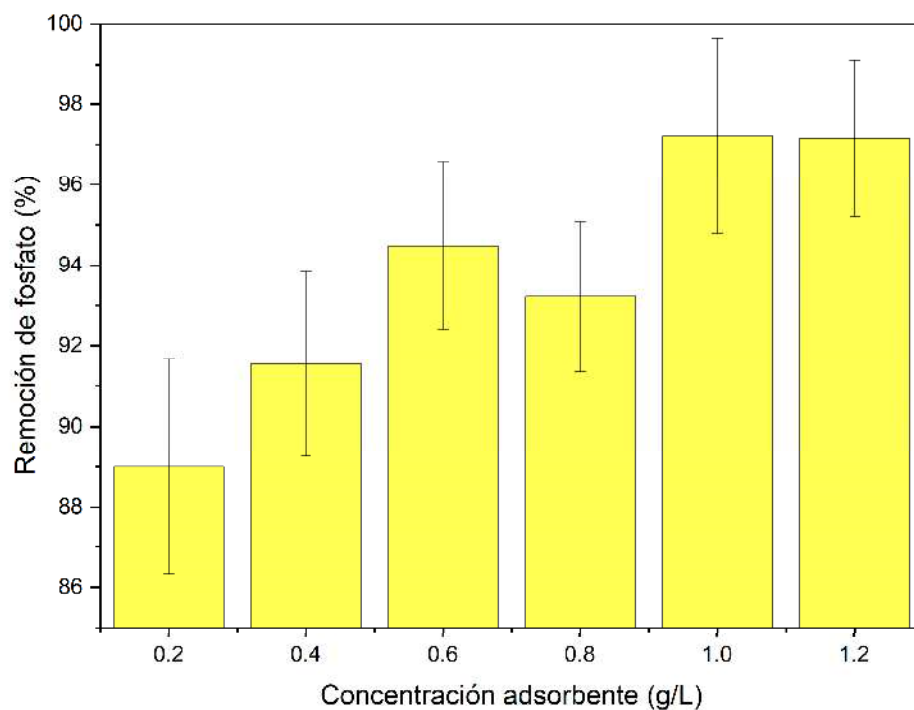


Figura 4.15. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en la remoción de fosfatos en aguas grises.

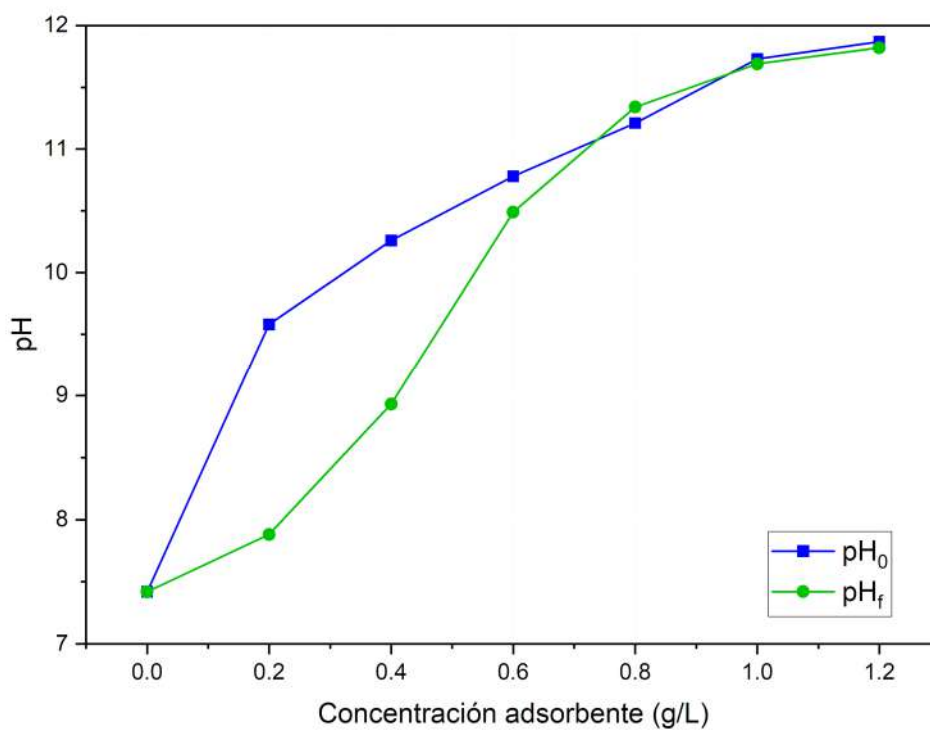


Figura 4.16. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en el pH en aguas grises.

En la Figura 4.17 se expone la influencia de la concentración del material C1 en la turbidez del medio, en el cual se observó que esta disminuye conforme aumenta la concentración del adsorbente. Esto implica que, además de remover fosfatos, el material C1 también elimina otros componentes presentes que favorecen la turbidez en las aguas grises.

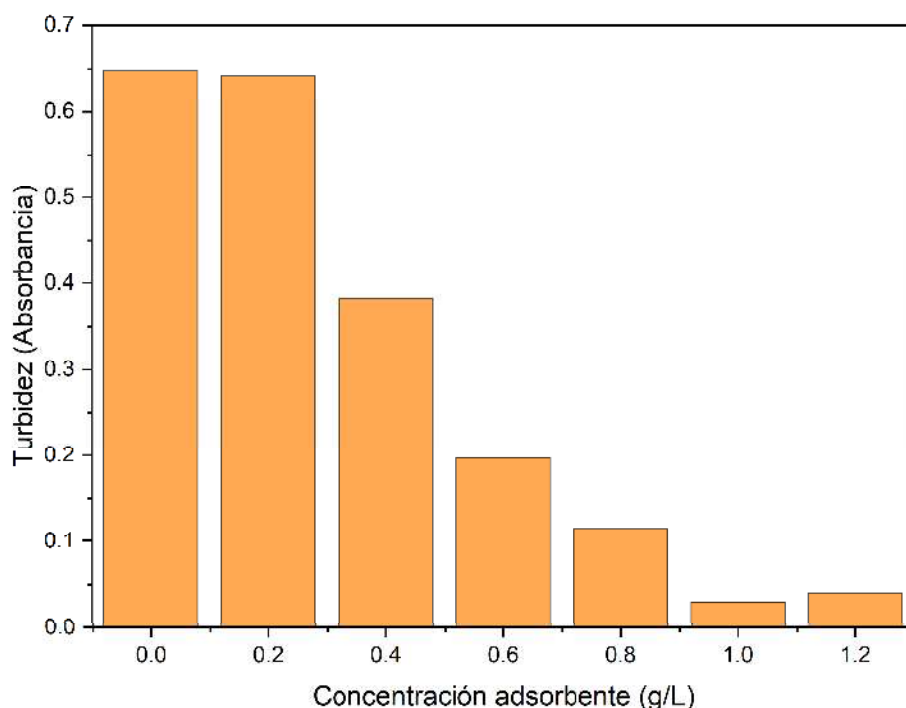


Figura 4.17. Influencia de la concentración del material adsorbente C1 en la turbidez en aguas grises.

Luego se realizó el análisis en columnas empacadas, cuyos resultados se evaluaron en los cinco modelos ya descritos en § 4.1.5. A través del modelamiento se obtuvieron los parámetros que se presentan en la Tabla 4.8. Se observó que los parámetros en todos los modelos fueron menores que los obtenidos con soluciones sintéticas de fosfato. Esta diferencia se atribuye a que el material C1 en la columna se satura de forma más rápida debido a la diversidad de componentes presentes en las aguas grises (materia orgánica, sólidos suspendidos, otros iones, etc).

Es importante señalar que, en las pruebas con aguas grises, se utilizó una mayor cantidad de material C1 (75 mg) que en las pruebas con soluciones sintéticas (20, 30 y

40 mg). Entre los modelos evaluados, los de Thomas y Yoon–Nelson mostraron el mejor ajuste a los datos experimentales.

Tabla 4.8. Parámetros de los modelos para curvas de ruptura usando el material adsorbente C1 en aguas grises.

Modelos	Parámetros		Ajuste
Thomas	K_{TH}	q_0	R^2
	0.00123	3.013	0.9913
Yoon-Nelson	K_{YN}	τ	R^2
	0.025	10.994	0.9913
MDRM	A	q_0	R^2
	1.96400	40.159	0.9474
Clark	A	r	R^2
	0.073	0.024	0.9900
Adams-Bohart	K_{AB}	N_0	R^2
	1.964	86.820	0.9520

En la Figura 4.18 se muestran los modelos graficados junto con los datos experimentales; son notorias algunas diferencias, ya que estos modelos solo consideran los puntos a partir del punto de ruptura, ubicado a los 20 minutos. El punto de saturación a un caudal de 1 mL/min y 75 mg de material C1 ocurre a los 180 minutos.

La Figura 4.19 muestra la variación de la turbidez a través del tiempo, donde se observa que esta desaparece al inicio de las pruebas en columna empacada, pero aumenta conforme avanza el tiempo y se iguala a la turbidez de las aguas grises en la entrada.

Cabe destacar que, durante las pruebas en columna, se observó que a mayores caudales la saturación ocurría de manera más rápida, pero ocurrían obstrucciones en el flujo y, eventualmente, la inundación de la columna; por lo tanto, fue necesario trabajar con caudales menores a 2 mL/min.

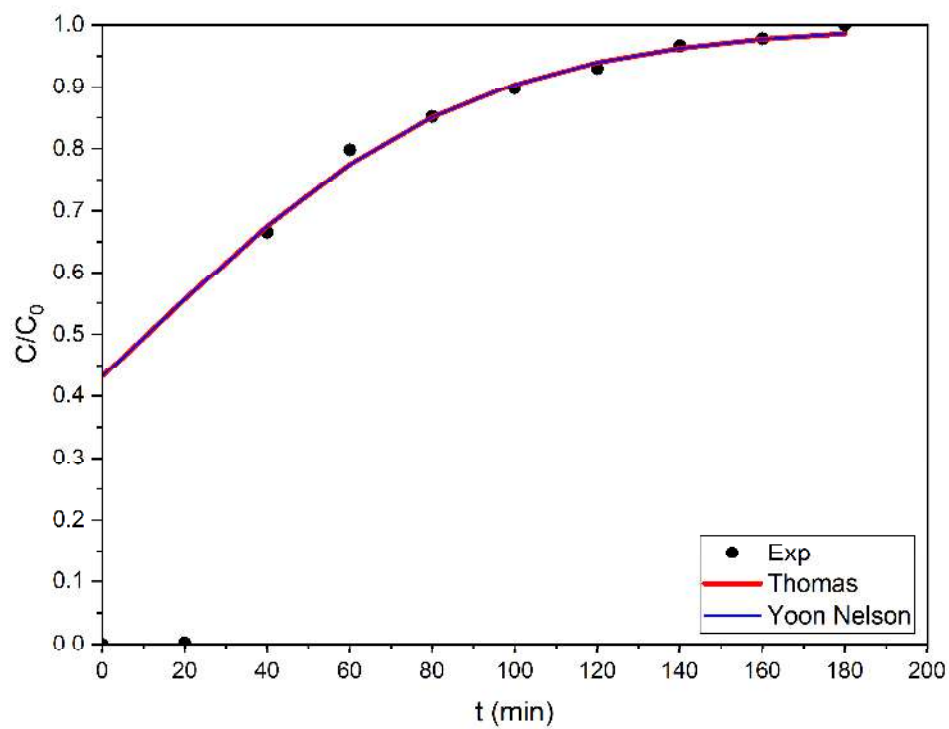


Figura 4.18. Curva de ruptura usando el material adsorbente C1 para la remoción de fosfato en aguas grises.

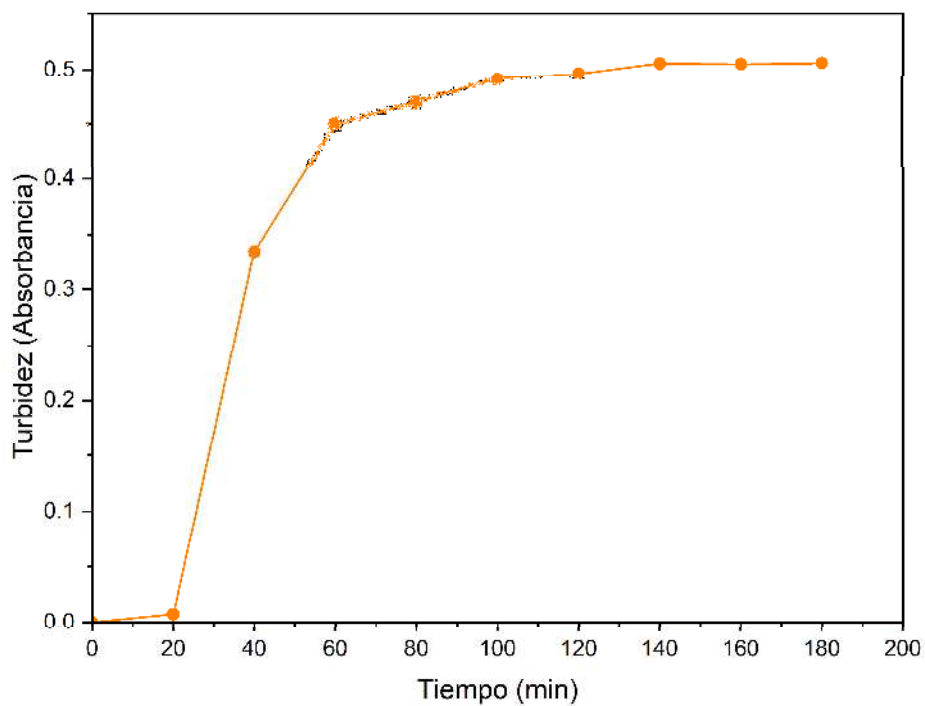


Figura 4.19. Variación de la turbidez usando el material adsorbente C1 para la remoción de fosfato en aguas grises.

4.2.7. Caracterización de los materiales tras las pruebas de remoción

- **Análisis elemental por plasma inducido por láser (LIBS)**

Para la identificación de los posibles compuestos formados, al realizar el análisis, se delimitó a la presencia a átomos de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), sodio (Na), aluminio (Al), fósforo (P), cloro (Cl), potasio (K) y calcio (Ca), debido al uso de ácido (HCl) y base (NaOH) para modificar el pH y el precursor (KH_2PO_4) para preparar las soluciones sintéticas. Por medio de la técnica, se obtuvo la composición porcentual másica que se muestra en la Tabla 4.9. Para la muestra control (C1), se identificó la presencia de Al, Ca, H y O, que corresponde a la alúmina e hidróxido de calcio, compuestos que ya se habían identificado previamente con otras técnicas descritas en la § 4.2.1.

Para el caso del material usado en un medio sin modificar el pH (H1), se identificó Al, Ca, H, O y C, pero no se encontró P. En las pruebas se observó que en un medio sin pH modificado si hubo remoción de fosfatos, pero no se detectó fósforo en el sólido recuperado de las soluciones, esto implica que entonces el fosfato fue fisisorbido. Ya se ha descrito que cuando se asegura la presencia de un elemento, pero este no es detectado, es debido a que el elemento o compuesto que lo contiene está unido débilmente a la superficie del material (Fayyaz et al., 2024).

Para el caso del material en un medio con pH modificado (P1) sí se identificó el P además de los demás elementos como Al, Ca, H, O y C. El haber identificado el fósforo sugiere que el fosfato se quimisorbió con el material C1.

Tabla 4.9. Composición porcentual másica de los átomos presentes en los materiales por medio del análisis elemental por plasma inducido por láser.

Material	H	C	O	Na	Al	P	Cl	K	Ca
C1	1.62%	0.00%	62.46%	0.00%	4.28%	0.00%	0.00%	0.00%	31.64%
H1	0.31%	3.10%	63.73%	0.00%	4.67%	0.00%	0.00%	0.00%	26.19%
P1	4.08%	0.07%	74.60%	0.10%	4.26%	0.29%	0.34%	0.70%	11.85%

- **Espectroscopia por infrarrojo**

Con el objetivo de identificar los posibles enlaces que se formaron de la interacción del material con los fosfatos, se realizó la técnica de FT-IR, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.20. Para el caso de C1, se observa la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a una banda característica en 3600 cm^{-1} , además de las bandas asociadas al enlace Ca-O . Se observa una ligera carbonatación localizada en 1450 cm^{-1} (Suwanthai et al., 2016).

Para H1, se ha encontrado que pertenece a la apatita carbonatada, una forma de fosfato de calcio con una parcial sustitución del fosfato con grupos carbonato (Morgan et al., 2000), dado que al no haberse alterado el pH y si este llega a ser mayor a 11, se promueve la formación de la molécula de fosfato sin protonar y, por tanto, esta reacciona directamente con el calcio presente.

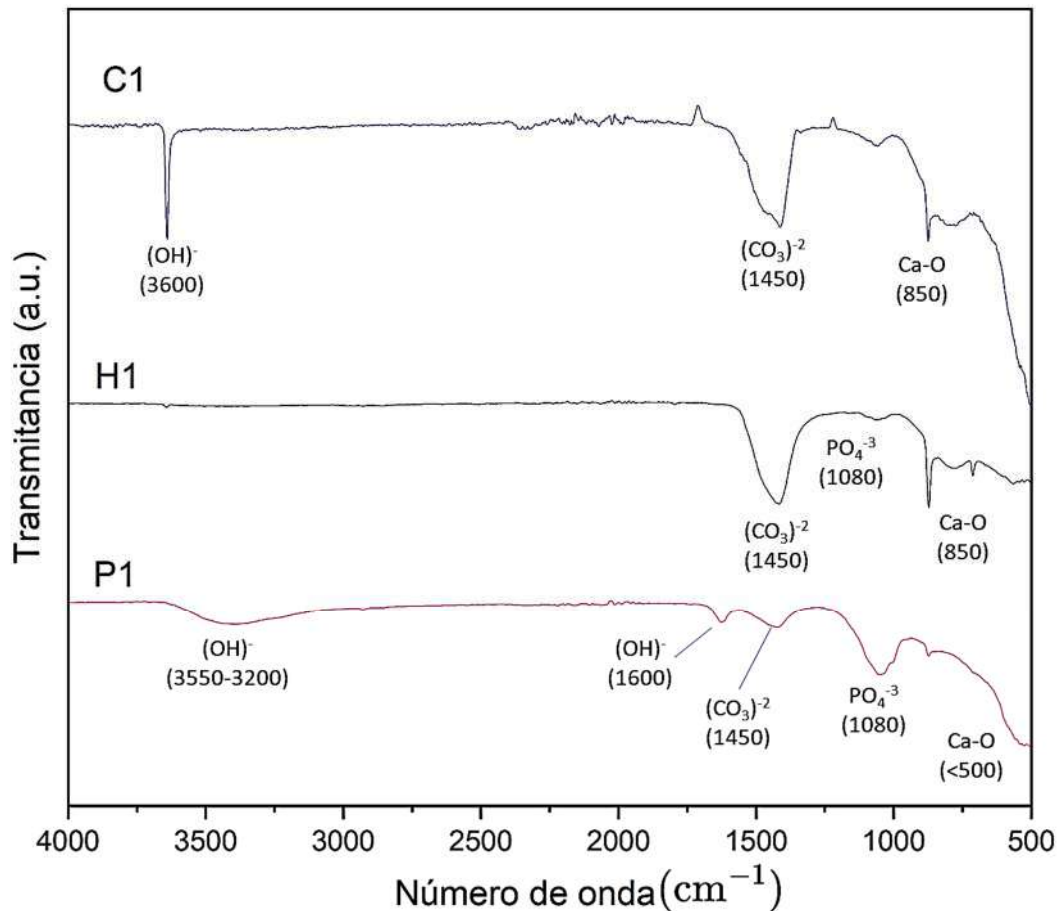


Figura 4.20. Espectro infrarrojo de los sólidos obtenidos de la remoción de fosfatos a diferentes condiciones.

En el caso de P1, al haber estado en un medio con pH=8, se formó la especie protonada de fosfato (HPO_4^{-2}), que, al reaccionar con el calcio, formó brushita, una estructura del fosfato de calcio (CaHPO_4) que a la vez se hidrata, como se observa en la banda alrededor de $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (Senra et al., 2020).

- **Difracción de rayos X**

Los resultados del análisis de DRX para los tres materiales (C1, H1 y P1) se muestran en la Figura 4.21. Para el compuesto C1 cumple con los patrones de difracción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo que confirma su presencia en el material además del carbonato de calcio, resultado de la calcinación.

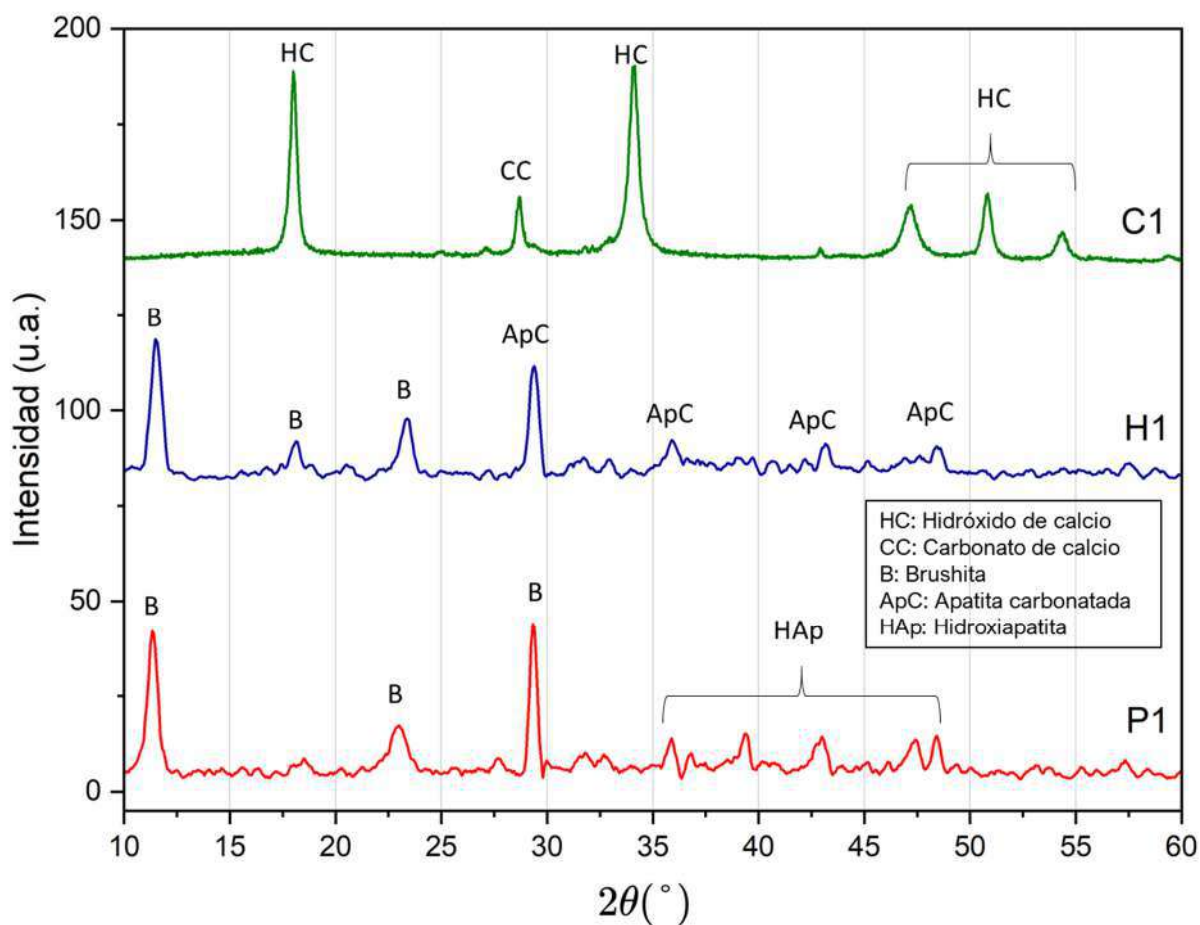


Figura 4.21. Difractograma de los sólidos obtenidos de la remoción de fosfatos a diferentes condiciones.

Para el material P1 se identifica la formación de brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por sus picos en 11.4° (020), 23.0° (040) y 29.4° (14-1) (ICDD 01-072-0713) además de hidroxiapatita en 39.2° (130), 47.2° (222) y 48.4° (213) (ICDD 04-007-2837). Ambas especies están presentes debido a que la brushita es precursor de la hidroxiapatita (Mansour et al., 2016).

Para el material H1 se confirma la presencia la brushita en 11.5° , 18.2° , 23.4° , pero en lugar de hidroxiapatita se identificó a la apatita carbonatada ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$) con picos en 29.4° (112), 33.0° (330), 43.1° (310) y 48.4° (222) (COD 1533168). Esto se puede deber a que el carbonato presente en el material C1 interaccionó con el fosfato, y no solo con el calcio presente (Senra et al., 2020).

- **Análisis termogravimétrico**

Para esta técnica, se analizaron los materiales obtenidos de las pruebas de remoción de fosfato, a un pH modificado (P1) y pH sin modificar (H1). Se muestra en la Figura 4.22 la pérdida de masa registradas en las muestras (color negro) y los análisis térmico diferenciales DTA (color rojo) donde destacan los puntos de inflexión y se aprecian de mejor manera los eventos térmicos.

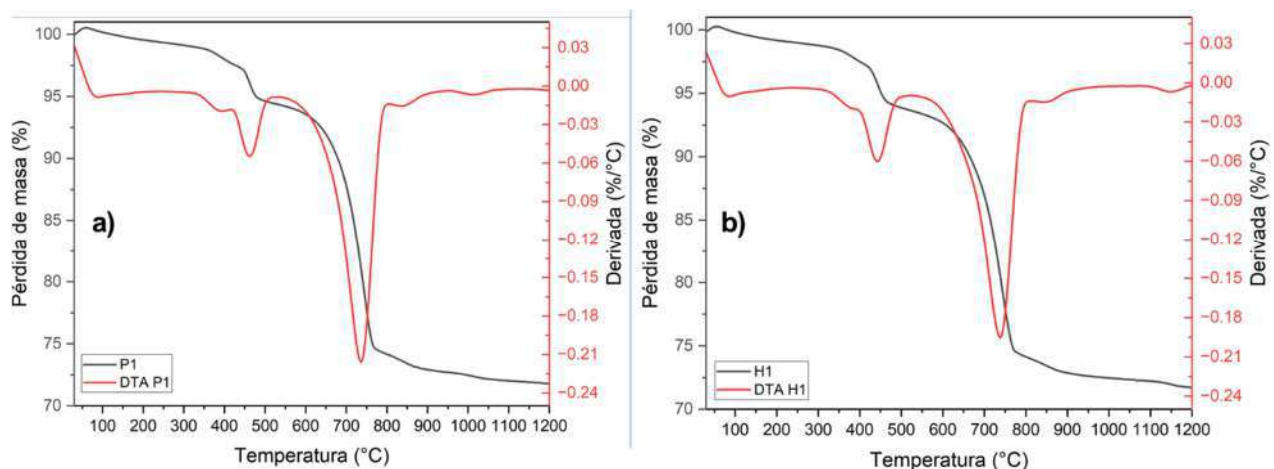
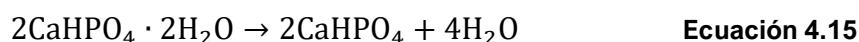


Figura 4.22. Graficas de los cambios de masa obtenidos a través de la técnica del análisis termogravimétrico para las muestras a) material P1 y b) material H1.

Ambas muestras presentan comportamientos similares: se observó un punto de inflexión cerca de 100 °C, que corresponde a la desorción de agua presente en los materiales. Para la brushita presente en ambos materiales, esta se transforma en monetita (CaHPO_4) a temperaturas mayores de 100 °C, para finalmente descomponerse en pirofosfato de calcio a temperaturas cercana as 450 °C (Dosen y Giese, 2011; Senra et al., 2020), como se muestra en las Ecuaciones 4.15 y 4.16. Asimismo, el punto de inflexión registrado a 450 °C se debe a pérdidas de grupos (-OH) tanto de la hidroxiapatita como de la apatita carbonatada presente en las muestras P1 y H1, respectivamente. Finalmente, el ultimo evento térmico se registra a partir de 720 °C, y se debe a la pérdida del grupo carbonato ($-\text{CO}_3^{2-}$) presente en los compuestos para transformarse en CO_2 (Senra et al., 2020).



- **Microscopía digital**

En la Figura 4.23, se muestran las micrografías obtenidas con microscopio digital para el material C1, pero a un acercamiento de 50 μm , con el propósito de tener una referencia. Se observa la formación de la fase cristalina asociada a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuyo reconocimiento ya fue dado en § 4.2.1 por medio de la técnica de microscopia de barrido electrónico (SEM).

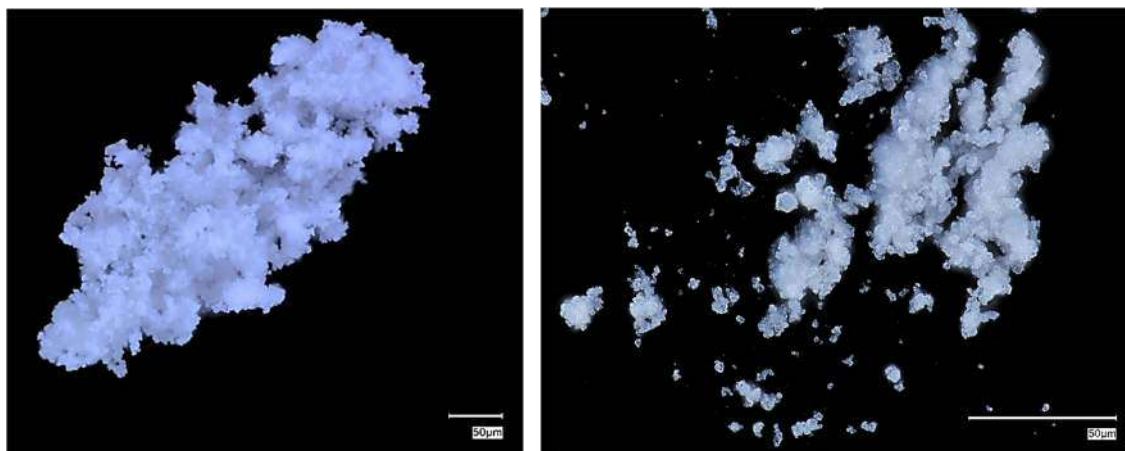


Figura 4.23. Micrografías digitales para el material C1.

En las micrografías que se muestran en la Figura 4.24, se presenta el material sin modificar el pH, que tenía un aspecto de polvo color blanco y se observa la formación de cristales, algunos con tamaños menores de 20 micrómetros. Para la apatita carbonatada, se han reportado finas y delgadas como “láminas” o “agujas empalmadas” para la apatita carbonatada y la brushita (Hong et al., 2008; Tas, 2016). También se han reportado estructuras granulares porosas, que se asemejan a lo observado en el material H1 (Morgan et al., 2000; Senra et al., 2020).

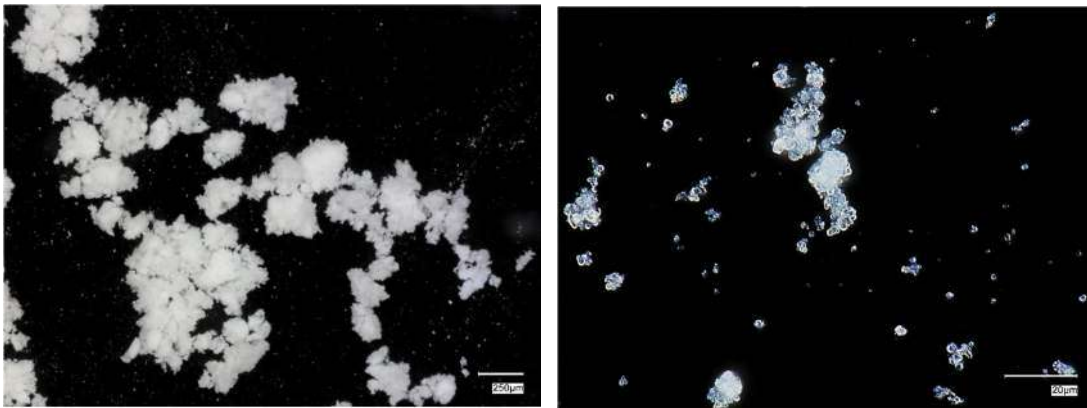


Figura 4.24. Micrografías digitales para el material H1.

El material con pH modificado (P1) tenía un aspecto de polvo color amarillo opaco. En la Figura 4.25, se observa la formación de cristales con forma granular, con un tamaño menor a 50 micrómetros. Ya se han reportado estructuras laminares para la brushita, pero para la hidroxiapatita se forman aglomerados dan una forma irregular y porosa (Mansour et al., 2016; Senra et al., 2020). Para el material P1 se forman cristales que en conjunto no forman un patrón. Esta diferencia radica en las condiciones a la que se formó este compuesto, a pH de 8.

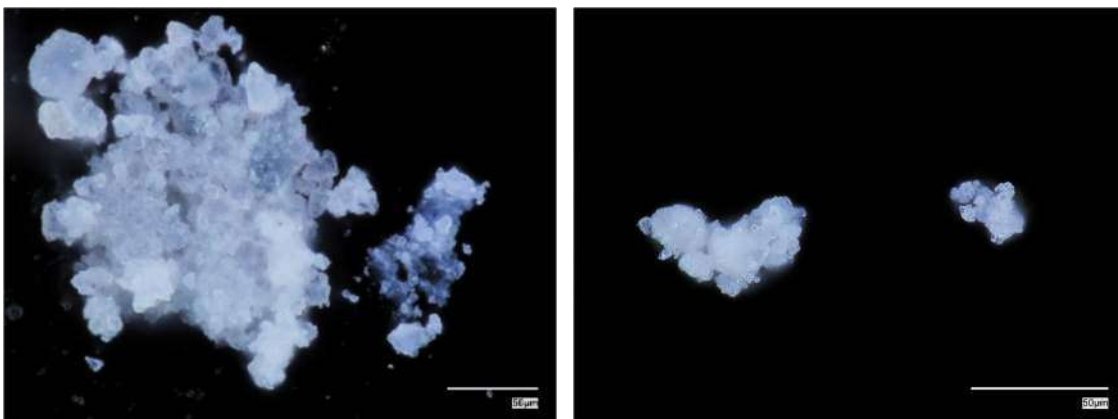


Figura 4.25. Micrografías digitales para el material P1.

4.2.8. Propuesta de mecanismo de remoción de fosfato

Con los resultados obtenidos, se propone un mecanismo de remoción y recuperación de fosfato que ocurre en dos etapas. La primera es la quimisorción, en la que los iones fosfato interactúan con el material C1, compuesto en su mayoría por Ca, lo que conduce a la formación de fosfatos de calcio, tales como apatita carbonatada y brushita. La cantidad de carbonato presente en el material C1 influye directamente en la formación de apatita carbonatada. Posteriormente tiene lugar la fisisorción.

Al modificar el pH, los compuestos de fosfato ya formados no adsorben moléculas adicionales; en cambio, cuando el pH se mantiene sin alteraciones, además de la quimisorción, ocurre la fisisorción de fosfatos sobre la superficie de los compuestos de calcio generados. En la Figura 4.26 se aprecia la formación de distintas especies de calcio y fosfato bajo diferentes condiciones de pH.

En cuanto a la recuperación de fosfatos, ambos mecanismos son viables; sin embargo, para garantizar la biodisponibilidad, lo más conveniente es mantener estable el pH, ya que los fosfatos adsorbidos resultan más fáciles de recuperar. Asimismo, la formación de compuestos sólidos que precipitan evita la dureza del agua, pues el calcio es consumido y puede separarse con facilidad.

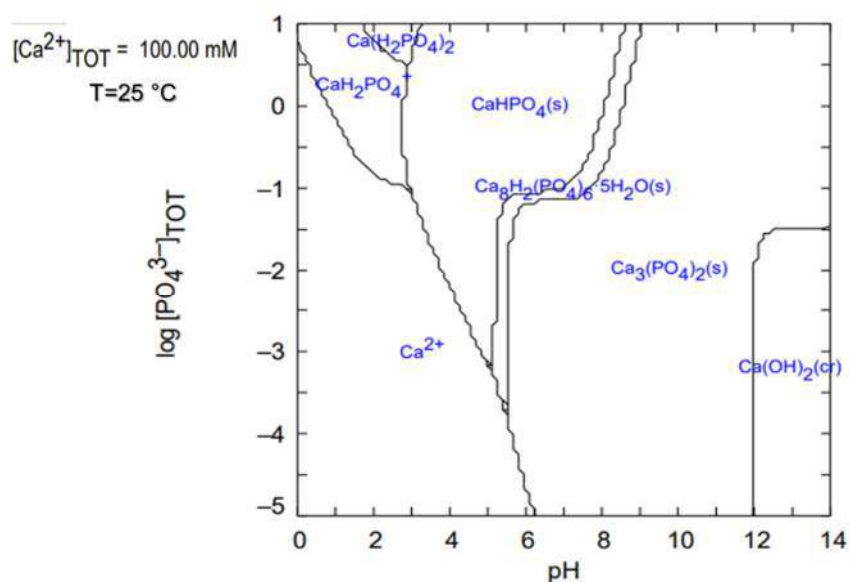


Figura 4.26. Diagrama de Especies-Predominio para el calcio.

4.3. Conclusiones del Capítulo 4

El material C1 es muy eficiente en la remoción de fosfatos en el agua. El pH del medio se modifica en gran medida con la presencia este material, y este cambio es proporcional a su concentración. Aunque a un pH de 8 se alcanzó la mayor remoción de fosfato, el pH no tiene un efecto significativo sobre los resultados de remoción ya que se obtiene remociones mayores al 94%.

Los datos se ajustan a los modelos tanto de Langmuir como el de Freundlich, lo cual sugiere una superficie porosa e irregular, esto se comprueba al observar las micrografías obtenidas para el material gastado C1. Además, al ajustarse a ambos modelos, se infiere que ocurre tanto la fisisorción como la quimisorción. En el análisis de las curvas de ruptura se ha observado que los modelos de Thomas y MRDM ajustan mejor a los datos experimentales.

En las pruebas con aguas grises, se ha observado que el material además de reducir la carga de fosfato, puede reducir la turbidez presente, por lo que se supone que remueve otros contaminantes presentes, pero esto debe analizarse en estudios posteriores con mayor profundidad. Al realizar el modelamiento de cinética en columnas empacadas, se determinó que los datos se ajustan a todos los modelos presentados, fue el de Thomas y Yoon-Nelson son los que ajustaron adecuadamente a los datos experimentales.

Al analizar los sólidos producidos tras los experimentos por lotes con agua sintética, se observó que para el material P1 además de la adsorción, ocurre quimisorción dada la formación de nuevos compuestos, mientras que para el material H1 solo ocurre la adsorción, puesto que la quimisorción ocurrió con los carbonatos, los que luego adsorben los fosfatos. Esto implica que, al no modificar el pH del medio, los fosfatos están biodisponibles en caso de que se les dé otros propósitos a estos materiales, por ejemplo, como fertilizantes.

5. CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

Se encontró que el catalizador con relación molar Al:Ca de 0.2 presentó la mayor actividad catalítica, lo cual se atribuyó a la formación previa de hidróxido y metóxido de calcio. La mejora en las condiciones de reacción de transesterificación conllevó al incremento del rendimiento de producción de biodiésel hasta casi un 100%.

Se determinó que el catalizador puede reusarse un máximo de tres veces usando lavados con metanol y hexano como tratamiento de limpieza, sin embargo, se forma un polímero sobre la superficie que lo desactiva. Aunque la formación de metóxido de calcio mejoró la estabilidad mecánica del catalizador, aún existe lixiviación, aunque en menor medida comparado al de la cáscara de huevo calcinada.

A pesar del tratamiento térmico, no se identificaron fases relacionadas a la formación de aluminatos (Al-O-Ca). Se encontró que los catalizadores Al:Ca presentaron un área superficial menor comparado a la cáscara de huevo calcinada (EC), y por tanto un número menor de sitios básicos. Este número disminuyó después de los ciclos de reuso.

Se confirmó una conversión total del aceite de cocina usado a biodiésel, lo que asegura el aprovechamiento de la biomasa. El biodiésel cumple con las normas de calidad, tanto las normas extranjeras como la nacional, sin embargo, requiere cuidados de almacenamiento.

Al calcinar el catalizador después de su vida útil y ser usado como material para remover y recuperar fosfatos tanto de soluciones sintética como de aguas grises, resultó ser eficiente pues se alcanzan remociones >90%. Se observó que ocurre tanto la fisisorción como la quimisorción del fosfato con el material calcinado.

El material obtenido de la interacción del fosfato y el material adsorbente sin modificar el pH permite tener fosfato biodisponible en caso de que se le asigne un uso como fertilizante. Cualquier compuesto de fosfato obtenido se puede aprovechar como materia prima para producir productos de limpieza y fertilizantes principalmente.

Los datos obtenidos a través de experimentos de columnas empacadas, se ajustan adecuadamente a los cinco modelos descritos; sin embargo, para los análisis en soluciones sintéticas ajustan mejor los modelos de Thomas y MDRM; mientras que para aguas grises reales ajustan mejor el modelo de Thomas y Yoon-Nelson.

En el caso de las aguas grises se tuvieron limitantes en el proceso de adsorción y remoción debido a la geometría de la columna y a los componentes presentes en la matriz de las aguas grises (sólidos suspendidos, materia orgánica, etc.); sin embargo, el material fue eficiente en la remoción de fosfatos e incluso de turbiedad.

En este proyecto, se aseguró el uso circular y eficiente del catalizador ya que podría ser aprovechado como fertilizante en lugar de simplemente ser desechado, como ocurre con todos los catalizadores hoy en el mercado. Además, se cumple con algunos de los principios de la química verde como el usar cáscara de huevo, que, al ser un residuo, ha sido a su vez aprovechado como fuente de calcio.

Como perspectivas:

- Se sugiere trabajar con otra fuente de aluminio y analizar su influencia en la estabilidad mecánica del material.
- Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación de la cáscara de huevo y de la alúmina en la actividad catalítica en la transesterificación.
- Determinar si las temperaturas de secado del catalizador tienen influencia en la actividad catalítica.
- Considerar la calcinación como tratamiento de recuperación de los sitios básicos.
- Investigar las causas de la desactivación del catalizador.
- Se recomienda analizar si el material adsorbente puede remover otros contaminantes y si ocurre la selectividad hacia los fosfatos.
- Analizar si es necesario un pretratamiento en las aguas grises para su análisis (filtración, centrifugado, etc.).
- Explorar otras configuraciones de columna como diámetro, altura de lecho y relleno de material inerte para evitar la obstrucción y la inundación de la misma.

Referencias

- Abu-Ghazala, A. H., Abdelhady, H. H., Mazhar, A. A., & El-Deab, M. S. (2023). Enhanced low-temperature production of biodiesel from waste cooking oil: aluminum industrial waste as a precursor of efficient $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nano-catalyst. *Fuel*, 351, 128897. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128897>
- Adhikesavan, C., Ganesh, D., & Charles Augustin, V. (2022). Effect of quality of waste cooking oil on the properties of biodiesel, engine performance and emissions. *Cleaner Chemical Engineering*, 4, 100070. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100070>
- Akinawo, S. O. (2023). Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies. *Environmental Challenges*, 12, 100733. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100733>
- APHA (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (E. W. Rice, R. B. Baird, & A. D. Eaton, Eds.; 23rd ed.). American Public Health Association.
- Apiratikul, R., & Chu, K. H. (2021). Improved fixed bed models for correlating asymmetric adsorption breakthrough curves. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101810. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101810>
- Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., & Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61, 276–297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- Aricetti, J. A., & Tubino, M. (2012). A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. *Fuel*, 95, 659–661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.058>
- Arunachalam Sivagurulingam, A. P., Sivanandi, P., Pandian, S., Arumugamurthi, S. S., & Sircar, A. (2019). Optimization and kinetic studies on biodiesel production from microalgae (*Euglena sanguinea*) using calcium methoxide as catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(12), 1497–1507. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1549124>
- Arvin, E., & Petersen, G. (1981). A general equilibrium model for the precipitation of phosphate with iron and aluminium. In *Water Pollution Research and Development* (pp. 283–298). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8438-5.50024-8>
- Aryasomayajula Venkata Satya Lakshmi, S. B., Subramania Pillai, N., Khadhar Mohamed, M. S. B., & Narayanan, A. (2020). Biodiesel production from rubber seed oil using calcined eggshells impregnated with Al_2O_3 as heterogeneous catalyst: A comparative study of RSM and ANN optimization. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 37(2), 351–368. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00027-9>

- Astala, R., & Stott, M. J. (2008). First-principles study of hydroxyapatite surfaces and water adsorption. *Physical Review B*, 78(7), 075427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075427>
- Attanatho, L., Suemanotham, A., Thanmongkhon, Y., Sisuthog, W., Natewong, P., Reubroycharoen, P., Kaewmala, S., & Prasongthum, N. (2025). Hydrothermal synthesis of calcium methoxide nano-catalyst for palm oil based biolubricant production. *Molecular Catalysis*, 578, 115010. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115010>
- Attari, A., Abbaszadeh-Mayvan, A., & Taghizadeh-Alisaraei, A. (2022). Process optimization of ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil using waste chicken eggshell-derived CaO as a green heterogeneous catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 158, 106357. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106357>
- Awogbemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6(10), e05283. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05283>
- Awogbemi, O., Kallon, D. V. Von, Onuh, E. I., & Aigbodion, V. S. (2021). An Overview of the Classification, Production and Utilization of Biofuels for Internal Combustion Engine Applications. *Energies*, 14(18), 5687. <https://doi.org/10.3390/en14185687>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bastidas Pacheco, G. A., & Hernández, R. (2019). Cambio climático algunos aspectos a considerar para la supervivencia del ser vivo: revisión sistemática de la literatura. *Revista Cuidarte*, 10(3). <https://doi.org/10.15649/cuidarte.v10i3.664>
- Bohlouli, A., & Mahdavian, L. (2021). Catalysts used in biodiesel production: a review. *Biofuels*, 12(8), 885–898. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>
- Bouaid, A., Vázquez, R., Martinez, M., & Aracil, J. (2016). Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. *Fuel*, 174, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.018>
- Brenes Porras, C. (2021). El rol de los biocombustibles líquidos en la transición energética. *C3-BIOECONOMY: Circular and Sustainable Bioeconomy*, 2, 69–80. <https://doi.org/10.21071/c3b.vi2.13491>
- Carlsson, H. (1997). Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. *Water Research*, 31(5), 1047–1055. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00282-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00282-5)

- Cavelius, P., Engelhart-Straub, S., Mehlmer, N., Lercher, J., Awad, D., & Brück, T. (2023). The potential of biofuels from first to fourth generation. *PLOS Biology*, 21(3), e3002063. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.3002063>
- Chakrabarty, D., & Mahapatra, S. (1999). Aragonite crystals with unconventional morphologies. *Journal of Materials Chemistry*, 9(11), 2953–2957. <https://doi.org/10.1039/a905407c>
- Chanakaewsomboon, I., Tongurai, C., Photaworn, S., Kungsanant, S., & Nikhom, R. (2020). Investigation of saponification mechanisms in biodiesel production: Microscopic visualization of the effects of FFA, water and the amount of alkaline catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103538. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103538>
- Chandran, D. (2020). Compatibility of diesel engine materials with biodiesel fuel. *Renewable Energy*, 147, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.040>
- Chen, K.-T., Wang, J.-X., Dai, Y.-M., Wang, P.-H., Liou, C.-Y., Nien, C.-W., Wu, J.-S., & Chen, C.-C. (2013). Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4), 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.006>
- Chen, T.-L., Kim, H., Pan, S.-Y., Tseng, P.-C., Lin, Y.-P., & Chiang, P.-C. (2020). Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. *Science of The Total Environment*, 716, 136998. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136998>
- Chen, Y.-S., Chang, W.-C., Chuang, S.-H., & Chiang, S.-M. (2011). Comparison of kinetic models for predicting phosphate adsorption onto spent alum sludge in a continuous fixed-bed column. *Desalination and Water Treatment*, 32(1–3), 138–144. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2689>
- Chu, K. H., & Hashim, M. A. (2024). Comparing different versions of the Yoon–Nelson model in describing organic micropollutant adsorption within fixed bed adsorbers. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(14), 21136–21143. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32450-7>
- Chumuang, N., & Punsuvon, V. (2017). Response Surface Methodology for Biodiesel Production Using Calcium Methoxide Catalyst Assisted with Tetrahydrofuran as Cosolvent. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/4190818>
- Crowe, T. D., & White, P. J. (2001). Adaptation of the AOCS official method for measuring hydroperoxides from small-scale oil samples. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(12), 1267–1269. <https://doi.org/10.1007/s11745-001-0424-7>

- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38(19), 4222–4246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>
- Degfie, T. A., Mamo, T. T., & Mekonnen, Y. S. (2019). Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) using Calcium Oxide (CaO) Nano-catalyst. *Scientific Reports*, 9(1), 18982. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55403-4>
- Deng, L., & Dhar, B. R. (2023). Phosphorus recovery from wastewater via calcium phosphate precipitation: A critical review of methods, progress, and insights. *Chemosphere*, 330, 138685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138685>
- Derco, J., Kuffa, R., & Urminská, B. (2016). Influence of Phosphorus Precipitation on Wastewater. In K. Jian (Ed.), *Operations Research: the Art of Making Good Decisions* (1st ed., Vol. 1). IntechOpen.
- Devaraj Naik B, & Udayakumar M. (2023). Kinetics and thermodynamic analysis of transesterification of waste cooking sunflower oil using bentonite-supported sodium methoxide catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(11), 9701–9714. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01836-9>
- Dewi, D. K., Putri, V. M., Febriyanti, V., & Yudha, C. S. (2023). Calcination of Various Eggshell Wastes into CaO Heterogeneous Catalysts. *Equilibrium Journal of Chemical Engineering*, 7(1), 87. <https://doi.org/10.20961/equilibrium.v7i1.74484>
- Díaz, M. A., Blanco, D., Chandia-Jaure, R., Lobos Calquin, D., Decinti, A., Naranjo, P., & Almendro-Candel, M. B. (2024). Excess of Nutrients in Prefabricated or Compact Wastewater Treatment Plants: Review, Solution Alternative, and Modeling for Verification. *Water*, 16(10), 1354. <https://doi.org/10.3390/w16101354>
- Dosen, A., & Giese, R. F. (2011). Thermal decomposition of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to monetite CaHPO_4 and the formation of an amorphous phase. *American Mineralogist*, 96(2–3), 368–373. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3544>
- Eze, V. C., Harvey, A. P., & Phan, A. N. (2015). Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. *Fuel*, 140, 724–730. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.001>
- Farouk, S. M., Tayeb, A. M., Abdel-Hamid, S. M. S., & Osman, R. M. (2024). Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(9), 12722–12747. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
- Fayyaz, A., Baig, M. A., Waqas, M., & Liaqat, U. (2024). Analytical Techniques for Detecting Rare Earth Elements in Geological Ores: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), MFA-LIBS, Thermal LIBS, Laser Ablation Time-of-Flight Mass

Spectrometry, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Minerals*, 14(10), 1004. <https://doi.org/10.3390/min14101004>

Fiebig, M., Wiartalla, A., Holderbaum, B., & Kiesow, S. (2014). Particulate emissions from diesel engines: correlation between engine technology and emissions. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 9(1), 6. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-9-6>

Fukutomi, M. (2024). Oil or geopolitical issues? : Quantitative rethinking of political instability in the Middle East and North Africa. *GeoJournal*, 89(2), 55. <https://doi.org/10.1007/s10708-024-11045-2>

García-Serna, J., Piñero-Hernanz, R., & Durán-Martín, D. (2022). Inspirational perspectives and principles on the use of catalysts to create sustainability. *Catalysis Today*, 387, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.021>

Ghosh, N., Rhithuparna, D., Rokhum, S. L., & Halder, G. (2023). Ethical issues pertaining to sustainable biodiesel synthesis over trans/esterification process. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33, 101123. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101123>

Gómez, L., Moreno, M., Vargas, M., & Cedeño, M. (2021). Análisis de la generación de aguas grises en los hogares y evaluación de sistemas de tratamiento. *Revista de Iniciación Científica*. <http://portal.amelica.org/ameli/jatsRepo/338/3382483001/index.html>

Grijalva Endara, A. de las M., Jiménez Heinert, M. E., & Ponce Solórzano, H. X. (2020). Contaminación del agua y aire por agentes químicos. *Recimundo*, 4(4), 79–93. [https://doi.org/10.26820/recimundo/4.\(4\).octubre.2020.79-93](https://doi.org/10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.79-93)

Gülüm, M., Yesilyurt, M. K., & Bilgin, A. (2020). The modeling and analysis of transesterification reaction conditions in the selection of optimal biodiesel yield and viscosity. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(10), 10351–10366. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07473-0>

Gupta, A. R., & Rathod, V. K. (2018). Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave: Optimization and kinetic studies. *Renewable Energy*, 121, 757–767. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.027>

Hart, A. (2023). Circular economy: closing the catalyst loop with metal reclamation from spent catalysts, industrial waste, waste shells and animal bones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(13), 11483–11498. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01942-8>

Hatsa, T. M., Kelile, A. W., Beyene, E. G., & Shanko, M. M. (2025). Production and comprehensive analysis of biodiesel from *Dovyalis caffra* seed oil. *Sustainable Energy Research*, 12(1), 17. <https://doi.org/10.1186/s40807-025-00161-3>

- Hattori, H. (2004). Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47(2), 67–81. <https://doi.org/10.1627/jpi.47.67>
- Hong, S. I., Lee, K. H., Outslay, M. E., & Kohn, D. H. (2008). Ultrastructural analyses of nanoscale apatite biomimetically grown on organic template. *Journal of Materials Research*, 23(2), 478–485. <https://doi.org/10.1557/JMR.2008.0051>
- Hoo, P., & Abdullah, A. Z. (2015). Kinetics Modeling and Mechanism Study for Selective Esterification of Glycerol with Lauric Acid Using 12-Tungstophosphoric Acid Post-Impregnated SBA-15. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(32), 7852–7858. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02304>
- Hosseinizadeh-Bandbafha, H., Nizami, A.-S., Kalogirou, S. A., Gupta, V. K., Park, Y.-K., Fallahi, A., Sulaiman, A., Ranjbari, M., Rahnama, H., Aghbashlo, M., Peng, W., & Tabatabaei, M. (2022). Environmental life cycle assessment of biodiesel production from waste cooking oil: A systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112411. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112411>
- Hsiao, M.-C., Hou, S.-S., Kuo, J.-Y., & Hsieh, P.-H. (2018). Optimized Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel Using Calcium Methoxide as Catalyst under Homogenizer System Conditions. *Energies*, 11(10), 2622. <https://doi.org/10.3390/en11102622>
- Hu, Q., Zhang, Y., Pei, Q., & Li, S. (2025). Determination of Equilibrium Loading by Empirical Models for the Modeling of Breakthrough Curves in a Fixed-Bed Column: From Experience to Practice. *Water*, 17(3), 329. <https://doi.org/10.3390/w17030329>
- Huang, Y., Li, F., Bao, G., Li, M., & Wang, H. (2022). Qualitative and quantitative analysis of the influence of biodiesel fatty acid methyl esters on iodine value. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2), 2432–2447. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15762-w>
- IEA. (2024, March). *International Energy Agency*. Oil Market Report. <https://www.iea.org/reports/oil-market-report-march-2024>
- Isson, T. T., Planavsky, N. J., Coogan, L. A., Stewart, E. M., Ague, J. J., Bolton, E. W., Zhang, S., McKenzie, N. R., & Kump, L. R. (2020). Evolution of the Global Carbon Cycle and Climate Regulation on Earth. *Global Biogeochemical Cycles*, 34(2). e2018GB006061. <https://doi.org/10.1029/2018GB006061>
- Keijer, T., Bakker, V., & Slootweg, J. C. (2019). Circular chemistry to enable a circular economy. *Nature Chemistry*, 11(3), 190–195. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>

- Kesic, Z., Lukic, I., Zdujic, M., Mojovic, L., & Skala, D. (2016). Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: A review. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22(4), 391–408. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160203010K>
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Köse, T. E., & Kıvanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.129>
- Kouzu, M., & Hidaka, J. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., & Hidaka, J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334(1–2), 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.023>
- Kutus, B., Gácsi, A., Pallagi, A., Pálinkó, I., Peintler, G., & Sipos, P. (2016). A comprehensive study on the dominant formation of the dissolved $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ in strongly alkaline solutions saturated by $\text{Ca}(\text{II})$. *RSC Advances*, 6(51), 45231–45240. <https://doi.org/10.1039/C6RA05337H>
- Lesbani, A., Tamba, P., Mohadi, R., & Fahmariyanti, F. (2013). Preparation of calcium oxide from *Achatina Fulica* as catalyst for production of biodiesel from waste cooking oil. *Indonesian Journal of Chemistry*, 13(2), 176–180. <https://doi.org/10.22146/ijc.21302>
- Li, F., Wichmann, K., & Otterpohl, R. (2009). Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of The Total Environment*, 407(11), 3439–3449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.004>
- Li, S., Kwofie, E. M., & Ngadi, M. (2020). Comparative Evaluation of Thermogravimetric and Refractive Index Techniques in Determining Biodiesel Yield. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 10(01), 30–42. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2020.101003>
- Liu, X., Shen, F., & Qi, X. (2019). Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. *Science of The Total Environment*, 666, 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.227>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847–907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>

- Luo, X., Wang, Y., Xie, X., Su, T., Chen, J., Qin, Z., & Ji, H. (2021). Catalytic Ozonation of Cinnamaldehyde to Benzaldehyde over $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *ChemistrySelect*, 6(20), 5052–5060. <https://doi.org/10.1002/slct.202100786>
- Mahajan, S., Konar, S. K., & Boocock, D. G. b. (2006). Determining the acid number of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(6), 567–570. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1241-8>
- Maliha, A., & Abu-Hijleh, B. (2023). A review on the current status and post-pandemic prospects of third-generation biofuels. *Energy Systems*, 14(4), 1185–1216. <https://doi.org/10.1007/s12667-022-00514-7>
- Mansour, S. F., El-dek, S. I., Ahmed, M. A., Abd-Elwahab, S. M., & Ahmed, M. K. (2016). Effect of preparation conditions on the nanostructure of hydroxyapatite and brushite phases. *Applied Nanoscience*, 6(7), 991–1000. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0509-4>
- Marinković, D. M., Avramović, J. M., Stanković, M. V., Stamenković, O. S., Jovanović, D. M., & Veljković, V. B. (2017). Synthesis and characterization of spherically-shaped $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and its application in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 144, 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.079>
- Marinković, D. M., Stanković, M. V., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Miladinović, M. R., Stamenković, O. O., Veljković, V. B., & Jovanović, D. M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1387–1408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>
- Masood, H., Yunus, R., Choong, T. S. Y., Rashid, U., & Taufiq Yap, Y. H. (2012). Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction. *Applied Catalysis A: General*, 425–426, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.019>
- Matsushita, I., Suzuki, T., Moriga, T., Ashida, T., Nakabayashi, I., & Metson, J. (1993). XPS Study on the Carbonation Process of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(1174), 725–727. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.725>
- Mazaheri, H., Ong, H. C., Amini, Z., Masjuki, H. H., Mofijur, M., Su, C. H., Anjum Badruddin, I., & Khan, T. M. Y. (2021). An Overview of Biodiesel Production via Calcium Oxide Based Catalysts: Current State and Perspective. *Energies*, 14(13), 3950. <https://doi.org/10.3390/en14133950>
- Medina-Valtierra, J., Camarillo Martínez, G., & Ramírez-Ortiz, J. (2011). Método para monitorear el rendimiento y contenido de metil-ésteres en el biodiesel usando la

espectroscopia vibracional IR. *Acta Universitaria*, 21, 27–32.

<https://doi.org/10.15174/au.2011.27>

Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. (2018). Global Anthropogenic Phosphorus Loads to Freshwater and Associated Grey Water Footprints and Water Pollution Levels: A High-Resolution Global Study. *Water Resources Research*, 54(1), 345–358.

<https://doi.org/10.1002/2017WR020448>

Miller, L. B., & Witt, J. C. (1929). Solubility of Calcium Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 33(2), 285–289. <https://doi.org/10.1021/j150296a010>

Minakshi, M., Higley, S., Baur, C., Mitchell, D. R. G., Jones, R. T., & Fichtner, M. (2019). Calcined chicken eggshell electrode for battery and supercapacitor applications. *RSC Advances*, 9(46), 26981–26995. <https://doi.org/10.1039/C9RA04289J>

Mittal, V., & Ghosh, U. K. (2021). Application of Response Surface Methodology for Optimization of Biodiesel Production from Microalgae Through Nanocatalytic Transesterification Process. *Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-771200/v1>

Mohammed, A.-H. A. K., Hussein, H. Q., & Mohammed, M. S. (2017). The Effect of Temperature on the Synthesis of Nano-Gamma Alumina Using Hydrothermal Method. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 18(1), 1–16.

<https://doi.org/10.31699/IJCPE.2017.1.1>

Morgan, H., Wilson, R. M., Elliott, J. C., Dowker, S. E. P., & Anderson, P. (2000). Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate. *Biomaterials*, 21(6), 617–627.

[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00225-2)

Notodarmojo, S. (2017). Adsorption of natural organic matter (NOM) in peat water by local indonesia tropical clay soils. *International Journal of GEOMATE*, 13(38), 111–119.

<https://doi.org/10.21660/2017.38.30379>

Nyakairu, G. W., Usman, M. O. & Ntale, M. (2023). Adsorption of Phosphate by Synthesized Silver/Calcium Oxide-Activated Carbon Nanocomposite. *Advances in Environmental and Engineering Research*, 4(2), 1–20.

<https://doi.org/10.21926/aeer.2302033>

Oloye, O., & O'Mullane, A. P. (2021). Electrochemical Capture and Storage of CO₂ as Calcium Carbonate. *ChemSusChem*, 14(7), 1767–1775.

<https://doi.org/10.1002/cssc.202100134>

Osman, A. I., Qasim, U., Jamil, F., Al-Muhtaseb, A. H., Jrai, A. A., Al-Riyami, M., Al-Maawali, S., Al-Haj, L., Al-Hinai, A., Al-Abri, M., Inayat, A., Waris, A., Farrell, C., Maksoud, M. I. A. A., & Rooney, D. W. (2021). Bioethanol and biodiesel: Bibliometric mapping,

policies and future needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111677>

Park, J.-H., Choi, A.-Y., Lee, S.-L., Lee, J.-H., Rho, J.-S., Kim, S.-H., & Seo, D.-C. (2022). Removal of phosphates using eggshells and calcined eggshells in high phosphate solutions. *Applied Biological Chemistry*, 65(1), 75. <https://doi.org/10.1186/s13765-022-00744-4>

Pasupulety, N., Gunda, K., Liu, Y., Rempel, G. L., & Ng, F. T. T. (2013). Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 452, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.006>

Prajitno, M. Y., Taufiqurrakhman, M., Harbottle, D., & Hunter, T. N. (2021). Kinetic Studies of Cs⁺ and Sr²⁺ Ion Exchange Using Clinoptilolite in Static Columns and an Agitated Tubular Reactor (ATR). *ChemEngineering*, 5(1), 9. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5010009>

Pratt, C., Parsons, S. A., Soares, A., & Martin, B. D. (2012). Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 890–896. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.07.003>

Purwanto, P., Buchori, L., & Istadi, I. (2020). Reaction rate law model and reaction mechanism covering effect of plasma role on the transesterification of triglyceride and methanol to biodiesel over a continuous flow hybrid catalytic-plasma reactor. *Heliyon*, 6(10), e05164. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05164>

Putkham, A., Ladhan, S., & Putkham, A. I. (2020). Changing of Particle Size and Pore Structures of Calcium Oxide during Calcinations of Industrial Eggshell Waste. *Materials Science Forum*, 998, 90–95. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.90>

Rahmah, K. S., Ramdani, S., Kurniasih, N., Meilawati, A., Wahlanto, P., & Yusuf, A. (2019). Quality Test of Bulk Palm Cooking Oil In Local Market, Banjar, West Java, Indonesia Base on Perokside Value, Iodin Value and Number of Free Fatty Acid. *Journal of Physics: Conference Series*, 1179(1), 012187. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1179/1/012187>

Ramana Reddy, D. V., & Chamarthi, S. (2013). Experimental analysis on long term storage issues of vegetable oil and biodiesel fuel. *2013 International Conference on Renewable Energy and Sustainable Energy (ICRESE)*, Coimbatore, India. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICRESE.2013.6927786>

Ramasahayam, S. K., Guzman, L., Gunawan, G., & Viswanathan, T. (2014). A Comprehensive Review of Phosphorus Removal Technologies and Processes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51(6), 538–545. <https://doi.org/10.1080/10601325.2014.906271>

Rashid, I. M., Atiya, M. A., & Hameed, B. H. (2017). Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil using Cao-Egg Shell Waste Derived Heterogeneous Catalyst. *International Journal of Science and Research*, 6(11), 94–103. <https://doi.org/10.21275/ART20177723>

Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>

Rezki, B., Essamlali, Y., Aadil, M., Semlal, N., & Zahouily, M. (2020). Biodiesel production from rapeseed oil and low free fatty acid waste cooking oil using a cesium modified natural phosphate catalyst. *RSC Advances*, 10(67), 41065–41077. <https://doi.org/10.1039/D0RA07711A>

Rivas Mercury, J. M., De Aza, A. H., & Pena, P. (2005). Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(14), 3269–3279. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.021>

Rojas, O. J., Gómez L. M., López, J. G., Barrera-Zapata, R., & Giraldo, S. A. . (2014). Biodiesel production from palm oil in a fixed-bed-reactor with calcium methoxide catalyst. *Ingeniería y Competitividad*, 16(1), 109–118. http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0123-30332014000100010&script=sci_arttext&tlng=en

Ruatpuia, J. V. L., Halder, G., & Rokhum, S. L. (2022). Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route: A Review. *Science Vision*, 22(1), 1–19. <https://doi.org/10.33493/scivis.22.01.01>

Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>

Sahadat Hossain, Md., Jahan, S. A., & Ahmed, S. (2023). Crystallographic characterization of bio-waste material originated CaCO_3 , green-synthesized CaO and Ca(OH)_2 . *Results in Chemistry*, 5, 100822. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100822>

Santos, A. F., Arim, A. L., Lopes, D. V., Gando-Ferreira, L. M., & Quina, M. J. (2019). Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *Journal of Environmental Management*, 238, 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.015>

Santos, P. S., Santos, H. S., & Toledo, S. P. (2000). Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research*, 3(4), 104–114. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392000000400003>

Senra, M. R., Lima, R. B. de, Souza, D. de H. S., Marques, M. de F. V., & Monteiro, S. N. (2020). Thermal characterization of hydroxyapatite or carbonated hydroxyapatite hybrid composites with distinguished collagens for bone graft. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7190–7200. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.089>

Ševčík, R., Šašek, P., & Viani, A. (2018). Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO_3 polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. *Journal of Materials Science*, 53(6), 4022–4033. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1884-x>

Shi, J., Wang, Y., Yang, W., Tang, Y., & Xie, Z. (2015). Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes. *Chemical Society Reviews*, 44(24), 8877–8903. <https://doi.org/10.1039/C5CS00626K>

Shohaimi, N., & Marodzi, F. (2018). Transesterification of waste cooking oil in biodiesel production utilizing $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous catalyst. *Malaysian Journal of Analytical Science*, 22(1), 157–165. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2201-20>

Sifontes, Á. B., Gutierrez, B., Mónaco, A., Yanez, A., Díaz, Y., Méndez, F. J., Llovera, L., Cañizales, E., & Brito, J. L. (2014). Preparation of functionalized porous nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders employing colophony extract. *Biotechnology Reports*, 4, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.07.001>

ilva, F. C. da, Guardiola, J. F. H., Teixeira, L. P., Maria, A. C. L., De Souza, L. A., & Belém, A. L. (2021). Optimization of palm oil biodiesel production using response surface methodology. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 56(2), 274–285. <https://doi.org/10.5327/Z21769478825>

Silvestri, C., Silvestri, L., Forcina, A., Di Bona, G., & Falcone, D. (2021). Green chemistry contribution towards more equitable global sustainability and greater circular economy: A systematic literature review. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126137. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126137>

Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (J. G. Speight, Ed.; 5th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b16559>

Srikumar, K., Tan, Y. H., Kansedo, J., Tan, I. S., Mubarak, N. M., Ibrahim, M. L., Yek, P. N. Y., Foo, H. C. Y., Karri, R. R., & Khalid, M. (2024). A review on the environmental life cycle assessment of biodiesel production: Selection of catalyst and oil feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 185, 107239. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107239>

Srivastava, V. C., Prasad, B., Mishra, I. M., Mall, I. D., & Swamy, M. M. (2008). Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1603–1613. <https://doi.org/10.1021/ie0708475>

- Suwanthai, W., Punsuvon, V., & Vaithanomsat, P. (2016). Optimization of biodiesel production from a calcium methoxide catalyst using a statistical model. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(1), 90–98. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0096-9>
- Suzuki, T., Sumimoto, K., Fukada, K., & Katayama, T. (2021). Iodine value of tung biodiesel fuel using Wijs method is significantly lower than calculated value. *Journal of Wood Science*, 67(1), 55. <https://doi.org/10.1186/s10086-021-01987-3>
- Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R., & Sirivat, A. (2012). Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland*, 30(4), 313–322. <https://doi.org/10.2478/s13536-012-0055-7>
- Tas, A. C. (2016). Transformation of Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) to Whitlockite ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$) or Other CaPs in Physiologically Relevant Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(4), 1200–1206. <https://doi.org/10.1111/jace.14069>
- Tavizón-Pozos, J. A., Chávez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., Talavera-López, A., & Rodríguez, J. A. (2021). State of Art of Alkaline Earth Metal Oxides Catalysts Used in the Transesterification of Oils for Biodiesel Production. *Energies*, 14(4), 1031. <https://doi.org/10.3390/en14041031>
- Teo, S. H., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Islam, A. (2015). Hydrothermal effect on synthesis, characterization and catalytic properties of calcium methoxide for biodiesel production from crude *Jatropha curcas*. *RSC Advances*, 5(6), 4266–4276. <https://doi.org/10.1039/C4RA11936C>
- Thommes, M. (2004). Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials. In *nanoporous Materials: Science and Engineering*. (pp. 317–364). https://doi.org/10.1142/9781860946561_0011
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torit, J., & Phihusut, D. (2019). Phosphorus removal from wastewater using eggshell ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(33), 34101–34109. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3305-3>
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>

USGS (2024). *Phosphate Rock Statistics and Information*. National Minerals Information Center. United States Geological Survey. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/phosphate-rock-statistics-and-information>

Usman, M. O., Aturagaba, G., Ntale, M., & Nyakairu, G. W. (2022). A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. *Water Science and Technology*, 86(12), 3113–3132. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.382>

Védrine, J. C. (2015). Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. *Research on Chemical Intermediates*, 41(12), 9387–9423. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1982-9>

Velvizhi, G., Jacqueline, P. J., Shetti, N. P., K, L., Mohanakrishna, G., & Aminabhavi, T. M. (2023). Emerging trends and advances in valorization of lignocellulosic biomass to biofuels. *Journal of Environmental Management*, 345, 118527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118527>

Villa Zura, M. P., Crespo-Berti, L. A., & Cruz Arboleda, J. I. (2021). Biocombustibles, una alternativa ecológica para el desarrollo sostenible en el Ecuador provincia de Imbabura. *Dilemas Contemporáneos: Educación, Política y Valores*. 6, 39. <https://doi.org/10.46377/dilemas.v8i.2719>

Wang, S., Kong, L., Long, J., Su, M., Diao, Z., Chang, X., Chen, D., Song, G., & Shih, K. (2018). Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies. *Chemosphere*, 195, 666–672. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.101>

Wang, X., Yang, D., Gan, L., Zhang, H., Shin, J., Lee, Y., Jang, Y., & Lee, K. (2015). Effect of Positional Distribution of Linoleic Acid on Oxidative Stability of Triacylglycerol Molecules Determined by ¹H NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(2), 157–165. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2590-y>

Xu, H., Ou, L., Li, Y., Hawkins, T. R., & Wang, M. (2022). Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Biodiesel and Renewable Diesel Production in the United States. *Environmental Science & Technology*, 56(12), 7512–7521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00289>

Xu, L., Zhang, J., Ding, J., Liu, T., Shi, G., Li, X., Dang, W., Cheng, Y., & Guo, R. (2020). Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform. *Minerals*, 10(1), 72. <https://doi.org/10.3390/min10010072>

Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>

Yakout, S. M. E., Abdeltawab, A. A., Elhindi, K., & Askalany, A. (2018). Uranium Dynamic Adsorption Breakthrough Curve onto Rice Straw Based Activated Carbon Using Bed Depth Service Time Model. *BioResources*, 13(4).

<https://doi.org/10.15376/biores.13.4.9143-9157>

Zabeti, M., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2009). Optimization of the activity of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*, 366(1), 154–159.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.047>

Zakaria, K. A., Yatim, N. I., Ali, N., & Rastegari, H. (2022). Recycling phosphorus and calcium from aquaculture waste as a precursor for hydroxyapatite (HAp) production: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(31), 46471–46486.

<https://doi.org/10.1007/s11356-022-20521-6>

Zhao, X. H., & Zhao, Y. Q. (2009). Investigation of phosphorus desorption from P-saturated alum sludge used as a substrate in constructed wetland. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.020>

Zhu, X., & Ma, J. (2020). Recent advances in the determination of phosphate in environmental water samples: Insights from practical perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 127, 115908. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115908>

Anexos

A. Curvas de calibración de densidad e índice de refracción de aceite de soja, aceite de cocina usado y biodiésel derivado.

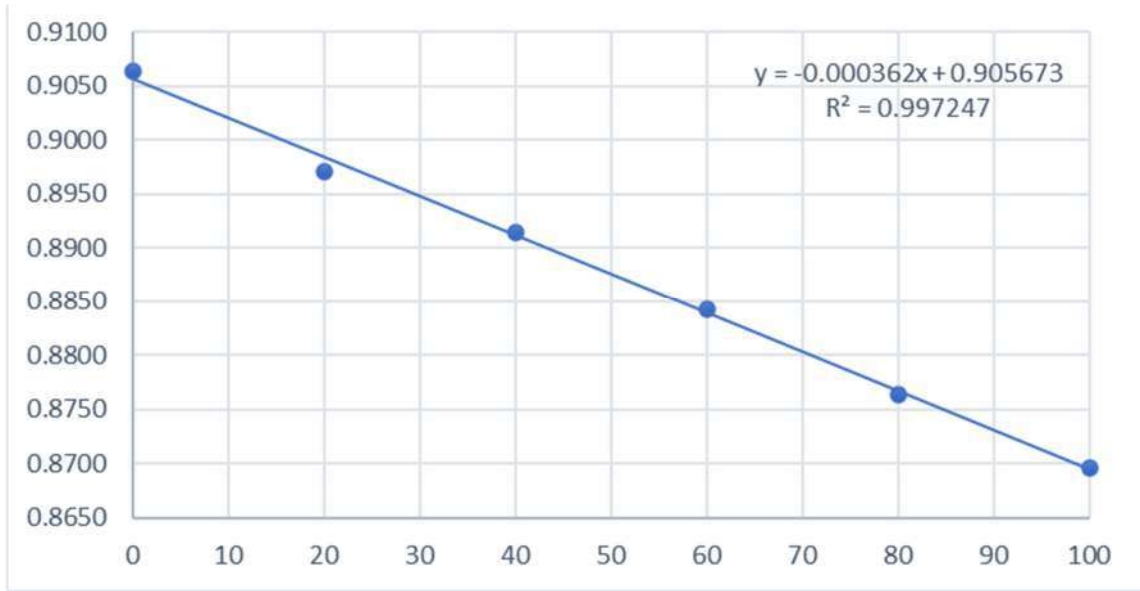


Figura A.1. Curva de calibración de la densidad y la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite de soja.

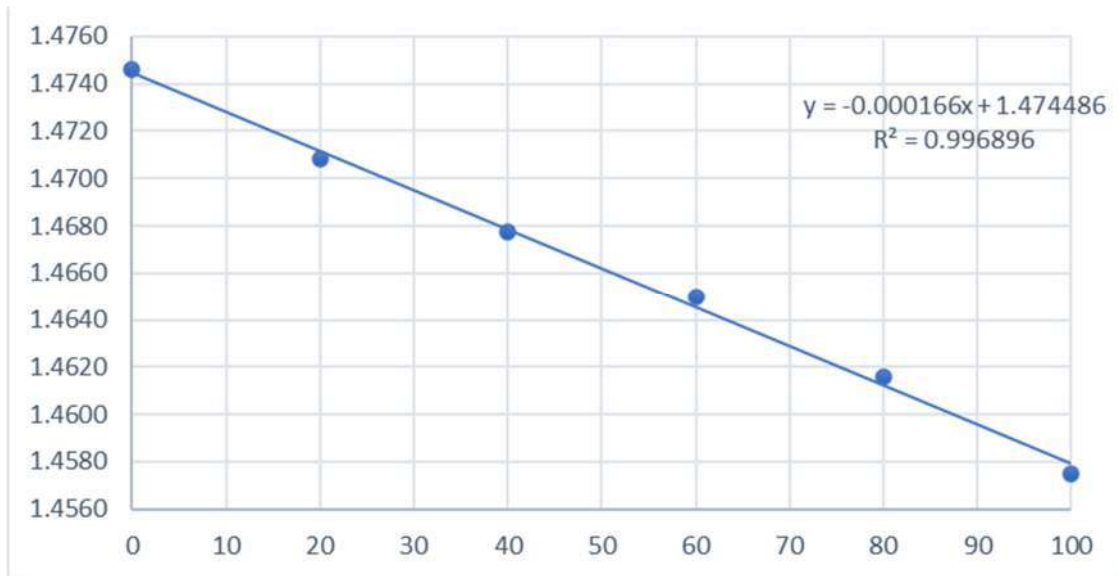


Figura A.2. Curva de calibración del índice de refracción la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite de soja.

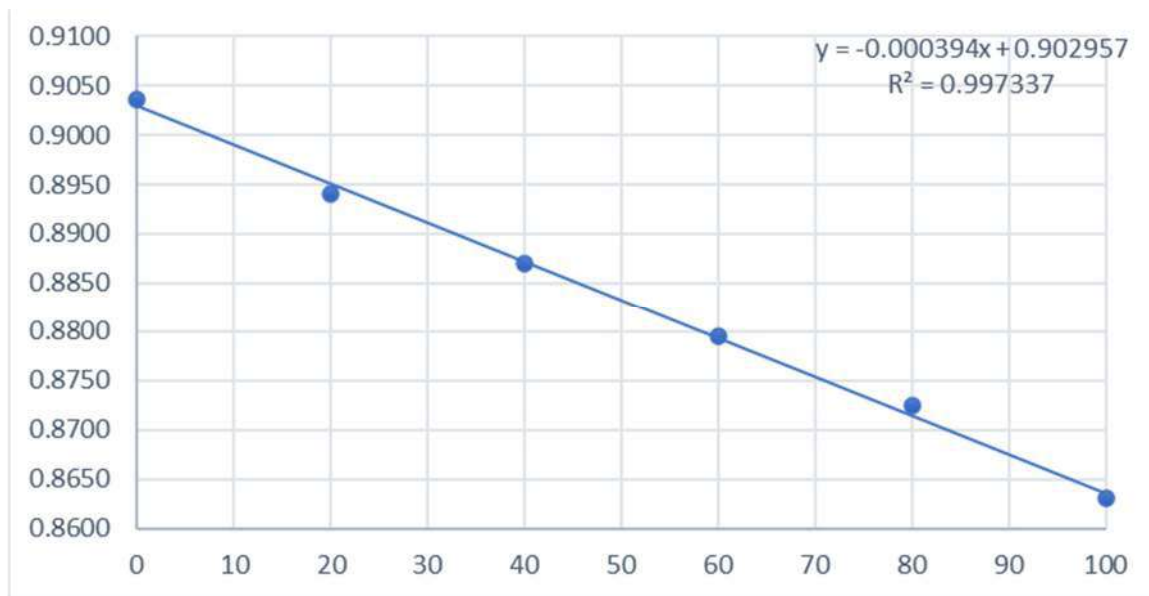


Figura A.3. Curva de calibración de la densidad y la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite usado.

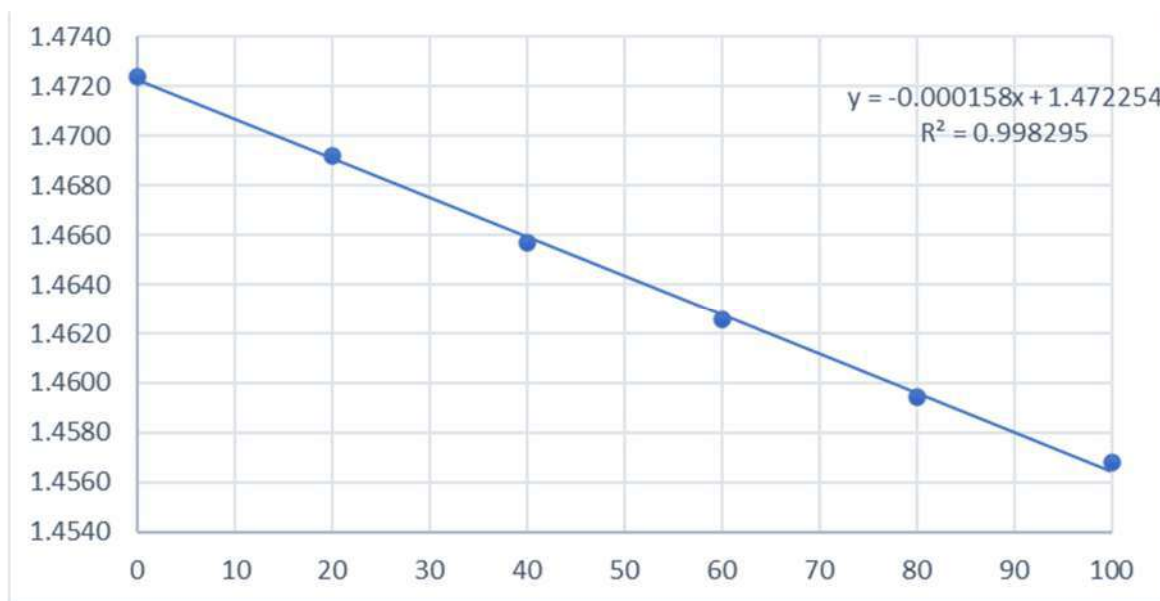


Figura A.4. Curva de calibración del índice de refracción la concentración %vol/vol de biodiésel derivado de aceite usado.

Notese que en todos los casos se tiene una buena correlación lineal. En el caso de la densidad se puede apreciar un comportamiento lineal, lo que implica que los volúmenes son aditivos debido a las débiles interacciones entre los componentes al ser sustancias no polares. Para el caso del índice de refracción no se presenta anomalías.

B. Gráficas de la técnica XPS

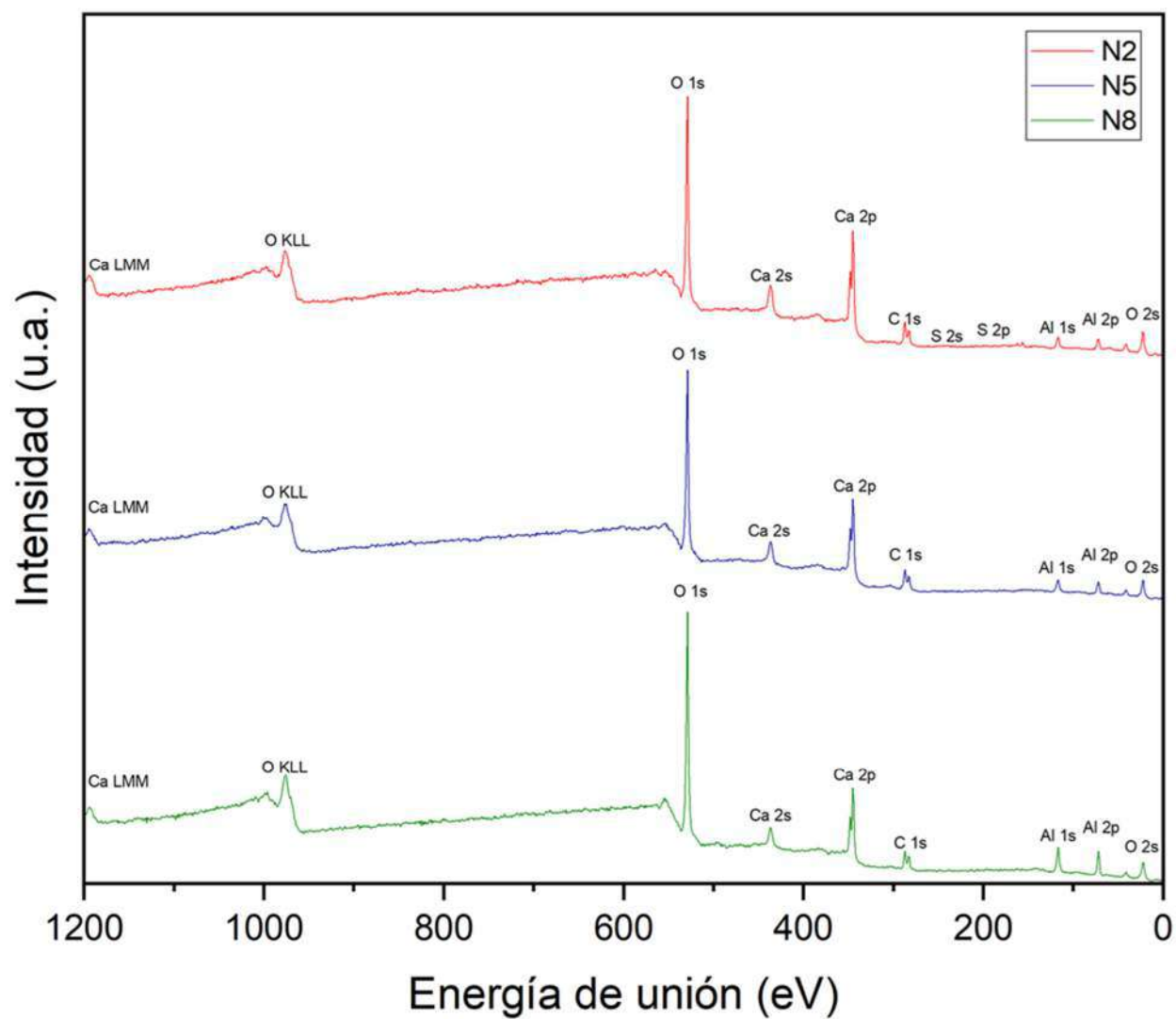


Figura B.1. Espectro general de la técnica XPS de los catalizadores nuevos.

C. Mapeo por Espectroscopía por Energía Dispersiva (EDS)

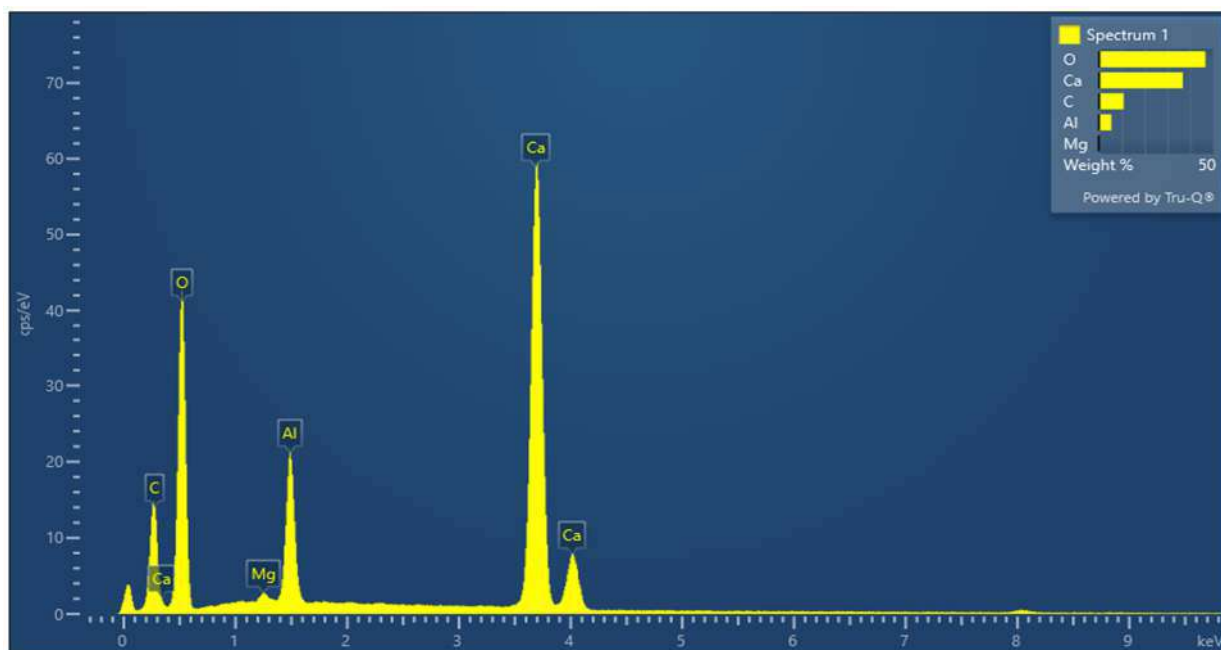


Figura C.1. Composición atómica identificada por medio de Espectroscopía por Energía Dispersiva.

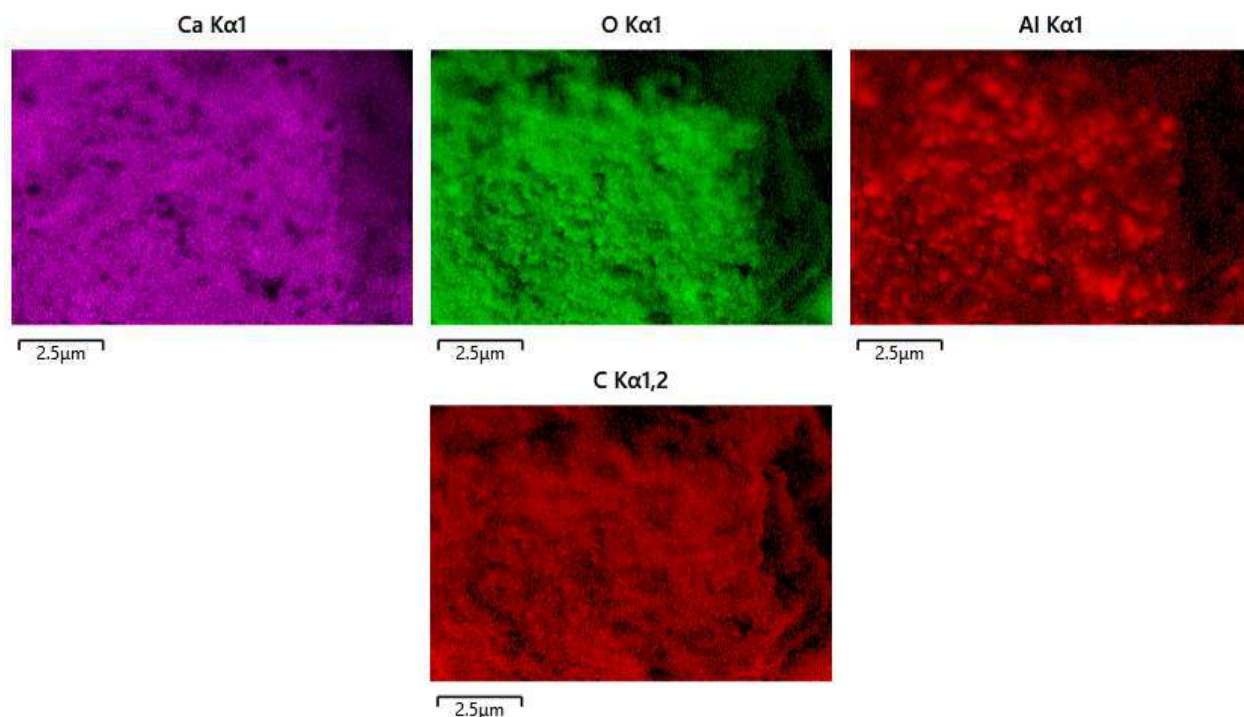


Figura C.2. Mapeo de la distribución de elementos presentes en el catalizador N2.