



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE PALADIO SOPORTADO SOBRE
BENTONITA PARA LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES VEGETALES:
CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

SHEILA AMELLALLI FRANCISCO BUSTOS



MÉXICO, D.F.

AÑO

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Hermilo Leal Lara
VOCAL: Ricardo Jorge Cárdenas Pérez
SECRETARIO: Reina García Sánchez
1er. SUPLENTE: Jacinto Eduardo Mendoza Pérez
2° SUPLENTE: Hiram Fernando Ramírez Cahero

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM, DEPARTAMENTO DE PRODUCTOS NATURALES,
LABORATORIO 2-8**

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez

SUSTENTANTE:

Francisco Bustos Sheila Amellalli

El presente trabajo se realizó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) bajo el proyecto “Catálisis heterogénea: aplicación de bentonitas mexicanas modificadas en síntesis orgánica. Síntesis de moléculas de interés biológico e industrial” con clave 154867.

ÍNDICE

1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	1
1.1 Hidrogenación Catalítica	1
1.2 Catalizador	2
1.2.1 <i>Catalizadores soportados</i>	2
1.2.2 <i>Distribución de la fase activa</i>	3
1.2.3 <i>Selección del soporte</i>	4
1.3 Arcillas	5
1.3.1 <i>Bentonita</i>	6
1.4 Hidrogenación de aceites vegetales	8
1.4.1 <i>Formación de ácidos grasos trans</i>	9
1.4.2 <i>Factores que influyen en la reacción de hidrogenación</i>	12
1.4.3 <i>Características del catalizador</i>	13
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo General	14
2.2 Objetivos Particulares	14
3. METODOLOGÍA.....	15
3.1 Preparación del catalizador	16
3.2 Caracterización del catalizador	17
3.2.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	17
3.2.2 <i>Isotermas de adsorción-desorción</i>	17
3.2.3 <i>Difracción de Rayos-X (XRD)</i>	17
3.2.4 <i>Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS)</i>	18
3.3 Pruebas de actividad catalítica	18
3.4 Análisis de los aceites hidrogenados	19
3.4.1 <i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i>	19
3.4.2 <i>Cromatografía de Gases (CG)</i>	20
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	22
4.1 Preparación y caracterización del catalizador	22
4.1.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	22
4.1.2 <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	23
4.1.3 <i>Análisis de la superficie</i>	26

4.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	29
4.2 Análisis de los aceites hidrogenados	34
4.3 Pruebas de hidrogenación	38
4.3.1 Actividad catalítica.....	38
4.3.2 Evaluación de las propiedades del catalizador.....	41
4.3.2.1 Selectividad	42
4.3.2.2 Efecto de la temperatura.....	44
4.3.2.3 Efecto del catalizador en la actividad y composición	45
4.3.2.4 Efecto del soporte	46
5. CONCLUSIONES	48
6. REFERENCIAS.....	49

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Hidrogenación Catalítica

La hidrogenación catalítica es una reacción química, por medio de la cual se adiciona hidrógeno a una molécula insaturada en presencia de un catalizador metálico.

El mecanismo de reacción propuesto (Fig. 1), basado en el eteno, se concibe de la siguiente manera: en la primera etapa de la reacción, el hidrógeno molecular es adsorbido en la superficie del catalizador donde es disociado en átomos de hidrógeno; posteriormente se adsorbe la molécula insaturada y uno de los átomos de hidrógeno es transferido del catalizador a dicha molécula, formando un intermediario “semi-hidrogenado” con un nuevo enlace C-H y un enlace C-catalizador. Finalmente, el segundo átomo de hidrógeno es transferido, dando como productos la molécula saturada y el catalizador regenerado.

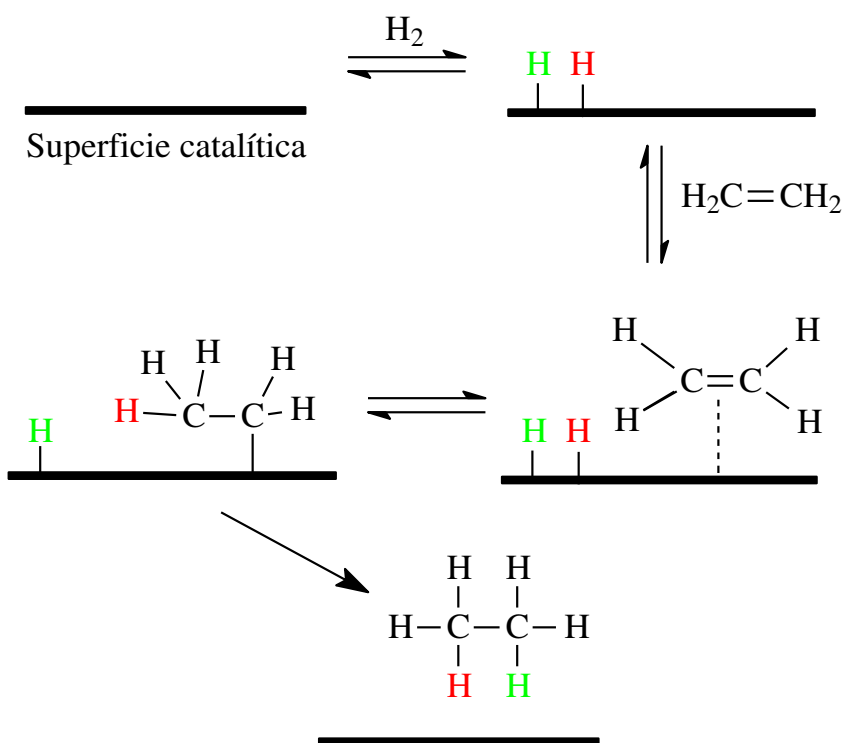


Figura 1. Mecanismo de reacción de la hidrogenación catalítica

1.2 Catalizador

Un catalizador es una entidad que afecta favorablemente la rapidez en que se lleva a cabo una reacción química, siendo parte de ella, pero sin ser consumido durante su transcurso. Es decir, ayuda a vencer la barrera energética existente para que se produzca la reacción, mediante la disminución de la energía de activación de la etapa determinante (1, 2).

Los catalizadores heterogéneos son productos altamente sofisticados cuya preparación involucra diversos protocolos con múltiples posibilidades de preparación. Sus propiedades catalíticas son fuertemente afectadas por cada paso de la elaboración, por lo que la elección del método de preparación dependerá de las características físicas y químicas deseadas en la composición final.

1.2.1 Catalizadores soportados

En un catalizador heterogéneo los sitios activos se encuentran en la superficie, por lo que los catalizadores más eficientes usualmente tienen una gran área superficial expuesta al medio de reacción. Una forma de maximizar esta área de contacto, es utilizar el catalizador en forma de polvo muy fino, sin embargo, ello tiene la dificultad de que al ser calentadas las partículas se aglomeran, lo que resulta en disminución de la superficie activa. Para evitarlo, es posible soportar la fase activa en la superficie de materiales termoestables, manteniendo así las partículas suficientemente separadas, evitando que se aglomeren y pierdan su actividad catalítica (3).

Los catalizadores soportados combinan un relativamente alto grado de dispersión con una alta termoestabilidad del componente catalítico, por lo que son muy utilizados para el soporte de metales.

La preparación de un catalizador soportado consiste en la fijación de la fase activa en un sólido preexistente. Para realizar esta operación generalmente se utiliza el método de impregnación (4); en éste se pone en contacto el soporte con una solución de la fase activa, con el objeto de que, por fuerzas de capilaridad, la solución ingrese en los poros del soporte y se distribuya en su interior. Las especies activas se introducen, no en su forma final, sino por medio de una sal precursora.

Durante la impregnación de la sustancia activa, se llevan a cabo diversos procesos a diferentes velocidades (5):

- Adsorción selectiva de las especies: por fuerzas de Coulomb, fuerzas de Van del Waals o puentes de hidrógeno.
- Intercambio iónico entre la superficie y el electrolito.
- Polimerización/despolimerización de las especies unidas a la superficie.
- Disolución parcial de la superficie del sólido.

Las impregnaciones con interacción ocurren cuando el soluto a ser depositado establece un enlace con la superficie del soporte al momento de la humectación. Esta interacción resulta en una dispersión casi atómica y generalmente es del tipo de intercambio iónico (6).

1.2.2 Distribución de la fase activa

La forma en que se deposita el componente activo en el soporte, principalmente se presenta en cuatro diferentes maneras (Fig. 2), cada una de las cuales es efectiva en diversas condiciones de reacción.

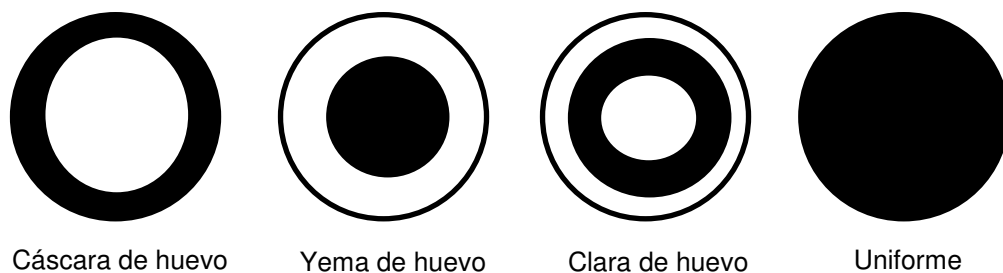


Figura 2. Perfiles de distribución de la sal precursora en el soporte (3).

La fuerza de la interacción entre el soporte y el precursor del catalizador es un factor primario para determinar la distribución de la fase activa. Una fuerte adsorción del precursor con el soporte lleva a la formación de catalizadores tipo cáscara de huevo. Poca adsorción lleva a una distribución uniforme y una interacción intermedia lleva a perfiles degenerados.

Para las reacciones que están limitadas por la transferencia de masa, como la hidrogenación de aceites, un catalizador tipo cáscara de huevo es el más eficiente (3); ya que en éste el componente activo se encuentra sobre o muy cerca de la superficie del soporte.

1.2.3 Selección del soporte

La principal función del soporte es evitar la sinterización del metal activo, manteniendo la separación de las partículas; pero también proporcionará la forma, textura y propiedades mecánicas del catalizador final (6), por lo que se deben tomar en cuenta ciertos aspectos para su selección (7):

- Inactividad
- Estabilidad bajo las condiciones de reacción
- Porosidad
- Área superficial
- Costo

1.3 Arcillas

Las arcillas son una mezcla estructuralmente compleja, de origen natural, compuesta de partículas coloidales extremadamente pequeñas. Se constituyen por agregados de minerales arcillosos mezclados con partículas finamente divididas de: cuarzo, feldespatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio y materia orgánica (8).

Los minerales arcillosos son materiales cristalinos que se componen, en general, de capas de filosilicatos, las cuales poseen dos bloques de construcción básicos: capas tetraédricas y capas octaédricas (Fig. 3) (9). Estas capas se agrupan de diferentes maneras y dependiendo del arreglo laminar que posean, es como son clasificados los minerales arcillosos; además, el arreglo laminar también les confiere propiedades diversas.

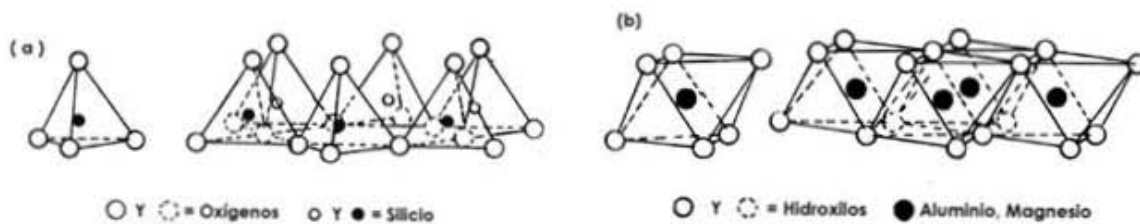


Figura 3. Arreglo de las capas de filosilicatos. (a) Unidad de tetraedro y capa tetraédrica, (b) unidad de octaedro y capa octaédrica (13).

Las principales propiedades fisicoquímicas de las arcillas son: gran área superficial, alta capacidad de intercambio iónico, capacidad de sorción y, en algunas, capacidad de hinchamiento (9). Dichas propiedades, así como su amplia versatilidad, les dan aplicación en diversas industrias como lo son la farmacéutica, del papel, de los materiales, pinturas, petrolera, etc. (10)

En el área de catálisis se utilizan principalmente como agentes catalíticos (usualmente en catálisis ácida) y como soportes para el componente activo; esto último debido, principalmente, a la capacidad de intercambio iónico

1.3.1 Bentonita

Bentonita es el nombre comercial de las arcillas cuyo componente principal son minerales arcillosos del grupo de la esmectita (11). De este grupo, la subclase montmorillonita es el principal componente de la mayoría de las bentonitas, siendo el resto una mezcla de impurezas minerales como el cuarzo, la cristobalita, el feldespato y otros minerales arcillosos (9).

Por su estructura, la montmorillonita pertenece a la clase 2:1, por tanto, su arreglo es de una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas, como se muestra en la Figura 4. Dos capas de tetraedros de Si^{4+} y una capa de octaedros de Al^{3+} principalmente o Mg^{2+} (12). Estas tres capas constituyen el grosor de la lámina que se extiende indefinidamente y, entre ellas, se van superponiendo sucesivamente, dejando un espacio intermedio llamado espacio interlaminar. En este espacio se alojan cationes hidratados, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} , cuya función es balancear la carga generada en las láminas debida a las sustituciones isomórficas (13, 14).

La dimensión del espaciado basal, que es la suma del espesor de una lámina y la distancia interlaminar, puede variar desde 9.6 Å cuando las láminas están pegadas, hasta 21 Å cuando existen moléculas polares entre ellas (15), pero generalmente es de aproximadamente 12 Å (13, 16, 17).

Debido a su estructura, la montmorillonita presenta alta capacidad de intercambio catiónico y buenas propiedades de hinchamiento, lo que permite preparar una amplia variedad de formas catalíticamente activas de la misma, haciéndola la más importante de las esmectitas, usada en aplicaciones catalíticas (9).

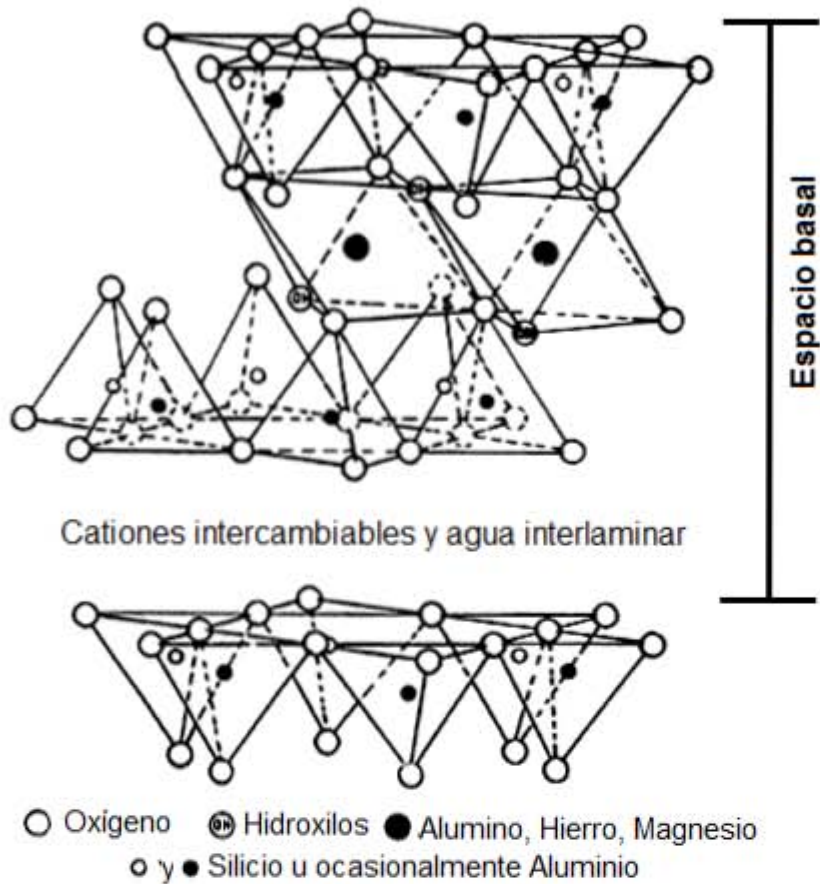


Figura 4. Estructura típica de los minerales esmectíticos (13).

El interés generalizado por los minerales esmectíticos, deriva de que ellos pueden ser fácilmente funcionalizados, ya sea por intercambio iónico con un complejo metálico cargado positivamente o por ligandos orgánicos, a los cuales el metal pueda unirse después. Además, estos materiales poseen ciertas características físicas y químicas que potencialmente permiten la modificación de la selectividad y la actividad de los metales soportados; principalmente la estructura laminar, que teóricamente posibilita la adsorción selectiva de los sustratos basados en forma o tamaño (18).

1.4 Hidrogenación de aceites vegetales

En la industria alimentaria la hidrogenación se utiliza para saturar los enlaces dobles presentes en los aceites vegetales. Es una reacción catalítica heterogénea en tres fases, en la que interactúan el catalizador sólido, el aceite líquido y el hidrógeno gaseoso.

Dicho proceso permite cambiar el estado físico de los aceites, de líquido a sólido o semi-sólido, así como aumentar su resistencia frente a la oxidación, con lo cual incrementa la vida de anaquel. Además genera disminución en costos, ya que se amplía el número de materias primas disponibles para la obtención de grasas con características plásticas específicas.

El proceso de hidrogenación es llevado a cabo en reactores semicontinuos donde se mezcla el aceite con el catalizador, generalmente 0.05% de metal respecto del aceite, se eleva la temperatura (120-180°C) y posteriormente se burbujea el hidrógeno a presión entre 15 y 50 psi (19).

El curso de la reacción de hidrogenación es verificado por diferentes métodos, por medio del índice de yodo, índice de refracción o curva de sólidos, siendo la más comúnmente utilizada el índice de yodo. El índice de yodo (IV por sus siglas en inglés) es una medida del número de insaturaciones presentes en las grasas, proporciona la relación de gramos de yodo consumidos por 100 g de aceite; a mayor índice de yodo, mayor número de insaturaciones tendrá el aceite y viceversa. Para la mayoría de las aplicaciones alimentarias, un índice de yodo de aproximadamente 70 es el punto final deseado, ya que en éste se obtiene un aceite con la consistencia deseable para shortenings y productos de confitería (20).

Una vez que se llega al índice deseado, el catalizador es removido por medio de filtros y el aceite es sometido a un proceso de blanqueamiento para eliminar las trazas de metales del producto final.

Los aceites parcialmente hidrogenados son utilizados principalmente en la industria panadera, pero también en la elaboración de margarinas, shortenings, grasas para freír, productos de confitería, etc.

1.4.1 Formación de ácidos grasos trans

En cualquier hidrogenación parcial de aceites vegetales, además de la saturación ya mencionada, se llevan a cabo otras reacciones simultáneas, las cuales tienen como resultado la migración de los enlaces dobles a lo largo de la cadena hidrocarbonada (isomerización posicional) y/o el cambio en la geometría de los mismos (isomerización geométrica); siendo esta última la de mayor importancia, tanto nutricional como tecnológica.

El mecanismo de formación de los ácidos grasos *trans* (TFA por sus siglas en inglés) se muestra en la Figura 5. En este se consideran los mismos pasos de la hidrogenación catalítica (*vide. supra*), con el cambio de que en la formación del intermediario “semi-hidrogenado” se contempla que éste puede rotar fácilmente y, el hidrógeno que se encontraba originalmente en la molécula, sea abstraído nuevamente por el catalizador devolviendo la molécula a su estado insaturado, pero con la modificación en la configuración del enlace doble. Estas reacciones de isomerización son esencialmente irreversibles (21) ya que el producto formado es más estable que el sustrato inicial.

Físicamente, el cambio de geometría tiene como consecuencia la obtención de un producto con mayor punto de fusión y mejor palatabilidad, al tiempo que se requiere menos hidrógeno para la conversión (22), por lo que en los inicios de la hidrogenación de aceites este fenómeno se consideraba algo favorable.

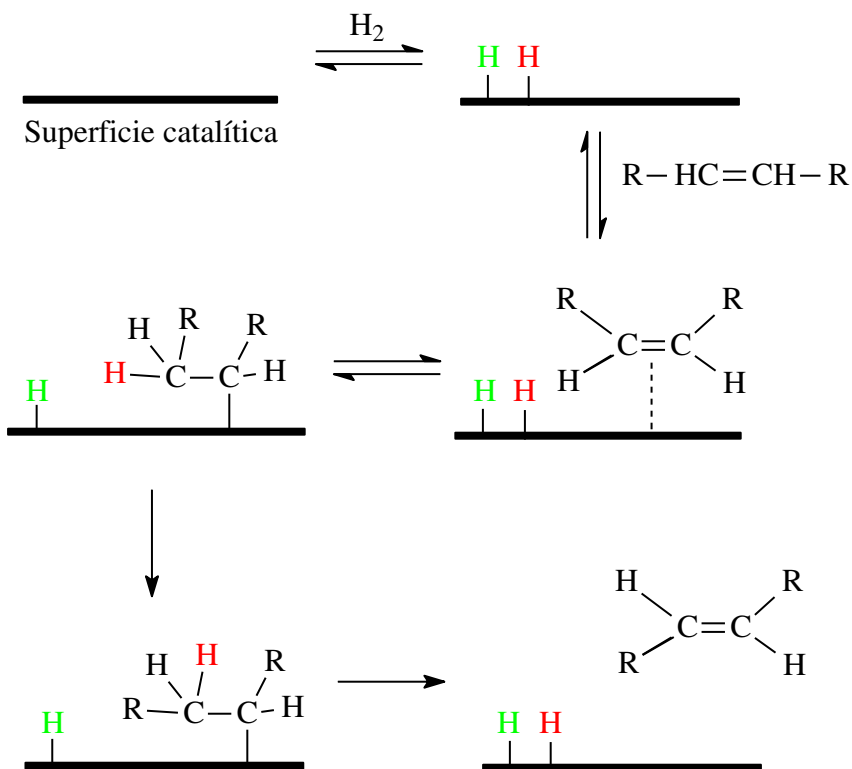


Figura 5. Mecanismo de formación de ácidos grasos *trans*.

La presencia de cierta cantidad de TFA es particularmente necesaria para algunos productos alimenticios, como los shortenings, que requieren grasas con niveles específicos de sólidos a temperatura ambiente; dichos sólidos provienen de los ácidos grasos *trans* o de los ácidos grasos saturados, por lo que se podría pensar en simplemente sustituir uno por otro, no obstante, la sustitución uno a uno de grasas saturadas por grasas *trans* no funciona para algunas aplicaciones, como en las destinadas a las panaderías, ya que no se consiguen productos con la misma aceptación por parte del consumidor (23) debido a que el ácido esteárico en valores altos produce una sensación cerosa en los productos finales (21).

En cuanto al aspecto nutricional se encuentra ampliamente documentado (24-28) que los ácidos grasos *trans* tienen efectos perjudiciales para la salud: elevan los niveles de colesterol LDL y reducen los del HDL, además de aumentar los factores de riesgo para desarrollar enfermedad coronaria, que es la enfermedad

cardiovascular más común en el mundo industrializado (24) y la principal causa de muerte en América Latina (25).

Por lo anterior, desde 1994 el comité de expertos de la FAO/OMS ha recomendado disminuir el consumo de grasas *trans* en la dieta, siendo la recomendación actual que la ingesta de ellos no exceda el 1% (26). No obstante, se estima que el consumo promedio de TFA, tanto en países desarrollados como en países no desarrollados, varía entre 1% y 4% (27), siendo las principales fuentes de ellos los productos de panadería, la comida rápida, las margarinas, los productos de confitería y las frituras de harina (28).

Como consecuencia de las evidencias de los efectos perjudiciales a la salud por el consumo generalizado de los ácidos grasos *trans*, diversos países han tomado acciones para disminuir la ingesta en su población. El primero de ellos fue Dinamarca (25), cuya legislación prohíbe un contenido mayor al 2% de TFA, respecto del contenido total de grasas, en todos los alimentos, locales o importados. En EUA, desde el año 2006 (29), es obligatoria la declaración del contenido de ácidos grasos *trans* en las etiquetas de los productos alimenticios. En México hay una pequeña alusión, respecto de disminuir su consumo, en la NOM-043 (30), y en la NOM-051 (31) se menciona que debe declararse el porcentaje de ácidos grasos *trans* “cuando se haga una declaración de propiedades con respecto a la cantidad o el tipo de ácidos grasos”.

Todo lo antes mencionado convierte en uno de los principales retos para los productores de alimentos, la búsqueda de nuevas formas de elaboración de grasas endurecidas con cero o muy bajo contenido de grasas *trans* mientras que mantienen la funcionalidad, a precio razonable, y sin aumentos drásticos en el contenido de ácidos saturados.

1.4.2 Factores que influyen en la reacción de hidrogenación

La obtención de un producto hidrogenado con propiedades físicas específicas depende en gran medida de las variables del proceso, como son: concentración y naturaleza del catalizador, agitación, temperatura y presión (19, 32, 33). Siendo las dos últimas, las que mayor efecto tienen sobre la formación de ácidos grasos *trans*.

Como la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en la superficie del catalizador, donde el aceite y las moléculas de gas son adsorbidas y puestas en contacto, cualquier condición que afecte el suministro de hidrógeno en la superficie del catalizador afectará el curso y velocidad de la reacción. La deficiencia de hidrógeno en el sitio activo favorece la isomerización, mientras que el mayor abastecimiento del gas cerca del catalizador fomenta la saturación (20, 34). Por lo tanto, variando las condiciones de la reacción es posible modificar la actividad, selectividad y velocidad de reacción.

El aumento en la temperatura de reacción, disminuye la solubilidad del hidrógeno en el aceite y, por tanto, la concentración del mismo en la superficie del catalizador, sin embargo, como en la mayoría de las reacciones químicas, dicho aumento acelera la velocidad de la reacción. Por el contrario, aumentar la presión, así como aumentar la velocidad de agitación, favorecen la transferencia de hidrógeno a la superficie del catalizador y, de igual manera, incrementan la tasa de hidrogenación.

Así, los factores que llevan al aumento de hidrógeno en la superficie del catalizador, como alta presión de hidrógeno, alta agitación y baja temperatura, disminuirán la isomerización, pero también la selectividad.

1.4.3 Características del catalizador

En general, los catalizadores deben tener buena actividad, selectividad, resistencia al envenenamiento y ser fácilmente removidos (36). Y en específico para los aceites vegetales, su papel es el de hidrogenar parcialmente los enlaces dobles al grado de que la estabilidad química y las propiedades plásticas sean mejoradas, pero al mismo tiempo evitando el sobreendurecimiento (35).

Los catalizadores comercialmente disponibles contienen entre 22 y 25% de metal activo soportado en alúmina, sílica o tierra de diatomeas (19, 22) y se especifican en base a su actividad y selectividad. La actividad es la tasa de hidrogenación, definida por la disminución del índice de yodo, y la selectividad es la relación entre la conversión preferencial de dienos en monoenos comparada con la de monoenos en saturados, es decir, la hidrogenación del ácido linoleico en comparación con la del ácido oleico (37).

Industrialmente los catalizadores de níquel son los preferidos, debido a su bajo costo, relativamente alta actividad, facilidad de separación y mejor conocimiento de su desempeño por parte de los productores. Esto a pesar de que se encuentra bien documentado que catalizadores con metales nobles, como platino o paladio, son más activos, más selectivos y tienen una moderada producción de isómeros *trans* (20, 38); además, con estos se puede trabajar en condiciones más sutiles que las utilizadas normalmente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Preparar, caracterizar y evaluar un catalizador de paladio soportado sobre bentonita, para la hidrogenación de aceite de soya con bajo contenido de ácidos grasos *trans*.

2.2 Objetivos Particulares

- Soportar adecuadamente paladio en una bentonita.
- Caracterizar la bentonita, antes y después de ser impregnada, por medio de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.
- Determinar la actividad catalítica del catalizador desarrollado utilizándolo en un proceso de hidrogenación de aceites vegetales.
- Obtener un aceite de soya parcialmente hidrogenado con proporción disminuida de ácidos grasos *trans*.

3. METODOLOGÍA

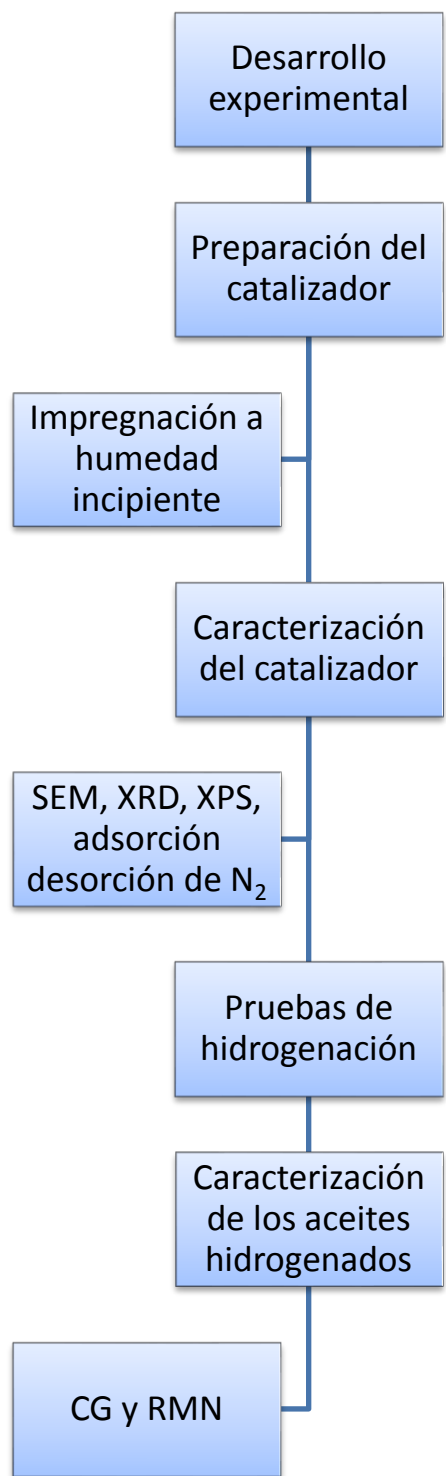


Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento experimental

3.1 Preparación del catalizador

Los catalizadores fueron preparados mediante la impregnación de la bentonita con una solución de acetato de paladio en acetato de etilo, utilizando el método de impregnación a humedad incipiente, que consiste en humectar la arcilla con un volumen igual al número de poros presentes en ella, lo cual es determinado empíricamente.

Para esto, se pesaron 0.5g de la arcilla y a ellos se les agregó gota a gota acetato de etilo hasta observar una consistencia ligeramente lodosa en la arcilla; considerando este volumen como el “volumen de mojado del soporte”. En un volumen igual al determinado se preparó una solución saturada de acetato de paladio en acetato de etilo, con la cual fue impregnada la arcilla.

Los soportes así impregnados se dejaron secar a temperatura ambiente por 24h y posteriormente fueron lavados con acetato de etilo a fin de eliminar el exceso de acetato de paladio que no se encontraba soportado en la arcilla.

La concentración de las soluciones impregnantes fue ajustada para obtener dos diferentes cargas de paladio, una de las cuales fuera correspondiente a una cuarta parte de la otra. Los catalizadores fueron nombrados respecto de la relación entre estas cargas, 0.4%: B-Pd-1 y 1.6%: B-Pd-4. Estos porcentajes corresponden a la cantidad de paladio presente en el catalizador, sin considerar el acetato presente en la sal precursora.

Para la realización de las pruebas de hidrogenación el catalizador fue reducido *in situ* en la mezcla de reacción y para los análisis de caracterización, se redujo una muestra del catalizador en el reactor a 500 psi de presión de hidrógeno.

3.2 Caracterización del catalizador

3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de la superficie fue examinada en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900LV, operado en un voltaje de 133 eV.

3.2.2 Isotermas de adsorción-desorción

Las propiedades de textura fueron estudiadas por medio de las isotermas de adsorción-desorción, utilizando nitrógeno como gas adsorbente. Las muestras fueron secadas en un equipo BELPREP-flowll y después analizadas a 77 K usando un equipo BELSORP-max. El intervalo de presión relativa (P/P_0) en el que fueron hechos los análisis fue de 0 a 1.

La ecuación para isotermas de BET para macroporos y mesoporos fue utilizada para la evaluación de las áreas de superficie específicas.

3.2.3 Difracción de Rayos-X (XRD)

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en un difractómetro para muestras en polvo Siemens D5000, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm). Los datos de intensidad fueron colectados en un intervalo de 4° a 70° (2θ).

Con los valores obtenidos de los difractogramas se calculó: el espacio laminar basal, por medio de la ecuación de Bragg (Ec. 1); y el tamaño aparente de cristal, con la ecuación de Scherrer (Ec. 2).

$$D = \frac{\lambda}{2 * \sin \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

D= valor de la distancia entre los planos

λ = longitud de onda de la radiación utilizada

θ = posición del pico de difracción o el ángulo central de la reflexión

$$\beta = \frac{k \lambda}{B_{muestra} \cos \theta}$$

Ecuación 2

Donde:

β = tamaño promedio del cristal (nm)

k= factor de forma del cristal. Su valor es 1.0

λ = longitud de onda de la radiación utilizada

θ = posición del pico de difracción o el ángulo central de la reflexión

$B_{muestra}$ = ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

3.2.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS)

El análisis se realizó con un espectrómetro modelo k-Alpha de Thermo Scientific, que emplea una fuente de Al K α (1486 eV) monocromatizada y un sistema de compensación de carga por flujo de argón para analizar muestras no conductoras.

3.3 Pruebas de actividad catalítica

Las pruebas de hidrogenación se realizaron a un aceite comercial de soya en un reactor Parr de 160 mL (Parr Instrument Co., Moline, Illinois, EUA) utilizando agitación magnética.

Para estas pruebas catalíticas, 10 g de aceite de soya y la cantidad de catalizador deseada fueron cargados en el reactor, el cual fue sellado y después purgado con hidrógeno.

Posteriormente, para los ensayos en que era necesario, se elevó la temperatura gradualmente y, cuando se alcanzó el valor deseado, se introdujo hidrógeno hasta

llegar a 550 psi, considerando este momento como el tiempo 0; en caso contrario, inmediatamente se inició la reacción. Después de 120 minutos las reacciones fueron detenidas.

3.4 Análisis de los aceites hidrogenados

A fin de tener una muestra homogénea, previo al análisis de las grasas obtenidas, éstas se fundieron utilizando una pistola de calor. Las alícuotas usadas para el análisis fueron tomadas y pesadas en estado líquido.

3.4.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Aproximadamente 20mg de cada muestra fueron disueltos en cloroformo deuterado, con una pequeña cantidad de TMS como estándar interno, y colocados en una celda de 5mm.

La detección del protón se realizó en espectrómetros Bruker Avance (Bruker, Rheinstetten, Alemania), operando a 300 o 400 MHz.

Con los valores de las integrales de estos espectros se calculó la cantidad de protones olefínicos, con lo cual se obtiene el número de enlaces dobles presentes en la muestra. Así mismo, se calculó el índice de yodo, siguiendo las ecuaciones desarrolladas previamente por Miyake, et.al. (39) (Ecs. 3 - 5).

Para evitar la inclusión de bandas satélite se prestó especial atención a los puntos de inicio y fin de integración de las señales

$$\text{Area por protón} = \frac{\left(\frac{B}{4} + \frac{D}{6} + \frac{G}{9}\right)}{3}$$

Ecuación 3

Peso molecular promedio

$$= \frac{15.034 G}{3} + \frac{14.026 (C + D + E + F + H)}{2} + \frac{173.1 B}{4} + \frac{26.016 \left(A - \frac{B}{4} \right)}{2}$$

Ecuación 4

$$IV = \frac{253.8 \left[\frac{\left(A - \frac{B}{4} \right)}{2} + \left(\frac{D}{4} + \frac{H}{2} \right) \right]}{2} * \frac{100}{\text{peso mol. prom.}}$$

Ecuación 5

3.4.2 Cromatografía de Gases (CG)

Se prepararon ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) por saponificación de una alícuota de las grasas con una solución 0.5N de KOH en metanol y posterior esterificación con metanol en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Para la reacción de saponificación se pesaron 120 mg del aceite hidrogenado, a los cuales se les adicionaron 2 mL de la solución de KOH. Esta mezcla se calentó en un baño de aceite a 70°C hasta que se observó una sola fase, se dejó enfriar y posteriormente se adicionó HCl gota a gota hasta pH ácido. La fase orgánica fue extraída utilizando 2 mL de hexano en tres ocasiones y después fue secada con Na_2SO_4 . Para la esterificación, se adicionaron 2 mL de MeOH y 2 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; se calentó durante 5 min en el baño de aceite (70°C) y después se dejó enfriar, para ser extraído con 2 mL de hexano, tres veces. Finalmente, se adicionaron 2 mL de salmuera y el extracto orgánico fue secado con Na_2SO_4 . Para el análisis en el cromatógrafo, el hexano fue evaporado y se pesaron 5 mg de los FAME, los cuales fueron disueltos en cloroformo grado HPLC.

Los ésteres metílicos de los ácidos grasos, fueron analizados en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con detector de ionización de flama, utilizando

una columna capilar SP2560 (75m x 0.18mm x 0.2 μ m). Se utilizó un programa isotérmico a 180°C con hidrógeno como gas acarreador, flujo de 1.3 mL/min y split de 100. La temperatura del inyector y del detector fue de 250°C.

La identificación de los principales ácidos grasos se realizó comparando los tiempos de retención de la muestra, con los obtenidos de un patrón comercial con diferentes ésteres metílicos (Supelco 37 Comp. FAME Mix 10 mg/mL in CH₂Cl₂. Supelco Analytical). La cuantificación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos *trans* se realizó en conjunto, comparando los cromatogramas obtenidos con los órdenes de elución reportados por Ratnayake et al (40), por tanto, la isomerización posicional no fue considerada en este estudio. Con la composición obtenida y siguiendo la norma de la AOCS Cd 1c-85 (41) se calculó el índice de yodo.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Preparación y caracterización del catalizador

La preparación de catalizadores con diferentes cargas nominales de paladio se hizo con el fin de observar el efecto que tenía, sobre las características de la arcilla, el aumento en la concentración del metal en la solución impregnante: cambios en la morfología, tamaño de cristal y espacio basal; además de cambios en la distribución y dispersión del Pd sobre el soporte.

Para la evaluación de los cambios en el catalizador después de la reducción se redujo el prototipo preparado con mayor carga nominal de paladio (B-Pd-4). La muestra del catalizador reducido fue nombrada B-Pd-0.

4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 7 muestra la morfología de la bentonita original y de la misma después de la impregnación y la reducción.

La micrografía correspondiente a la arcilla (Fig. 7 a) muestra que está formada por partículas irregulares que forman pequeños agregados con superficie relativamente lisa.

Tanto la impregnación (Fig. 7 b, c) como la reducción (Fig. 7 d) produjeron mínima alteración en la morfología de la arcilla: se observa la formación de agregados más grandes, es decir, la compactación de la bentonita y se percibe a la superficie del material como un poco más rugosa.

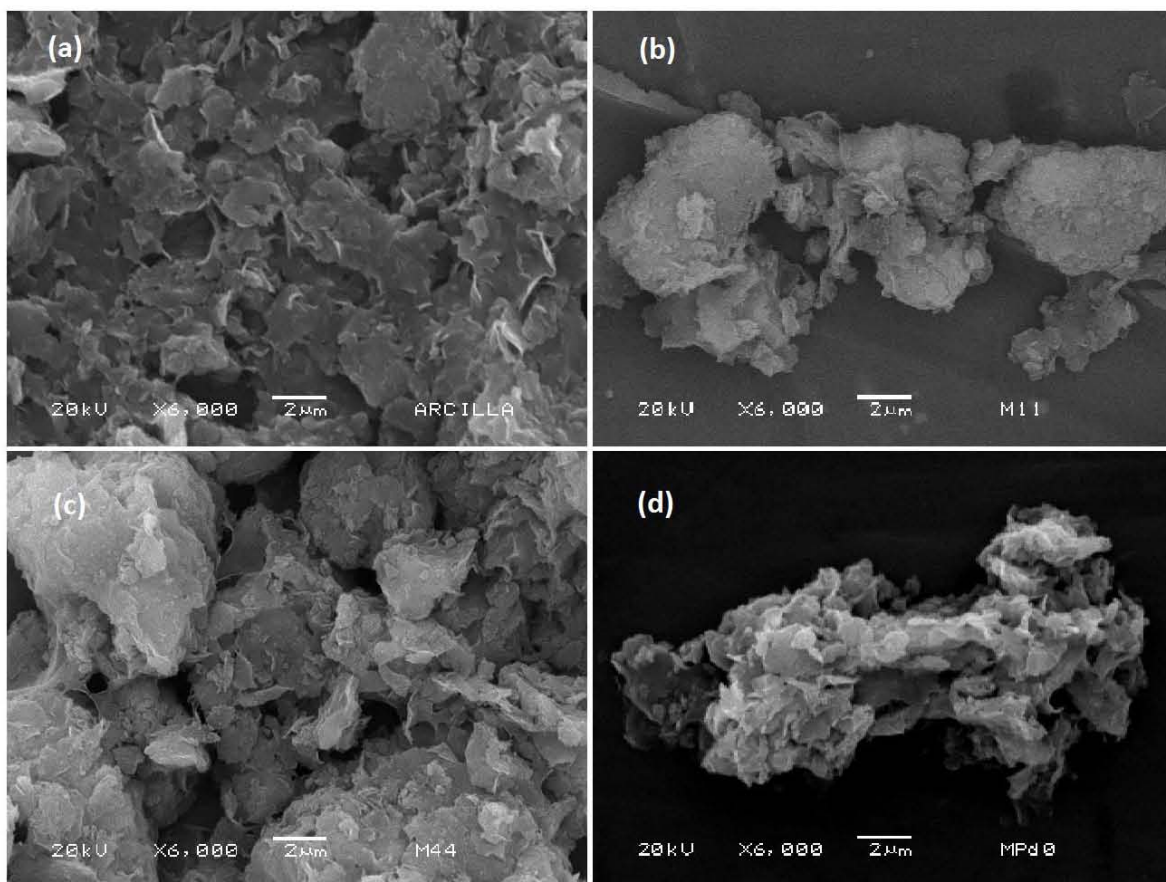


Figura 7. Micrografías de la arcilla natural y los sólidos modificados:
 (a) bentonita; (b) B-Pd-1; (c) B-Pd-4; (d) B-Pd-0

4.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 8 muestra los difractogramas obtenidos de la bentonita en las tres etapas de preparación: sin ningún tratamiento, impregnada con acetato de paladio y después de la reducción del paladio introducido.

El patrón de difracción de la arcilla estudiada (Fig. 8 a) indica que su composición mineral es principalmente del tipo montmorillonita (16, 42, 43), aunque también existe la presencia de otras fases cristalinas, a saber, cristobalita y óxido de hierro; éste último probablemente presente como una impureza y no como parte intrínseca de la arcilla, ya que al realizar la impregnación, y con ella un lavado de la misma, dicha señal desaparece.

La señal más intensa correspondiente a la montmorillonita fue la utilizada para realizar los cálculos de tamaño de cristalita y espaciado basal. Ya que los cambios en este pico proporcionan información fundamental sobre modificaciones en la interlámina de la arcilla, en la Figura 8 se agregó una línea punteada en el valor central de dicha señal ($2\theta=7.2^\circ$) a fin de que sirviera como referencia en los demás espectros.

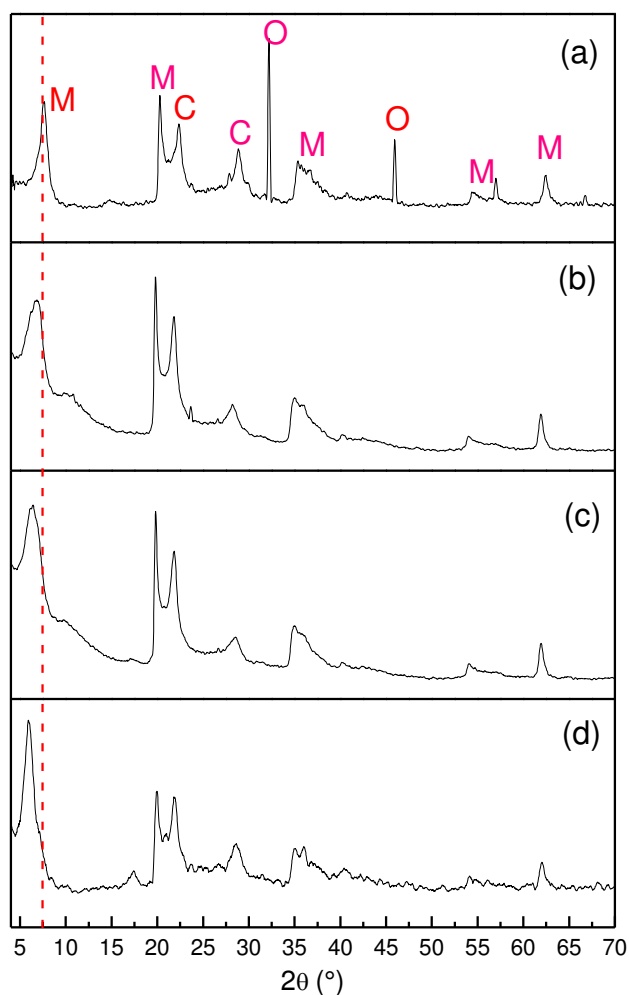


Figura 8. Patrones de XRD de: a) bentonita; b) B-Pd-1; c) B-Pd-4; d) B-Pd-0.
Donde: M: montmorillonita; C: cristobalita; O: óxido de hierro

La bentonita original tiene un tamaño promedio de cristalita de 10.6 nm y exhibe un espacio basal de 12.24 \AA , característico de minerales esmectíticos que presentan una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas (16, 17).

En los espectros de XRD para las muestras con paladio soportado (Fig. 8 b, c, d), no se pudieron distinguir difracciones características del metal (principalmente $2\theta=40.4^\circ$) (44, 45), no obstante, sí se observó ensanchamiento y desplazamiento a ángulos menores, del pico principal de la montmorillonita.

La ausencia de señales pertenecientes al paladio sugiere que las partículas del mismo están uniformemente distribuidas en la arcilla, lo que las hace difíciles de localizar por el equipo; o que al tener una concentración tan baja le es imposible detectarlas.

Los cambios en el pico de la montmorillonita indican cambios en la estructura cristalina de la bentonita. El desplazamiento a ángulos menores indica aumento del espacio basal, como se puede comprobar con los datos de la Tabla 1; dicho aumento, apunta a la intercalación de moléculas en el área interlaminar de la arcilla. El ensanchamiento sugiere que la distancia entre las capas no es uniforme y hay una estructura parcialmente deslaminada; este ensanchamiento se observa más pronunciado en la muestra B-Pd-1 en comparación con la B-Pd-4, consecuencia, probablemente, de la menor cantidad de paladio presente, resultando un pilareado menos efectivo y por consiguiente, una estructura menos ordenada con mayor variación en el espaciado entre las capas. De los materiales soportados, la muestra reducida es la que presenta el menor ensanchamiento, lo cual es consistente con la presencia de partículas pequeñas de paladio bien dispersadas en la arcilla; además sugiere que la eliminación del acetato, presente en la sal precursora, permite la correcta interacción del paladio con las moléculas de la arcilla, reconstituyendo la estructura ordenada de la misma.

Respecto del tamaño de cristalita se observa disminución de éste al realizar la impregnación con acetato de paladio, producto de la intercalación del paladio en la zona interlaminar; no obstante, no se presenta tendencia alguna respecto de esta disminución, confirmando la estructura parcialmente deslaminada con tamaños de cristalita variables a lo largo del material.

Tabla 1. Datos de XRD para la bentonita y las muestras soportadas.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)	Espaciado basal (Å)
Bentonita	10.6	12.24
B-Pd-1	7.8	12.53
B-Pd-4	7.0	14.56
B-Pd-0	7.7	14.76

4.1.3 Análisis de la superficie

La figura 9 describe las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla nativa y de la misma después de la impregnación y reducción. La forma de todas las isotermas obtenidas es tipo IV, típica de sólidos mesoporosos, mientras que el aspecto del ciclo de histéresis corresponde al tipo H3 (46), el cual está asociado a agregados en forma de placas que presentan poros en forma de rendija, por lo tanto, es característico de las arcillas.

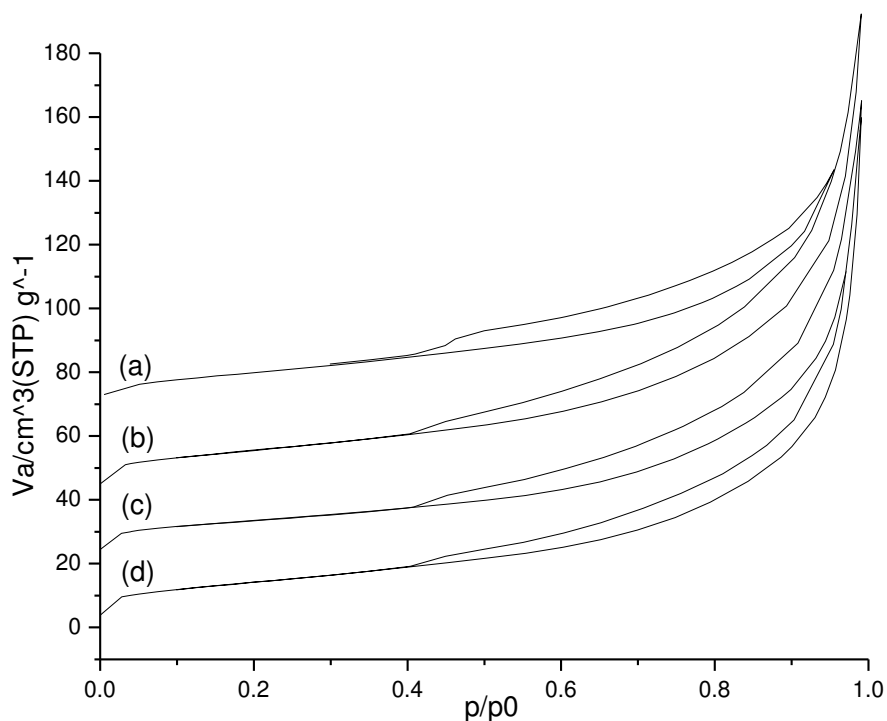


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

a) bentonita; b) B-Pd-1; c) B-Pd-4; d) B-Pd-0

Utilizando estos datos de adsorción-desorción y aplicando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), se realizó la caracterización textural de todas las muestras, a saber, tamaño y volumen de poro, y área superficial específica (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales.

	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Arcilla	48.02	0.2420	20.16
B-Pd-1	52.37	0.2299	17.555
B-Pd-4	46.159	0.2152	18.650
B-Pd-0	51.539	0.2416	18.750

Para la bentonita se obtuvo un área superficial de 48.02 m²/g, relativamente mayor a lo descrito para este tipo de materiales (43, 47), volumen total de poros de 0.2420 cm³/g y diámetro de poro de 20.16 nm, que corresponde a un sólido mesoporoso según la clasificación de la IUPAC (46) confirmando lo interpretado a partir de la forma de la isoterma.

Para los demás sólidos, los resultados muestran que el área superficial BET aumentó a 52.37 y 51.539 m²/g para el B-Pd-1 y el B-Pd-0 respectivamente, pero disminuyó a 46.159 m²/g para el B-Pd-4.

El incremento del área superficial para el B-Pd-1 posiblemente se debe a la intercalación del Pd(AcO)₂ entre las láminas de la arcilla, actuando así como pilares que mantienen separadas las láminas, exponiendo la superficie interior de la arcilla a entrar en contacto con el nitrógeno usado como gas adsorbente; suceso que concuerda con lo analizado en la XRD.

Este aumento en el área superficial se considera favorable, ya que al llevarse a cabo en la superficie del catalizador la reacción, un área superficial grande es fundamental para lograr un buen desempeño por parte del mismo.

Para el B-Pd-4 se asume que este pilareado también existe, no obstante, ya que la concentración es cuatro veces mayor no es posible observar el aumento de área debido a la saturación de los poros con la sal precursora. Sin embargo, el aumento sí se advierte después de la reducción, a causa de la eliminación del acetato y la correcta dispersión de las partículas de Pd en el soporte.

Tanto el volumen total de poros como el diámetro promedio disminuyeron para todas las muestras soportadas, esto sugiere que el depósito de las partículas de paladio se realizó en los poros, disminuyendo así su tamaño. No obstante, el descenso fue tal que la estructura mesoporosa no resultó afectada.

Respecto del diámetro de poro, el descenso para el B-Pd-4 y el B-Pd-0 fue de aprox. 1.5nm y para el B-Pd-1 de aprox. 2.5nm, lo cual resulta extraño ya que se esperaba que a mayor carga del metal hubiera mayor disminución del diámetro de poro, no obstante, en el volumen total de poro sí se observa un valor mayor para el B-Pd-1 en comparación con el B-Pd-4. Esta relación sugiere que el paladio presente en la muestra B-Pd-1 no se encuentra correctamente dispersado en los poros del soporte, encontrándose algunos más saturados que otros, lo que lleva a que el tamaño promedio de los poros sea menor a pesar de tener mayor volumen de ellos, presunción que concuerda con el pilareado poco efectivo observado en el análisis XRD.

El tamaño de poro presentado por cualquiera de los sólidos es óptimo para la hidrogenación de aceites (36, 48) ya que facilita la difusión de la molécula del triglicérido, cuyo tamaño es de aproximadamente 2 nm, a través del poro hasta la superficie del metal activo depositado en éste, lo que minimiza las restricciones en la difusión permitiendo el progreso normal de la reacción.

4.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

El espectro de XPS y la composición superficial aproximada, de la bentonita, antes y después de la impregnación y de la reducción, se muestran en la Figura 10 y la Tabla 3 respectivamente. En ellos se observa la presencia de los elementos típicos de los aluminosilicatos: silicio, oxígeno y aluminio principalmente.

La adición del acetato de paladio no resultó en un cambio significativo en las energías de enlace de los principales elementos del soporte; el único cambio fue la aparición de la señal correspondiente al paladio en los espectros correspondientes al catalizador soportado.

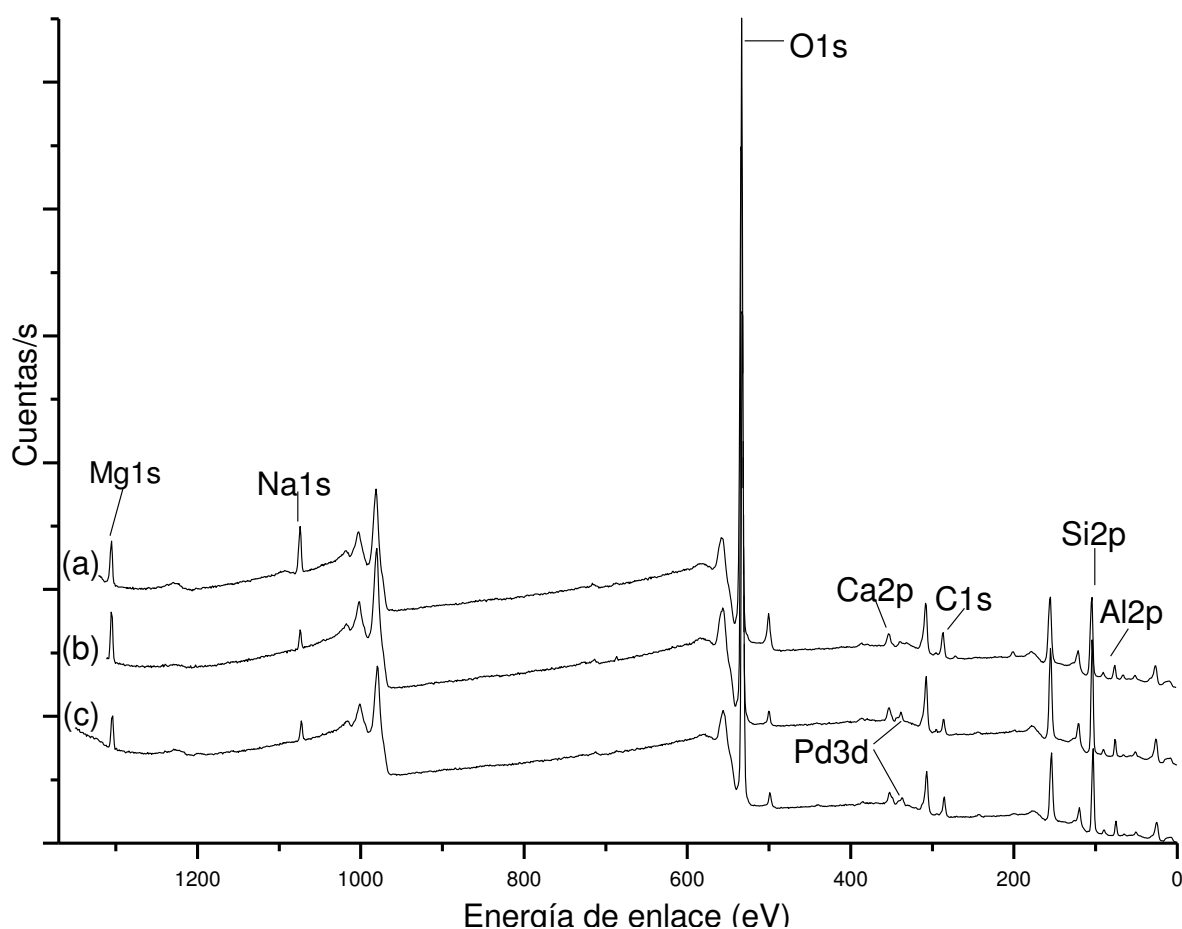


Figura 10. Espectros de XPS de: a) bentonita natural; b) B-Pd-4; c) B-Pd-0

Tabla 3. Composición química aproximada de la arcilla natural, impregnada y después de la reducción, determinada por XPS.

%atómico	Bentonita	B-Pd-1	B-Pd-4	B-Pd-0
O 1s	55.39	58.83	58.39	56.77
Si 2p	23.98	24.54	25.83	25.36
Al 2p	5.93	6.1	6.44	6.05
C 1s	7.94	4.37	3.62	6.38
Ca 2p	0.98	1.12	0.94	1.17
Mg 1s	2.95	3.72	3.26	2.65
Na 1s	2.83	1.22	1.31	1.38
Pd 3d	0	0.1	0.2	0.24

Comparando los dos materiales preparados con diferentes cargas nominales de paladio, se observa el mayor contenido de paladio al incrementar la carga nominal y al realizar la reducción del catalizador. Además se observa descenso en el contenido de sodio, lo cual sugiere que cationes de este elemento se encontraban en la capa interlaminar de la bentonita y fueron desplazados por los átomos de paladio introducidos, indicando una interacción de tipo intercambio iónico. Esto confirma lo deducido previamente sobre la introducción del paladio en las interlaminas de la bentonita.

Debido a que XPS es una técnica de análisis de la superficie de los materiales, los porcentajes atómicos que se muestran en la Tabla 3 corresponden a la composición de la superficie del catalizador. El porcentaje de paladio presente en la superficie es mucho menor a lo esperado respecto de las cargas nominales utilizadas para la impregnación, sugiriendo que la deposición se realizó de manera uniforme y no en forma de cáscara de huevo como se esperaba.

El intercambio iónico entre el paladio y los cationes interlaminares, al ser una interacción fuerte, teóricamente fomentaban una deposición en cáscara de huevo;

no obstante, la forma de deposición también se ve influenciada por las demás operaciones realizadas durante la preparación del catalizador. Así, se presume que el método de secado fue la operación que llevó a la deposición uniforme de la sal precursora; secar lentamente el material favoreció la difusión de ésta a través de todo el soporte, permitiendo la deposición uniforme.

Dado que la espectroscopia de rayos X se basa en la determinación de la energía de enlace de los elementos presentes, los desplazamientos en esta energía para un determinado elemento nos proporcionan información sobre su estado de oxidación y sobre su ambiente local; cuando aumenta el estado de oxidación del elemento y cuando aumenta la electronegatividad de sus ligandos, también aumenta la energía de enlace (2). Por lo tanto, se obtiene mayor información al analizar individualmente las señales producidas por los elementos de interés.

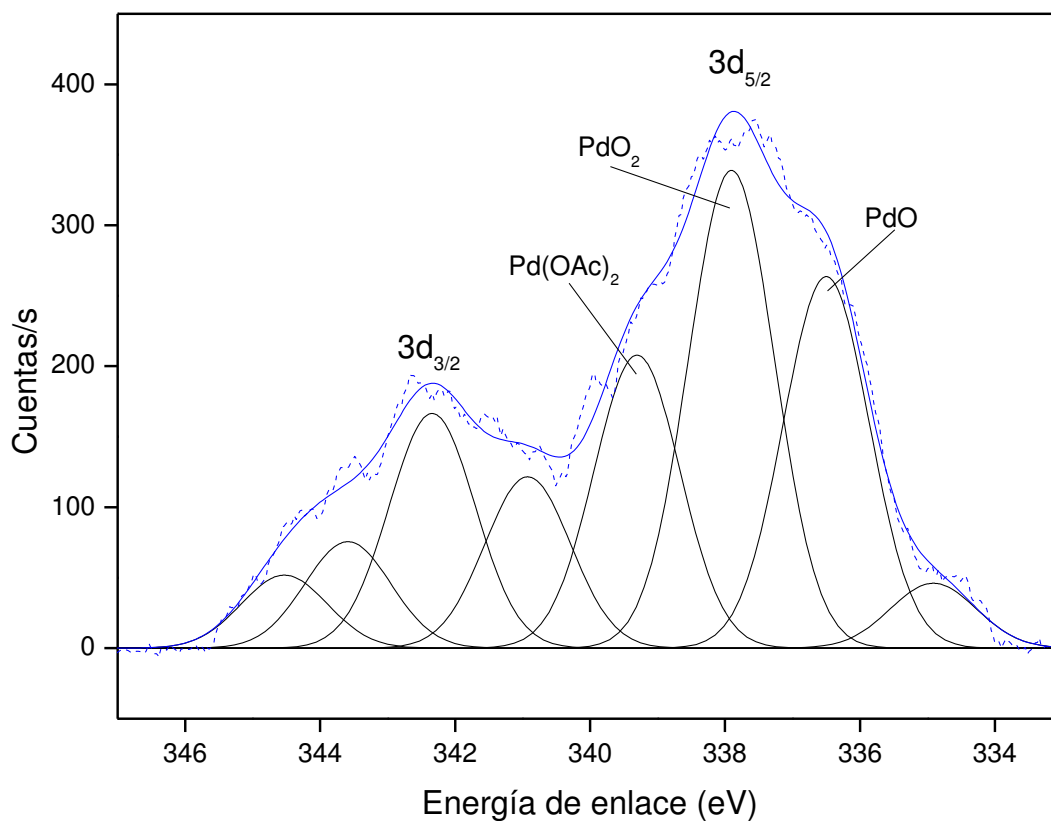


Figura 11. Espectro XPS de alta resolución del Pd 3d en el prototipo B-Pd-4.

El espectro de alta resolución del Pd 3d correspondiente al catalizador después de la impregnación (B-Pd-4) se presenta en la Figura 11. La deconvolución del pico $3d_{5/2}$ en sus componentes individuales indica la presencia de tres formas diferentes de paladio presentes en la superficie. Los picos principales, con centro en 337.9 eV y en 336.5 eV, son típicos de óxidos de Paladio (49, 50) por lo que se definen como tales, mientras que el desplazamiento a 339.3 eV, según lo descrito en la literatura (49), se asocia al $\text{Pd}(\text{AcO})_2$. Finalmente, la pequeña señal en 334.9 eV es, probablemente, un satélite de las especies oxidadas del paladio.

El Espectro de XPS del catalizador soportado antes de la reducción (Fig. 11) muestra energías de enlace para el Pd $3d_{5/2}$ en el intervalo de 334 a 340 eV, mostrando paladio en estado divalente. Se esperaba que después de la reducción del catalizador (B-Pd-0) existiera una señal única con disminución en su energía de enlace, correspondiente a la reducción de las especies de Pd^{2+} a Pd^0 , no obstante, el intervalo permaneció prácticamente igual, con la diferencia de que se observan múltiples picos (Fig. 12).

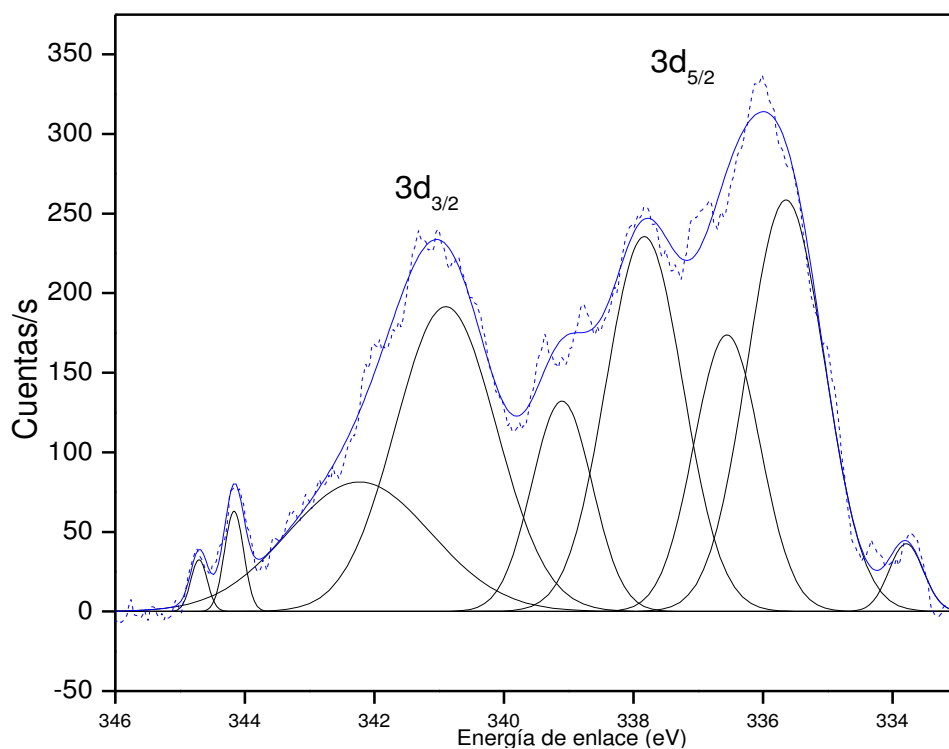


Figura 12. Espectro XPS de alta resolución del Pd 3d en B-Pd-0.

Según lo descrito por Mathew y Srinivasan (51) es posible que al realizar la reducción en atmósfera de hidrógeno, cierta parte del paladio se haya resistido a dicho proceso, teniendo presentes ambas especies en el catalizador final. A diferencia de ellos, Amali y Rana (52) describen que el desplazamiento a mayores energías de enlace, es debido a la disminución en el tamaño de partícula; partículas mayores a 10 nm se presentan a 335.6 eV, mientras que a menor tamaño se presentan a 336.7 eV.

Adicional a lo antes mencionado, es importante recordar que el ambiente en que se encuentra el átomo también influye en la energía de enlace observada. Por lo tanto, esta señal multinodal observada, probablemente sea debida a la suma de todas las posibilidades mencionadas.

Analizando en conjunto los resultados de caracterización de los catalizadores se tiene que los materiales obtenidos presentan área superficial aumentada, respecto de la bentonita original, gracias a la introducción de partículas de paladio en la zona interlaminar, las cuales se encuentran bien dispersadas a través de todo el soporte; dicha inserción llevó al desplazamiento de algunos de los cationes hidratados presentes en la bentonita, los cuales fueron reemplazados por los cationes de la sal precursora. Esto originó que las partículas del metal activo se depositaran de manera uniforme en todo el soporte. El prototipo B-Pd-4 representa una mejor opción de ser utilizado como catalizador ya que muestra una estructura más uniforme, además de contar con un número mayor de sitios activos.

4.2 Análisis de los aceites hidrogenados

El aceite de soya inicial fue analizado por RMN y CG, a fin de tener el estándar con qué comparar las grasas obtenidas después de las pruebas de hidrogenación. Por el método de cromatografía de gases (CG), a partir de los ésteres metílicos se determinó la composición de los ácidos grasos (Tabla 4) y el índice de yodo para conocer las insaturaciones del aceite. Con el espectro de RMN (Fig. 13 a) se calcularon la cantidad de protones olefínicos presentes y el IV.

Para la determinación del índice de yodo, además de los dos métodos mencionados, se realizó el análisis químico siguiendo el método de Hanus. Con este método se obtuvo un valor de 116, mientras que para el método cromatográfico y la RMN, los valores obtenidos fueron de 127 y 129 respectivamente. El intervalo de IV descrito en la literatura para el aceite de soya es de 124-139 (53), por lo que se decidió no tomar en cuenta el valor obtenido con el método de Hanus y considerar 128 como el índice de yodo inicial del aceite. Así mismo, con base en estos resultados, los valores de IV para las subsecuentes reacciones de hidrogenación se determinaron por estos dos métodos, RMN y CG.

Tabla 4. Composición de ácidos grasos del aceite de soya inicial, obtenida por CG.

Ácido graso	16:0	18:0	18:1 (cis)	18:2 (cis)	18:2 (trans)	18:3 (cis)
%	14.64	4.09	21.52	51.22	0.58	6.54

En general, el perfil de los espectros de ^1H RMN que se obtienen para los aceites vegetales son similares, no obstante, al realizar un análisis detallado se pueden encontrar diferencias fundamentales. En el espectro del aceite de soya inicial (Fig. 13 a) se distinguen ocho grupos de señales, rotuladas A–H, cuya correspondencia con los diferentes protones se encuentra en la Tabla 5.

Para este estudio, los cambios buscados en los espectros de los aceites hidrogenados, respecto del obtenido para el aceite de soya inicial, fueron en las señales A, C, E y H' las cuales corresponden a protones en un enlace doble o cercanos a éste. En la Figura 13 se observan las diferencias, provocadas por la reacción de hidrogenación, entre el espectro del aceite de soya inicial y el espectro de un aceite totalmente hidrogenado.

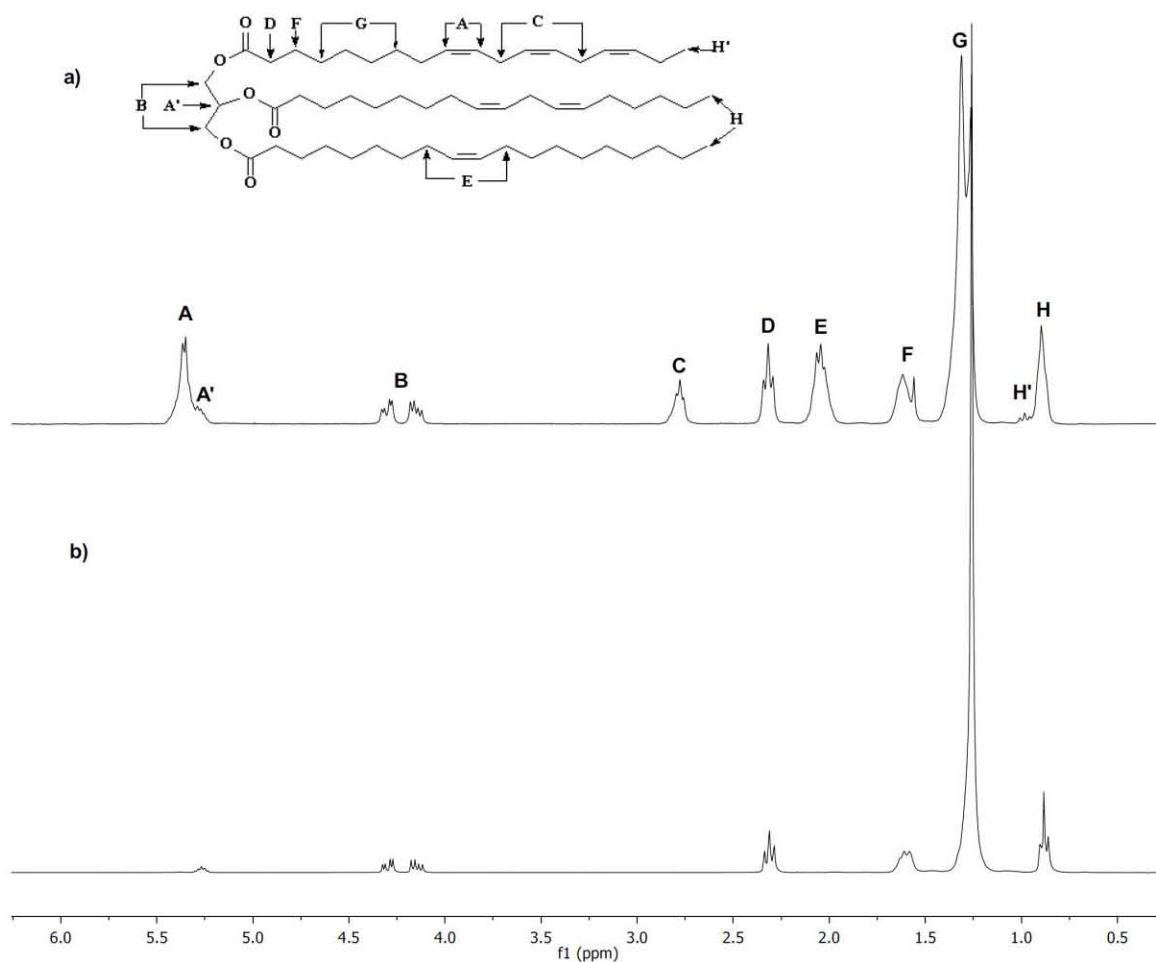


Figura 13. Espectros de RMN de: a) aceite de soya inicial y b) totalmente saturado

Tabla 5. Asignación de señales para los tipos de protones en el espectro de ^1H RMN del aceite de soya. Las letras de las señales corresponden a las de la Fig. 13

Señal	Tipo de protón
A	Protones olefínicos
A'	Protón central del glicerol
B	Cuatro protones de metileno en el glicerol
C	Protones dialílicos
D	Seis protones α -carbonilo
E	Protones alílicos
F	Seis protones β -carbonilo
G	Protones de metilenos
H	Protones de metilos
H'	Protones de metilos de ácidos grasos ω -3

El área de las señales en el espectro es proporcional al número de protones de cada tipo que hay en la muestra. Por consiguiente, integrando dichas señales es posible calcular el área por protón (Ec. 3), el peso molecular promedio (Ec. 4) y el índice de yodo (Ec. 5). Éste último, por definición, está directamente relacionado a la proporción de hidrógenos olefínicos presentes en la muestra.

A fin de corroborar la factibilidad de utilizar la ^1H RMN para monitorizar la reacción de hidrogenación, se compararon gráficamente los valores obtenidos por cromatografía de gases de los ésteres metílicos, con los obtenidos a partir de los espectros de ^1H RMN (Fig. 14), así como con el número de protones olefínicos (Fig. 15).

Al igual que lo descrito previamente por otros autores (39, 54), se observa una relación lineal entre los datos de ^1H RMN y los datos del método cromatográfico oficial. Por lo tanto, es posible utilizar cualquiera de estos métodos indistintamente para la determinación del número de insaturaciones presentes, más aún, si se desea un análisis rápido y poco profundo de la muestra, la ^1H RMN tiene como

ventaja la obtención de resultados en cuestión de minutos y sin necesidad de manipulación química previa, como es el caso en los métodos clásicos.

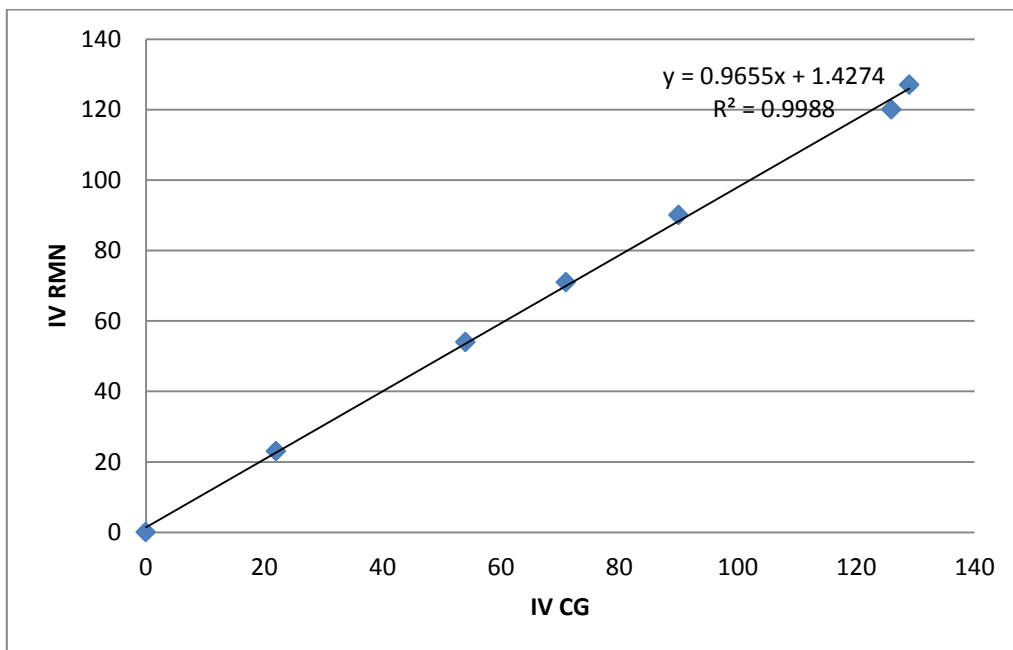


Figura 14. Correlación entre el IV obtenido por RMN y el obtenido por CG

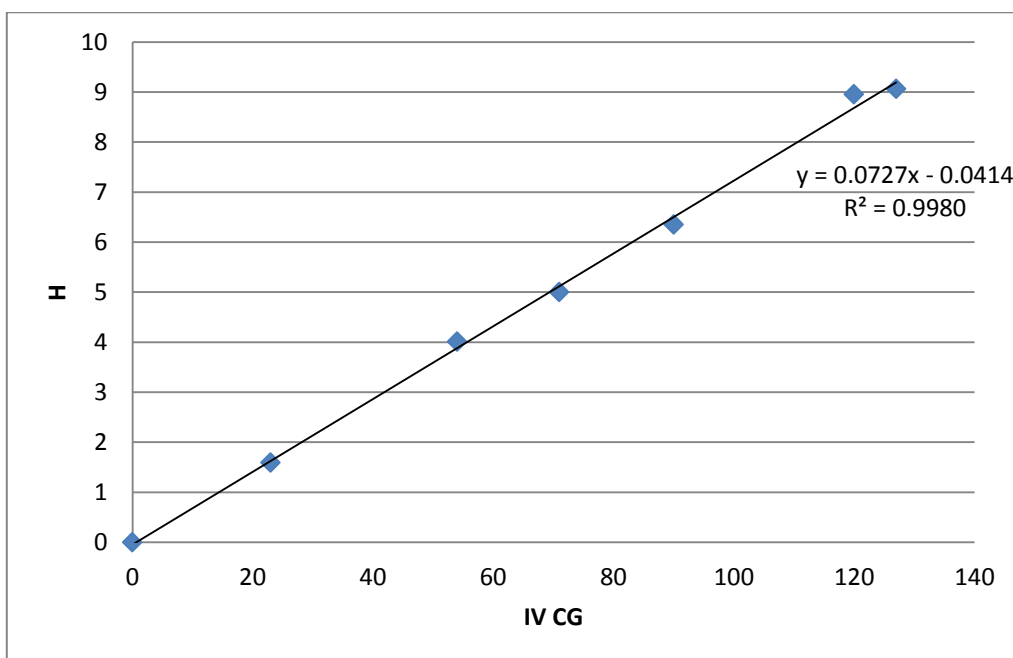


Figura 15. Correlación entre el número de protones olefínicos y el IV de CG

4.3 Pruebas de hidrogenación

Para probar la actividad del catalizador desarrollado, se realizaron pruebas de hidrogenación a un aceite de soya comercial, utilizando el prototipo B-Pd-4.

Ya que uno de los objetivos de este trabajo es la disminución del contenido de TFA y se sabe que el aumento en la presión favorece la disminución de éstos, se realizaron pruebas preliminares a presión elevada (1050 psi) y presión moderada (550 psi), encontrando que la actividad presentada por el catalizador era similar para ambas por lo que se decidió trabajar con la menor de éstas presiones durante todos los ensayos realizados.

4.3.1 Actividad catalítica

A fin de determinar la actividad del catalizador y de comprender el curso que siguen los reactivos y productos durante la reacción de hidrogenación, se llevó a cabo un ensayo supervisado. Bajo condiciones de 550 psi de presión de hidrógeno y temperatura de 70°C se monitorizó el progreso de la reacción, tomando muestras cada 20 minutos hasta que se llegó a la total saturación, proceso que se completó en 2 horas. La temperatura de trabajo (70°C) fue seleccionada para asegurar que la toma de las muestras se hiciera en estado líquido, esto con base en el punto de fusión del triglicérido del ácido esteárico.

En la Figura 16 se presenta la evolución en la composición del aceite durante la hidrogenación. Como se puede ver, en los primeros 20 minutos hubo un cambio mínimo en la composición original del aceite, debido a que en este tiempo inicial se llevó a cabo la reducción y la prehidrogenación del Pd en el catalizador. Una vez que éste fue reducido por completo inició formalmente la hidrogenación del aceite.

El ácido linolénico, fue completamente hidrogenado o isomerizado en los primeros 60 minutos de la reacción, mientras que el ácido linoleico tuvo un descenso regular hasta ser completamente hidrogenado.

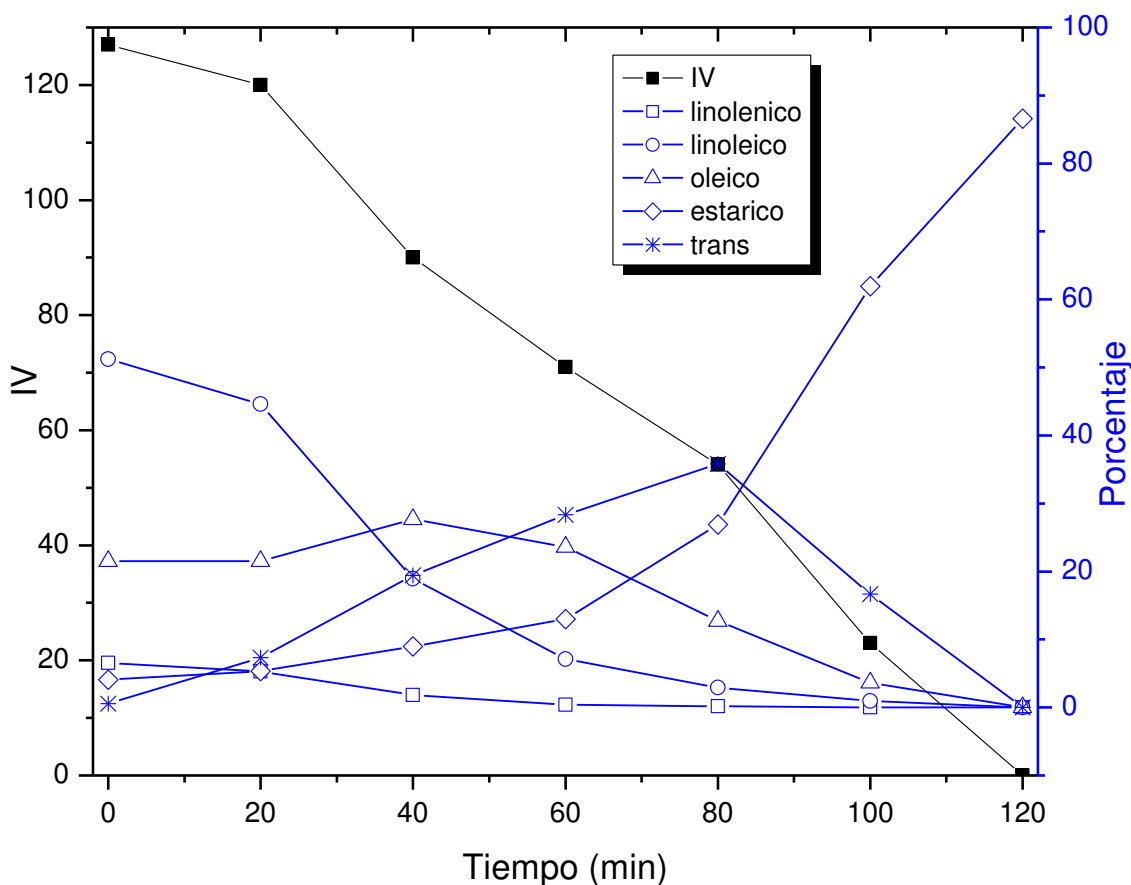


Figura 16. Perfil del aceite de soja durante la hidrogenación determinado por CG. Condiciones de reacción: T=70°C, P=550 psi, %Pd=0.016, 10 g aceite.

Tanto el ácido oleico como los ácidos grasos *trans* (TFA) aumentaron hasta llegar a un máximo, 27.68% (40 min) y 35.45% (80 min) respectivamente, y posteriormente disminuyeron constantemente hasta total hidrogenación. El aumento inicial se debe a la parcial hidrogenación de los ácidos linoleico y linolénico que los forman como subproductos, además, en el caso de los TFA, la isomerización del ácido oleico. Ya que el presente trabajo se enfoca en el control de los isómeros *trans* éstos son estudiados en conjunto, sin tomar en cuenta la posición del enlace doble en la cadena hidrocarbonada.

El ácido esteárico presentó un aumento constante durante los primeros 80 minutos de reacción, posteriormente, dicho aumento se disparó, coincidiendo con el punto en el que los TFA iniciaron su descenso en la concentración, es decir, la hidrogenación de los últimos llevó a un aumento más marcado en la concentración del ácido esteárico.

Respecto del índice de yodo se observa, de igual manera, cambio mínimo en los primeros minutos de la reacción y posteriormente desciende continuamente hasta llegar al valor de 0 a 2 horas de reacción.

Ya que la saturación de los enlaces dobles sigue una cinética de primer orden con respecto al descenso en el índice de yodo (34, 38, 55), como se puede observar en la Figura 17, esta reducción fue utilizada para determinar la actividad del catalizador durante la hidrogenación, por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{d(IV)}{dt} = \omega k_r (IV) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde k_r es la constante de reacción global en condiciones específicas, y ω es la relación ($\text{g}_{\text{metal}}/\text{kg}_{\text{aceite}}$)

Para el catalizador utilizado en las pruebas de hidrogenación (B-Pd-4), la k_r fue de $0.08 \text{ kg}_{\text{aceite}}/\text{g}_{\text{metal}}\cdot\text{min}$, es decir, con 1 gramo de paladio (62.5 g de catalizador) es posible hidrogenar 80 g de aceite cada minuto. Esta actividad posiblemente sea mayor, ya que no se determinó si el catalizador se desactivó.

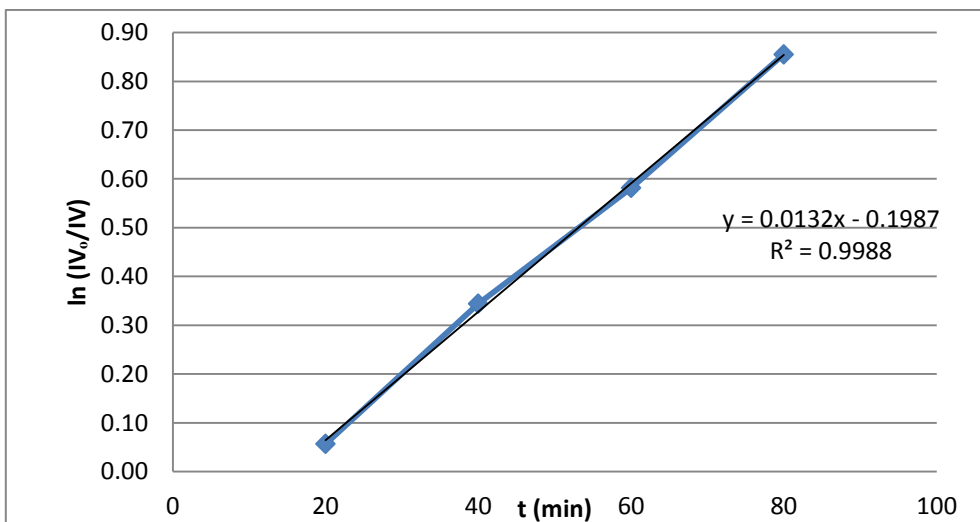


Figura 17. Descenso en el IV respecto del tiempo

4.3.2 Evaluación de las propiedades del catalizador

Después de conocer el comportamiento de la reacción de hidrogenación total de las insaturaciones del aceite bajo estudio a 70°C, se decidió realizar pruebas a temperatura ambiente para evaluar el efecto que tiene en los productos de hidrogenación la disminución de la temperatura, esperando un efecto positivo en la reducción del contenido de ácidos grasos *trans*. Además, se realizaron ensayos utilizando Pd/C y Pd(AcO)₂ como catalizadores, en las mismas condiciones, para evaluar el efecto del soporte sobre la composición final del producto. La cantidad de catalizador utilizada fue ajustada para que en todas las pruebas hubiera el mismo porcentaje de paladio respecto del aceite.

Así mismo, a fin de tener un patrón con el cual comparar, se realizó una prueba de hidrogenación a 170°C utilizando níquel en polvo como catalizador, en una concentración de 0.05%, esto para imitar las condiciones utilizadas industrialmente.

Todas las pruebas se dejaron reaccionar durante dos horas, tiempo después del cual las reacciones fueron detenidas.

En la tabla 6 se presentan los resultados de los diferentes ensayos realizados. En ella se muestran dos columnas de resultados obtenidos con el catalizador en estudio, la primera corresponde a la prueba desarrollada a temperatura ambiente y la segunda a la prueba realizada a 70°C a una hora de reacción; el resultado de esta última fue escogido por tener un índice de yodo cercano al obtenido en la prueba a temperatura ambiente. Para diferenciar ambas pruebas, éstas serán nombradas BPd4-70 y BPd4-25 en concordancia con la temperatura a la cual fueron realizados los ensayos.

Tabla 6. Resultados de las pruebas de hidrogenación

	BPd4-25	BPd4-70	Pd(AcO) ₂	Pd/C	Ni
% esteárico	16.57	13.01	6.35	12.08	12.11
% oleico	30.49	23.61	23.57	27.02	18.89
% linoleico	13.91	7.09	43.22	29.57	12.19
%trans	11.25	28.33	4.75	8.52	31.02
IV	76	71	116	97	82
% conversión	39.7	44.0	8.6	23.7	35.0
SR	5.98	9.66	-	6.73	9.65
Tiempo (min)	120	60	120	120	120
Temperatura (°C)	≈ 25	70	≈ 25	≈ 25	170
% metal activo	0.016	0.016	0.016	0.016	0.05

4.3.2.1 Selectividad

La razón de selectividad (SR) fue calculada con la siguiente fórmula (34, 56):

$$SR = \left(\frac{100}{S - S_0} \right) \left(\frac{1.0}{a \exp [b(L/L_0)] c \exp [-d(L/L_0)]} \right)$$

Donde S y S_0 son las concentraciones de ácido esteárico, final e inicial respectivamente, al igual que L y L_0 lo son para el ácido linoleico. Para el aceite de soya los valores de las constantes son: $a = 1.260$, $b = 2.065$, $c = 0.771$ y $d = 2.299$

En la Tabla 6 se presentan los valores de SR obtenidos para los diferentes catalizadores. Se observa que el Pd/C y el BPd4-25 presentan las menores selectividades, mientras que el BPd4-70 y el Níquel las mayores. Se excluye al ensayo realizado con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ debido a que el porcentaje de conversión obtenido fue mínimo y el SR debe ser comparado en muestras con índices de yodo cercanos.

El análisis de la composición indica que los catalizadores menos selectivos presentan mayores contenidos de ácidos linoleico y esteárico, mientras que lo contrario es cierto para los más selectivos. Esto es, que la hidrogenación del ácido linoleico se lleva a cabo rápidamente, pero sin saturar totalmente el ácido graso, formando otros productos intermedios, isómeros posicionales y geométricos, lo cual se asocia a la mayor producción de ácidos grasos *trans*.

Esta tendencia es generalmente observada (34), por lo que se ven comprometidos la disminución de los TFA con la disminución en la selectividad, y los productores deben priorizar alguna de ellas, dependiendo la funcionalidad final deseada para un lote en específico. Cuando se desea principalmente la disminución del ácido linoleico para alargar la vida de anaquel del producto, se prefieren los catalizadores más selectivos, pero cuando se desea disminuir el contenido de TFA se prefieren catalizadores menos selectivos, a pesar de que aumente el contenido de ácido esteárico.

4.3.2.2 Efecto de la temperatura

El catalizador desarrollado en este trabajo fue evaluado en dos temperaturas de trabajo diferentes: 70°C y temperatura ambiente (aprox. 25°C). Se intentó realizar una prueba con níquel en estas mismas condiciones, pero aún después de 4 días de reacción no se observó cambio alguno en el sustrato.

Comparando los dos resultados, la disminución de la temperatura tuvo el efecto teórico esperado: disminución en la formación de ácidos grasos *trans*, pero también en la actividad y en la selectividad.

La actividad se midió en función de la disminución en el índice de yodo (61), expresada como:

$$\%conversion = \frac{IV_0 - IV_t}{IV_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

La disminución de la actividad se refleja principalmente en el tiempo de reacción. Tomó aproximadamente el doble de tiempo llegar a un índice de yodo similar cuando se trabajó a temperatura ambiente.

El contenido de ácidos grasos *trans*, cuya disminución era el objetivo de estas pruebas, disminuyó de 28.33%, cuando se trabajó a 70°C, a 11.25% cuando se trabajó a temperatura ambiente, lo que representa un descenso mayor a la mitad en su producción. Más aún, esta disminución no llevó a un aumento sustancial en el contenido de ácido esteárico, sino que hubo una mayor producción de ácido oleico.

Podría esperarse que al no haber un aumento significativo en el contenido de ácido esteárico la selectividad no se viera afectada, no obstante, debido a que el ácido linoleico no fue hidrogenado con la misma velocidad, sí disminuyó este

parámetro. A pesar de que el control en el descenso de la selectividad por parte del catalizador no fue el que se esperaba sí se observó un beneficio por parte de éste en el aumento no tan exagerado del ácido esteárico.

La disminución del 60% en la formación de ácidos grasos trans es algo notable. Esto se observa al compararlo con otros estudios, como el realizado por McArdle et al. (20) quienes, al igual que en este estudio, probaron la disminución de temperatura con aumento de presión y obtuvieron un descenso en la formación de TFA de 33% a 23.5%. En un estudio previo, Savchenko y Makaryan (62) hidrogenaron aceite de soya a 30°C (temperatura cercana a la utilizada en este estudio) y obtuvieron 12.5% de TFA en un índice de yodo de 96.6, lo que implicaría un mayor contenido de éstos en un IV de 70 o cercano.

Con estos resultados se observa el efecto trascendente que tiene la selección de las condiciones de reacción en la composición del producto final.

4.3.2.3 Efecto del catalizador en la actividad y composición

Se esperaba que, de todos los ensayos, la hidrogenación realizada con níquel tuviera el mayor porcentaje de conversión, ya que se efectúa a mayor temperatura (170°C) y mayor porcentaje de catalizador (0.05%), factores que favorecen la actividad catalítica. No obstante, después de 2 horas de reacción el aceite hidrogenado presentó un porcentaje de conversión de 35.0%.

Aunado al poco descenso en el índice de yodo, esta prueba exhibió el mayor porcentaje de ácidos grasos trans (31.02%) a pesar de tener un IV alto (81); con lo que se presume que a menores índices de yodo, como el de 70, este porcentaje aumentaría, dejando un producto con alto contenido de TFA.

Comparando con otros estudios similares, donde analizan catalizadores comerciales de níquel en condiciones como las utilizadas industrialmente, los

resultados de este ensayo fueron parecidos. En ellos se han obtenido porcentajes de ácidos grasos trans de 34.2% en un IV de 70.6 para un catalizador muy activo (57) y de 21.7% en un IV de 90 para un catalizador medianamente selectivo y activo (38).

Después de 2 horas de reacción en las mismas condiciones, el catalizador objeto de este estudio alcanzó un índice de yodo de 71 mientras que el catalizador de Pd/C únicamente llegó a un IV de 97, por tanto, el catalizador B-Pd-4 presenta mayor actividad que el Pd/C.

Respecto de los TFA se observa un contenido menor de éstos cuando se utiliza Pd/C como catalizador, no obstante, como se observó durante el progreso de la reacción (Fig. 10) a mayor índice de yodo, mayor contenido de ácidos grasos trans, por lo que sería necesario comparar el porcentaje de TFA con el mismo índice de yodo, para poder comparar la mayor o menor producción de éstos por parte de los catalizadores. Por ejemplo, Cizmeci et al. (58) hidrogenaron un aceite de soya utilizando Pd/C al 5% a 165°C y 2 bar de presión de H₂ y obtuvieron 50% de ácidos grasos trans en un índice de yodo cercano a 70.

4.3.2.4 Efecto del soporte

A fin de observar el efecto de soportar el paladio en la bentonita se realizó una hidrogenación utilizando Pd(AcO)₂ en polvo. Como se puede observar en la Tabla 6, esta prueba presentó muy poco descenso en el índice de yodo, en comparación con la prueba realizada utilizando el catalizador soportado, con lo que se comprueba el aumento en la actividad que se presenta al depositar el metal activo en un soporte y aumentar así el área que éste expone al medio de reacción.

Además, al utilizar el catalizador B-Pd-4 se obtuvieron mejores resultados que el Pd/C (*vide supra*), lo que presenta a la arcilla como un mejor soporte para acrecentar las cualidades del paladio como catalizador, indicando que el soporte

ejerce un efecto importante en la hidrogenación del aceite de soya bajo las condiciones de reacción seleccionadas para este estudio.

Así, la actividad mejorada por parte del catalizador desarrollado, se atribuye tanto al uso de paladio como metal activo, como a las características fisicoquímicas obtenidas gracias al soporte, principalmente al aumento del área superficial y el tamaño de poro. Las nanopartículas de paladio formadas, así como su distribución uniforme en la arcilla, permitieron la exposición de un número mayor de centros activos donde puede llevarse a cabo la reacción. Así mismo, el tamaño de los poros permitió el eficiente transporte de las moléculas de hidrógeno y del triglicérido a través de los poros, disminuyendo las limitaciones en la transferencia de masa, lo que llevó a una actividad mejorada. Esto concuerda con otros estudios donde el catalizador con el mayor tamaño de poro tuvo la mayor actividad (59).

Como regla general, los catalizadores de paladio presentan mayor actividad y menor formación de ácidos grasos trans, respecto de los convencionales de níquel, además de poder ser utilizados en condiciones de reacción más sutiles (21). No obstante, debido a su elevado precio y a que se requieren cantidades mínimas para realizar la hidrogenación, no han sido implementados como catalizadores de uso cotidiano (60). La composición del catalizador elaborado en este estudio es baja en su proporción de paladio, lo que ayudaría a disminuir el costo final del producto; así mismo, el hecho de que esté soportado en un sólido granular ayudaría a su filtrado. Además, se debe considerar el ahorro de energía que implicaría hidrogenar los aceites a temperatura ambiente.

5. CONCLUSIONES

El catalizador obtenido por impregnación húmeda incipiente con una sal de Pd(II) sobre una bentonita y su posterior reducción a Pd(0), proporciona un excelente catalizador para la hidrogenación de aceites vegetales. En las condiciones estudiadas, el catalizador mejoró significativamente la actividad y disminuyó la formación de ácidos grasos *trans* en la hidrogenación del aceite de soya. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura tiene un efecto fundamental sobre la actividad y la selectividad en la reacción de hidrogenación.

Así mismo, se encontró que la ^1H RMN es una herramienta efectiva para la rápida determinación del grado de insaturación de los aceites hidrogenados, esto mediante el cálculo del contenido de hidrógenos olefínicos, por lo que puede considerarse como una buena alternativa para realizar estas determinaciones necesarias en el control de los productos.

6. REFERENCIAS

1. Aguilar Ríos, G. G. y Salmones Blásquez, J. 2002. *Fundamentos de catálisis*. México: Alfaomega
2. De Jong, K. P. 2009. *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
3. Augustine, R. L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker.
4. Schwarz, J. A., Contescu, C. y Contescu, A. 1995. Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95, 477-510.
5. International Union of Pure and Applied Chemistry. 1995. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure & Applied Chemistry*, 67 (8/9), 1257-1306.
6. Le Page, J. F. 1987. *Applied Heterogeneous Catalysis. "Design. Manufacture. Use of solid catalysts"*. Paris: Éditions Technip.
7. Perego, C. y Villa, P. 1997. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305.
8. Geo Science World. *Clays and Clay Minerals*. [En línea]. Disponible en: <http://ccm.geoscienceworld.org/site/misc/whatareccm.xhtml> [Último acceso el 28 de febrero de 2015]
9. Varma, R. S. 2002. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58, 1235-1255.
10. Vaccari, A. 1999. Clays and catalysis: A promising future. *Applied Clay Science*, 14, 161-198
11. Secretaría de Economía. Coordinación General de Minería. Dirección General de Desarrollo Minero. *Perfil de mercado de la bentonita. 2013*. [En línea]. Disponible en: http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_bentonita_1013.pdf [Último acceso el 28 de febrero de 2015]

12. Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R. y Gutarra, A. 2005. Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 71 (1), 26-36.
13. Duong, L. V. 2005. *The morphology and structure of intercalated and pillared clays*. Queensland University of Technology, School of Physical and Chemical Sciences. PhD Thesis.
14. Perego, C. y Villa, P. 1997. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305.
15. Torales Gómez, E. 2014. *Bentonita mexicana modificada con bases y su aplicación en reacciones tipo Heck: síntesis de ácido cinámico*. México: UNAM, Facultad de Química. Tesis de licenciatura en Química.
16. Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sanchez, H. y Salmón, M. 2008. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25 (1), 135-144.
17. Leite, A., Araújo, E., Medeiros, V., Paz, R. y Lira H. 2011. *Comparative Study of Membranes Obtained from PA6 and PA66/National Clay Nanocomposites*. [En línea]. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology/comparative-study-of-membranes-obtained-from-pa6-and-pa66-national-clay-nanocomposites> [Último acceso el 28 de febrero de 2015]
18. Crocker, M., Buglass J. G. y Herold, R. H. M. 1993. Synthesis and Characterization of Palladium Crystallites Intercalated in Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 5, 105-109.
19. Farr, W.E. 2005. Hydrogenation: Processing Technologies. En: F. Shahidi ed. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th ed., vol 5. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 385-396
20. McArdle, S., Girish, S., Leahy, J.J., Curtin, T. 2011. Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 179-187.

21. Belkacemi, K., Boulmerka, A., Arul, J. y Hamoudi, S. 2006. Hydrogenation of vegetable oils with minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst. *Topics in Catalysis*, 37 (2-4), 113-120.
22. Lloyd, L. 2011. *Handbook of Industrial Catalysts*. New York: Springer.
23. McArdle, S., Curtin, T. y Leahy, J. J. 2010. Hydrogenation of sunflower oil over platinum supported on silica catalysts: Preparation, characterisation and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 382, 332-338.
24. Hunter, J. E. 2006. Dietary trans fatty acids: Review of recent human studies and food industry responses. *Lipids*, 41 (11), 967-992.
25. Organización Panamericana de la Salud. 2008. *Aceites saludables y la eliminación de ácidos grasos trans de origen industrial en las Américas. Iniciativa para la prevención de enfermedades crónicas*. [En línea]
Disponible en: <http://www.msal.gov.ar/argentina-saludable/pdf/aceites-saludables.pdf> [Último acceso el 01 de marzo de 2015]
26. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 2010. *Grasas y ácidos grasos en nutrición humana: Reporte de la consulta de expertos. Estudio FAO alimentación y nutrición No. 91*. [En línea]
Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/017/i1953s/i1953s.pdf> [Último acceso el 01 de marzo de 2015]
27. Wallace, A. K. y Mozaffarian, D. 2009. Trans-fatty acids and nonlipid risk factors. *Current Atherosclerosis Reports*, 11, 423-433.
28. Willet, W. C. y Mozaffarian, D. 2007. Trans fats in cardiac and diabetes risk: An overview. *Current Cardiovascular Risk Reports*, 1, 16-23.
29. Federal Register. The Daily Journal of the United States Government. *Food Labeling: Trans*. [En línea].
Disponible en: <https://www.federalregister.gov/articles/2003/07/11/03-17525/food-labeling-trans> [Último acceso el 02 de marzo de 2015]
30. Norma Oficial Mexicana NOM-043-SSA2-2012, Servicios básicos de salud. Promoción y educación para la salud en materia alimentaria. Criterios para brindar orientación.

31. Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCFI/SSA1-2010, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados – Información comercial y sanitaria.
32. Francis, F.J. ed. 2000. *Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology*, 2nd ed., vol. 2. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1313-1321.
33. Rajah, K. K. 2002. *Fats in Food Technology*. Boca Raton: CRC Press LLC.
34. Babaee, Z., Nikoopour, H. y Safafar, H. 2007. A comparison of commercial nickel catalysts effects on hydrogenation of soybean oil. *World Applied Sciences Journal*, 2 (6), 621-626.
35. Farrauto R.J. y Bartholomew, C. H. 1997. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Londres: Blackie Academic & Professional.
36. Balakos, M. W. y Hernández, E. E. 1997. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. *Catalysis Today*, 35, 414-425.
37. Hui, Y. H. ed. 2007. *Encyclopedia of Food Science and Technology*, vol. 2. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1428-1429.
38. Fernández, M. B., Sánchez, J. F., Tonetto, G.M., Damiani, D. E. (2009). Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 155, 941-949.
39. Miyake, Y., Yokomizo, K. y Narihida, M. 1998. Rapid determination of iodine value by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of American Oil Chemists Society*, 75, 15-19.
40. Ratnayake, W. M. N., Hansen, S. L. y Kennedy, M. P. 2006. Evaluation of the Cp-Sil 88 and SP-2560 GC columns used in the recently approved AOCS official method Ce 1h-05: Determination of cis-, trans-, saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids in vegetable or non-ruminant animal oils and fats by capillary GC method. *Journal of American Oil Chemists Society*, 83, 475-488.
41. AOCS, 2011. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 6th ed. Champaign, IL, USA.
42. Mineralien Atlas. *Montmorillonite*. [En línea]. Disponible en:

<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&language=english&mineral=Montmorillonite> [Último acceso el 28 de febrero de 2015]

43. Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R. y Llanos, B. P. 2008. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74 (1), 3-19.
44. Tian, J. y Lu, J. 2012. Preparation and properties of nanophase (Ce, Zr, Pr)O₂-doped alumina coating on cordierite ceramic honeycomb for three-way catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 121-133.
45. Lin, C-M., Hung, T-L, Huang, Y-H, Wu, K-T., Tang M-T., Lee, C-H, Chen, C. T. y Chen Y. Y. 2007. Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 75 (125426), 1-6.
46. International Union of Pure and Applied Chemistry. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
47. Divakar, D., Manikandan, D., Kalidos, G. y Sivakumar, T. 2008. Hydrogenation of benzaldehyde over palladium intercalated bentonite catalysts: Kinetic studies. *Catalysis Letters*, 125, 277-282.
48. Coenen, J. W. E. 1986. Catalytic hydrogenation of fatty oils. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 25, 43-52.
49. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. y Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation.
50. Thermo Scientific XPS. *Palladium*. [En línea]. Disponible en: <http://xpssimplified.com/elements/palladium.php> [Último acceso el 02 de marzo de 2015]
51. Mathew, J. P. y Srinivasan, M. 1995. Photoelectron spectroscopy (XPS) studies on some palladium catalysts. *European Polymer Journal*, 31 (9), 835-839.
52. Amali, A. J. y Rana, R. K. 2009. Stabilisation of Pd(0) on surface functionalised Fe₃O₄ nanoparticles: magnetically recoverable and stable

- recyclable catalyst for hydrogenation and Suzuki-Miyaura reactions. *Green Chemistry*, 11, 1781-1786.
53. Norma del Codex para Aceites Vegetales Especificados. Codex STAN 210-1999.
54. Guillén, M. D. y Ainhoa, R. 2003. Rapid determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, 688-696.
55. Plourde, M., Belkacemi, K. y Joseph A. 2004. Hydrogenation of sunflower oil with novel Pd catalysts supported on structured silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2382-2390.
56. Allen, R. R. 1982. Letter to the editor. *Journal of American Oil Chemists Society*, 59 (4), 204.
57. Tonetto, G. M., Sánchez, J. F., Ferreira, M. L. y Damiani, D. D. 2009. Partial hydrogenation of sunflower oil: Use of edible modifiers of the cis/trans-selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299, 88-92.
58. Savchenko, V. I. y Makaryan, I. A. 1999. Palladium catalyst for the production of pure margarine. *Platinum Metals Review*, 43 (2), 74-82.
59. Cizmeci, M., Musavi, A., Kayahan M. y Tekin, A. 2005. Monitoring of hydrogenation with various catalyst ratios. *Journal of American Oil Chemists Society*, 82, 925-929.
60. Cizmeci, M., Musavi, A., Tekin, A. y Kayahan, M. 2006. Comparison of two palladium catalysts on different supports during hydrogenation. *Journal of American Oil Chemists Society*, 83, 1063-1068.
61. Mbaraka, I. K. y Shanks, B. H. 2006. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. Review. *Journal of American Oil Chemists Society*, 83, 79-91.
62. Gray, J. I. y Russell, L. F. 1979. Hydrogenation catalysts – their effect on selectivity. *Journal of American Oil Chemists Society*, 56 (1), 36-44.