

MORAL, CAROLINA G  
Simulacion del proce

2012

71121

71121

MFN:
Clasif:
T-725

71121



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO**  
Facultad de Agronomía y Veterinaria

**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE  
ESENCIAL DE ORÉGANO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN INOCUIDAD  
Y CALIDAD DE ALIMENTOS**

Ingeniera Química Carolina G Moral

Director: Mg. Ing. Jorge Daniel Daghero (UNRC)

2012



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

Carolina G. Moral

M.Sc. Ing. Jorge Daniel Daghero.  
**Director**

**Tribunal Evaluador**

M.Sc. Ing. Silvia Miro

Dra. Ing. María Fernanda Gayol

Dra. Ing. María del Carmen Prámparo.

Prof. M.Sc. Rubén Davicino



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

### AGRADECIMIENTOS

Desearía expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra manera han colaborado en la realización de esta tesis.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mi familia y amigos por creer en mi y por su apoyo siempre incondicional.

Un agradecimiento muy especial al Ing. Jorge Daghero, que sin su experiencia, dedicación y sobretodo por su gran predisposición para colaborar a distancia, este trabajo no habría sido posible.

Quiero agradecer a los profesores Luis Toselli y Fernando Bonaterra, de la UTN Regional Villa María, por su desinteresada colaboración en este trabajo.

Mi agradecimiento a OLCA SAIC, empresa donde me desempeñé laboralmente durante parte del cursado de la Maestría en Inocuidad y Calidad de Alimentos y de la escritura de la presente tesis.

A Grupo Cavigliasso SA, empresa donde trabajo actualmente, cuya colaboración ha sido indispensable, ya que me han brindado no solamente una computadora para poder trabajar fuera de los horarios laborales, sino que además me han brindado apoyo para asistir a clases y consultas.

Por último, mi gratitud a todas aquellas personas no mencionadas y que han colaborado en la elaboración de este trabajo.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

### **Resumen:**

Los aceites esenciales son los constituyentes volátiles presentes en algunos organismos vegetales responsables de impartir los aromas característicos de cada planta. Una importante cantidad de extractos de especias y hierbas (oleorresinas y aceites esenciales) son demandados en el mercado internacional, siendo el aceite esencial de orégano uno de ellos.

El aceite esencial, obtenido usualmente por la técnica de arrastre con vapor, puede ser sometido a un tratamiento posterior, tal como la destilación batch para aislar sus componentes más valiosos y obtener así un producto de mayor calidad y con un valor agregado superior.

En el presente trabajo se propone estudiar y analizar el proceso de concentración por destilación batch de aceite esencial de orégano, mediante la simulación usando el programa CHEM CAD 5.2. El uso de este programa permitirá determinar las condiciones operativas óptimas y la capacidad de concentración de los compuestos de interés.

### **Abstract:**

Essential oils are volatile constituents present in some plant organisms responsible for imparting the characteristic aromas of each plant. A significant amount of spice and herb extracts (oleoresins and essential oils) are demanded in the international market, being the essential oil of oregano one of them.

The essential oil, usually obtained by steam distillation technique, can be subjected to further processing such as batch distillation in order to isolate its most valuable components and thus obtain a higher quality product with higher added value.

The aim of this work is to simulate and analyze the process of concentration by batch distillation of essential oil of oregano, using the program CHEMCAD 5.2. This program will determine the optimum operating conditions with the purpose of concentrate the compounds of interest.



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

**ÍNDICE GENERAL**

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITULO 2: OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>CAPITULO 3: ACEITE ESENCIAL DE OREGANO: ORIGEN, OBTENCION, CARACTERISTICAS Y USOS</b> .....	<b>7</b>
3 -1 Plantas Aromáticas .....	7
3.2 Aceites Esenciales.....	9
3 -2.1 Definición.....	9
3 -2.2 Extracción de aceites esenciales.....	10
3 -2.3 Tipificación de productos aromáticos.....	11
3 -2.4 Caracterización de los aceites esenciales.....	12
3 -2.5 Propiedades de los aceites esenciales.....	14
3 -3 Orégano.....	14
3 -3.1 Zonas de cultivo y mercado a nivel mundial.....	17
3 -3.2 Mercado en Argentina.....	18
3 - 4 Composición Química del Orégano.....	19
3 -5 Actividad Biológica del Orégano.....	22
3 -5.1 Actividad Antioxidante.....	22
3 -5.2 Potencial Antimicrobiano.....	26
3 -5.3 Efecto Antiparasítico .....	28
3 -5.4 Acción Estrogénica.....	28
3 -5.5 Actividad Insecticida.....	29
3 -5.6 Capacidad Antigenotóxica.....	30
3 - 6 Usos y Aplicaciones Industriales.....	31
3-7 Concentración del Aceite Esencial de Orégano.....	33
3 -8 Simulación de Procesos: Destilación Batch.....	36
<b>CAPITULO 4: CONCENTRACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO DE CULTIVARES ARGENTINOS</b> .....	<b>38</b>



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

4 -2.1 El orégano en Argentina.....	38
4-2.2 Variedades y rendimientos de Aceite Esencial de Orégano en Argentina.....	41
4 -3. Simulación del proceso de Destilación Batch.....	52
4 - 3.1 Modelado Matemático de una Columna de Destilación Batch.....	53
4 - 3.2 Configuración de una Columna de Destilación Batch.....	53
4 -3.3 Modos de operación de una Columna de Destilación Batch.....	54
4 -3.4 Modelos Matemáticos y Simuladores Comerciales.....	55
4 - 3.5 Modelos Termodinámicos.....	60
4 - 3.6 Simulación de la destilación de aceite esencial de orégano: concentración de timol.....	66
4 -3.6.1 Estimación previa de condiciones de operación.....	66
4 - 3.6.2 Simulaciones realizadas.....	70
<b>CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO: Reportes CHEMCAD de simulaciones realizadas.....</b>	<b>100</b>





SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

**INDICE DE TABLAS**

<b>TABLA N° 1:</b> Clasificación taxonómica de las Plantas Aromáticas.....	<b>8</b>
<b>TABLA N° 2:</b> Características de varios tipos de orégano.....	<b>15</b>
<b>TABLA N° 3:</b> Composición química de Origanum y Lippia.....	<b>22</b>
<b>TABLA N° 4:</b> Actividades biológicas de orégano.....	<b>23</b>
<b>TABLA N° 5:</b> Actividad antioxidante y anti-radical del aceite esencial de orégano Mexicano .....	<b>25</b>
<b>TABLA N° 6:</b> Zonas de producción de orégano en Argentina.....	<b>39</b>
<b>TABLA N° 7:</b> Composición del Aceite Esencial de Orégano en Argentina.....	<b>44</b>
<b>TABLA N° 8:</b> Rendimientos e Ingreso Bruto por Hectárea para el 2do corte de 4 variedades de orégano.....	<b>46</b>
<b>TABLA N° 9:</b> Composición del aceite esencial de cuatro cultivares de orégano cultivadas en Quebrada de Humahuaca.....	<b>49</b>
<b>TABLA N° 10:</b> Composición Química(%) de los compuestos de los aceites esenciales de orégano de cuatro clones estudiados.....	<b>51</b>
<b>TABLA N° 11:</b> Propiedades fisicoquímicas de Timol, P-cimeno y $\alpha$ -pineno.....	<b>66</b>
<b>TABLA N° 12:</b> Condiciones iniciales y finales de la operación de destilación discontinua del sistema Timol - p-Cimeno.....	<b>68</b>
<b>TABLA N° 13:</b> Numero mínimo de etapas teóricas de equilibrio y relación de reflujo mínimo para destilación discontinua del sistema Timol- p-cimeno.....	<b>70</b>
<b>TABLA N° 14:</b> Resultados obtenidos de simulación con distintas condiciones operativas para 1 paso de operación.....	<b>74</b>
<b>TABLA N° 16:</b> Resultados obtenidos de simulación con distintas condiciones operativas para 2 pasos de operación.....	<b>75</b>



## INDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA Nº 1:</b> Distribución del orégano en el mundo.....	<b>17</b>
<b>FIGURA Nº 2:</b> Estructura química de los principales componentes en orégano	<b>20</b>
<b>FIGURA Nº 3:</b> Estructura química de los principales flavonoides en orégano...	<b>20</b>
<b>FIGURA Nº 4:</b> Figura Nº 4: Inhibición de la peroxidación lipídica de algunas especies y aditivos.....	<b>32</b>
<b>FIGURA Nº 5:</b> Estructura química de timol y carvacrol.....	<b>34</b>
<b>FIGURA Nº 6:</b> Planta de <i>Origanum vulgare</i> .....	<b>40</b>
<b>FIGURA Nº 7:</b> Planta de <i>Origanum mejorana</i> .....	<b>41</b>
<b>FIGURA Nº 8:</b> Proporción de Timol y Carvacrol en el aceite esencial de distintas variedades de orégano.....	<b>46</b>
<b>FIGURA Nº 9:</b> Composición el aceite esencial de tres cultivares de orégano cultivados en Traslasierra, Córdoba, Argentina.....	<b>47</b>
<b>FIGURA Nº 10:</b> Configuración de una columna de destilación Batch.....	<b>53</b>
<b>FIGURA Nº 11:</b> Esquema de las corrientes de vapor y líquido en una columna de destilación.....	<b>56</b>
<b>FIGURA Nº 12:</b> Curva de equilibrio del sistema Timol-P-cimeno, para una presión de tope de columna de 8 atm.....	<b>69</b>
<b>FIGURA Nº 13:</b> Esquema de operación.....	<b>73</b>
<b>FIGURA Nº 14:</b> Variación de la cantidad de Timol obtenida en el calderin según distintas Relaciones de Reflujo para distintas concentraciones iniciales en un tiempo de 3.25 hs.....	<b>77</b>
<b>FIGURA Nº 15:</b> Variación de la concentración final de timol en el calderin según distintas Relaciones de Reflujo para concentraciones iniciales.....	<b>77</b>
<b>FIGURA Nº 16:</b> Variación de la cantidad de energía requerida según distintas Relaciones de Reflujo para distintos tiempos de destilación.....	<b>78</b>
<b>FIGURA Nº 17:</b> Variación de la cantidad de timol obtenida en el hervidor según distintas Relaciones de Reflujo para destilación en 1 y 2 pasos.....	<b>79</b>
<b>FIGURA Nº 18:</b> Variación de la cantidad energía total requerida según distintas Relaciones de Reflujo para destilación en 1 y 2 pasos .....	<b>79</b>



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

NOMENCLATURA

$A_j, B_j, C_j$	Constantes de la ecuación de Antoine para el comp. j	
D	Caudal másico destilado	kg
D'	Cantidad de Destilado	kg
$H_N$	Acumulación en el plato N	kg
$H_D$	Acumulación en el condensador	kg
$I_B$	Entalpía del líquido en el hervidor	Kcal/kg
$I_N$	Entalpía del líquido que sale del plato N	Kcal/kg
$I_{N-1}$	Entalpía del líquido que sale del plato N-1	Kcal/kg
$I_N$	Entalpía del líquido que sale del plato N	Kcal/kg
$I_D$	Entalpía del líquido en el condensador	Kcal/kg
$J_B$	Entalpía del vapor en el hervidor	Kcal/kg
$J_N$	Entalpía del vapor que sale del plato N	Kcal/kg
$J_1$	Entalpía del vapor que sale del plato 1	Kcal/kg
$k_1, k_2, k_3, k_4$	Constantes del método de Runge-Kutta	
$L_N$	Caudal de líquido que sale del plato n	kg
$L_{N-1}$	Caudal de líquido que sale del plato n-1	kg
$M_B$	Acumulación en el Hervidor	kg
N	Número de platos de la columna	
n	Plato arbitrario	
NC	Número de componentes	
P	Presión Total de Trabajo	mmHg
$P_n$	Presión en el plato n	mmHg
$P_j$	Presión parcial del componente j	mmHg
$P_j^0$	Presión de vapor del componente j	mmHg
$Q_B$	Calor comunicado al hervidor	kg/h
$Q_D$	Calor extraído al condensador	kg/h



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

Re	Relación de reflujo externa	
t	Tiempo	Horas
T	Temperatura	°C
T <sub>Eb</sub>	Temperatura ebullición en el Plato n	°C
V <sub>B</sub>	Caudal de vapor que sale del hervidor	kg
V <sub>N</sub>	Caudal de vapor que sale del plato n	kg
V <sub>N+1</sub>	Caudal de vapor que sale del plato n	kg
V <sub>1</sub>	Caudal de vapor que sale del plato 1	kg
x <sub>j</sub>	Composición del componente j en la fase líquido	kg del comp /kg
x <sub>n</sub>	Variable genérica en el método Rungge –Kutta	kg del comp /kg
x <sub>n+1</sub>	Variable genérica en el método Rungge –Kutta	kg del comp /kg
x <sub>Bj</sub>	Composición del componente j en el hervidor	kg del comp /kg
x <sub>Dj</sub>	Composición del componente j en el destilado	kg del comp j/kg
x <sub>Nj</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato n	kg del comp j/kg
x <sub>N-1,j</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato n-1	kg del comp j/kg
x <sub>nk</sub>	Composición del componente k del liq. de salida plato n	kg del comp j/kg
x <sub>Nj</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato N en fase líquida	kg del comp j/kg
y <sub>1</sub>	Composición del componente j en fase gas	kg del comp j/kg
y <sub>Bj</sub>	Composición del componente j en el vapor en el hervidor	kg del comp j/kg
Y <sub>Nj</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato N	kg del comp j/kg
y <sub>N+1j</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato n+1	kg del comp j/kg
Y <sub>N,k</sub>	Composición del comp. k en el vapor que sale del plato n	kg del comp j/kg
Y <sub>1j</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato 1	kg del comp j/kg
x <sub>b<sup>lk</sup></sub>	Composición del componente volátil en el hervidor	kg del comp j/kg
x <sub>b<sup>hk</sup></sub>	Composición del componente pesado en el hervidor.	kg del comp j/kg
Lk	Componente clave liviano	
Hk	Componente clave pesado	



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

$N_{min}$	Número mínimo de etapas en equilibrio.	
$x_f^{lk}$	Composición componente liviano	kg del comp /kg
$x_f^{hk}$	Composición componente liviano	kg del comp /kg
$x_F$	Composición inicial de Timol en el hervidor	kg del comp j/kg
$x_W$	Composición final de Timol en el hervidor	kg del comp j/kg
$W$	Cantidad final de timol en el hervidor	kg
$E_{her}$	Energía requerida en el hervidor	Kcal
$E_{con}$	Energía requerida en el condensador	Kcal
$E_{total}$	Energía total requerida	Kcal



## INTRODUCCIÓN

El sector de plantas medicinales y de hierbas aromáticas y saborizantes industrializables representa un gran potencial para los países como Argentina que poseen la capacidad de desarrollar cultivos de especies aclimatadas en nuestro medio y lograr su aprovechamiento agroindustrial, lo que hace imprescindible sistematizar acciones y documentar información de investigaciones que permitan promover un valor agregado a los materiales procesados de manera primaria mediante la industrialización y comercialización de las fracciones y componentes constitutivos de dichos materiales vegetales.

Los aceites esenciales (aceites volátiles que son las esencias aromáticas concentradas de las plantas) y sus derivados, son ingredientes importantes que se utilizan en las industrias alimenticia, cosmética, farmacéutica y otras industrias relacionadas. Convencionalmente se obtienen de las plantas mediante destilación con vapor o hidrodestilación. Los extractos iniciales o aceites esenciales crudos así obtenidos pueden contener cientos de especies químicas individuales. Frecuentemente estos extractos deben ser procesados (fraccionados) para obtener productos (mezclas o componentes puros) de alto valor.

Existen varios métodos para extraer compuestos valiosos de los aceites esenciales (Porter, 2001; Garti et al, 2003). La concentración de los componentes de interés se puede llevar a cabo por destilación fraccionada en vacío, por extracción de los componentes oxigenados con alcohol diluido u otros solventes, o por combinación de ambas.

La necesidad de nuevos productos, así como de una nueva cultura del cuidado del medio ambiente, del ahorro y optimización de energía y del uso racionalizado de combustibles, hace necesario que la ingeniería química busque alternativas económicas y factibles para la solución de estos nuevos retos. La simulación de procesos es una herramienta eficaz y efectiva para el análisis, la síntesis y la optimización de procesos, proponiendo diferentes alternativas para resolver estos retos modernos.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

Las áreas de aplicación de la simulación son muy amplias, numerosas y diversas, basta mencionar sólo algunas de ellas: análisis del impacto ambiental causado por diversas fuentes, análisis y diseño de sistemas de manufactura Análisis y diseño de sistemas de comunicaciones, etc.

Los simuladores comerciales han evolucionado considerablemente en las últimas décadas, convirtiéndose hoy en herramientas de aplicación cuyo uso resulta esencial tanto en el ámbito industrial como en el área educativa (Maciel et al, 1998).

Un simulador como CHEMCAD posibilita a sus usuarios evaluar las condiciones de funcionamiento de un determinado proceso o equipo, realizar su dimensionamiento, proponer alternativas de operación mediante modificación de sus variables, al tiempo que permite disponer de un amplio banco de datos de componentes con la posibilidad de incorporar nuevos, entre otras muchas opciones (Chemstations, 2005).



## CAPÍTULO N° 1: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde muy temprano, la humanidad determinó los potenciales usos de las plantas que nos rodean. A través de la prueba y error, se encontraron plantas de sabores agradables, apetitosos y que podían curar, y otras de sabores desagradables y hasta incluso venenosas.

Las plantas (hierbas y especias) con aromas y sabores fuertes fueron aprovechadas para aliviar enfermedades y/o resaltar el sabor de las comidas.

Las antiguas culturas alcanzaron admirables conocimientos en el uso de las hierbas, y con extraordinaria maestría se sirvieron de ellas para sazonar las comidas, elaborar remedios y perfumes. Es así como documentos procedentes de Egipto, China, Arabia, Persia y Grecia demuestran los conocimientos que se poseían en el cultivo y uso de las especias. Ya se conocían las propiedades medicinales del laurel y la adormidera, y muchas de las especias eran valoradas a nivel del oro, influyendo en gran medida en la historia de una comunidad. Las mismas se utilizaban para conservar alimentos y facilitar la digestión, y para elaborar bebidas como cerveza, vino e hidromiel. Con ellas también se preparaban remedios caseros, cosméticos e insecticidas (Loewenfeld y Back, 1980).

Actualmente, el mercado internacional de productos aromáticos ha venido experimentando un constante crecimiento a partir de los años 70 con ritmos que duplican o triplican, según los casos, el crecimiento de la población mundial. Entre los factores que impulsan este crecimiento se incluyen la tendencia hacia una vida más sana que impone el uso de productos naturales y el auge de las comidas étnicas. Por otra parte, existe una clara tendencia al reemplazo en la industria alimenticia de condimentos en su estado natural por los aceites esenciales y las oleorresinas dadas las ventajas que estos ofrecen respecto a los sólidos, tales como menor volumen, mejor conservación, menores fletes y espacios de almacenajes, mejor dispersión en mezclas alimenticias (Arizio y Curioni, 2003).

Hace algún tiempo atrás, la poderosa competencia de los productos artificiales, ha hecho perder el interés por aquellas sustancias naturales, hasta





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

casi olvidarlas. A pesar de ello, en los últimos años han resurgido debido a la evidencia científica que demuestra que las mismas poseen ciertas propiedades beneficiosas para la salud. Por tal motivo, muchas de las plantas medicinales y aromáticas de entonces se siguen utilizando hoy en día, conociéndose, en la mayoría de los casos, los principios activos responsables de sus actividades biológicas (Schnitzer, 1990).

La utilización de aceites esenciales como sustancias medicinales es una aplicación que actualmente es impulsada, al quedar englobada dentro del importante auge que experimentan los productos naturales desde hace algunas décadas en los países más desarrollados. Así, aparecen estudios y trabajos de investigación relacionados con interesantes características y propiedades de los aceites esenciales. Particularmente, el aceite esencial de orégano es objeto de estudio por sus propiedades antibacteriana, antifúngica y antioxidante (Lombardo, 2008; Basílico y Basílico, 1999). La actividad biológica está ligada a los isómeros fenólicos timol y carvacrol presentes en el aceite esencial (Yanishlieva et al, 1999; Bendaohu et al, 2008).

Si bien existen numerosos métodos para extraer los aceites esenciales de las plantas, la extracción por arrastre con vapor de agua es el método más difundido para obtener aceites esenciales a partir de hierbas aromáticas. Los aceites esenciales están constituidos químicamente por terpenoides y fenilpropanoides, compuestos que son volátiles y por lo tanto factibles de ser separados por arrastre con vapor de agua. El aceite esencial obtenido puede ser sometido a un tratamiento posterior orientado a aislar sus componentes más valiosos y obtener así un producto de mayor calidad y con un valor agregado superior.

La creciente capacidad de las computadoras y la inmensa investigación en el campo de la Ciencia de la Computación otorgan nuevas herramientas para apoyar el proceso de la toma de decisiones en diversas disciplinas y áreas de diseño y manejo de la industria. La simulación es una metodología para el análisis de procesos basada en la construcción de un modelo que describe el comportamiento del sistema (Ríos et al, 2000).

Las características de la simulación la han vuelto una herramienta muy poderosa para la planificación y la toma de decisiones en las organizaciones.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

La simulación es la experimentación de procesos mediante el uso de una computadora. Tales experimentos comprenden relaciones matemáticas y lógicas, necesarias para describir el comportamiento y la estructura de sistemas complejos del mundo real, que de otra manera se lograrían a través de largos periodos de tiempo (Ríos et al, 2000).



## **CAPÍTULO N° 2: OBJETIVOS**

### **2-1. OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general de este proyecto es simular el proceso de la concentración de aceite esencial de orégano mediante destilación utilizando el software CHEMCAD 5.2

### **2-2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Adquirir un conocimiento cabal sobre la calidad de los cultivares de orégano implantados en Argentina, con énfasis en el análisis de rendimiento y composición de aceite esencial de las distintas variedades.
2. Diseñar y simular la operación de destilación batch mediante modelos matemáticos para analizar y predecir el comportamiento de los sistemas bajo estudio.
3. Determinar las condiciones operativas adecuadas para el óptimo rendimiento de concentración del aceite esencial de orégano.



### **CAPÍTULO Nº 3: ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO: ORIGEN, OBTENCIÓN, CARACTERÍSTICAS Y USO.**

#### **3-1 PLANTAS AROMÁTICAS**

Las plantas medicinales son aquellas que elaboran productos llamados principios activos, que son sustancias que ejercen una acción farmacológica, beneficiosa o perjudicial, sobre un organismo vivo. Las plantas aromáticas son plantas medicinales cuyos principios activos están constituidos, total o parcialmente, por aceites esenciales (Muñoz, 1993).

Las plantas aromáticas han sido cultivadas desde tiempos inmemorables, con el fin de mejorar el sabor de las comidas y perfumar el medio ambiente. En los últimos decenios, la utilización de plantas y hierbas para fines farmacéuticos sufrió un proceso de reducción, a pesar de la creciente preferencia de los consumidores por los productos naturales en la medicina. No obstante, esta situación ha comenzado a revertirse en la actualidad. El fenómeno se inició cuando los técnicos de las industrias alimenticia y farmacéutica se volcaron al uso de sustitutos sintéticos más aprovechables y, consecuentemente, de menor costo (Muñoz, 1993).

Las especias constituyen un cierto número de plantas aromáticas que el hombre utiliza por sus características organolépticas, que confieren ciertos aromas, colores y sabores agregados a los alimentos y bebidas, y los hacen más apetitosos, gratos y sabrosos al olfato, vista y paladar (Muñoz, 1993). Las partes secas de la planta, como raíces, brotes, cortezas, hojas y semillas, adicionadas a distintos alimentos, otorgan a éstos sabor, estímulo y color característicos. Son utilizadas como especias *Origanum vulgare* (orégano), *Thymus vulgaris* (tomillo), *Rosmarinus officinalis* (romero), *Salvia officinalis* (salvia), *Majorana hortensis* (marjorana), etc., pertenecientes a la familia Labiatae (Hirasa y Takemasa, 1998).

La Taxonomía de Linneo o Taxonomía Linneana clasifica a los seres vivos en diferentes niveles jerárquicos, comenzando originalmente por el de Reino. Hoy, se considera el Dominio como una jerarquía suprarreal, dada la



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

reciente necesidad de incluir también a Bacterias y a Arqueas. Los reinos se dividen en Filos o Phyla (en singular, Phylum) para los animales, y en Divisiones para plantas y otros organismos. Éstos se dividen en Clases, luego en Órdenes, Familias, Géneros y Especies

En la Tabla N°1 se presenta la clasificación taxonómica de las distintas Plantas Aromáticas (Nakatani, 1992).

TABLA N° 1: Clasificación taxonómica de las Plantas Aromáticas.

Adaptado de Nakatani (1987)

Angiospemeae	Dicotiledoneae	Sympetaleae	Tubiflorae	Labiatae	Albahaca, Mejorana, Menta, Salvia, Romero, Tomillo	
				Solanaceae	Chile, Pimentón, Pimiento rojo	
				Pedaliaceae	Ajonjolí	
				Vervenaceae	Orégano Mexicano	
			Campunulatae	Compositae	Camomila, Chicoria, Estragón	
			Arquiclamydeae	Piperales	Piperaceae	Cubeba, pimienta larga, pimienta
					Myristicaceae	Macis, Nuez moscada
				Ranales	Lauraceae	Laurel, Canela, Casia
					Magnoliaceae	Anís estrellado
				Rhoeadales	Crucíferas	Mostaza, Wasabi
		Myrtiflorae		Myrtaceae	Pimienta inglesa, Clavo	
		Unbelliflorae	Umbelliferae	Anís, Comino, Apio, Chirivía, Cilantro, Comino, Eneldo, Hinojo, Perejil		
		Monocotiledoneae	Liliiflorae	Liliaceae	Ajo, Cebolla	
				Iridaceae	Azafrán	
			Scitamineae	Zingiberaceae	Cardamomo, Jengibre	
			Orchidales	Orquidaceae	Vainilla	



## 3- 2 ACEITES ESENCIALES

### 3- 2.1 Definición:

Se define a los Aceites Esenciales como una mezcla de componentes volátiles, producto del metabolismo secundario de las plantas en cuya composición interviene una porción de hidrocarburos del grupo de los terpenos que responden a la fórmula  $(C_5H_8)_n$  junto con otros compuestos casi siempre oxigenados (alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos y compuestos fenólicos) que son los que transmiten a los aceites el aroma que los caracteriza.

Los aceites esenciales son productos olorosos, obtenidos de distintas maneras de plantas aromáticas o partes de ellas, que ocupan un papel importante en los mercados de las parafarmacias, perfumería, cosmetología y la agro-industria (Bruneton et al, 1991). Los mismos son conocidos por poseer propiedades multifuncionales (antibacterianos, antifúngicos y anti-inflamatorios)

Los mayores productores de aceites esenciales son países en desarrollo: Brasil, Egipto, India, México e Indonesia, mientras que los mayores consumidores son los países industrializados: Estados Unidos, Europa Occidental y Japón. El crecimiento del mercado de los aceites esenciales fue estimado en aproximadamente un 4% anual (Zygodlo, 2006).

Si bien los especialistas aseguran que las ventas de fitofármacos en Estados Unidos y Europa se triplicaron hacia fines de la década del '90, estimándose en un valor de u\$s 8.000 millones, existe en Europa un resurgimiento por el uso de hierbas en la medicina tradicional. En el año 2004, el comercio mundial de plantas aromáticas fue de aproximadamente 310 millones de toneladas, equivalente a un valor de u\$s 1500 millones. El crecimiento anual esperado es del 4%, es decir que a nivel mundial, cada 15 años se duplica el consumo (Berzins y Romagnoli, 2004).

El uso de aceites esenciales provenientes de especies aromáticas (orégano, romero, tomillo, salvia) abundantes en las serranías cordobesas y cultivadas para su uso comercial en nuestra provincia, podrían ser adicionados a diferentes alimentos con el propósito de preservar su vida útil y



ser consumidos con sus características organolépticas e higiénicas adecuadas.

### 3- 2.2 EXTRACCION DE ACEITES ESENCIALES

Estos líquidos aceitosos pueden ser obtenidos de distintas partes de un vegetal (flores, brotes, semillas, hojas, ramas, corteza, frutos, raíces, tallos, exudados) por distintos métodos extractivos (Burt, 2004; Elder, 2005).

Se describen brevemente a continuación las alternativas tecnológicas mas utilizadas.

- **Extracción por solventes**: el aceite esencial es extraído del material vegetal por contacto con un solvente, el cual luego es separado por destilación a presión reducida o con arrastre de vapor.

- **Extracción supercrítica**: similar a la anterior, pero se utiliza como solvente un gas, generalmente CO<sub>2</sub>, en condiciones especiales de presión y temperatura (condiciones supercríticas)

- **Extracción por microondas**: se utilizan equipos que generan microondas y base acuosa.

- **Enfleurage**: el material vegetal se pone en contacto con grasas semisólidas purificadas durante varias horas y luego, por arrastre con vapor o solvente, se obtiene el aceite esencial.

- **Hidrodestilación**: Es método más utilizado en la producción de aceites esenciales. Se basa en producir vapor dentro del equipo e inyectarlo por medio de distribuidores a través del material vegetal, el cual se encuentra en contacto con el agua. El separador posee un retorno al equipo.

- **Arrastre con vapor**: Se utiliza vapor saturado o sobrecalentado producido fuera del equipo principal pero el material no está en contacto directo con el agua generadora del vapor.



## 2- 2.3 TIPIFICACION DE PRODUCTOS AROMATICOS

Los extractos obtenidos a partir de plantas aromáticas y medicinales se clasifican de acuerdo al método de preparación en:

- ✓ Pomadas
- ✓ Concretos
- ✓ Absolutos
- ✓ Resinoides
- ✓ Tinturas

A continuación se realizará una breve descripción de cada uno de estos extractos (Bauer, 1993):

**Pomadas:** Son parafinas que contienen fragancias que son producidas a partir de flores por medio de la técnica de Enfleurage en Caliente o en Frío.

El Enfleurage en Caliente o Maceración es el procedimiento más antiguo que se conoce para la preservación de los compuestos odoríferos de las plantas aromáticas. En este método las flores u otras partes de las plantas son directamente sumergidas en parafinas o aceites calentados a 60 – 70 °C los cuales absorben el aroma. Posteriormente las flores agotadas son separadas del aceite y son prensadas para recuperar el aceite que las impregna. En el Enfleurage en Frío, los compuestos volátiles liberados por las flores son absorbidos por las grasas en un largo período de tiempo.

Esta categoría de producto ha dejado de tener vigencia en el mercado actual ya que los procedimientos artesanales involucrados requerían de mucha mano de obra y fueron reemplazados por técnicas de extracción por solventes más eficientes.

**Concretos:** Son preparados por extracción del material vegetal fresco con solventes no polares (tolueno, hexano, éter de petróleo, etc). Luego de la disolución de las fragancias, el solvente es transferido a un concentrador donde el volumen de la solución es drásticamente reducido y el solvente





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

eliminado es reciclado. La solución concentrada es luego tratada por destilación al vacío y el residuo obtenido conocido como “concreto”, presenta una coloración oscura y un aspecto ceroso debido a la presencia de compuestos no volátiles entre los que se incluyen los pigmentos y las ceras (Mukhopadhyay, 2000). En todo el proceso, la temperatura es mantenida a *bajos valores* (40-60 °C).

**Absolutos:** son preparados por disolución de los concretos en etanol. Los compuestos, principalmente ceras, que luego precipitan en frío entre - 20°C y - 25°C, son luego eliminados por medio de filtración. Después de la evaporación del etanol se obtiene el absoluto. El rendimiento de esta operación es del 50 % partiendo del concreto como materia prima. Los absolutos son completamente solubles en etanol y pueden ser libremente utilizados como ingredientes de perfumería.

**Oleorresinas de especias:** Son una mezcla de resinas con aceites volátiles, las cuales se obtienen de vegetales deshidratados por extracción con un solvente, a lo que sigue la eliminación del disolvente mediante evaporación. Son habitualmente líquidos viscosos o sustancias semisólidas. Las más usadas son las oleorresinas de pimienta negra, canela, páprika, jengibre, cúrcuma, nuez moscada, etc.

**Aceite esencial:** Es el producto volátil obtenido por un proceso de arrastre con vapor de agua, expresión o destilación. Es una mezcla compleja de sustancias miscibles entre sí e inmiscibles en agua.

### 3- 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES

La fracción de una planta medicinal o aromática llamada aceite esencial constituye una mezcla compleja de metabolitos secundarios altamente enriquecidos en compuestos orgánicos volátiles con una base estructural tipo isopreno. Estos son los llamados terpenos, cuya estructura química general es



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>, dentro de los cuales podemos encontrar monoterpenos ( $C_{10}$ ) y sesquiterpenos ( $C_{15}$ ). Junto a otros constituyentes de los aceites esenciales, los monoterpenos son los responsables químicos de la fragancia y las propiedades biológicas de las plantas (Cowan, 1999; Demo et al 2002; Dorman y Deans, 2000; Hirasa y Takemasa, 1998; Kalemba y Kunicka, 2003; Muñoz, 1993).

Los aceites esenciales son producidos por las plantas como una protección natural frente al ataque de bacterias, hongos o insectos. Los glúcidos producidos a partir del proceso de fotosíntesis en los cloroplastos de las hojas de las plantas son utilizados por las mismas de dos formas: una parte de estos compuestos son almacenados en diferentes órganos de la planta como elementos de reserva para formar nuevas células, y otra parte de los glúcidos se transforma en lípidos y sus aceites (terpenos y componentes aromáticos), heterósidos, ácidos orgánicos, etc (Muñoz, 1993; Wallace, 2004.)

Los aceites esenciales están contenidos en células y tejidos especiales de la planta, y difunden al exterior a través de la epidermis de las hojas y de las flores por canales excretores (Hirasa y Takemasa, 1998; Muñoz, 1993).

El análisis composicional de los aceites esenciales se realiza a través de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa. Los componentes mayoritarios pueden constituir hasta un 85% del aceite esencial completo, mientras que los demás componentes están presentes solo como trazas. Los primeros son los responsables principalmente de las propiedades antibacterianas de los aceites esenciales (Burt, 2004).

La composición de los aceites esenciales de diferentes partes de la misma planta puede diferir ampliamente. Por ejemplo, el aceite esencial de coriandro (*Coriandrum sativum*) obtenido a partir de las semillas tiene una composición bastante diferente al del cilantro, el cual se obtiene a partir de las hojas inmaduras de la misma planta (Burt, 2004).

Las cualidades antisépticas de plantas aromáticas y medicinales y sus extractos han sido reconocidas desde la antigüedad, por lo cual se han intentado caracterizar estas propiedades en el laboratorio desde principios del siglo XX (Dorman y Deans, 2000).



### 3- 2.5 PROPIEDADES DE LOS ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales o sus componentes puros poseen propiedades antibacterianas, antivirales, antitoxigénicas, antiparasitarias, antifúngicas, insecticidas, sedativas y antidepresivas, analgésicas, ansiolíticas y antimalarías. Estas características posiblemente están estrechamente relacionadas a la función que cumplen estos compuestos en las plantas (Burt, 2004; Sivropoulou et al 1996). Varios aceites esenciales producen efectos farmacológicos, demostrando propiedades anticancerígenas, antioxidantes, anti-inflamatorias y antimutagénicas (Ipek et al, 2005; Kalemba y Kunicka, 2003; Zygadlo, 2006).

Actualmente ha resurgido el interés científico en el estudio de la actividad antimicrobiana de los aceites esenciales, debido a que se ha incrementado la preocupación en el control de enfermedades de origen microbiano en humanos, animales y vegetales, y en el consumo de alimentos más naturales, sustituyendo conservantes químicos por estas sustancias como conservantes naturales, pudiendo evitar el crecimiento de patógenos de origen alimentario (bacterias, hongos filamentosos toxicogénicos y virus de plantas y animales) o retrasando el proceso de deterioro iniciado por contaminantes microbianos (hongos, levaduras, bacterias) (Burt, 2004; Dorman y Deans, 2000; Skandamis y Nychas, 2002; Baratta et al 1998; Tsigarida et al, 2000).

### 3- 3 ORÉGANO

El orégano es utilizado como condimento alimentario, especialmente para carnes, pizzas y pastas. En medicina es reconocido como una hierba estimulante, tranquilizante, desinfectante, antiséptica y efectiva en el tratamiento de resfríos, estomáquicas, en la disminución del apetito, afecciones de la garganta, jaquecas, dolores musculares y tensión, enfermedades de la piel, venas varicosas y reumatismo.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO



La hoja del orégano es usada no solamente como condimento de alimentos sino también en la elaboración de cosméticos, fármacos y licores; estos motivos lo han convertido en un producto de exportación. Adicionalmente, la Organización Mundial de la Salud estima que cerca del 80% de la población en el mundo usa extractos vegetales o sus compuestos activos, por ejemplo los terpenoides, para sus cuidados primarios de salud.

Más de 50 especies, pertenecientes a diferentes familias y géneros botánicos, se denominan y comercializan con el nombre de "orégano", ya sean provenientes de cultivo o de recolección de flora espontánea (Bernáth, 1997). Por su importancia, se destacan las especies del género *Origanum* L., perteneciente a la familia de Lamiaceae, como por ejemplo, el orégano Griego, (*Origanum vulgare* spp. *Hirtum* (Link) Letswaart), el Español (*Coridohymus capitatus* (L.) Hoffmanns y Link), el Turco (*Origanum onites* L.) y las especies del género *Lippia*, pertenecientes a la familia Verbenaceae el cual es conocido con el nombre de orégano Mexicano (*Lippia graveolens* Kunth) (Gil et al; 2006).

En la Tabla N° 2, se muestran las características de los diferentes tipos de orégano.

TABLA N° 2: Características de varios tipos de orégano

Nombre Científico	Nombre Común	Hojas	Altura	Suelo	Luz solar	Color de flores
<i>Origanum syriacum</i> <i>Origanum maru</i>	Orégano Sirio	Perennial	12"-24"	Bien drenado	Sol	Blanco
<i>Origanum onites</i>	Orégano de Creta	Perennial	2'		Sol	Blanco
<i>Origanum dictamnus</i>	Dittany de Creta	Tender perenial	12"-15"	Bien drenado	Sol	Rosado
<i>Origanum saso</i>	Orégano enano rosado	Perennial				
<i>Origanum vulgare aureum</i>	Mejorana dorada trepadora	Perennial	3"-8"	Bien drenado	Sol	Blanco



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 2 (Cont.)

Nombre Científico	Nombre Común	Hojas	Altura	Suelo	Luz solar	Color de flores
<i>Origanum vulgare hirtum</i>	Orégano Griego	Perennial	12"-18"	Bien drenado	Sol	Blanco
<i>Origanum vulgare humilen cv</i>	Orégano Griego enano		4"		Sol	
<i>Origanum laevigatum</i> "Herrensausen"	Orégano Herrenhausen	Perennial	2'	Bien drenado	Sol	Púrpura
<i>Origanum laevigatum</i> "Hopleys"	Orégano Púrpura	Perennial	12"-15"	Bien drenado	Sol	Púrpura
<i>Origanum sipyleum</i>	Orégano rosado					
<i>Origanum majoricum</i>	Orégano Italiano	Perennial	12"-15"	Húmedo bien drenado	Sol y sombra	Blanco
<i>Origanum kaliteri</i>	Orégano Kaliteri	Tender perennial	12"-24"	Bien drenado	Sol	Blanco
<i>Origanum rotundifolium x dictamnus</i>	Orégano algodónoso					
<i>Origanum rotundifolium cv</i>	Orégano hermoso		15"	Seco a húmedo	Sol	Rosado
<i>Lippia graveolens</i>	Orégano Mexicano	Tender perennial	2'- 3'	Bien drenado	Sol	Blanco
<i>Origanum majorana</i>	Orégano Siciliano o mejorama dulce	Tender perennial	8"-10"	Húmedo bien drenado	Sol	Blanco



### 3- 3.1 ZONAS DE CULTIVO Y MERCADO A NIVEL MUNDIAL

El género *Origanum* se caracteriza por una gran diversidad morfológica y química: 49 especies divididas en 10 secciones pertenecen a este género, la mayoría de ellos tiene una distribución muy local en todo el Mediterráneo. (Ietswaart, 1980; Carlström 1984).

El género *Origanum*, es originario de Europa y Asia. Dentro del área de distribución (Figura N° 1) la región del mediterráneo es la más rica en cuanto a la diversidad taxonómica, ya que contiene el 75% de las especies del género. (Kokkini et al, 1997).

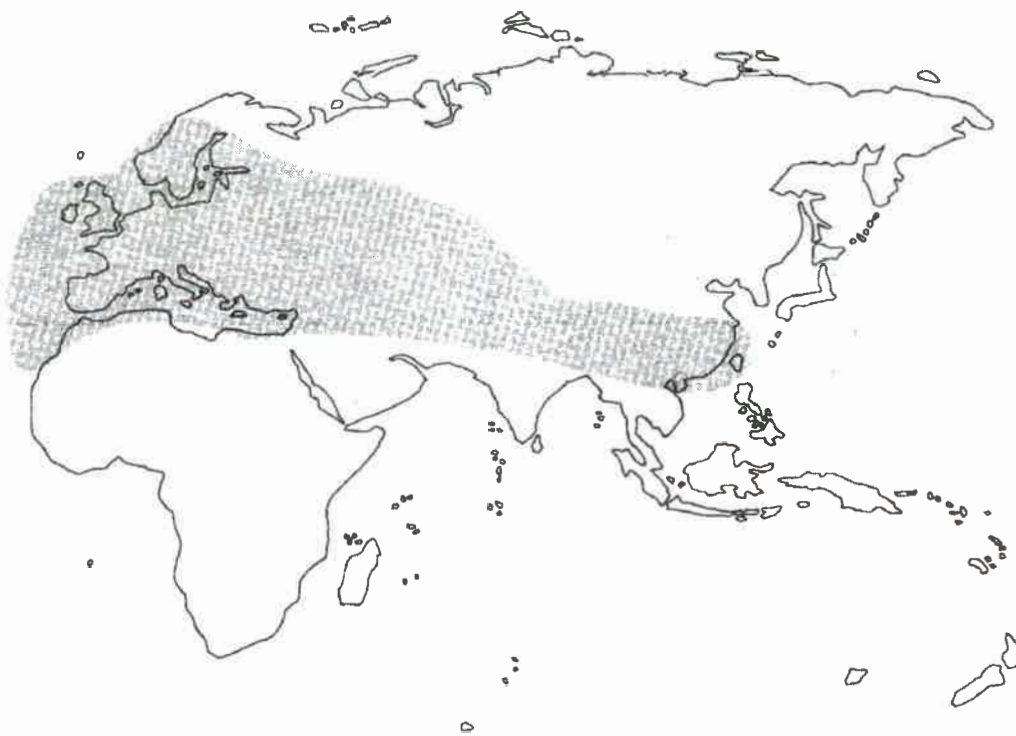


Figura N° 1: Distribución del orégano en el mundo

El orégano es una de las hierbas aromáticas procedentes de ambientes templados y destacados por su importancia económica a nivel mundial (Olivier, 1997). La producción global se estima en 60000 toneladas por año (SAGPyA 2005), considerando las hojas y sumidades floridas desecadas. La



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

producción fresca se destina, principalmente, a la elaboración de productos congelados y en menor medida a aceites y oleorresinas.

Estados Unidos, México, Turquía, Grecia, Israel y Marruecos son los principales países productores. (SAGPYA 2005).

**Estados Unidos** es el principal país importador de orégano en el ámbito mundial, con una importación total promedio de 6.500 toneladas anuales en el último quinquenio. Importa orégano crudo o no manufacturado, y seco o manufacturado. El principal proveedor del orégano crudo o no manufacturado durante el año 2000 fue Turquía con un 65% del total y México en segundo lugar con un 31%.

**La Unión Europea** es el segundo mercado de importancia en cuanto a las importaciones internacionales de este producto, con una importación promedio en el último quinquenio de casi 4.400 toneladas anuales. Las importaciones se encuentran en expansión siendo Alemania el principal comprador de la Unión con un 25%, seguido por Italia (19,6%), Grecia (19,3%), Francia (13,4%) y España (8,4%).

**Francia** es desde 2001 el principal destino de las exportaciones Argentinas de orégano, constituyendo las exportaciones a ese destino el 94% del volumen total exportado.

**Brasil** es el principal país importador de orégano en América del Sur. Con 3200 toneladas anuales de consumo, requiere importar alrededor de 1330 toneladas, cerca del 41%. Sus principales proveedores son: Chile, Turquía y Perú.

### 3- 3.2 MERCADO EN ARGENTINA

En Argentina se cultiva con diversa intensidad en las cinco regiones productivas del país: se registran experiencias exitosas en la Patagonia, el NOA y el NEA, aunque se destacan los cultivos tanto en Cuyo como en la



región Pampeana, que incluyen a Mendoza, La Rioja, San Juan, San Luis y a Buenos Aires, Santa Fe y Córdoba. Esta especie sobresale por los aumentos registrados en sus exportaciones. Su volumen se incrementó casi el 8.400%, partiendo de 7,5 toneladas en 2000 y alcanzando las 636,4 toneladas en 2008.

Durante 2007 se canalizaron hacia los mercados externos 1.233,8 toneladas, esto es, el mayor volumen del período analizado.

El valor total de exportación también creció en grandes proporciones, superando el 2.800%: partió de 0,1 Mill. U\$S FOB y llegó a 1,6 Mill. U\$S FOB. También en 2007 registró su pico máximo, con 2,5 Mill. U\$S FOB.

Los destinos de exportación han sido diversos. Francia fue el principal entre 2001 y 2003. Entre 2004 y 2005 fue desplazado por España, mientras que desde 2006 hasta 2008 la mayor plaza de colocación del orégano argentino fue Brasil.

### 3- 4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL OREGANO

Existen diversos estudios sobre la composición química del orégano, usando extractos acuosos y sus aceites esenciales (Pascual et al, 2001). Se han identificado flavonoides como la apigenina y la luteolina, agliconas, alcoholes alifáticos, compuestos terpénicos y derivados del fenilpropano (Justesen y Knuthsen, 2001). En *Origanum vulgare* se han encontrado ácidos coumérico, ferúlico, caféico, r-hidroxibenzóico y vainillínico (Milos et al, 2000). Los ácidos ferúlico, caféico, p-hidroxibenzóico y vainillínico están presentes en *Origanum onites* (Gerothanassis et al, 1998). Los aceites esenciales de especies de *Lippia* contienen limoneno,  $\beta$ -cariofileno, p-cimeno, canfor, linalol, c-pineno y timol, los cuáles pueden variar de acuerdo al quimiotipo (Pascual et al, 2001). En extractos metanólicos de hojas de *Lippia graveolens* se han encontrado siete iridoides minoritarios conocidos como loganina, secologanina, secoxiloganina, dimetilsecologanosido, ácido logánico, ácido 8-epi-logánico y carioptosido; y tres iridoides mayoritarios como el ácido carioptosídico y sus





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

derivados 6'-O-p-coumaroil y 6'-O-cafeoil (Rastrelli et al, 1998). También contiene flavonoides como naringenina y pinocebrina, quercetina y kaempferol (Wagner et al, 1994). La Figura N° 2 presenta las estructuras químicas de algunos de los compuestos principales presentes en el aceite esencial de orégano, mientras que la figura N° 3 muestra la estructura química de los flavonoides contenidos en la fracción no volátil.

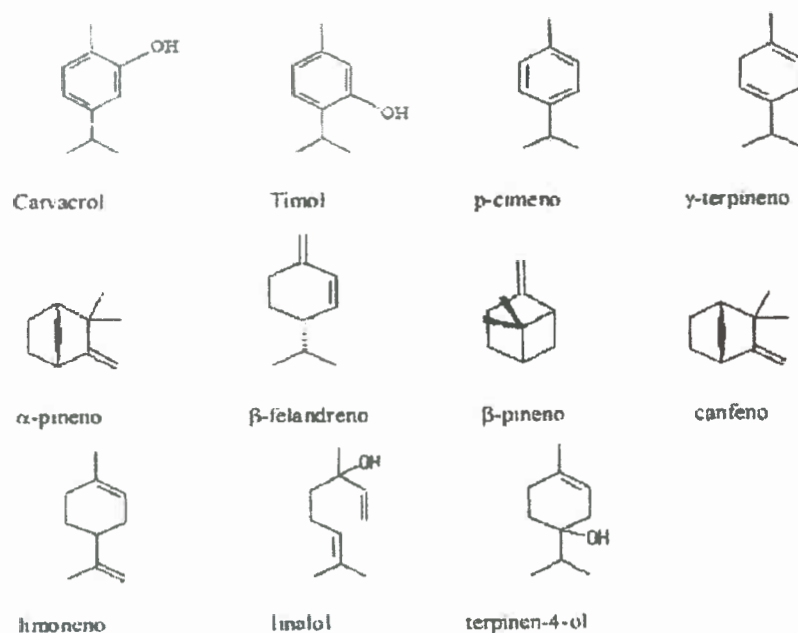


Figura N° 2: Estructura química de los principales componentes en orégano

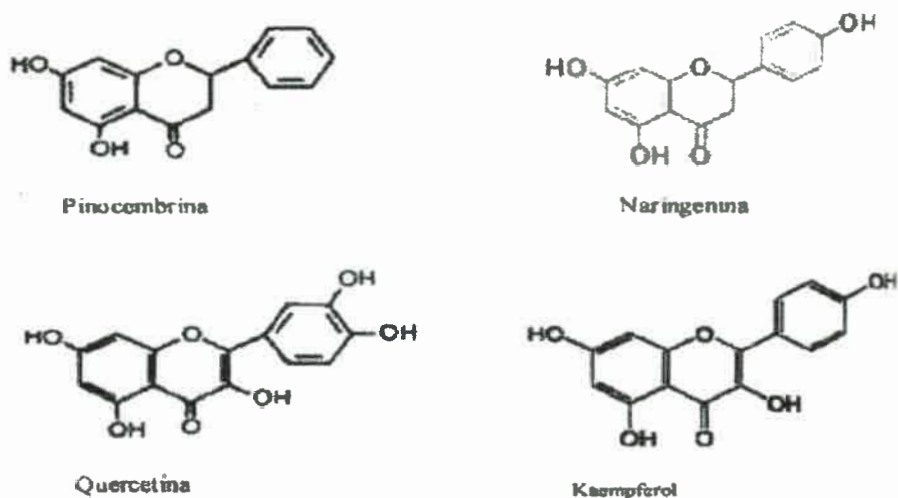


Figura N° 3; Estructura química de los principales flavonoides en orégano.



Los responsables de las fragancias y de las sensaciones de olor - sabor de muchas plantas son los monoterpenoides, compuestos volátiles con olores intensamente pungentes (Dewick, 1997). Estructural y biológicamente son muy diferentes entre sí, llegándose a clasificárseles hasta en 35 grupos (Robbers, et al, 1996). Los principales compuestos de la especie *Origanum vulgare* son el carvacrol y el timol cada una con enzimas específicas que dirigen su biosíntesis (D'antuono et al, 2000).

La subespecie *Origanum vulgare ssp. Hirtum* es la más estudiada, especialmente en relación a la composición y calidad de su aceite esencial, ya que este último tiene un importante valor comercial. En esta subespecie el rendimiento del aceite esencial en la hoja seca varía entre 2% y 6% (Russo et al, 1998; Milos et al, 2000). Este porcentaje se ve afectado por la altitud del lugar de cultivo (Russo et al, 1998), y por la época de recolección, siendo éste más bajo en el otoño (Kokkini et al, 1997).

Los compuestos mayoritarios encontrados en *Origanum vulgare ssp. Hirtum* son el carvacrol, timol, p-cimeno y  $\gamma$ -terpineno, aunque en diversos estudios realizados por cromatografía de gases/espectrometría de masas se han identificado de 16 a 56 compuestos diferentes (Russo et al, 2000; Aligiannis et al, 2001). Estos componentes también se han encontrado en *Origanum dictamnus* (Sivropoulou et al, 1996) y se sabe que otras especies como *Origanum scabrum* y *Origanum microphyllum* contienen alrededor de 28 y 41 compuestos diferentes, respectivamente (Aligiannis et al, 2001).

La Tabla N° 3 presenta algunos de los compuestos principales en cada tipo de orégano. En el aceite del orégano que crece en forma silvestre se ha encontrado la presencia dominante de carvacrol y timol. Se ha observado que un incremento en los porcentajes de timol provoca un decremento en el contenido de carvacrol (Russo et al, 1998). De la misma manera, los hidrocarburos monoterpenoides  $\gamma$ -terpineno y p-cimeno están presentes de manera constante en los aceites esenciales, pero siempre en cantidades menores a las de los dos fenoles (Kokkini et al, 1997).



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO

TABLA N° 3: Composición química de *Origanum* y *Lippia*

Nombre Científico	Principales componentes	Referencias
O. vulgare	Ácido o -cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido vainillínico, ácido rosmarínico. Mirceno, $\alpha$ -terpineno p-cimeno, $\gamma$ -terpineno, timol, carvacrol, $\beta$ -cariofileno	Russo et al, 1998; Kokkini et al, 1997; Milos, 2000; Gerathanassis et al, 1998; Exarchou et al, 2002.
O. dictamnus	p-cimeno,timoquinona, carvacrol	Economakis et al, 2002.
O. onites	Acido ferúlico, ácido cafeico, $\alpha$ -hidroxibenzoico ácido vainillinico	Gerathanassis et al; 1998
O.glandulosum	p-cimeno, $\gamma$ -terpineno,timol, carvacrol	Ruberto et al, 2002.
L. multiflora	1,8-cineol, linalool, $\beta$ -cariofileno, (Z)b-farneseno, germacreno, D,(Z)-nerolidol	Valentin et al; 1995.
L. graveolens	ácido carioptosidico, naringenina, pinocembrina, $\beta$ -felandreno, carvacrol, 1,8-cineol, p -cimeno,metil timol, timol	Rastrelli et al, 1998; Hutchings et al 1994; Pascual et al, 2001; Thomann et al, 1993; Alaniz-Gutierrez et al, 1998.
L. sidoides	Metil 3,4-dihidroxibenzoato lapachenol, quercetin, luteolin, lipsidoquinona	Hirobe et al, 1998.

### 3- 5 ACTIVIDAD BIOLÓGICA DEL ORÉGANO

#### 3- 5.1 ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE

En la Tabla N°4 se mencionan las principales actividades biológicas del orégano, entre las cuales se destaca la capacidad antioxidante, especialmente en especies del género *Origanum* (Sivropoulou et al, 1996). La función antioxidante de diversos compuestos en los alimentos ha atraído mucha



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

atención en relación con el papel que tienen en la dieta, específicamente en la prevención de enfermedades (Kahkoren et al, 1999).

TABLA N° 4: Actividades biológicas de orégano

Acitividad	Género	Referencias
Antioxidante	<i>Origanum</i>	Milos, et al 2000; Martínez-Tomé et al 2001; Madsen et al, 1996; Calucci, et al, 2003; Exarchou et al, 2002; Vichi et al 2001; Ruberto et al, 2001, Dorman H et al, 2000
	<i>Lippia</i>	Valentão et al, 2002
Antimicrobiana	<i>Origanum</i>	Aligiannis et al 2001; Sivropoulou et al, 1996; Elgayyar et al, 2001; Burt et al, 2003; Ultee et al, 2000; Skandamis et al, 2002.
	<i>Lippia</i>	Bassole, et al 2003.
Antiparasítica	<i>Lippia</i>	Oladimeji et al, 2000; Valentin et al, 1995; Ponce-Macotella et al, 1994.
Estrogénica	<i>Origanum</i>	Zava et al, 1998; Brinker et al, 1998.
Antigenotóxica	<i>Origanum</i>	Lam et al, 1991; Loza-Tavera et al, 1999; He et al, 1997; Kanazawa et al, 1995; Sivropoulos et al, 1996; He et al, 1997; Assaf et al, 1987; Okuyama et al, 1995; Hirobe et al, 1998.
	<i>Lippia</i>	Arcila et al, 2003; Costa et al, 2001; Abe et al, 2002.
Insecticida	<i>Origanum</i>	Isman, 2000; Isman, 2000; Prates, et al 1998; Traboulsi et al, 2002; Lamiri et al, 2001;

Los compuestos antioxidantes son importantes porque poseen la capacidad de proteger a las células contra el daño oxidativo, el cual provoca envejecimiento y enfermedades crónico-degenerativas, tales como el cáncer, enfermedad cardiovascular y diabetes. Los antioxidantes como los tocoferoles, los carotenoides, el ácido ascórbico y los compuestos fenólicos se consumen a través de los alimentos. En algunos estudios de especias se han aislado una amplia variedad de compuestos antioxidantes fenólicos (Azuma et al, 1999).



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

El efecto antioxidante de las plantas aromáticas se debe a la presencia de grupos hidroxilo en los compuestos fenólicos (Shahid et al, 1992). Entre las diferentes variedades de orégano se han encontrado altos niveles de antioxidantes (>140 mmol/100 g) (Dragland et al, 2003). El potencial antioxidante de los extractos de orégano ha sido determinado por su capacidad para inhibir la peroxidación lipídica, protegiendo al ADN del daño por radicales hidroxilo, con los métodos de atrapamiento de peróxido de hidrógeno, atrapamiento de HOCl y por la prueba de la rancidez. En todas estas pruebas, los extractos de orégano han mostrado ser efectivos, en algunos casos a niveles superiores a los exhibidos por el propil galato, BHT y BHA (Martínez-Tomé et al, 2001). Sin embargo, sus aplicaciones industriales son limitadas debido al aroma y sabor que pueden conferir a los alimentos donde se aplicarían, por lo que se requiere de investigación en procesos de deodorización (Moure et al, 2001). La actividad antioxidante depende del tipo y polaridad del solvente extractante; por ejemplo, los antioxidantes obtenidos con agentes lipofílicos son más efectivos en emulsiones (Moure et al, 2001).

El aceite esencial de *Origanum vulgare* tiene actividad anti-radical y esta propiedad se le atribuye a los monofenoles carvacrol y timol (Deighton et al, 1993). Varios investigadores confirman el potencial antioxidante de extractos y aceites esenciales de diferentes variedades de orégano (*Origanum vulgare*, *Origanum compactum*, *Origanum majorana*) (Baricevik et al, 2002; Baratta et al 1998, Madsen et al, 1996). Se ha evaluado el potencial antioxidante del aceite esencial de orégano mexicano (*Lippia graveolens Kunth*) obtenido de hojas secadas a la sombra y al sol, y los resultados se muestran en la Tabla N°5.

La mejor actividad antioxidante, con el método del  $\beta$ -caroteno, se obtuvo en el aceite que proviene de las hojas de orégano secadas a la sombra (Lecona-Urbe et al, 2003).



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 5: Actividad antioxidante y anti-radical del aceite esencial de orégano Mexicano (*Lippia graveolens Kunth*) (Adaptado de Lecona-Urbe et al, 2003).

Muestra	AOX1	AA2	ORR3	AAC4
Control (DMSO)	9,92a*	0	1,0	0.0
Trolox				
125 mg/m	5,49b	92,37a	0,08a	536,33a
1250 mg/ml	11,04c	94,86b	0,05b	756,98b
BHT				
110 mg/ml	31, 63d	83,76c	0,20c	490,87c
ORÉGANO MEXICANO				
Secado a la sombra				
8 mg/ml	79,12e	52,62d	0,48d	249,51d
16 mg/ml	82,63f	50,17d	0,50d	136,56e
32 mg/ml	44,32f	67,96e	0,32e	355,93f
64 mg/ml	41,17f	73,23e	0,30e	337,08f
Secado al sol (38°C)				
10 mg/ml	29,47g	82,49f	0,18f	399,38g
20 mg/ml	20,01h	87,82g	0,12g	472,13h
40 mg/ml	15,10i	90,04g	0,10h	432,60i
80 mg/ml	6,69j	85,83f	0,14i	617,33j

\*Letra diferente en la columna indica diferencias estadísticamente significativas (Tukey,  $\alpha=0.05$ )

AOX1: Actividad antioxidante, AA2 %: de la inhibición de la coloración de  $\beta$ -caroteno, ORR3: Relación antioxidante, AAC4: Coeficiente de actividad antioxidante

Las hierbas y especias como el orégano son también una fuente potencial de vitamina C y de otros compuestos antioxidantes como los carotenoides. En el orégano (*Origanum vulgare*) se ha encontrado un contenido de ácido ascórbico de  $26 \pm 3 \mu\text{M/g}$ , de luteína de  $206 \pm 6 \mu\text{g/g}$  y de zeaxantina de  $44 \pm 1 \mu\text{g/g}$  (Calucci et al, 2003).

El efecto antioxidante de los extractos metanólicos del orégano se debe a la presencia de ácido cafeico y rosmarínico. Los glicósidos son capaces de liberar compuestos volátiles por hidrólisis ácida o enzimática, por lo que pueden considerarse como precursores de sustancias antioxidantes en las plantas. Los extractos alcohólicos y etéreos del clavo, la salvia, el orégano, el romero y el tomillo mostraron actividad antioxidante en todos los tipos de grasa que se han evaluado (Shahidi y Nacz, 1995; Madhavi et al, 1996).



En el orégano, los compuestos activos son derivados fenólicos de los ácidos cafeico y rosmarínico (Rajalakshmi y Narasimhan, 1996). A partir de las hojas secas de orégano (*Oreganum vulgare L.*) se ha identificado como principal antioxidante un glicósido fenólico (Nakatani y Kikuzaki, 1987). La timoquinona se ha encontrado como la aglicona mayoritaria en *Oreganum vulgare ssp. Hirtum*. Las agliconas y el aceite esencial presentaron una actividad antioxidante equivalente e inhibieron la formación del hidroperóxido aún después de 80 días. Por su parte, el timol puro y la timoquinona tienen una actividad considerablemente menor, alcanzando un valor de peróxido de 250 mM/kg en tan sólo 30 y 22 días, respectivamente (Milos et al, 2000).

El carvacrol también contribuye a la actividad antioxidante (Milos et al, 2000; Exarchou et al, 2002; Vichi et al, 2001).

En infusiones de *L. citriodora*, se ha encontrado actividad para atrapar radicales hidroxilo y ácido hipocloroso, aunque también se ha observado un efecto prooxidante en concentraciones mayores a 4 µg/ml. Estas infusiones se caracterizan por la presencia de verbascosido, un compuesto fenil-etanoide ampliamente estudiado en cuanto a su actividad antioxidante, cuyo efecto protector se atribuye al residuo cafeoil o a la porción feniletilo (Valentão et al, 2002).

Por otra parte, ha sido evaluada la capacidad antioxidante del aceite esencial de orégano en aceite de maní. Los resultados de esta investigación, muestran que el aceite esencial de orégano aplicado al 0,1% presentó una actividad antioxidante similar a la del antioxidante sintético de uso alimenticio. TBH (Hidroxi Tolueno Butilado) al 0,02%, indicando que este compuesto puede reemplazar a un antioxidante sintético (Olmedo et al, 2009).

### 3- 5.2 POTENCIAL ANTIMICROBIANO.

Existen múltiples estudios sobre la actividad antimicrobiana de los extractos de diferentes tipos de orégano. Se ha encontrado que los aceites esenciales de las especies del género *Origanum* presentan actividad contra bacterias gram negativas como *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*,



*Klebsiella pneumoniae*, *Yersinia enterocolitica* y *Enterobacter cloacae* y las gram positivas como *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Listeria monocytogenes* y *Bacillus subtilis* (Elgayyar et al, 2001; Aligiannis et al, 2001). Tienen además capacidad antifúngica contra *Cándida albicans*, *Candida tropicalis*, *Torulopsis glabrata*, *Aspergillus Níger*, *Geotrichum* y *Rhodotorula*; pero no contra *Pseudomona aeruginosa* (Sivropoulou et al, 1996). Se ha evaluado la actividad antimicrobiana de los componentes aislados, así como el del aceite esencial. Los fenoles carvacrol y timol poseen los niveles más altos de actividad contra microorganismos gram negativos, excepto para *Pseudomonas aeruginosa*, siendo el timol más activo (Sivropoulou et al, 1996; Elgayyar et al, 2001). Sin embargo, otros compuestos tales como el  $\gamma$ -terpineno y p-cimeno no mostraron actividad contra las bacterias estudiadas (Aligiannis et al, 2001; Sivropoulou et al, 1996).

Se ha demostrado que para los aceites de *lippia multiflora* y *lippia chevalieri*, los valores de concentración mínima inhibitoria (CMI) y de la concentración mínima bactericida (CMB) son más bajos para inhibir los microorganismos gram negativos (*Salmonella enterica*, *Escherichia coli*, *Shigella disentería*, *Proteus mirabilis*, *Enterococcus faecalis*) que para los gram positivos (*Staphylococcus camorum*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua*, *Bacillus cereus*). *Lippia multiflora* presenta alta actividad antimicrobiana debido a su alto contenido de timol y sus derivados. *Lippia chevalieri* contiene un alto porcentaje de p-cimeno, el cual ejerce un efecto antagónico con el carvacrol y el timol, lo que explica su baja actividad antimicrobiana (Bassole et al, 2003; Cosentino et al, 1999). También se ha encontrado que el aceite esencial de orégano es muy valioso en la inhibición de *E. coli* O157:H7 (Sagdic et al 2002).

Otros microorganismos como *Acinetobacter baumannii*, *Aeromonas veronii biogroup sobria*, *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica subsp. entérica serotype typhimurium*, *Serratia marcescens* y *Staphylococcus aureus*, se han logrado inhibir gracias a la presencia de extractos de orégano





(2% v/v) (Hammer et al, 1999). Estos estudios tienen importantes implicaciones para la industria alimentaria.

### 3- 5.3 EFECTO ANTIPARASÍTICO

El aceite esencial de *Lippia multiflora* es considerado un agente efectivo contra la infestación por piojos (*Pediculus humanus corporis* y *Pediculus humanus capitis*) y por el artrópodo *Sarcoptes scabiei*, incluso en mayor grado que el bencil benzoato, la droga más comúnmente empleada contra estos parásitos. En esta especie de orégano, los componentes mayoritarios en su aceite son el cimeno (8%), limoneno (15%), linalol (34%), geraniol (20%) y timol (4%). Entre los compuestos monoterpénicos volátiles presentes comúnmente en aceites esenciales, es conocida la capacidad del terpineol y del  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno para matar piojos, aunque estos compuestos sólo se encuentran en bajas cantidades en dicho aceite esencial (3%, 1% y 4% respectivamente) (Oladimeji et al, 2000). El aceite esencial de *Lippia multiflora* posee actividad antimalaria en diluciones tan altas como 1/8000 y 1/12000 lo que representa una alternativa interesante contra esta enfermedad debido a su baja toxicidad (Valentin et al, 1995). Los extractos de *Lippia berlandieri* poseen actividad antigiardia elevada, con una mortalidad de los trofozoitos del 90%, mayor que la causada por timidazol (79%), la droga típica usada para el tratamiento de la giardiasis (Ponce-Macotela et al, 1994).

### 3- 5.4 ACCIÓN ESTROGÉNICA

Los flavonoides son un grupo de fitoquímicos que poseen actividad hormonal. La habilidad de proteger contra la osteoporosis y enfermedades cardiovasculares, acciones atribuidas a estrógenos endógenos como el  $17\beta$ -estradiol, ha fundamentado la acción estrogénica de los flavonoides. Por otro lado, algunos de ellos presentan actividad antiestrogénica pues han



demostrado prevenir la formación de tumores de mama (Frigo et al, 2002; Mauvais-Jarvis et al, 1996)

Se ha encontrado que algunos alimentos, hierbas y especias contienen una gran cantidad de sustancias con actividad estrogénica. El orégano (*Origanum vulgare*) es una de las seis especias con más alta capacidad para ligar progesterona, junto con la verbena, la cúrcuma, el tomillo, el trébol rojo y la damiana (Zava et al, 1986). Además se cree que el orégano puede poseer una ligera actividad estrogénica in vivo cuando es consumido a través de los alimentos (Zava et al, 1986; Howes et al, 2002). Sin embargo, se requiere más investigación para determinar con exactitud si los componentes del orégano poseen actividad estrogénica.

### 3- 5.5 ACTIVIDAD INSECTICIDA

Los aceites esenciales de plantas representan una alternativa para la protección de los cultivos contra plagas (Isman, 2000). Algunos aceites esenciales y sus componentes poseen un amplio espectro de actividad contra insectos, ácaros, hongos y nemátodos, tales como *Rhyzopertha dominica*, *Tribolium castaneum*, y *Sitophilus oryzae*, plagas que atacan granos almacenados y contra *Musca domestica* (Isman, 2000; Prates et al, 1998).

El aceite esencial de *Origanum syriacum* contiene un alto nivel de carvacrol (61%), el cual posee una concentración letal media (LC50) = 37,6 mg/L, seguido del timol (21,8%) con un LC50= 36 mg/L contra larvas del mosquito *Culex pipiens molestus*. Entre otros compuestos activos se tiene a la mentona, el 1,8-cineol, el linalol y el terpineol (Traboulsi et al, 2002). Los aceites esenciales de *Origanum majorana* y *Origanum compactum* poseen una alta actividad insecticida contra huevos y adultos de *Mayetiola destructor* (Lamiri et al 2001).



### 3- 5.6 CAPACIDAD ANTIGENOTÓXICA

La dieta es una fuente potencial de sustancias carcinogénicas a las que se exponen los humanos. Esto ha provocado un gran interés en buscar fuentes de nutrientes y de no-nutrientes que ayuden a prevenir o contrarrestar el efecto adverso que pudiesen ocasionar los aditivos sintéticos, tóxicos naturales, las sustancias generadas durante el procesamiento y los contaminantes accidentales. Se ha encontrado que algunos monoterpenos presentes en los aceites esenciales son inhibidores efectivos de la carcinogénesis. El aceite esencial de orégano tiene la capacidad de inducir un incremento en la actividad de la enzima detoxificante glutathion S-transferasa (GST) cuando se administra oralmente, lo cual sugiere un potencial anticarcinogénico (Lam et al, 1991). Los monoterpenos con diferentes grupos funcionales tales como hidrocarburos, aldehídos y cetonas son inhibidores in vitro de las monooxigenasas CYP2B1, por lo que pueden alterar la biotransformación de sustancias tóxicas (De-Oliveira et al 1999). Algunos modelos animales para cáncer han demostrado que varios monoterpenos poseen propiedades anticarcinogénicas actuando a diferentes niveles moleculares y celulares (Loza -Tavera et al, 1999).

Los extractos acuosos de *Origanum vulgare* y *Origanum mejorana* presentaron importantes efectos antimutagénicos (Ueda y Kuwabara et al, 1991; Nakate et al, 1989). La galangina y la quercetina, obtenidas de extractos metanólicos de hojas de orégano (*Origanum vulgare*), son flavonoides con actividad antimutagénica contra sustancias encontradas comúnmente en los alimentos (Kanazawa et al, 1995). Se ha encontrado también, un efecto protector del aceite esencial de orégano mexicano (*Lippia graveolens*) en la cepa TA98 de *S. thypimurium*, contra 1-nitropireno, con una reducción de la mutagenicidad del 46% a una dilución de  $1,25 \times 10^{-5}$  (Kanazawa et al, 1995).

El tectol y la lipidoquinona presentes en *Lippia sidoides* mostraron inhibición in vitro contra células humanas de leucemia promielocítica (HL60) y leucemia linfoblástica aguda (CEM). En *Lippia dulcis*, (+)-animol inhibe células



de melanoma murino (B16F10). También las células HeLa fueron muy sensibles a los flavonoides como la eupafolina (Abe et al, 2002)

Se sabe que los patrones de sustitución en los anillos A y B tienen diferente influencia en la actividad contra diferentes células tumorales. El aceite de *Origanum vulgare* (dilución hasta 1:10000) presentó altos niveles de citotoxicidad contra células HeLa y de cáncer ovárico humano (Sivropoulos et al, 1996; He et al, 1997).

También *Origanum majorana* presenta actividad antitumoral y citotóxica contra líneas tumorales (Asad et al, 1987; Okuyama et al, 1995; Hirobe et al, 1998)

Por otro lado, varios estudios clínicos han demostrado que *Oregano s.f.* presenta alergenicidad, por lo que se debe evitar el consumo excesivo de *Origanum vulgare* y *Origanum majorana* durante el embarazo además de sus propiedades abortivas (Tárrega y Rivas, 1998).

### 3- 6 USOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES

El orégano (*Origanum vulgare*) tiene usos medicinales, culinarios y cosméticos. Es utilizado en forma fresca y seca en la cocina mediterránea y de América Latina. Las especies de *Lippia* tienen usos tradicionales y farmacológicos tales como culinarios, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, sedantes, antidiarréico, tratamiento de infecciones cutáneas, antifúngico, tratamiento de desórdenes hepáticos, diurético, antihipertensivo, remedio de desórdenes menstruales, antimicrobiano, repelente, antimalaria, antiespasmódico, tratamiento de enfermedades respiratorias, de sífilis y gonorrea, contra la diabetes, abortivo y anestésico local (Pascual et al, 2001; Tárrega y Rivas, 1998).

Debido a la capacidad antioxidante de los extractos acuosos del orégano, se sugiere que éstos pueden ser empleados como sustituto de los antioxidantes sintéticos (Martínez-Tomé et al, 2001).



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

La peroxidación lipídica es uno de los principales problemas en la industria de los cárnicos, durante el procesamiento, la preparación y el almacenamiento (Figura N° 4)

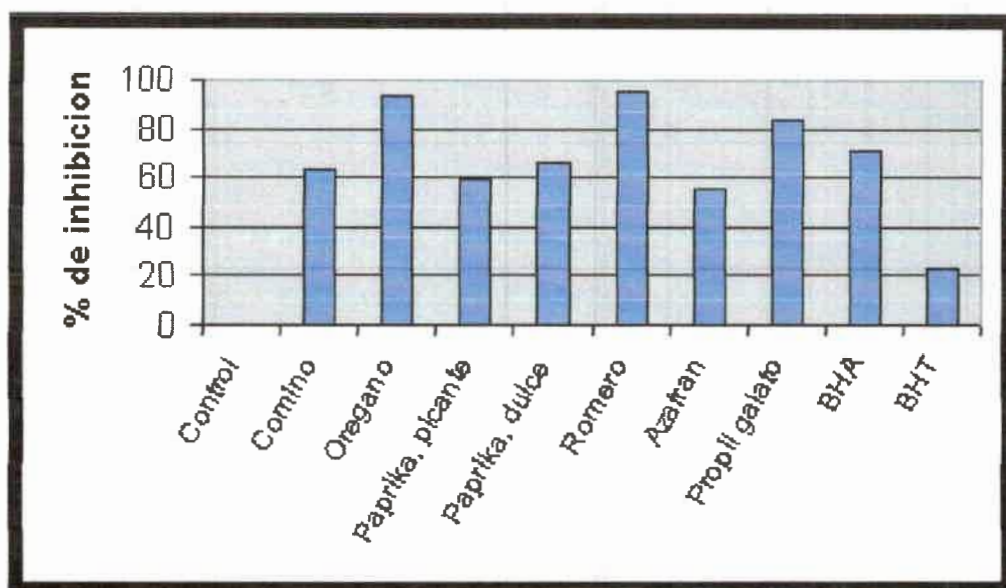


Figura N° 4: Inhibición de la peroxidación lipídica de algunas especies y aditivos comunes. (Adaptado de Ávila-Sosa et al 2002)

En un intento por disminuir este problema se ha probado el efecto antioxidante de hojas, flores, extractos y aceite esencial de orégano con resultados positivos. Otra forma interesante de evitar la peroxidación de los ácidos grasos en la carne es utilizando los aceites esenciales del orégano humano como suplemento en la alimentación de los animales destinados para consumo.

En el caso de aves como el pavo y el pollo cuya alimentación es enriquecida con aceite esencial de orégano se observa una reducción significativa de la oxidación lipídica en la carne cruda y cocinada mantenida en refrigeración, lo cual representa una buena alternativa al uso del  $\alpha$ -tocoferol. Lo anterior es una evidencia de que los compuestos antioxidantes presentes en orégano, son absorbidos y entran al sistema circulatorio después de ser ingeridos (Botsoglou et al 2003; Botsoglou et al, 2003; Abdalá y Roozen, 2001; Botsoglou et al, 2002; Botsoglou et al, 2003)



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

Las propiedades antimicrobianas del aceite esencial de orégano, acentúan su uso potencial en diferentes formulaciones de alimentos, sobre todo en aquellas susceptibles a ser colonizadas por bacterias como *Salmonella spp*, *E. coli*, *Bacillus*, entre otras. Se ha observado que en carne almacenada en empaques al vacío y en atmósferas modificadas, la adición del aceite esencial de orégano es un medio efectivo para controlar el deterioro del producto aumentando con esto la inocuidad de su consumo (Skandamis et al, 2002; Yousif et al, 2000).

Por otra parte, se han realizado estudios para determinar la acción antimicrobiana del aceite esencial de orégano en milanesas de soja (Lombardo, 2008). Los resultados determinan que los aceites esenciales de orégano y tomillo poseen una fuerte actividad antimicrobiana frente a distintos microorganismos gram-positivo y gram-negativo, lo que está en concordancia con resultados obtenidos por Moreira et al (2005) y Oussalah et al (2006). Esto permitiría la utilización de estas muestras oleosas como conservantes naturales de alimentos, pudiendo prevenir el crecimiento de patógenos alimentarios o de organismos contaminantes (Baydar et al, 2004).

### 3- 7 CONCENTRACIÓN ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO

Existen varios métodos para concentrar compuestos valiosos de los aceites esenciales (Porter, 2001; Garti et al, 2003). La concentración de los componentes de interés se puede llevar a cabo por destilación fraccionada en vacío, por extracción de los componentes oxigenados con alcohol diluido u otros solventes, o por combinación de ambas (Sinclair, 1984; Stuart et al, 2001). Se han realizado estudios de composición de aceites con distintos grados de concentración obtenidos por destilación fraccionada en vacío (Pino y Sánchez, 2000; Stuart et al, 2001), así como de la estrategia de operación a través del estudio del número de etapas, reflujo y reciclo para optimizar la separación (Zamar et al, 2005).

Es necesario destacar que la eficiencia de la separación depende de múltiples factores como la diferencia de puntos de ebullición de los



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

componentes de la mezcla, la presión de trabajo y otros parámetros fisicoquímicos de los componentes. El grado de concentración de los aceites depende de la cantidad de compuestos oxigenados presentes en el aceite natural y de las características del proceso.

Entre los compuestos activos existentes en el orégano (*Origanum vulgare L.*) se destacan por su importancia el timol y el carvacrol. Estos compuestos forman parte de la fracción volátil (aceite esencial) aunque la fracción no volátil, también contiene compuestos con actividad biológica como el ácido rosmarínico (Kulisic et al, 2004). Otros compuestos de la misma naturaleza, generalmente no identificados, pueden estar presentes tanto en la fracción volátil como en la no volátil.

Como se mencionó con anterioridad, el aceite esencial de orégano posee una fuerte actividad antibacteriana frente a patógenos alimentarios, debido a la presencia de compuestos fenólicos como timol y carvacrol. Estos componentes mayoritarios de los aceites esenciales de orégano y tomillo son estructuralmente similares, pues el timol posee un grupo hidroxilo ubicado en un lugar diferente sobre el anillo fenólico con respecto al carvacrol (Figura N° 5). Son capaces de desintegrar la membrana externa de las bacterias Gram-negativo, extrayendo los lipopolisacáridos y aumentando la fluidez de la membrana citoplasmática, con lo cual hay una mayor salida de ATP. Esta actividad se explica por la naturaleza acídica del grupo hidroxilo, formando un puente hidrógeno con un centro activo de las enzimas (Burt, 2004; Kalemba & Kunicka, 2003).

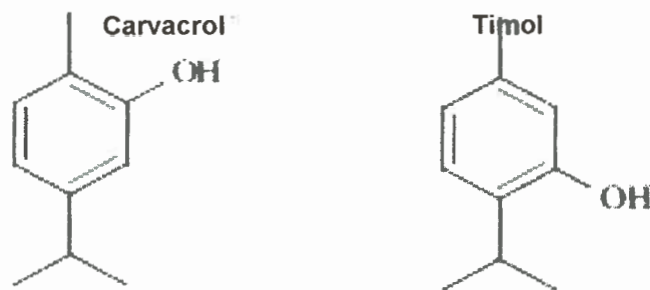


Figura N° 5. Estructura química de timol y carvacrol.

Fuente: Kalemba & Kunicka, 2003.



La importancia del grupo OH<sup>-</sup> en la estructura fenólica fue confirmada en términos de actividad cuando se comparó carvacrol con su metil-éter. Además, la posición relativa del grupo OH<sup>-</sup> ejerce influencia sobre la efectividad de los componentes, pues timol y carvacrol poseen actividades diferentes frente a bacterias Gram-positivo y Gram-negativo. Además, la significancia del anillo fenólico fue demostrada por la pérdida de actividad del monoterpeno hidrocarbonato cíclico *p*-cymene, precursor biológico del carvacrol. La fuerte actividad de los fenoles se puede explicar en función de la sustitución alquilo dentro del núcleo fenólico, aumentando la actividad antimicrobiana de los mismos (Bhaskara Reddy et al, 1998; Dorman y Deans, 2000).

Se ha demostrado que el carvacrol actúa desestabilizando la membrana celular, desintegrando la membrana externa y afectando el gradiente de pH. Así se colapsa la fuerza protón motriz y una disminución del "pool" de ATP celular lleva a una eventual muerte celular. Este efecto de los aceites esenciales sobre la fuerza protón motriz está fuertemente relacionada con la pérdida de iones específicos. Además, este compuesto forma canales a través de la membrana celular desplazando las cadenas de ácidos grasos de los fosfolípidos, produciéndose la pérdida de iones citoplasmáticos (Burt, 2004; Ultee et al, 2002).

Según Lambert et al (2001), el aceite esencial de orégano, que contiene carvacrol y timol como componentes mayoritarios, causa pérdida de iones fosfato de *S.aureus* y *Pseudomonas aeruginosa* por alteración de la membrana celular, y desintegración de la membrana externa de bacterias Gram-negativo.

El carvacrol es capaz de inhibir la producción de la toxina diarreica de *Bacillus cereus* en caldo y sopa. Existen dos teorías que explican esta capacidad de inhibir la producción de toxina: si la excreción de toxina es un proceso activo, puede ser que la cantidad de ATP o la fuerza protón motriz para exportar fuera de la célula sean insuficientes. La otra alternativa es que la velocidad específica de crecimiento de la célula sea muy baja, con lo cual la mayor parte de la energía disponible sería usada por la célula solo para sobrevivir, quedando muy poca para la producción de toxina (Burt, 2004).





Karpouhtsis et al (1998), realizaron un estudio para determinar la actividad insecticida de aceite esencial de orégano y concluyeron que los componentes mayoritarios timol y carvacrol, en acción sinérgica con el resto de los constituyentes del aceite esencial, poseían una fuerte actividad insecticida sobre *Drosophila melanogaster*, llamándose a esta especie "planta insecticida".

Ultee et al (2002), desarrollaron un modelo para la inhibición del carvacrol sobre células bacterianas donde el mismo actúa como transportador transmembrana de cationes monovalentes por intercambio de un  $H^+$  de su grupo  $OH^-$  por un ión  $K^+$  por ejemplo. Se facilita el flujo de iones  $K^+$  y la destrucción del gradiente interno de pH, produciéndose la muerte celular.

Similar al carvacrol, el timol contiene un grupo  $OH^-$  y un sistema deslocalizado de electrones y posee una fuerte actividad antimicrobiana. Su mecanismo de acción está relacionado con un efecto perjudicial sobre la membrana celular y la generación de ATP. A partir del análisis de la estructura química, este compuesto puede tener un comportamiento anfipático y/o hidrofóbico, sugiriendo así la capacidad de partición en la membrana de una fase acuosa y la capacidad para afectar la organización de la membrana y la superficie electrostática (Ultee et al, 2002).

Un estudio en que se trabajó con timol frente a *S.aureus* y *Salmonella typhimurium*, se demostró que éste se une hidrofóticamente a las proteínas de membrana y por medio de la unión a hidrógeno, produciendo cambios característicos en la permeabilidad de la membrana celular (Burt, 2004).

### 3- 8 SIMULACIÓN DE PROCESOS: DESTILACIÓN BATCH

La destilación es el proceso que consiste en vaporizar parcialmente un líquido contenido en un recipiente y la subsiguiente condensación del vapor en un recipiente separado. La mezcla de vapores generado posee una composición diferente que la mezcla de líquidos que la origina, obteniéndose en la fase vapor una mezcla mas enriquecida en el componente más volátil.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

Dos líquidos diferentes tendrán distintas presiones de vapor a una misma temperatura o, lo que es equivalente, a igual presión total sus puntos de ebullición diferirán. Este es el fundamento de la destilación y su uso como técnica separativa. Los procesos de producción batch constan de etapas discontinuas (el equipo se carga, se procesa el material y descarga) operando intermitentemente. Son muy flexibles, permitiendo producir varios productos con la misma instalación y por tanto son apropiados para satisfacer la creciente tendencia del mercado a ofrecer una gran variedad de productos alternativos, adaptarse a demandas cambiantes, interrumpir la producción de un producto incorporando uno nuevo, etc.

Por otra parte, la simulación de procesos es una de las más grandes herramientas de la ingeniería industrial. Es la representación de un proceso o fenómeno mediante otro más simple, que permite analizar sus características.

La simulación de procesos industriales tiene un papel muy importante en el proceso de toma de decisiones, brindando una herramienta que permite a los involucrados en la toma de decisiones analizar situaciones complejas de procesos productivos y de servicios. La simulación es la experimentación de procesos mediante el uso de una computadora digital, tales experimentos comprenden relaciones matemáticas y lógicas, necesarias para describir el comportamiento y la estructura de sistemas complejos del mundo real, a través de largos periodos de tiempo. En este sentido CHEMCAD es un software de simulación que permite simular distintos procesos.



## CAPÍTULO N° 4: MATERIALES Y MÉTODOS

### 4-1 METODOLOGÍA

#### Tipo de Investigación

En este trabajo los resultados se obtuvieron mediante ensayos de simulación por computadora.

La investigación documental depende fundamentalmente de la información que se recoge, consultas en documentos, entendiéndose este termino en sentido amplio, como todo aquel material de índole permanente, es decir, al que se pueda acudir como fuente o referencia en cualquier momento o lugar, sin que se altere su naturaleza o sentido, para que aporte información o rinda cuenta de una realidad o acontecimiento. (Cazares et al, 1984).

En la simulación se manipulan determinadas variables de estudio manipuladas por el, para controlar su aumento y disminución y analizar su efecto en las conductas observadas (Cazares et al, 1990).

### 4- 2 MATERIAL VEGETAL

En el presente trabajo se utilizará como material de análisis al Orégano (*Origanum vulgare L.*) perteneciente a la familia de las labiadas. En particular se relevarán datos sobre cultivares implantados en Argentina, en lo que se refiere a superficie cultivada, rendimiento y calidad de los aceites esenciales provenientes de dichos cultivares.



#### 4- 2.1 EL ORÉGANO EN ARGENTINA

Argentina posee condiciones agroedafoclimáticas muy favorables para la producción y exportación de esta hierba, sin embargo las políticas macroeconómicas han determinado una fluctuación importante en el área implantada y en el volumen de producción de esta hierba, acompañado del ingreso y salida de productores, determinando según los períodos analizados que la satisfacción de la demanda interna fuera a veces cubierta por la producción local y otras, en gran medida, vía importaciones y muy ocasionalmente observándose la generación de saldos exportables.

Las principales provincias productoras han sido tradicionalmente Mendoza (Departamento San Carlos) y Córdoba (Traslasierra). En menor medida existen superficies cultivadas en San Juan (Calingasta) y Salta (Valle de Lerma). En los últimos años comienzan cultivos incipientes en Catamarca, Neuquén, Santa Fé y Buenos Aires (Ver Tabla N° 6)

TABLA N° 6: Zonas de producción de orégano en Argentina. (Fuente: SAGPYA, 2007)

PROVINCIA	HECTÁREAS	%
Mendoza	641	54 %
Córdoba	308	26 %
San Juan	119	10 %
Otras Pcias.	119	10 %

Los oréganos estudiados, cultivados y comercializados en Argentina, pertenecen a dos entidades botánicas diferentes. Una de ellas es la especie



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

*Origanum vulgare* L ssp *viridulum* o también llamada *Origanum vulgare* L ssp *viride*. La segunda identidad es el híbrido y sus segregantes *Origanum x Majoricum* también se la denomina: *origanum x applii* u *origanum vulgare* L u *origanum mejorana* L. (Xifreda, 1983).

Las dos entidades se describen a continuación:

### **1- *Origanum vulgare* ssp *viridulum***

Sinónimos: *Origanum Vulgare* ssp *viride*, *Origanum vulgare* var. *Viride*

Nombres vulgares en la Argentina: "orégano", "orégano chileno", "verde limón", "Hoja grande"

Características: Planta herbácea, perenne, tallos erectos y tomentosos, puede alcanzar hasta 1m de altura, muy ramificada. Hojas opuestas, aovadas, glabras o pubescentes especialmente en la cara inferior, enteras, pecioladas. Flores rosadas dispuestas en inflorescencias terminales, corimbiformes con brácteas pequeñas de color rojizas o violáceas (ver Figura N°6). Semillas oscuras.

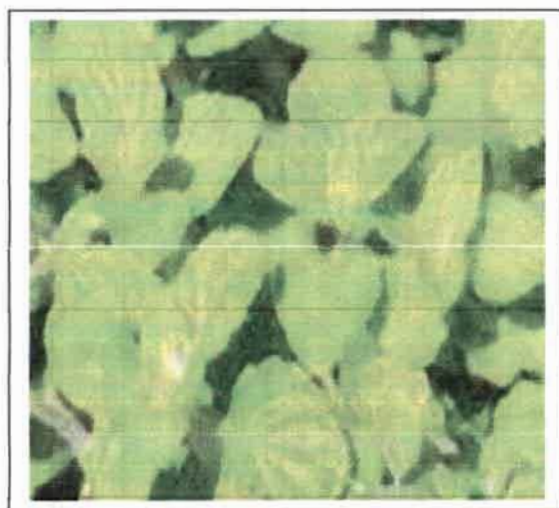


Figura N° 6. Planta de *Origanum vulgare*



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

### 2- *Origanum x majoricum*

Sinónimos: *Origanum x applii*, *Orégano mejorana allí*

Nombres vulgares en la Argentina: “orégano”, “orégano Italiano”, “Orégano común”, “Orégano criollo”

Características: Planta de gran desarrollo, hojas aovadas, con pedicelos cortos, brácteas muy pequeñas, coloreadas de tonos púrpura cuando alcanza su mayor desarrollo. Forma inflorescencias terminales cilíndricas, delgadas, flores de color violáceo, brácteas oscuras a la madurez. (Figura N°7). Al despalillarlo se obtiene de hoja y bráctea alrededor del 30% y de palo aproximadamente el 70%.

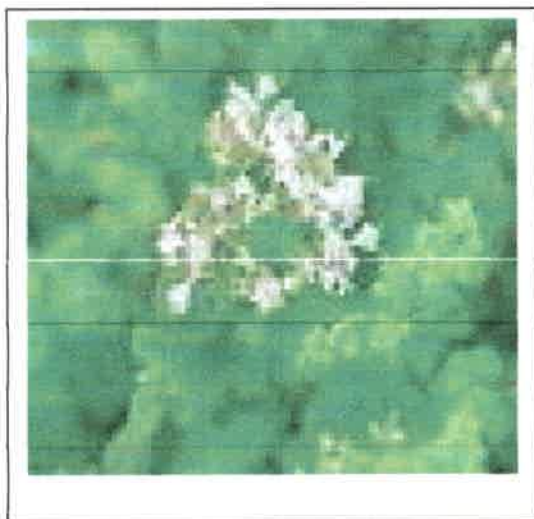


Figura N° 7. Planta de *Origanum mejorana*

#### 4- 2.2 VARIETADES Y RENDIMIENTOS DE ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO EN ARGENTINA

La composición y la cantidad de los metabolitos secundarios de estas plantas dependen de factores climáticos, la altitud, la época de cosecha, y su estado de crecimiento. Por lo tanto, el estudio de dichos factores y su influencia en su cultivo es importante para su mejor aprovechamiento y



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

explotación (Kokkini et al 1997; Martínez-Salvador, 1997; Martínez-Domínguez, 1993; Martínez-Domínguez, 1990; Martínez-Domínguez, 1991).

El p-cimeno y los derivados fenólicos carvacrol y timol han sido encontrados en diversas hierbas y especias incluyendo el orégano. Estas sustancias son monoterpenoides representativos de un pequeño grupo de compuestos aromáticos que la naturaleza produce vía la ruta del mevalonato seguido por compuestos aromáticos que involucran al ácido shiquímico (Dewick, 1991).

Se ha analizado la composición del aceite esencial de las distintas especies del género *origanum*:

***O. vulgare ssp. Vulgare***: Los principales componentes de este aceite esencial son los sesquiterpenos, como el  $\beta$ -bisabolene, germacreno D, spathulenol,

y  $\beta$ -cariofileno, mientras que los monoterpenos están representados por terpineno-4-ol, R-terpineol, 1,8-cineol, sabineno, y el timol (Sezik et al, 1993; Kula et al, 2007)

***O. vulgare subsp. Virens***: El aceite esencial de esa variedad contiene linalol,  $\beta$ -cariofileno, R-terpineol, terpineno-4-ol, carvacrol, sabineno y germacreno D como los principales componentes (Skuola et al 1999; Esen et al 2007; Sezik et al 1993; Gaspar et al 2004).

***Origanum majoricum***: Tiene un alto rendimiento de aceite esencial cuyos componentes principales son los trans-cis-e sabineno hidrato y terpineno-4-ol, seguido por sabineno,  $\gamma$ -terpineno y carvacrol (Tabanca et al 2004; Figueredo et al 2005).

En la Argentina se está desarrollando el híbrido *Origanum x applii* (*O. vulgare ssp. vulgare x O. majorana*) que no es homogéneo en su composición del aceite esencial, ya que incluye dos principales quimiotipos: el timol y p-cimeno (Dellacassa et al, 1994; Rehder et al, 2004).



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

En el momento de elegir un genotipo, es importante tener en cuenta el objetivo de la producción y, en función de ello, seleccionar aquel material que se adapte a las condiciones particulares del sitio de producción.

Entre los genotipos de interés agronómico, se destacan: la precocidad, el porte de la planta, el rendimiento de hojas y flores, el despeje, el comportamiento ante patógenos e insectos, las características sensoriales como color, olor, textura, y el rendimiento y composición de su aceite esencial (Chlodwing y Novak, 1997; Pank et al, 2002)

Se han realizado numerosos estudios acerca de la composición de los aceites esenciales obtenidos a partir de orégano de cultivares de Argentina. A continuación se realiza un breve repaso de los mismos: Dambolena et al (2010) realizaron una investigación para comparar la actividad antirradical, el contenido de fenoles totales (TPC), y la composición del aceite esencial de *Origanum vulgare* spp. *virens*, *Origanum applii*, *Origanum x majoricum*, y especies de *O. vulgare vulgare* cultivadas en Argentina en diferentes localidades.

El ensayo se llevó a cabo en la estación de investigación del INTA La Consulta, Argentina, del 2007 al 2008. Sin embargo, las plantas fueron recolectadas en diferentes sitios: estación de investigación de Santa Lucía (INTA-San Juan), La Consulta (INTA-Mendoza) y Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de La Pampa.

Se encontró que el *Origanum x majoricum* fue el de mayor contenido de aceite esencial con un valor del 3,90 mg/g\* de aceite esencial, mientras tanto, las plantas que pertenecen a las otras dos subespecies de *Origanum vulgare* y *O. applii* contienen una cantidad mucho menor de aceite esencial (entre 1,87 y 2,17 mg/g, respectivamente).

Los principales componentes del aceite de orégano de la Argentina figuran en la Tabla N°7 y sólo se reportaron los datos para los componentes con concentraciones mayores a 0,05% (Dambolena et al, 2010).

En cuanto al perfil químico de las diferentes subespecies de *Origanum vulgare* de Argentina es bastante similar. Los principales componentes en los

---

\* nota: los datos están expresados en mg de aceite/gramos de material seco





SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

aceites, fueron los monoterpenos hidrato de trans-sabineno (27,77- 36,77%) y el timol (17,77-30,77%). Hubo pequeñas cantidades de  $\gamma$ -terpineno (3,13-4,63%), limoneno (2,1 a 3,6%), terpineno-4-ol (3,23 a 5,3%) y carvacrol (3,57%).

Los sesquiterpenos principales que se encontraron fueron  $\beta$ -cariofileno (1,7 a 2,9%) y germacreno D (1,30-1,50%).

TABLA N° 7 Composición de Aceite Esencial de Orégano en Argentina

retention index	compounds*	O. x appl "criollo"	O. vulgare vulgare "compacto"	O. vulgare vulgare virens "corrobés"	O. x majoricum "mendocino"	methods of identification
930	$\alpha$ -thujene	0.5 (0.06) a	0.5 (0.06) a	0.7 (0.06) a	0.6 (0.06) a	GCMS
939	$\alpha$ -pinene	0.43 (0.16) a	0.6 (0.06) a	0.5 (0) a	0.53 (0.13) a	GCMS-Co
954	camphene	0.13 (0.04) a	tr	0.23 (0.03) b	tr	GCMS
976	sabinene	0.33 (0.03) a	0.2 (0) a	1.2 (0.9) a	0.17 (0.07) a	GCMS-Co
979	$\beta$ -pinene	0.3 (0) b	0.27 (0.03) b	0.33 (0.03) b	0.13 (0.07) a	GCMS-Co
991	$\beta$ -myrcene	1.3 (0.47) a	1.37 (0.09) a	1.5 (0.1) a	1.73 (0.09) a	GCMS
1003	$\alpha$ -phellandrene	0.23 (0.09) a	0.2 (0) a	0.17 (0.03) a	0.2 (0) a	GCMS
1017	$\alpha$ -terpinene	3.13 (0.35) a	4.63 (0.23) b	4.17 (0.29) ab	3.9 (0.61) ab	GCMS
1025	p-cymene	1.66 (0.79) a	2.73 (0.16) a	2.5 (0.3) a	1.4 (0.06) a	GCMS-Co
1029	limonene	2.1 (0.56) a	2.73 (0.03) a	2.73 (0.2) a	3.6 (0.84) a	GCMS-Co
1031	1,8-cineole	tr	tr	tr	tr	GCMS
1037	$\beta$ -cis-ocimene	1.3 (0.12) bc	0.23 (0.09) a	1.63 (0.34) c	0.7 (0.06) ab	GCMS
1050	$\beta$ -trans-ocimene	0.13 (0.03) a	tr	0.23 (0.03) b	0.1 (0) a	GCMS
1060	$\gamma$ -terpinene	4.4 (0.46) a	15.47 (0.49) c	5.4 (0.55) ab	5.9 (0.06) b	GCMS-Co
1070	cis-sabinene hydrate	2.03 (0.34) a	1.43 (0.16) a	2.73 (0.03) b	3.37 (0.03) c	GCMS-Co
1089	terpinolene	0.6 (0.12) ab	0.47 (0.07) a	0.57 (0.07) ab	0.73 (0.03) b	GCMS
1098	trans-sabinene hydrate	29.63 (0.69) a	32.47 (0.7) b	27.77 (0.52) a	36.77 (0.62) c	GCMS-Co
1113	octen-3-yl acetate	tr	tr	0.73 (0.09) a	0.7 (0.06) a	GCMS
1144	cis- $\beta$ -terpineol	0.5 (0.12) a	0.47 (0.08) a	0.3 (0.1) a	0.33 (0.03) a	GCMS
1163	trans- $\beta$ -terpineol	0.2 (0)	tr	tr	tr	GCMS
1169	borneol	1.17 (0.15) b	tr	1.23 (0.18) b	0.2 (0) a	GCMS
1177	terpinen-4-ol	3.23 (0.3) a	5.03 (0.23) b	3.5 (0.21) a	4.63 (0.09) b	GCMS-Co
1189	$\alpha$ -terpineol	1.07 (0.12) b	0.17 (0.03) a	1.5 (0.21) bc	1.77 (0.2) c	GCMS
1196	cis-piperitol	0.3 (0) a	tr	0.4 (0.1) a	0.3 (0.06) a	GCMS
1235	thymol methyl ether	0.27 (0.07) a	tr	0.13 (0.03) a	0.53 (0.38) a	GCMS
1245	carvacrol methyl ether	1 (0.06) a	1.77 (0.2) b	1.07 (0.03) a	1.4 (0.25) ab	GCMS
1290	thymol	30.77 (1.04) d	20.5 (0.84) b	26.1 (0.23) c	17.77 (0.48) a	GCMS-Co
1298	carvacrol	0.53 (0.03) a	tr	0.47 (0.09) a	3.57 (0.09) b	GCMS-Co
1362	neryl acetate	0.7 (0.3) a	tr	0.6 (0.1) a	tr	GCMS
1381	geranyl acetate	0.77 (0.17) a	0.83 (0.03) a	0.8 (0.06) a	tr	GCMS
1388	$\beta$ -bourbonene	tr	tr	tr	tr	GCMS
1419	$\beta$ -caryophyllene	2.9 (0.36) b	1.07 (0.09) a	2.63 (0.17) b	2.5 (0.62) b	GCMS
1437	$\gamma$ -elemene	1.9 (0.51) c	0.47 (0.12) ab	1.37 (0.16) bc	0.06 (0.03) a	GCMS
1455	$\alpha$ -humulene	0.13 (0.03) a	tr	0.1 (0) a	0.17 (0.03) a	GCMS
1480	$\gamma$ -muurolene	0.13 (0.04) a	tr	tr	0.06 (0.03) a	GCMS
1485	germacreno D	1.50 (0.21) a	1.30 (0.12) a	1.33 (0.09) a	1.37 (0.35) a	GCMS
1506	$\beta$ -bisabolene	0.83 (0.24) b	0.63 (0.07) b	0.73 (0.03) b	0.06 (0.03) a	GCMS
1578	spatulol	0.53 (0.07) c	0.2 (0) a	0.37 (0.07) b	0.13 (0.03) a	GCMS
1583	caryophyllene oxide	0.2 (0) b	0.1 (0) a	0.13 (0.03) a	0.1 (0) a	GCMS
	total	96.77 (0.58)	96.63 (1.49)	96.17 (1.79)	96.63 (0.24)	

\* Values with different letters are significantly different from each other according to Duncan's multiple range test at  $P \leq 0.05$  ( $n=3$ ). GCMS: peak identifications are based on MS comparison with file spectra. Co: peak identifications are based on standard comparison with relative retention time. <sup>b</sup> Each cell in the table is formatted according to the scheme mean (standard error of the mean). The abbreviation tr stands for trace amounts of the compound and is used when the average amount of a particular compound is 0.05% or less while the standard error of the mean is very close to zero.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

El componente mayoritario del aceite esencial de *O. Vulgare ssp vulgare*, además de trans-sabineno y timol, es  $\gamma$ -terpineno (15,47%).

La composición de la fracción volátil de *Origanum x applii* es intermedio entre *Origanum vulgare ssp. Vulgare* y *Origanum majorana*. Los principales compuestos fueron timol (30,7%) y trans-hidrato sabineno (29,53%), donde el timol es característico de *Origanum Vulgare ssp. vulgare* y sabineno es típico en *Origanum majorana*.

En conclusión, los resultados de este estudio demuestran que los aceites esenciales de las diferentes especies de *Origanum* cultivadas en Argentina muestran la variabilidad en el porcentaje relativo de los dos componentes principales, mientras que no se observaron diferencias con respecto a los patrones climáticos.

El valle de traslasierra (Córdoba) es una de las principales zonas de producción de aromáticas en Argentina, donde el orégano es el principal cultivo ocupando una superficie aproximada de 200 has. La calidad del aceite esencial de las distintas variedades cultivadas ha sido evaluada, siendo el timol su principal componente con una proporción que varía entre el 18 y 32 %. (Daghero et al, 2006).

Se han identificado en la zona de Traslasierra, 7 variedades diferentes de orégano, siendo las más cultivadas las denominadas "criollo" y "mendocino"; esta última es la de menor calidad de producto y en el pasado la de mayor rendimiento. Actualmente esta variedad se está dejando de plantar como consecuencia de haber perdido progresivamente su rendimiento (antes se realizaban dos cortes con una altura de planta de 50 a 60 cm, mientras que actualmente en el segundo corte apenas alcanza 30 cm), además de poseer otros defectos como desprendimiento de hojas y marchitamiento de la planta después del segundo corte.

Se ha evaluado el rendimiento en aceite y la composición del mismo en muestras de hojas secas de orégano provenientes del segundo corte de 4 variedades: criollo, hoja grande, chileno y verde limón. En la Tabla N° 8 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento, como así también el ingreso bruto por hectárea tomando como base los rendimientos en hoja



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

seca del segundo corte según datos presentados por Daghero en la 1era Jornada de Plantas Aromáticas en el Valle de Traslasierra (Daghero y Ambrogi et al; 2005).

TABLA N° 8: Rendimientos e Ingreso Bruto por Hectárea para el 2do corte de 4 variedades de orégano.

		VARIEDAD			
		Criollo	Hoja Grande	Chileno	Verde Limón
Rendimientos	Kg hoja seca / Ha	1310,8	1628,6	1191,6	s/d
	g aceite / 100g hoja seca	1,86	1,33	1,00	0,71
	Kg aceite /Ha	24,4	21,7	12,0	
I. Bruto (U\$ /Ha) - Precio = U\$S 55 / kg Aceite		1340,9	1191,3	657,3	

En lo que se refiere a la composición del aceite, y específicamente al contenido timol y carvacrol, todas las variedades se caracterizan por poseer al timol como compuesto mayoritario, tal como puede observarse en la Figura N° 8. La variedad "Hoja Grande" es la que presenta una mayor proporción de Timol+Carvacrol (42 %) lo cual posicionaría a esta variedad, desde el punto de vista de aroma, como la de mejor calidad.

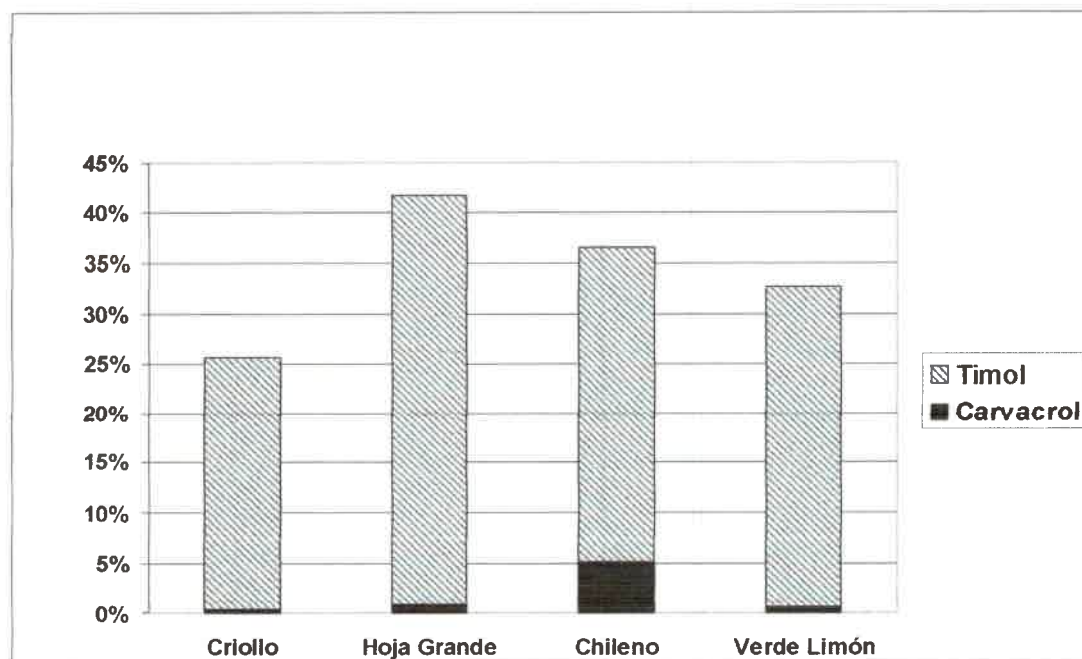


Figura N° 8. Proporción de Timol y Carvacrol en el aceite esencial de distintas variedades de orégano. (Fuente: Daghero y Ambrogi, 2005)



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

Cabe destacar que tanto el rendimiento de aceite como la proporción de los compuestos principales podría ser muy superior en el corte de verano. Esta suposición se basa en estudios realizados por investigadores en plantaciones de orégano en tres zonas geográficas de Grecia (Kokkini, 1996).

Por otro lado, la cooperativa de Productores de hierbas Aromáticas y medicinales del Valle de Traslasierra (AROMET) desarrolla un programa de selección de materiales de orégano. En la Figura N° 9 se muestra el rendimiento y la composición entre los cultivares seleccionados por AROMET.

Los cultivares pertenecientes al *Origanum x majoricum*, superan en contenido de aceite esencial a los cultivares *Origanum vulgare ssp. Viridilum*. Paralelamente, los cultivares Chileno y Verde limón, son entre sí semejantes en la composición de la esencia. Ambos se destacan por un mayor contenido de timol y la presencia de carvacrol con respecto al criollo, donde los compuestos más abundantes son el terpinen-4-ol y el timol.

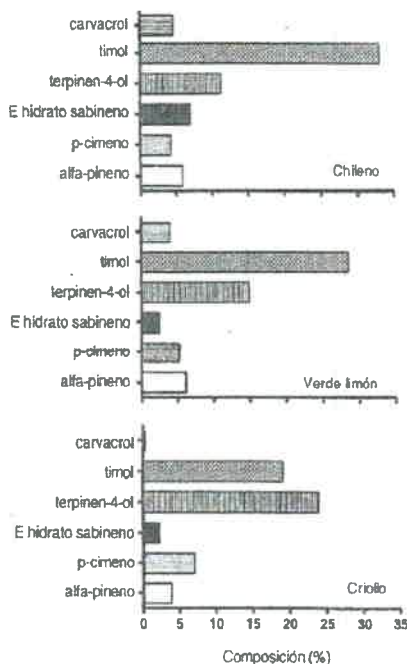


Figura N° 9: Composición del aceite esencial de tres cultivares de orégano de Traslasierra, Córdoba, Arg. (Bandoni, 2005)



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

A fin de contribuir a la caracterización de orégano implantado en la Quebrada de Humahuaca (Jujuy, Argentina) se determinaron propiedades físicas y composición química de aceites esenciales (Viturro et al, 2010).

Se obtuvo aceite esencial por destilación con arrastre de vapor e hidrodestilación, usando una trampa tipo Clevenger, a escala piloto y a escala laboratorio respectivamente, a partir de muestras de orégano de distintos cultivares: orégano Negro (El), orégano Compacto (Oc), orégano mendocino (OXM) y orégano criollo (Oxa).

Veintisiete compuestos han sido identificados en la fracción volátil de las cuatro especies de *Origanum* e híbridos (Tabla Nº 9). Las composiciones varían según la época de cosecha y floración.

Con respecto al Orégano Negro o *vulgare* (*Origanum vulgare* ssp. *Vulgare*) se obtuvo un bajo rendimiento en su aceite esencial: menor a 0.34% v/p de material seco, siendo este rico en sesquiterpenos y solo trazas de timol.

El rendimiento de *Origanum Compacto* o ssp *Origanum vulgare. Virens.* fue de 1,10% v/p. Los porcentajes de los componentes principales de las muestras de aceite esencial analizadas resultaron: terpineno-4-ol, 30,2%; y  $\gamma$ -terpineno, 14,5%; el p-cimeno, 14,4%; y timol 6,2%.

En los aceites esenciales de los híbridos cultivados en la Quebrada de Humahuaca los componentes principales fueron: terpinen-4-ol (19,2 – 20,3) y  $\gamma$ -terpineno (13,4 -16,9%), mientras que el timol e hidrato de trans-sabineno dieron porcentajes inferiores a los 14 y 10% respectivamente.

El alto contenido de p-cimeno (9 - 20%) se observó en todas las muestras analizadas de *Origanum x applii* mientras que de  $\gamma$  terpineno y p-cimeno los rangos dieron entre 23,3 y 34,0%. El contenido de timol varió entre 9,5 y 26,8%.

Por otro lado, Viturro et al (2010) han encontrado que los aceites esenciales obtenidos mediante destilación por arrastre de vapor es más rico en volátiles hidrocarburos alifáticos monoterpénicos y tiene menos porcentaje de p-cimeno que las muestras obtenidas por hidrodestilación.



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 9. Composición del aceite esencial de cuatro variedades de orégano cultivadas en Quebrada de Humahuaca. Fuente: Viturro et al, 2010

Compound	KI	Oxm		Oc	On		Oxa					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$\alpha$ -Thujene	931	0.6	0.4	0.3			0.6	1.2	0.5	0.5	0.8	1.1
$\alpha$ -Pinene	948	1.5	1.6	1.3			0.6	2.7	1.4	1.1	1.8	2.2
Sabinene	977	3.8	4.1	2.3	1.0	7.3	0.7	2.8	2.4	2.0	0.9	2.6
Myrcene	992	2.2	2.0	0.9	0.5	1.4	2.2	2.1	2.3	2.1	2.0	2.3
$\alpha$ -Terpinene	1020	8.0	6.2	6.8	0.3		1.6	3.1	4.8	2.8	6.6	4.6
<i>p</i> -Cymene	1028	2.5	2.3	14.4	1.3	14.2	19.8	9.4	4.6	16.6	14.5	8.9
$\beta$ -Phellandrene	1034	6.2	4.5	4.9	1.4		4.4	5.9	8.1	2.9	5.2	6.0
(Z)- $\beta$ -Ocimene	1040	1.4	2.1		3.0			3.5	3.6	3.8	3.9	4.0
(E)- $\beta$ -Ocimene	1051				1.5			0.6			0.7	0.8
$\gamma$ -Terpinene	1061	16.9	13.4	14.5		0.5	7.6	13.9	16.8	8.0	19.5	16.1
Terpinolene	1088	2.9	2.3	2.7	0.3		1.1	1.4	1.8	1.5	2.4	1.5
<i>trans</i> -Sabynene hydrate	1098	4.9	9.3	2.5	0.5		4.8	6.6	8.5	4.4	2.8	4.2
Terpinen-4-ol	1175	20.3	19.2	30.2	2.0	0.4	13.9	3.6	13.5	15.6	12.3	2.7
$\alpha$ -Terpineol	1187	2.8	2.8	3.2			2.6	1.1	2.5	3.0	1.9	0.8
Thymol methyl ether	1230	0.5	0.5	2.0	0.5		0.4	0.4			0.3	0.4
Carvacrol methyl ether	1239	2.1	2.0	0.9			1.7	2.0	1.1	1.2	1.4	1.9
Linalyl acetate	1251	2.6	2.3				1.7	2.0	2.6	2.6	1.2	2.0
Thymol	1288	10.5	13.1	6.2	0.4		26.8	21.6	11.6	17.8	9.5	20.4
Carvacrol	1295	1.1	1.2				0.8	0.4		0.5	0.2	0.5
$\beta$ -Bourbonene	1376	0.2			16.7	25.7		0.1			0.2	0.3
(Z)-Caryophyllene	1406	2.5	3.2	0.8	22.9	5.7	1.1	3.5	4.2	2.8	2.6	3.8
(E)-Caryophyllene	1417				2.2	2.0		0.2			0.2	0.3
Germacrene-D	1470				16.1	1.5	0.3	1.4			0.5	1.3
Bicyclogermacrene	1484	0.7	1.4		0.8			1.5	0.2		0.3	1.4
$\beta$ -Bisabolene	1496			0.4	3.4	0.4	0.9	0.9	0.7	0.8	0.4	0.7
Caryophyllene oxide	1569				5.8	17.8	2.0	0.1	0.4	1.6	0.1	0.2
	Sum	94.4	93.9	94.2	80.6	75.4	95.6	92.0	91.7	91.2	92.0	90.8
Hydrocarbons C10 + C15		49.5	43.6	49.2	71.4	57.2	40.8	54.2	51.5	44.8	62.4	57.8

\*Plants collected at the beginning of flowering except sample C (full flowering)

Oxm: *Origanum x majoricum*

Ov: *Origanum vulgare ssp. virens*

On: *Origanum vulgare ssp. vulgare*

Oxa: *Origanum x applii*

A collected in 2004 – E, F and G collected in 2005 – B, C, D, H and I collected in 2006.

All the essential oil were obtained by hydrodistillation in the Clevenger type apparatus except G and K (steam distillation pilot scale)

Con el fin de conservar, caracterizar y mejorar la calidad de algunas especies, en la provincia de Entre Ríos, Argentina, en 1995, se ha creado un banco de germoplasma de plantas aromáticas y medicinales, incluyendo entre



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

otras, el orégano (*Origanum* spp.) para incorporarlos como base de las cadenas de valor alternativo en la región del Litoral argentino.

Los materiales de orégano analizados son conocidos localmente como "Peruano" y "Nativo" y taxonómicamente identificado como híbridos de *Origanum majoricum* × *Cambess*, y un cuarto material, conocido como "verde español" perteneciente a la especie *Origanum vulgare* L. ssp. *Viridulum*. El rendimiento de aceite esencial fue similar para todas las materias (1,7% (v / w) en base seca). Los resultados obtenidos se expresan la Tabla N°10.

El contenido de aceite esencial de todos los materiales estudiados cumplen la normativa nacional (SAGPyA, 2009) con una composición de aceite esencial superior al 1.5%. Sin embargo, la composición química de cada clon mostró una marcada diferencia. El "verde español" demostró ser un material rico en carvacrol, mientras que los otros clones lo fueron en timol. El orégano rico en carvacrol se considera que tiene la mejor calidad en el mercado internacional. Teniendo en cuenta esta última variable, el clon "verde español" parece ser el más adecuado para recomendar el cultivo, a pesar de que su contenido de carvacrol es bajo en comparación a los materiales analizados en otros países (Azizi et al, 2009; Lukas et al, 2009)

Los principales atributos de esta subespecie son:

- (a) un bajo rendimiento de aceite esencial (a diferencia de ssp *vulgare* *O. hirtum*, cuyo contenido puede alcanzar el 8%).
- (b) los componentes principales de este aceite esencial son el carvacrol, terpineno gamma y p -cimeno,
- (c) el contenido de sesquiterpenos es baja (Bernath, 1997, D'Antuono et al, 2000 y Goliaris et al, 2002.).



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 10: Composición química (%) de los aceites esenciales de orégano de cuatro clones. (Adaptado de Farias et al, 2010)

Componente	Aceite esencial (%)			
	Peruano	27-09	Nativo	Verde español
Alpha-thujene	1,1	1,1	0,7	1,6
Alpha-pinene	0,5	0,4	0,4	0,1
Camphene	0,2	0,2	0,2	0,2
Sabinene	2,3	1,3	3,6	0,2
Myrcene	2,1	1,6	1,9	1,9
Beta-pinene	0,2	0,2	0,2	0,3
Alpha-phellandrene	0,2	0,2	0,1	0,3
Alpha-terpinene	4,3	4,0	4,3	3,0
p-Cymene	6,2	6,9	3,6	10,0
Limonene	0,8	1,1	1,0	trazas
Beta-phellandrene	0,6	0,6	0,8	0,3
Gamma terpinene	17,2	14,4	9,7	30,6
Z-Sabinene hydrate	1,2	0,9	1,9	0,3
Linalool	0,3	0,3	1,2	0,3
Terpinolene	1,0	1,0	1,4	0,1
E-sabinene hydrate	8,0	5,3	14,0	0,2
Z-p-mentha 2,8 dien-1-ol	0,7	0,7	1,1	0,1
E-p-mentha 2,8 dien-1-ol	0,8	0,4	0,5	trazas
Borneol	0,5	trazas	0,9	0,1
Carvacrol methyl ether	0,4	0,8	0,5	9,0
Terpinen-4-ol	11,0	12,0	15,5	1,5
Alpha-terpineol	2,3	2,3	2,7	0,2
Thymol	27,3	28,0	24,9	0,5
Carvacrol	4,0	4,7	0,4	23,6
Beta-caryophyllene	0,7	1,7	1,1	3,5
Germacrene D	0,7	1,0	0,4	0,7
Bicyclogermacrene	0,6	0,8	0,2	1,1
Beta bisabolene	n.d.	trazas	n.d.	0,7
Total	95,2	91,9	93,2	90,4

Las plantas aromáticas presentan una alta heredabilidad (la relación entre la variabilidad genética y la variabilidad total de una especie); siendo esta característica se refleja en la calidad de sus aceites esenciales. En el caso del orégano, se sabe que la prevalencia de timol y carvacrol en su aceite esencial es regulada por factores genéticos y no por factores ambientales (Dudai, 2008; Azizi et al, 2009). Por otra parte, los temas ecológicos y agronómicos





pueden mejorar la biomasa y rendimiento de aceite esencial por hectárea.

#### 4- 3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN BATCH

##### 4- 3.1 MODELADO MATEMÁTICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN BATCH

La destilación es la técnica de separación industrial más antigua y ampliamente utilizada para separar mezclas, cuyos componentes presenten puntos de ebullición distintos. Ésta es una condición necesaria, pero no suficiente, para llevar a cabo la separación de los compuestos de una mezcla líquida mediante destilación. Tuvo sus orígenes en el laboratorio a través de simples alambiques donde la mezcla a separar era llevada a ebullición. El vapor generado, rico en el componente más volátil, era recogido después de pasar por el condensador. Esta simple operación es ya un ejemplo de destilación batch.

El concepto de razón de reflujo y el uso de accesorios como rellenos o platos para aumentar la transferencia de materia, convirtieron esta simple destilación en una columna de destilación batch.

El modelado matemático de una columna de destilación batch implica plantear balances de materia, balances de energía y relaciones de equilibrio líquido-vapor. La resolución rigurosa de los modelos implica la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAE's) que aumenta su complejidad al aumentar el número de componentes de la mezcla a separar y el número de platos de la columna (o altura de relleno). Debido a la complejidad de los sistemas, se han estudiado modelos matemáticos aproximados, más simples, denominados "short-cut", que permiten de una forma rápida y con buena aproximación, resolver la separación de mezclas en columnas de destilación batch.



#### 4- 3.2 CONFIGURACION DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN BATCH

Las columnas de destilación batch, presentan una configuración básica como se indica en la Figura N° 10.

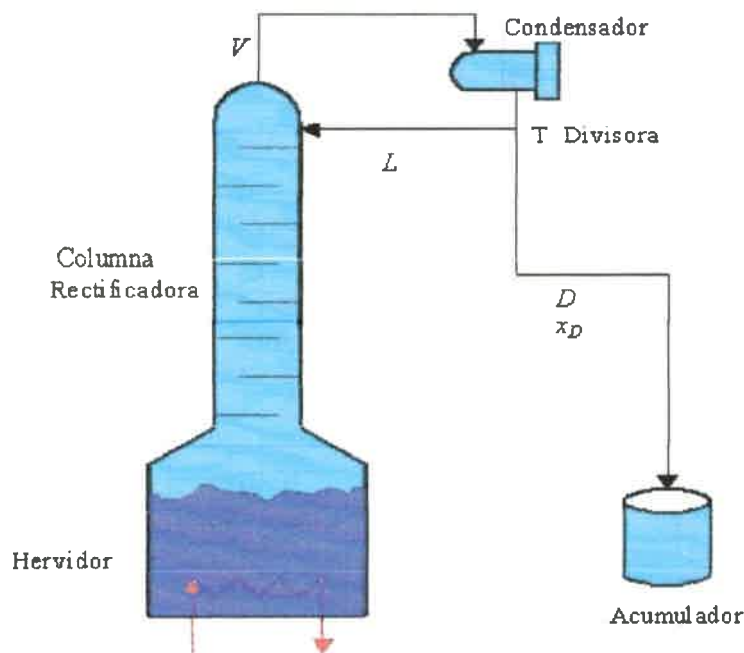


Figura N° 10. Configuración de una columna de destilación Batch.

La columna de la Figura N° 10 es básicamente una columna de rectificación.

En la operación misma de purificación del aceite crudo, se introduce al calderín una carga de líquido y se lleva primeramente el sistema al estado estacionario con reflujo total. Luego, se retira en forma sucesiva una porción del producto superior, de conformidad con la norma de reflujo establecida. Se generan cortes, pasando a acumuladores alternos y en esos instantes se pueden modificar las condiciones operacionales. Toda la columna funciona como una sección de enriquecimiento. A medida que transcurre el tiempo, la composición del material que se destila se va haciendo cada vez menos rica en el componente más volátil y se detiene la destilación de un corte cuando el destilado combinado alcanza la composición promedio que se desea.



#### 4- 3.3 MODOS DE OPERACIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN BATCH

Una de las variables más importantes en una columna de destilación batch es la razón de reflujo externa, definida como la cantidad de líquido que retorna a la columna respecto a la cantidad de destilado obtenida ( $R = L/D$ ).

En función de cómo se opere con la razón de reflujo externa, existen distintos modos de operación:

- **Razón de reflujo total**

La columna trabaja como un equipo cerrado donde no se obtiene ningún producto. Suele usarse para estabilizar las columnas que después trabajarán con una razón de reflujo determinada.

- **Razón de reflujo constante**

La columna se estabiliza trabajando a reflujo total y a continuación se establece un reflujo determinado y constante durante todo el tiempo que dura la destilación. Este modo de trabajar permite obtener productos en el destilado de composición variable. La operación se da por finalizada cuando se han alcanzado los objetivos propuestos, tales como composición media obtenida en el destilado, composición final en el calderín, cantidad total de producto en el destilado o en el calderín, o tiempo de destilación.

- **Razón de reflujo variable**

La columna se estabiliza a reflujo total y a continuación se establece una razón de reflujo externa variable, que permite obtener una composición constante de producto en el destilado.

- **Razón de reflujo mínima:** es la máxima relación de reflujo que requiere un número de etapas infinito para lograr la separación deseada y corresponde al mínimo gasto de energía en el hervidor y en el condensador.



• **Razón de reflujo óptima**

La razón de reflujo óptima es cualquier relación de reflujo entre el mínimo e infinito es la que permite obtener una cantidad de producto con una pureza determinada en el mínimo tiempo posible y con el menor gasto de energía.

#### 4-3.4 MODELOS MATEMÁTICOS Y SIMULADORES COMERCIALES

El modelado matemático de una columna de destilación batch implica el planteo de los balances de materia y energía en las distintas zonas de la columna, así como de las ecuaciones que rigen el equilibrio líquido-vapor. El conjunto de todas las ecuaciones constituye un modelo completo y riguroso para la destilación batch.

La simulación dinámica y en estado estacionario de procesos industriales en ingeniería química, puede llevarse a cabo mediante distintos simuladores comerciales, entre los cuales cabe citar Hysis, Prosim, Pro/11, Speedup, ChemCad, entre otros.

En esta tesis, se lleva a cabo el estudio mediante diseño y simulación de la destilación batch del aceite esencial de orégano para la concentración de timol utilizando el modulo CC-BATCH del programa CHEM CAD 5.2. CC-BATCH puede ser usado de manera independiente o como complemento de la "suite" CHEMCAD, que permite realizar simulaciones de destilación de tipo batch y diseñar el proceso de manera sencilla con entradas de operaciones paso a paso.

El modelo matemático que utiliza CHEMCAD es un modelo riguroso que está basado en el de Distefano (1968) y utiliza los balances de materia y energía en cada plato, en el calderín y en el condensador. Los modelos que utiliza para las relaciones de equilibrio líquido-vapor están basados en la Ecuación del Virial para la fase gas y en la Ecuación NRTL para la fase líquida. El modelo riguroso que utiliza se presenta a continuación, donde la retención en cada plato es responsable de la dinámica de cada plato.

En el modelo se supone:

- Flujo molar de vapor y líquido variable a lo largo de la columna.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Acumulación despreciable para el vapor.
- Acumulación molar constante para el líquido.
- Condensador total
- Columna adiabática.
- Platos teóricos.

En la Figura N° 11 se indican las corrientes de vapor y líquido entrantes y salientes para un plato arbitrario N, así como las composiciones para un componente j de una mezcla multicomponente.

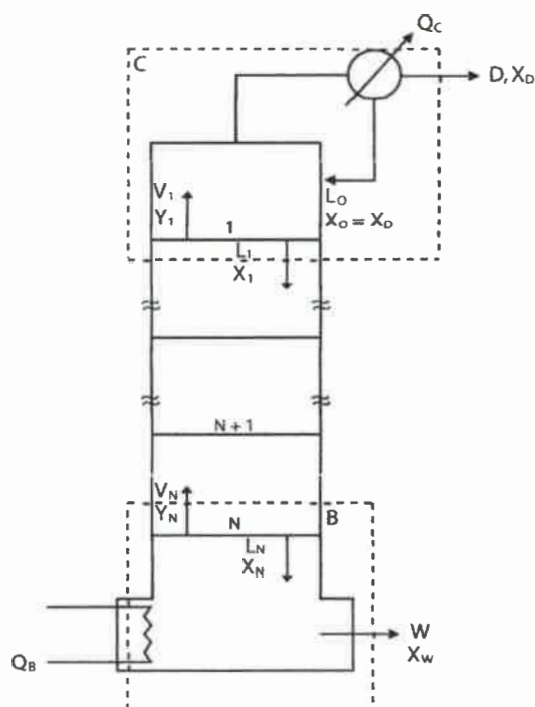


Figura N° 11: Esquema de las corrientes de vapor y líquido en una columna de destilación

Las ecuaciones de balances de masa y energía que rigen el modelo se indican a continuación:

### • **Balances en los platos**

Balance global de materia en el plato n

$$\frac{dH}{dt} = V_{N+1} + L_{N-1} - V_N - L_N \quad (1)$$

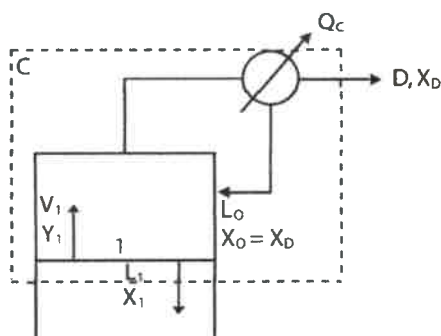
Balance de materia del componente j en el plato n

$$\frac{dH}{dt} \cdot x_{N,j} = V_{N+1} \cdot y_{N+1,j} + L_{N-1} \cdot x_{N-1,j} - V_N \cdot y_{N,j} - L_N \cdot x_{N,j} \quad (2)$$

Balance global de energía en el plato n

$$\frac{dH}{dt} \cdot I_N = V_{N+1} \cdot J_{N+1,j} + L_{N-1} \cdot I_{N-1,j} - V_N \cdot J_N - L_N \cdot I_N \quad (3)$$

• **Balances en el condensador**



Balance global de materia en el condensador

$$\frac{dH_D}{dt} = V_1 - L_0 - \frac{dD'}{dt} = V_1 - \frac{dD'}{dt} \cdot (\text{Re} + 1) \quad (4)$$

Donde Re: Razón de reflujo

$$\text{Re} = \frac{L_0}{dD'/dt} \quad (5)$$

Balance de materia del componente j en el condensador

$$\frac{dH_D \cdot x_{D,j}}{dt} = V_1 \cdot y_{1,j} - L_0 \cdot x_{D,j} - x_{D,j} \cdot \frac{dD'}{dt} \quad (6)$$

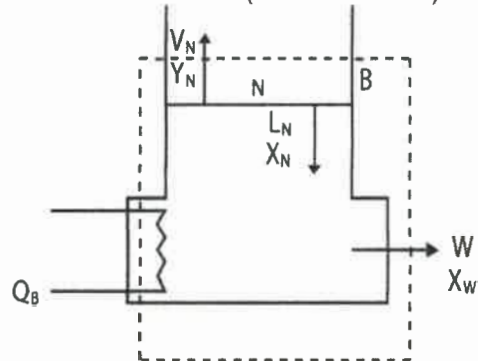
Balance global de energía en el condensador

$$\frac{dH_D \cdot I_D}{dt} = V_1 \cdot J_1 - L_0 \cdot I_D - I_D \cdot \frac{dD'}{dt} - Q_D \quad (7)$$



• **Balances en el hervidor:**

Balance global de materia en el hervidor (envolvente B)



$$\frac{dM_B}{dt} = L_N - V_B \quad (8)$$

Balance de materia del componente j en el hervidor

$$\frac{dM_B \cdot x_{B,j}}{dt} = L_N \cdot x_{N,j} - V_B \cdot y_{B,j} \quad (9)$$

Balance global de energía en el hervidor

$$\frac{dM_B \cdot I_B}{dt} = L_N \cdot x_N - V_B \cdot J_B + Q_B \quad (10)$$

• **Correlaciones termodinámicas para el equilibrio líquido-vapor**

$$y_{nj} = f[(x_{nk}, k = 1, \dots, NC) T E_n, P_n] \quad (11)$$

**Correlaciones entálpicas**

$$I_n = f[(x_{nk}, k = 1, \dots, NC) T E_n, P_n] \quad (12)$$

$$J_n = f[(x_{nk}, k = 1, \dots, NC) T E_n, P_n]$$



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

Donde:

D	Caudal masico de destilado	kg/h
D'	Destilado	kg
H <sub>N</sub>	Acumulación en el plato N	kg
H <sub>D</sub>	Acumulación en el condensador	kg
I <sub>B</sub>	Entalpía del líquido en el hervidor	Kcal/kg
I <sub>N</sub>	Entalpía del líquido que sale del plato N	Kcal/kg
I <sub>N-1</sub>	Entalpía del líquido que sale del plato N-1	Kcal/kg
I <sub>N</sub>	Entalpía del líquido que sale del plato N	Kcal/kg
I <sub>D</sub>	Entalpía del líquido en el condensador	Kcal/kg
J <sub>B</sub>	Entalpía del vapor en el calderín	Kcal/kg
J <sub>N</sub>	Entalpía del vapor que sale del plato N	Kcal/kg
J <sub>1</sub>	Entalpía del vapor que sale del plato 1	Kcal/kg
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>	Constantes del método Runge Kutta	
L <sub>N</sub>	Caudal de líquido que sale del plato N	kg/h
L <sub>N-1</sub>	Caudal de líquido que sale del plato N-1	kg/h
M <sub>B</sub>	Acumulación en el hervidor	l
N	Número de platos de la columna	
n	Plato arbitrario	
NC	Número de componentes	
P	Presión Total de Trabajo	mmHg
P <sub>n</sub>	Presión en el plato n	mmHg
P <sub>j</sub>	Presión parcial del componente j	mmHg
P <sub>j</sub> <sup>0</sup>	Presión de vapor del componente j	mmHg
Q <sub>B</sub>	Calor comunicado al calderín	kg/h
Q <sub>D</sub>	Calor extraído al condensador	kg/h
Re	Relación de reflujo	
T	Tiempo	Horas
T	Temperatura	°C
T <sub>Eb</sub>	Temperatura ebullición en el Plato n	°C
V <sub>B</sub>	Caudal de vapor que sale del hervidor	kg/h
V <sub>N</sub>	Caudal de vapor que sale del plato N	kg/h
V <sub>N+1</sub>	Caudal de vapor que sale del plato N	kg/h
V <sub>1</sub>	Caudal de vapor que sale del plato 1	kg/h
x <sub>i</sub>	Composición del componente j en la fase líquido	kg del comp j/kg
x <sub>N</sub>	Variable genérica en el método Runge –Kutta	kg del comp j/kg
x <sub>N+1</sub>	Variable genérica en el método Runge –Kutta	kg del comp j/kg
x <sub>B,j</sub>	Composición del componente j en el hervidor	kg del comp j/kg
x <sub>D,i</sub>	Composición del componente j en el destilado	kg del comp j/kg
x <sub>N,j</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato N	kg del comp j/kg
x <sub>N-1,j</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato N-1	kg del comp j/kg
x <sub>Nk</sub>	Composición del componente k del liq. de salida plato N	kg del comp j/kg
x <sub>Nj</sub>	Composición del componente j del liq. de salida del plato N en fase líquida	kg del comp j/kg
y <sub>1</sub>	Composición del componente j en fase gas	kg del comp j/kg
y <sub>B,i</sub>	Composición del componente j en el vapor del hervidor	kg del comp j/kg
Y <sub>N,i</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato N	kg del comp j/kg
y <sub>N+1,j</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato N+1	kg del comp j/kg
y <sub>n,k</sub>	Composición del comp. k en el vapor que sale del plato n	kg del comp j/kg
y <sub>1,j</sub>	Composición del comp. j en el vapor que sale del plato 1	kg del comp j/kg





La resolución de este modelo matemático implica la resolución de un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales que requieren métodos numéricos de integración.

Para un mezcla de  $NC$  componentes que se quieren separar en una columna de  $N$  platos, la simulación a razón de reflujo constante o variable requiere la resolución simultánea de  $NC.N$  ecuaciones diferenciales de los balances de materia,  $N$  ecuaciones diferenciales de los balances de energía y  $(2NC.N + N)$  ecuaciones del equilibrio líquido-vapor, asociadas con cada ecuación del balance de materia, que se complican aún más cuando las mezclas en estudio son no ideales.

#### 4-3.5 MODELOS TERMODINAMICOS

Si la tecnología de la ingeniería química fuera lo suficientemente avanzada, podría proporcionar una ecuación para describir el equilibrio de fases de todos los componentes y de las mezclas de componentes en todas las condiciones. Desafortunadamente, este no es el caso y todo lo que está disponible actualmente son "modelos parciales" que se aplican a clases específicas de componentes y mezclas.

CHEMCAD ofrece una amplia gama de los más modernos métodos actualizados la realización de balances de materia y energía.

Estas técnicas cubren aplicaciones que van desde hidrocarburos hasta electrolitos, aminas, aguas acidas y otros. Estos métodos han sido probados durante años y se ha demostrado que dan resultados muy satisfactorios.

Para lograr resultados precisos, sin embargo, es necesario seleccionar el método apropiado para una aplicación dada. La sección de ayuda de CHEMCAD, provee las pautas para la selección del valor de  $K$  (Constante de equilibrio de fases) y los métodos para el cálculo de entalpías.

Para la elección del método adecuado, CHEMCAD clasifica las soluciones líquidas en cinco categorías: ideal, electrolitos regulares, polares (altamente no ideal) y especial. Para estas clasificaciones, se hacen las siguientes distinciones:



### 1. Soluciones ideales:

Son sistemas en los que la fase vapor se comporta esencialmente como un gas ideal (a baja presión) y todas las moléculas en fase líquida son prácticamente del mismo tamaño. Además, no hay fuerzas intermoleculares de atracción. Para estos sistemas, puede utilizar el modelo de vapor ideal para el valor de K y Soave-Redlich-Kwong (SRK) para entalpías.

El equilibrio vapor-líquido se determina usando la ley de Raoult:

$$K_j = P_j / P$$

Donde  $P_i$  es la presión de vapor del componente J.

### 2. Soluciones regulares:

Son sistemas en los que las no idealidades se derivan de las interacciones físicas moderadas, es decir, de las diferencias en el tamaño y la forma de las moléculas. Se suponen asociaciones intermoleculares mínimas.

Estos sistemas son modelados mediante ecuaciones de estado, tales como: Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), American Petroleum Institute (API), Benedict-Webb-Rubin (BWR), el CS /SG y Soave-Redlich-Kwong Modificada (MSRK).

EL software CHEMCAD recomienda usar PR y SRK para todos los sistemas de hidrocarburos con excepción de ciertas mezclas de amplio rango de ebullición, donde se aconseja CS / SG, y cuando se trata de materiales pesados a bajas presiones, sugiere ESSO. En cambio, para los productos químicos que forman soluciones regulares, como los hidrocarburos ramificados, hidrocarburos halogenados y algunos compuestos polares, CHEMCAD recomienda utilizar la ecuación Soave-Redlich-Kwong Modificada.

### 4. Soluciones Polares: (altamente no ideales)

Son sistemas en los que las no idealidades de la fase líquida surgen principalmente de las asociaciones moleculares. Estos sistemas deben ser modelados usando métodos con coeficientes de actividad que generalmente requieren puestos de inspección de los datos. La fase vapor se toma como una solución regular.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

Las ecuaciones que entran en esta categoría son: Non Random Two Liquids (NRTL), Universal Functional Activity Coefficient (UNIFAC), Universal Quasi Chemical Activity Coefficients (UNIQUAC), Wilson, TK Wilson, Hiranuma, Van Laar, Margules y GMAC. Los métodos recomendados son: Wilson, NRTL y UNIQUAC. UNIFAC puede ser utilizado cuando se carece de datos.

#### 4. Sistemas Especiales:

Se proporcionan para la simulación de aplicaciones comunes que no se prestan a los enfoques anteriores.

- Gases disueltos: se recomienda utilizar la ley de Henry, para gases disueltos en agua y el método Soave-Redlich-Kwong Extendido (TSRK) para gases ligeros disueltos en metanol.
- Sistemas reactivos: en los que ocurren reacciones en fase líquida. Se recomienda el método AMIN para la eliminación de gases ácidos en corrientes de Hidrocarburos, utilizando MEA o DEA y el sistema SOUR WATER para sistemas que contienen CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub>, y otros disueltos en agua.
- Deshidratación de hidrocarburos: se recomienda TEG.

En cualquier caso, para la selección de los métodos para calcular la entalpía, se puede tener en cuenta lo siguiente:

Si el método para K es:	Utilizar para entalpía:
PR	PR
BWRS	BWRS
SRK, APIS, MRSK, VAP	SRK
REGU, SOUR, TEG, TSRK	SRK
ESD, SAFT	SRK
Grayson-streed, ESSO	Lee-Kester
NRTL, UNIF, UNQ, WILS	LATE
VANL, MARG, HRNM	LATE
T.K.WILSON, PSRK, FLOR	LATE



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

UPLM, ACTX

AMIN

PPAQ

LATE

AMIN

SRK OR LATE w/HTSL

El software CC-BTCH de CHEMCAD, ofrece numerosas alternativas para llevar a cabo la simulación. Incluye dos pantallas que permiten definir los parámetros operativos de la columna de destilación. A continuación se detallan por nombre de pantalla, los requerimientos del software:

**POT CHARGE**: Configuración de las condiciones iniciales en el pote de carga o hervidor. Se requiere la siguiente información:

**En el hervidor:**

- ✓ Presión de trabajo.
- ✓ Temperatura\*.
- ✓ Fracción molar de vapor.
- ✓ Entalpía\*.
- ✓ Carga Total.
- ✓ Composición molar o másica de la carga.

**BATCH DISTILLATION COLUMN**: Configuración de las condiciones operativas de la columna de destilación. Se deben incluir los siguientes datos:

**En la columna:**

- ✓ N° de etapas teóricas.
- ✓ N° de pasos de operación.
- ✓ Retención en etapa.
- ✓ Retención en condensador.
- ✓ Presión en el condensador.
- ✓ Caída de Presión en el condensador.
- ✓ Caída de Presión en la columna.

---

\* Especificando la Presión de trabajo y la fracción de vapor, el programa calcula automáticamente Temperatura y Entalpía.



- ✓ N° de iteraciones.
- ✓ Factor de amortiguamiento.

### **BATCH OPERATION PARAMETERS**

#### **1- Modo de Puesta en Marcha de la columna:**

- ✓ Reflujo Total
- ✓ Con el contenido normal de la columna

Una vez elegido el modo de puesta en marcha, es necesario especificar al menos dos opciones de operación de la columna. Éstas se eligen como variables independientes.

#### **2- Primera opción de operación: Puede elegirse entre:**

- ✓ Relación de Reflujo,
- ✓ Temperatura de destilado
- ✓ Fracción másica de destilado
- ✓ Fracción molar de destilado
- ✓ Gasto de energía en el condensador

#### **3- Segunda opción de operación:**

- ✓ Velocidad másica de Destilado
- ✓ Velocidad molar de destilado
- ✓ Velocidad molar de Evaporación
- ✓ Velocidad másica de Evaporación
- ✓ Gasto de energía en el hervidor

#### **4- Tamaño de paso (horas)**

#### **5- Registro de frecuencia**

#### **6- Opciones de finalización de la operación: se puede seleccionar entre:**

- ✓ Tiempo



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- ✓ Acumulador (masa, moles o volumen total, fracción másica, fracción molar)
- ✓ Destilado (masa, moles o volumen total, fracción másica, fracción molar)
- ✓ Tope de Columna (masa, moles o volumen total, fracción másica, fracción molar)

En vista de que uno de los objetivos de este trabajo es concentrar Timol a partir de aceite esencial de orégano, el estudio para la destilación del aceite esencial de orégano, se aplica a la variedad "chileno" cultivada en traslasierra, dado su mayor contenido de Timol (Ver Figura N° 9)

A efectos de simplificar los cálculos, en especial los sistemas de equilibrio, se considera al aceite esencial como una mezcla de todos los terpenos oxigenados minoritarios (de punto de ebullición superior al Timol) representados por Timol, y una mezcla de terpenos de punto de ebullición inferior al Timol, que no poseen actividad antimicrobiana, representados químicamente por p-Cimeno y  $\alpha$ -Pineno (tanto Terpinen-4-ol y E-Hidrato Sabinene no están incluidos en la base de datos CHEMCAD y no se dispone de datos de equilibrio para poder incluirlos de manera individual, por lo que son representados por p-Cimeno y  $\alpha$ -Pineno, respectivamente, ya que poseen los mismos grupos funcionales y por lo tanto, químicamente se comportan de manera similar. Las propiedades fisicoquímicas de los componentes a utilizar en la simulación se detallan en la Tabla N° 11.

La destilación se realiza bajo presión reducida, por lo que se utiliza, el modelo de gas ideal para el cálculo de K y SRW para las Entalpías.



**SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO**

**TABLA N° 11: Propiedades Fisicoquímicas de Timol, P-Cimeno y  $\alpha$ -Pinoeno**

SUSTANCIA	TIMOL	P-CIMENO	$\alpha$ - PINENO
ESTRUCTURA			
FORMULA QUIMICA	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{16}$
PUNTO DE FUSION (°C)	49 – 51	-67.9	-64
PUNTO DE EBULLICION (°C)	232	177	155
DENSIDAD (g/l, 20°C)	0,97	0,857	0,858

#### 4- 3.6 SIMULACIÓN DE LA DESTILACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO: CONCENTRACIÓN DE TIMOL

##### 4- 3.6.1 ESTIMACIÓN PREVIA DE CONDICIONES DE OPERACIÓN

La definición del número mínimo de etapas teóricas de operación está dada por la ecuación de Fenske aplicable a relación de reflujo infinita y adaptada a destilación batch.

Para sistemas de volatilidad relativa constante,  $\alpha$ , Fenske propuso una ecuación para el Número mínimo de etapas a reflujo total en una columna de destilación. En caso de una mezcla multicomponente, la ecuación de Fenske



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

se expresa en términos de las concentraciones en el destilado,  $x_D$ , y en los fondos,  $x_W$ , de los componentes escogidos como clave liviano (LK)\* y clave pesado (HK)\* y, además, de la volatilidad relativa del componente clave liviano con respecto a la del clave pesado.

Escogiendo los componentes claves, especificando sus concentraciones o fracciones de recuperación en el destilado y eligiendo una presión en el tope de la columna para el cálculo de la volatilidad relativa del componente clave liviano con respecto al clave pesado se puede calcular el Número mínimo de etapas con la ecuación (14).

$$N_{\min} = \frac{\text{Ln} \left[ \frac{x_d^{lk} * x_b^{hk}}{x_d^{hk} * x_b^{lk}} \right]}{\text{Ln} \alpha^{\frac{lk}{hk}}} \quad (14)$$

$$\alpha^{\frac{lk}{hk}} = \frac{\frac{y^{lk}}{y^{hk}}}{\frac{x^{lk}}{x^{hk}}} \quad (15)$$

Donde:

$x_d^{lk}$  : Composición del componente más volátil en el destilado.

$x_b^{hk}$  : Composición del componente mas pesado en el destilado.

$x_b^{lk}$  : Composición del componente más volátil en el hervidor.

$x^{hk}$  : Composición del componente mas pesado en el hervidor

$lk$  : Componente más volátil (P-cimeno)

$hk$  : Componente menos volátil (Timol)

$\alpha$  = Volatilidad relativa del componente más volátil.

$N_{min}$  = Número mínimo de etapas de equilibrio.

Por otra parte, la Relación de Reflujo Mínima se relaciona con las mismas variables que el Número Mínimo de etapas en equilibrio, según ecuación de Underwood (Underwood, 1948)

\* Componente Clave Liviano: es el componente más liviano de los pesados.

\* Componente Clave Pesado: es el componente mas pesado de los livianos.





SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

$$R_{\min} = \left( \frac{1}{\alpha^{lk/hk} - 1} \right) * \left( \frac{x_d^{lk}}{x_w^{lk}} - \frac{\alpha^{lk/hk} * x_d^{hk}}{(1 - x_w^{hk})} \right) \quad (16)$$

Rmin: Relación mínima de Reflujo.

Para este caso, el componente clave liviano es el Timol y el clave pesado es p-cimeno.

Las composiciones finales del sistema Timol - p-cimeno se muestran en la Tabla N° 12

TABLA N° 12: Condiciones finales de la operación de destilación discontinua del sistema Timol - p-cimeno en el hervidor.

COMPOSICIÓN DESTILADO	
Componentes clave	% P/P
p-cimeno (HK)	0,99
Timol (LK)	0,01
COMPOCISIÓN RESIDUOS	
Componentes	% P/P
p-cimeno (HK)	0,01
Timol (LK)	0,99

La figura N° 14 muestra los datos de equilibrio del sistema timol-P-cimeno para una presión de 8 mmhg.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

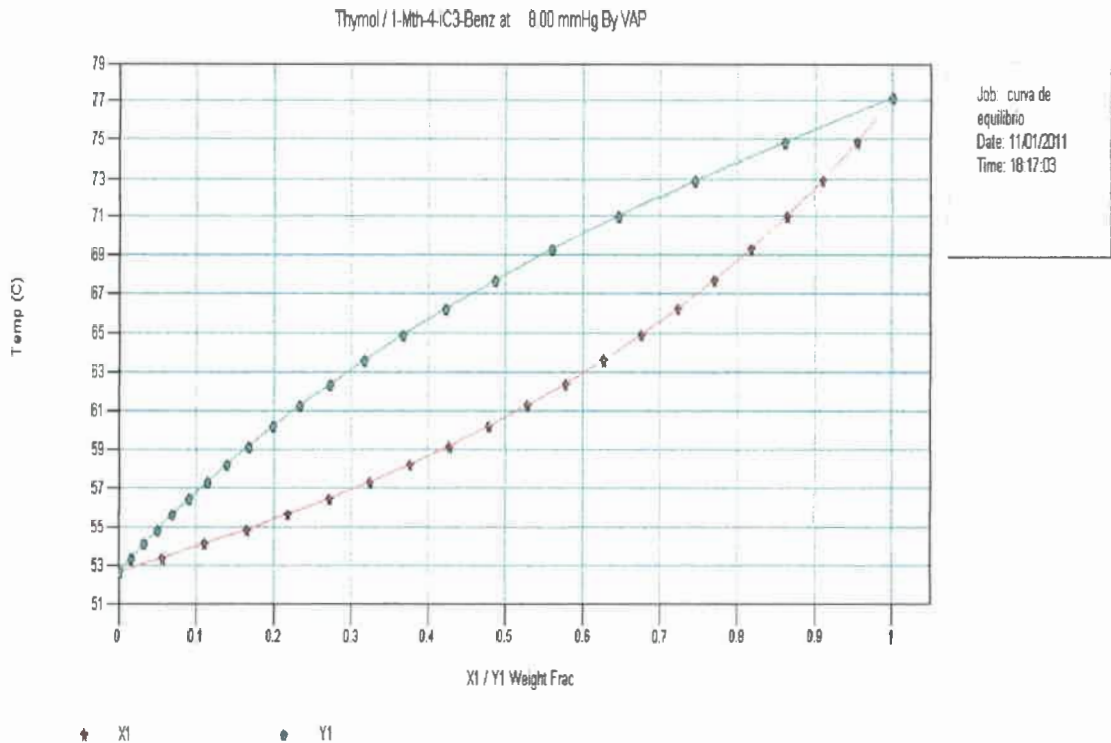


Figura N° 12: Curva de equilibrio del sistema Timol-P-cimeno, para una presión de 8 mmHg

Los valores obtenidos por aplicación de las ecuaciones 14 a 16, para una presión estimada en el tope de la columna en 8 mmHg, se muestran en la Tabla N° 13.

TABLA N° 13. Número mínimo de etapas teóricas de equilibrio y relación de reflujo mínimo para destilación discontinua del sistema Timol-p-cimeno

T °C	Ptope mmHg	X	Y	$\alpha$	Nmin	Rmin
52,67	8,00	0,05	0,02	3,46	7,41	38,90
53,36	8,00	0,11	0,03	4,02	6,60	31,44
54,84	8,00	0,16	0,05	3,75	6,95	34,60
55,63	8,00	0,22	0,07	3,72	7,00	35,06
56,46	8,00	0,27	0,09	3,77	6,92	34,35
57,32	8,00	0,32	0,11	3,88	6,78	33,02
58,23	8,00	0,38	0,14	3,70	7,02	35,27
59,18	8,00	0,43	0,17	3,64	7,11	36,08
60,19	8,00	0,48	0,20	3,66	7,08	35,80
61,26	8,00	0,53	0,24	3,54	7,26	37,52
62,39	8,00	0,58	0,27	3,70	7,03	35,32



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 13. Cont

63,59	8,00	0,63	0,32	3,57	7,23	37,17
64,87	8,00	0,68	0,37	3,54	7,27	37,60
66,24	8,00	0,72	0,42	3,61	7,16	36,60
67,71	8,00	0,77	0,49	3,49	7,34	38,28
69,29	8,00	0,82	0,56	3,52	7,31	37,93
71,01	8,00	0,86	0,65	3,42	7,48	39,58
72,87	8,00	0,91	0,75	3,36	7,59	40,57
74,91	8,00	0,96	0,86	3,46	7,40	38,80
PROMEDIO				3,62	7,14	36,52

### 3- 3.6.2 SIMULACIONES REALIZADAS

Se han simulado diversos escenarios con la mezcla Timol - p-Cimeno y  $\alpha$ -Pino para estudiar su separación a baja presión en distintas condiciones operativas.

La concentración de la mezcla inicial y las características de la columna son las mismas en todas las simulaciones indicadas, (58 % en peso de Timol, 23% de p-Cimeno y 19% de  $\alpha$ -Pino; Columna de 8 etapas teóricas) ya que el objetivo es realizar un estudio paramétrico con una misma mezcla de partida, de manera de obtener un aceite esencial con una concentración de 99% de timol.

Los valores constantes en cada simulación son:

#### En el hervidor:

- Presión de trabajo: variable para las distintas simulaciones
- Temperatura\*:
- Fracción molar de vapor: 0
- Entalpía\*:
- Carga total Total (kg): 100 kg
- Carga de Timol: 58 kg
- Carga de p-Cimeno: 23 kg

\* Especificando la Presión de trabajo y la fracción de vapor, el programa calcula automáticamente Temperatura y Entalpía.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

-Carga de  $\alpha$ -Pino: 19 kg

### En la columna:

Nº de etapas:	9
Nº de pasos de operación:	1 y 2
Acumulación en Plato ( $m^3$ ):	0.0002
Acumulación en condensador ( $m^3$ ):	0.0057
Caída de P en el condensador (mmHg):	5.0000
Caída de P en la columna (mmHg):	2.0000
No. de iteraciones:	100
Factor de amortiguamiento:	0.5000

Los métodos termodinámicos seleccionados son:

- Para el cálculo de la constante de Equilibrio K: dado que se trabaja a muy bajas presiones, se elige: Presión de vapor ideal.
- Para el cálculo de la Entalpía: Por recomendación del manual de ayuda de CHEMCAD se adopta: SRK

La secuencia de etapas necesarias para la implementación del proceso de simulación, constituye una rutina de trabajo que permite realizar distintas experiencias de destilación Batch.

Se realizan simulaciones a reflujo constante utilizando una columna de 9 etapas teóricas. Este valor es ligeramente superior al correspondiente al  $N_{min}$ , ya que se tiene en cuenta una eficiencia de plato del 80%, por lo que la cantidad de etapas reales es de 9.

Se realizarán simulaciones con dos casos diferentes:

- ✓ CASO 1: 1 Paso de operación
- ✓ CASO 2: 2 Pasos de operación.

En ambos casos se trabajará con distintas presiones en el hervidor y distintas relaciones de reflujo, con el objetivo de obtener las condiciones óptimas de pureza de los componentes y menor gasto de energía.

El objetivo de las simulaciones con un único paso de operación (caso 1) es obtener datos de tiempo para la recuperación del componente más volátil y



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

además comparar los resultados obtenidos con los del caso 2 y elegir la mejor condición de operación.

Para el caso 2 se trabaja con la siguiente estrategia:

El primer paso de operación se realiza a una baja Relación de Reflujo, a un tiempo fijo, con el objetivo de recuperar la mayor cantidad del componente más volátil, en el menor tiempo posible y con el menor gasto de energía.

En la segunda etapa, se pretende alcanzar los valores deseados de timol en el hervidor.

En las figuras N° 13 (a) y (b) se muestra un esquema de operación en 1 paso de operación y en 2 pasos respectivamente.

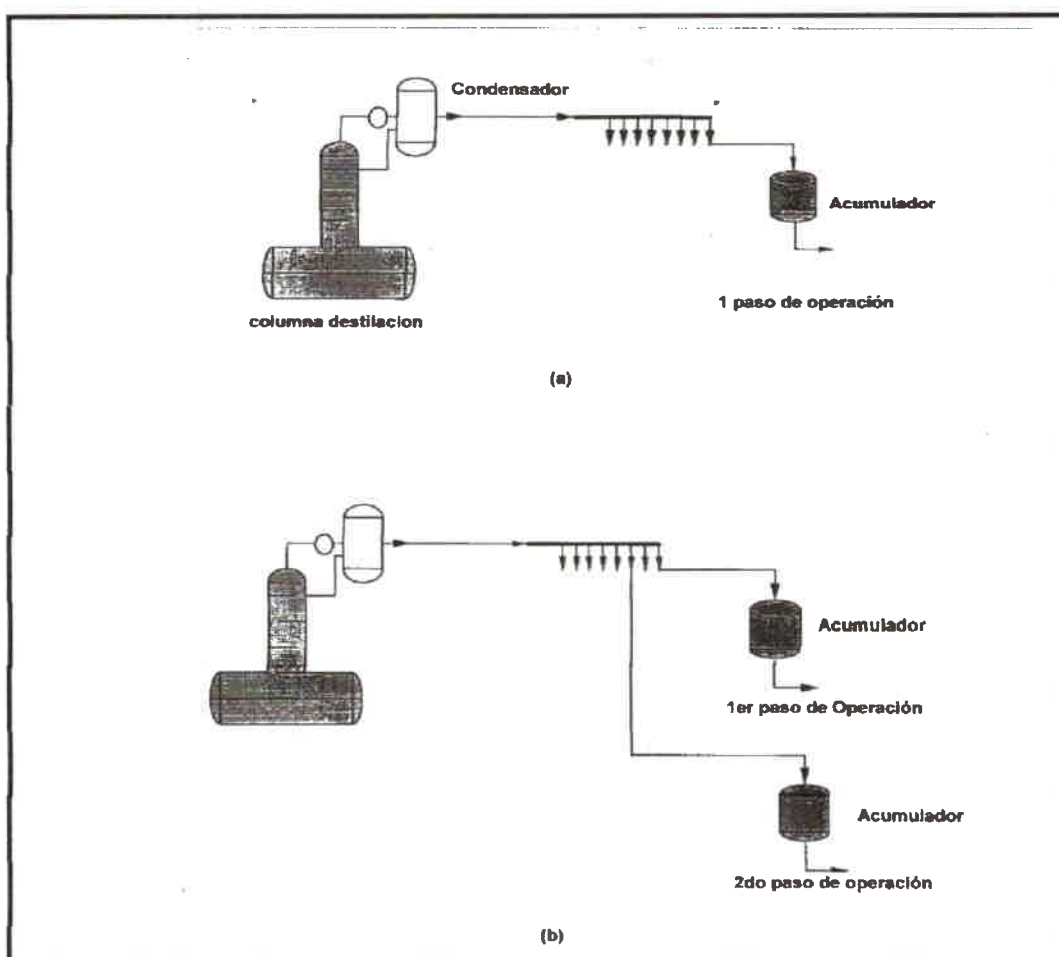


Figura N° 13: (a) Esquema de operación en 1 paso (b) Esquema de operación en 2 pasos.



### CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Un resumen las simulaciones consideradas se indican en la tabla N° 15 para un paso de operación y en la Tabla N° 16 para 2 pasos de operación.

Los reportes de ChemCad para la mínima y máxima relación de reflujo analizadas, para 1 y 2 pasos de operación, se encuentran en el Anexo.

Las variables evaluadas son:

$X_F$ : Composición inicial de Timol en el hervidor

$X_W$ : Composición final de Timol en el hervidor

W: Cantidad final de timol en el hervidor

$E_{ner}$ : Energía requerida en el hervidor

$E_{con}$ : Energía requerida en el condensador

$E_{total}$ : Energía total requerida

P: Presión de trabajo en el hervidor

Re: Relación de reflujo

t: Tiempo de destilación

TABLA N° 14: Resultados obtenidos de simulación con distintas condiciones operativas para 1 paso de operación.

1 paso de operación									
N°	P (mmHg)	Xf	Re	W (kg)	$X_w$	$E_{COND}$ (Kcal)	$E_{HERV}$ (Kcal)	$E_{TOTAL}$ (Kcal)	t (hs)
1	1	0,58	37	51,075	0,996	111310	110824	222134,0	3,25
2			39	51,079	0,996	117166,05	116680,4	233846,45	
3			43	51,084	0,997	127878,15	128932,12	256810,27	
4			47	51,088	0,997	140590,67	140104,62	280695,29	
5			50	51,091	0,997	1493750	148888,78	298263,78	
6			54	51,094	0,997	161087,50	160601,31	321688,81	
7			60	51,097	0,997	178656,12	178170	356826,12	
8	3		37	51,075	0,996	111309,75	110823,79	222133,54	
9			39	51,079	0,996	117182,15	116699,01	233881,16	
10			43	51,084	0,997	128878,5	128392,4	257270,9	
11			47	51,088	0,997	140590,76	140104,65	280695,41	
12			50	51,091	0,997	149375,11	148889	298264,11	
13			54	51,094	0,997	161887,56	160601,39	322488,95	
14			60	51,097	0,997	1787655,50	178169,3	1965824,8	
15	10	37	51,075	0,996	111310	110824	222134		
16		39	51,079	0,996	117166,05	116680,01	233846,06		



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 14, cont.

1 paso de operación										
N°	P (mmhg)	X <sub>f</sub>	Re	W (kg)	X <sub>w</sub>	E <sub>COND</sub> (kcal)	E <sub>HERV</sub> (Kcal)	E <sub>TOTAL</sub> (Kcal)	t (hs)	
17	10		43	51,084	0,997	127878,24	128932,23	256810,47		
18			47	51,088	0,997	140590,61	140104,45	280695,06		
19			50	51,091	0,997	149375	148888,78	298263,78		
20			54	51,094	0,997	161087,43	160601,33	321688,76		
21			60	51,097	0,997	178656,1	178170	356826,1		
22			100		37	51,075	0,996	111309,75		110823,79
23	39	51,079			0,996	117182,15	116699,01	233881,16		
24	43	51,084			0,997	128878,5	128392,4	257270,9		
25	47	51,088			0,997	140590,76	140104,65	280695,41		
26	50	51,091			0,997	149375,11	148889	298264,11		
27	54	51,094			0,997	161887,56	160601,39	322488,95		
28	60	51,097	0,997	178655,5	178169,3	356825,8	0.58			
29	1		37	56,707	0,774	31897,7		31781,5	63679,2	1
30				55,95	0,881	65844,17		65564,5	131408,67	2
31				52,934	0,986	102143,85		107067,22	209211,07	3
32			39	56,709	0,774	33575,69		33460,15	67035,84	1
33				55,899	0,881	69308,29		69028,59	138336,88	2
34				52,94	0,986	107517,54		107067,22	214584,76	3
35	43	56,709	0,774	36932,75	36817,21	73749,96		1		
36		55,899	0,881	76236,2	75956,46	152192,66		2		
37		52,94	0,986	118264,87	117814,48	236079,35		3		
38	47		47	56,716	0,774	40290		40174,45	80464,45	1
39				55,912	0,881	83164,53		82884,7	166049,23	2
40				52,959	0,986	120012,64		128562,18	248574,82	3
41			50	56,718	0,774	40290		40174,45	80464,45	1
42				55,91	0,881	83164,53		82884,7	166049,23	2
43				52,965	0,986	120012,64		128562,18	248574,82	3
44	54	56,721	0,774	46165,1	46049,54	92214,64		1		
45		53,439	0,881	95288,82	95009	190297,82		2		
46		52,668	0,986	143821,14	147370,53	291191,67		3		
47	60	56,724	0,774	51200,88	51085,3	102286,18		1		
48		55,93	0,881	105681,12	105401,19	211082,31		2		
49		52,979	0,986	163942,5	163491,8	327434,3		3		

Tabla N° 15: Resultados obtenidos de simulación con distintas condiciones operativas para 2 pasos de operación

2 pasos de operación									
N°	P (mmhg)	X <sub>f</sub>	Re	W (kg)	X <sub>w</sub>	E <sub>COND</sub> (Kcal)	E <sub>HERV</sub> (Kcal)	E <sub>TOTAL</sub> (Kcal)	t (hs)
50	1	0.58	37	52,608	0,989	81313,96	80856,11	162170,07	3,25
51			39	52,614	0,989	85105,36	84647,43	169752,79	
52			43	52,623	0,989	92688,42	92230,41	184918,83	
53			47	52,631	0,99	100271,21	99813,13	200084,34	
54			50	52,636	0,99	105998,3	105499,7	211498	



SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACION  
DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

TABLA N° 15, cont.

2 pasos de operación									
N°	P (mmhg)	X <sub>F</sub>	Re	W	X <sub>w</sub>	ECOND (Kcal)	HERV (Kcal)	ETOTAL (Kcal)	t
55	3		54	52,642	0,99	113540,6	101606,7	215147,3	
56			60	52,649	0,99	124915,3	124457,18	249372,48	
57			37	52,608	0,989	81314,67	80855,74	162170,41	
58			39	52,614	0,989	85105,47	84647,52	169752,99	
59			43	52,623	0,989	92688,25	92230,24	184918,49	
60			47	52,631	0,99	100271,21	99812,95	200084,16	
61			50	52,636	0,99	105951,19	105500	211451,19	
62			54	52,642	0,99	113540,9	113082,27	226623,17	
63			60	52,649	0,99	124915,5	124457,2	249372,7	
64			10		37	51,075	0,989	81314,21	
65	39	51,079			0,989	85105,7	84647,4	169753,1	
66	43	51,084			0,989	89017,42	89249,86	178267,28	
67	47	51,088			0,99	100271,23	99812,75	200083,98	
68	50	51,091			0,99	105958,2	105500,14	211458,34	
69	54	51,094			0,99	113541,14	113082,9	226624,04	
70	60	51,097			0,99	124915,32	124457,04	249372,36	
71	37	51,075			0,989	111309,75	110823,79	222133,54	
72	39	51,079			0,989	117182,15	116699,01	233881,16	
73	43	51,084			0,989	128878,5	128392,4	257270,9	
74	47	51,088	0,99	140590,76	140104,65	280695,41			
75	50	51,091	0,99	149375,11	148889	298264,11			
76	54	51,094	0,99	161887,56	160601,39	322488,95			
77	60	51,097	0,99	178655,5	178169,3	356824,8			
78	100		37	38,734	0,76	108451	108039,7	216490,7	
79			39	38,73	0,76	114156,67	113745,3	227901,97	
80			43	38,74	0,76	125156,73	125568,11	250724,84	
81			47	38,74	0,76	136980,09	136568,72	273548,81	
82			54	38,74	0,76	156949,73	156538,25	313487,98	
83			60	38,74	0,76	174067	173655	347722	
84			37	43,02	0,76	109868,49	109423,08	219291,57	
85			39	43,2	0,847	115145,18	114709	229854,18	
86			43	43,213	0,847	126655,59	126219,2	252874,79	
87			47	43,213	0,847	138166	137729,56	275895,56	
88	54	43,213	0,847	158308,4	157872,03	316180,43			
89	60	43,213	0,847	175554,01	175137,6	350691,61			
90	37	47,061	0,859	109868,05	109423,02	219291,07			
91	39	47,209	0,926	116660,78	116192,65	232853,43			
92	43	47,29	0,926	128332,23	127854	256186,23			
93	47	47,29	0,926	139984,29	139516	279500,29			
94	54	47,29	0,859	168309,5	157868	326177,5			
95	60	47,29	0,9	176337,65	175884,56	352222,21			

En las Figuras N° 14 a 18 y en la Tabla N° 17 se muestra gráficamente la influencia de la Relación de Reflujo, la concentración inicial de timol y el





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

tiempo de operación en la cantidad de timol obtenida en el calderín, la concentración del mismo y la energía total requerida (condensador + hervidor)

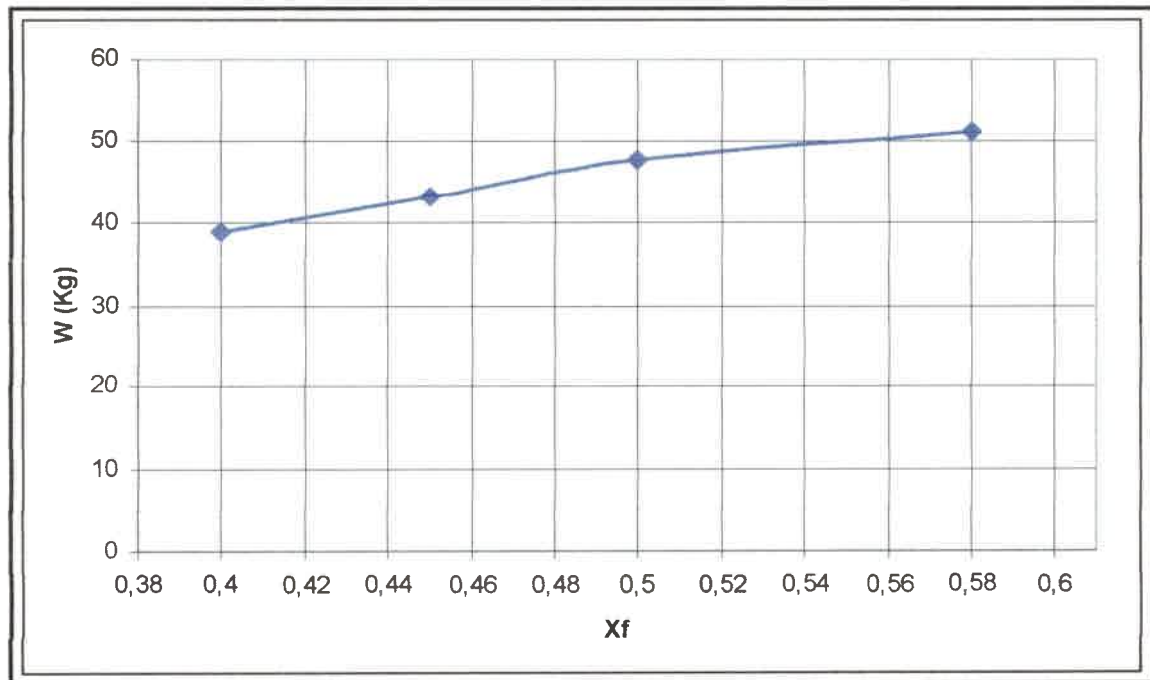


Figura N° 14: Variación de la cantidad de Timol obtenida en el hervidor para distintas concentraciones iniciales y relación de reflujo de 37.

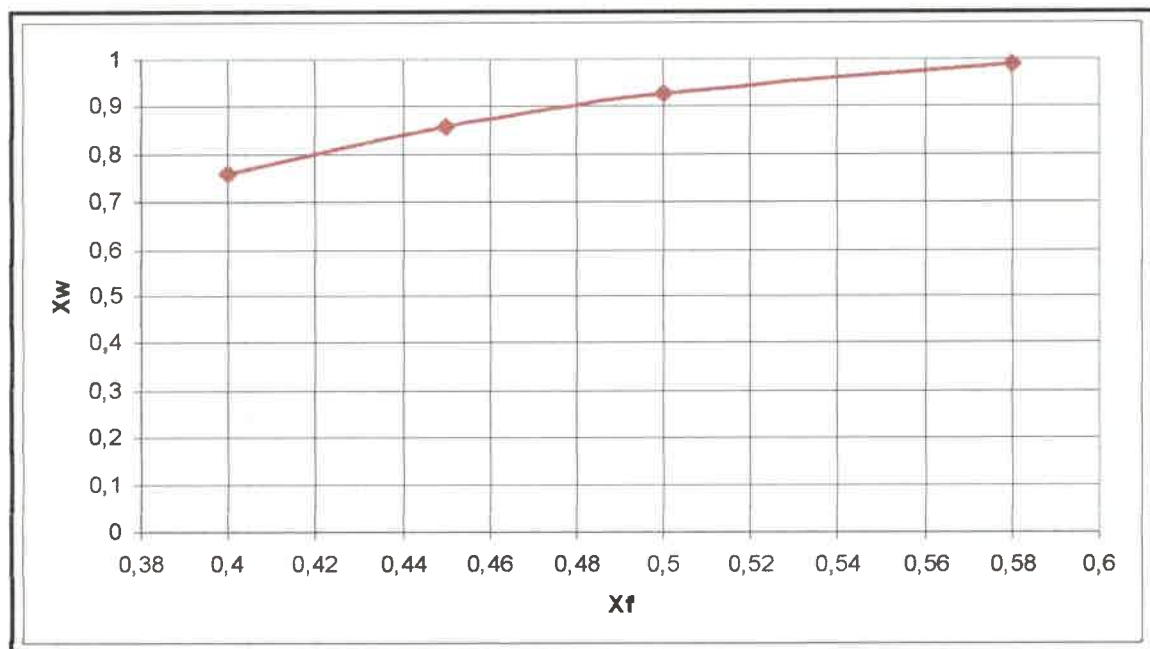


Figura N° 15: Variación de la concentración final de timol en el hervidor para diferentes concentraciones iniciales y relación de reflujo de 37.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

En este punto es necesario realizar una salvedad: el resultado expresado como “cantidad de timol” y “concentración de timol en el hervidor” es en realidad una mezcla que contiene al timol y todos los componentes cuyo punto de ebullición sean superiores al del timol (PE: Timol: 232 °C).

Por lo tanto, si se considera la Tabla N° 7, el timol representa el 77% de la fracción mas pesada, por lo que la concertación final de timol rondaría el 76%, para el tipo “Criollo”.

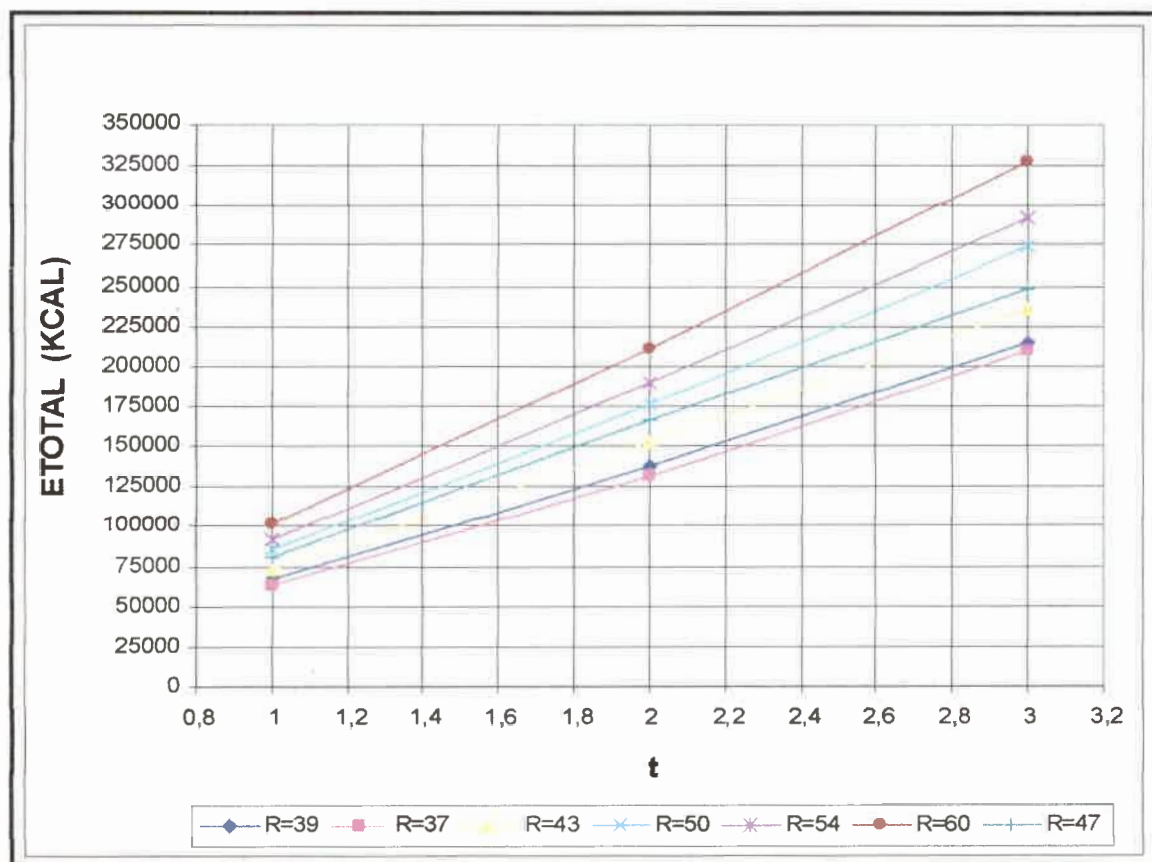


Figura N° 16: Variación de la cantidad de energía requerida según distintas relaciones de reflujo para distintos tiempos de destilación



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

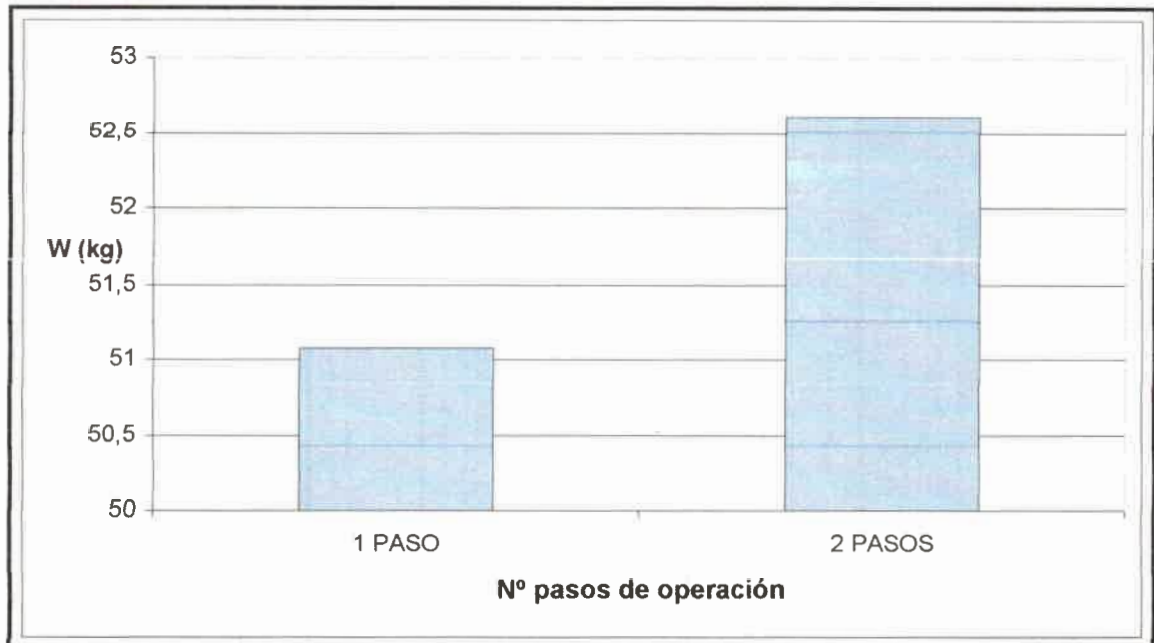


Figura Nº 17: Variación de la cantidad de timol obtenida en el hervidor para destilación en 1 y 2 pasos de operación, para una relación de reflujo de 37.

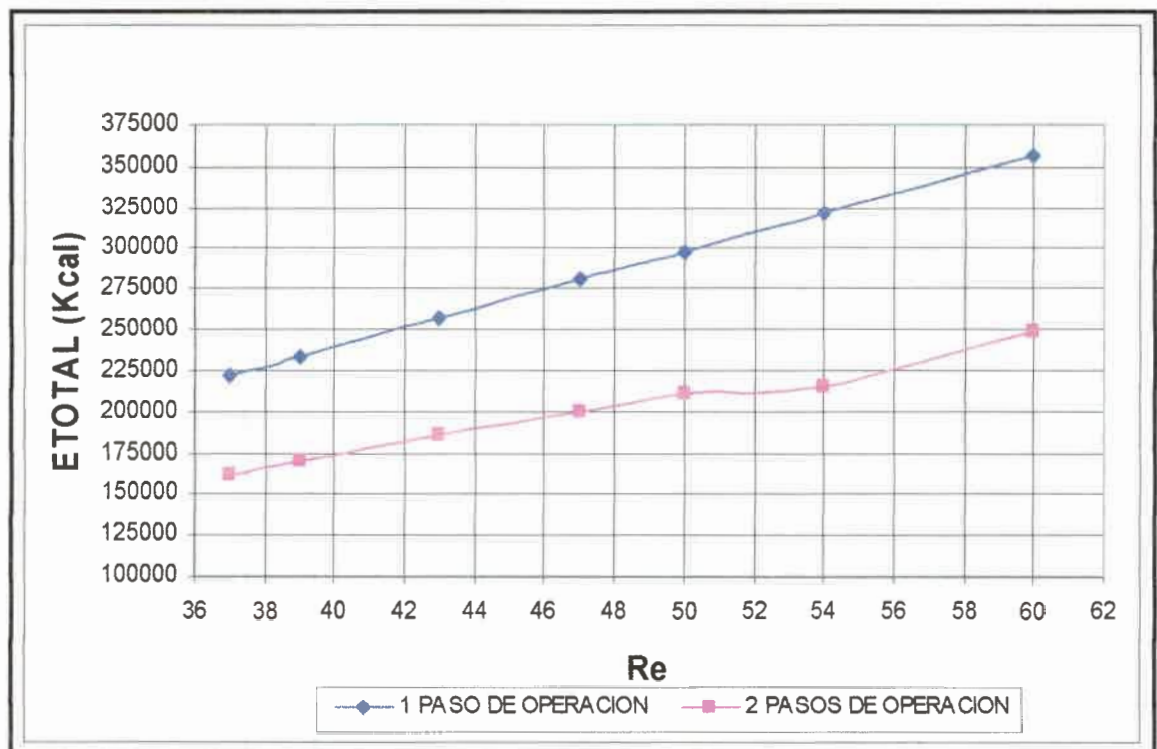


Figura Nº 18: Variación de la cantidad energía total requerida según distintas relaciones de reflujo para destilación en 1 y 2 pasos



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

De los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

- ✓ La Tabla N° 14 indica que el aumento de la presión en el hervidor no arroja cambios significativos en la concentración ni la cantidad de timol para una misma relación de reflujo. Tampoco es apreciable el aumento de energía total requerida en esas condiciones. Sin embargo, el aumento de la presión, implica un aumento de la temperatura en el fondo de la columna, favoreciendo la degradación química e incrustaciones. Es deseable, entonces trabajar a la menor presión posible aunque también aumentan los costos del equipo.
- ✓ La Tabla N° 14 indica que, para la destilación en un paso, el aumento en el tiempo de destilación disminuye la cantidad de timol obtenida, aunque no de manera significativa, y aumenta la concentración del mismo en el hervidor. La relación de reflujo no tiene influencia en la cantidad de timol obtenida.
- ✓ Las Tablas N° 14 y 15 también indican que un aumento en la relación de reflujo, no produce cambios apreciables tanto en la cantidad de timol obtenida en el hervidor como en su concentración final (en este punto, es necesario destacar que se han realizados simulaciones con Relaciones de Reflujo inferiores a la mínima, tales como 27 y con Relaciones de Reflujo muy superiores, en el orden de 80 y no se han obtenidos cambios notables).
- ✓ De acuerdo con la Figura N° 14, se puede apreciar que a mayor concentración de timol inicial, se obtiene mayor cantidad de timol final en el hervidor, para un mismo tiempo de destilación.
- ✓ En la Figura N° 15, se observa que un aumento en la concentración inicial de timol produce un aumento significativo en la concentración final de timol.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

A partir de esta situación y conjuntamente con el ítem anterior, se recomienda elegir una especie de orégano que posea un alto contenido de timol ya que al aumentar la concentración inicial aumenta tanto la cantidad final de timol obtenida como su concentración.

Esta característica de alto porcentaje de timol inicial, se observa particularmente en el orégano del género "Origanum", más precisamente del tipo "Chileno", especialmente las especies cultivadas en el valle de traslasierra, Córdoba

- ✓ Para el caso de destilación Bach en un solo paso, en la figura N° 18, se observa que cuando aumenta la relación de reflujo, el gasto de energía total aumenta.
- ✓ Para el caso de destilación en dos pasos, en la Figura N° 18, se aprecia que comparativamente con la destilación en un paso, se necesita aproximadamente un 40% más de energía total para una misma relación de reflujo.

Teniendo en cuenta la cantidad de timol obtenida en el calderín bajo diferentes condiciones de operación (Relación de Reflujo) y la cantidad de energía requerida para realizar el proceso de destilación, se muestra que con una relación de reflujo de 37, se obtiene la concentración deseada, con un buen rendimiento y bajo consumo de energía.

Se sugiere operar en dos etapas, dada la diferencia de puntos de ebullición de cada una de las sustancias, para lograr obtener tres "cortes" o productos:

**Corte 1:** Elevada concentración de componentes más volátiles ( $\alpha$ -pineno y p-cimeno), trabajando la columna a baja relación de reflujo ( $Re = 10$ ) durante 2 hs, para obtener alrededor de 9 Kg de  $\alpha$ -pinene prácticamente puro.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

---

**Corte 2:** Mezcla de compuestos que pueden destilarse nuevamente, obtenida en el destilado en los primeros minutos de la segunda etapa, hasta retirar la mayor parte de  $\alpha$ -pinene que aún queda en el hervidor. Esta mezcla puede ser removida y destilada nuevamente en una operación posterior.

**Corte 3:** Elevada concentración de timol y de componentes minoritarios más pesados que el timol obtenida en el calderín, con buen rendimiento: 52 kg de los 58 kg ingresados.



## CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

Tal como se menciona en el capítulo 3 de este trabajo, el creciente interés por el uso de extractos naturales como alternativa para la prevención y tratamiento de enfermedades ha revelado un importante potencial en el orégano. Se ha demostrado que el orégano contiene sustancias antioxidantes, por lo que no sólo es benéfico para la salud humana, sino que además puede sustituir los aditivos sintéticos de los alimentos. Los antioxidantes sintéticos de uso alimentario como el Hidroxi Tolueno Butilado (BHT) tienen un amplio uso en la industria alimenticia, pero el mercado, especialmente el europeo, presenta cierta resistencia a adquirir aceites a los que se les agregue este tipo de antioxidante dado que su seguridad es cuestionada. Por otra parte se sugiere el uso de antioxidantes naturales, como los tocoferoles, los cuales han probado ser muy efectivos, pero de un elevado costo comercial si se compara con antioxidantes artificiales como el BHT.

Por esta razón es interesante la búsqueda de antioxidantes naturales, y es en este punto, donde los aceites esenciales de especies aromáticas, entre ellas el orégano, pueden jugar un papel preponderante.

Los antioxidantes naturales presentan las siguientes ventajas:

- ✓ Son aceptados por los consumidores
- ✓ Son considerados seguros
- ✓ Se obtienen de fuentes naturales las cuales han sido utilizadas por la población durante cientos de años para su alimentación.

Además de disminuir la oxidación pueden aportar propiedades organolépticas favorables.

Además de su actividad como antioxidante, los componentes del aceite esencial de orégano son también inhibidores de la mutagenicidad, propiedad que ha despertado el interés por este tipo de hierbas, como posible tratamiento contra el cáncer.

Por otro lado, el extracto de orégano puede funcionar como bactericida e insecticida, siendo igual o incluso más efectivo que los compuestos típicamente utilizados para estos propósitos. Los resultados de los



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

experimentos con orégano confirman el potencial de esta planta y motivan su mejor aprovechamiento.

El contenido de aceite esencial de diversas especies y variedades de cada especie que crecen en Argentina, tienen un rendimiento entre el 1 y el 1,5%. Sin embargo, la composición química de cada especie, muestra algunas diferencias. Estas diferencias se observan no solamente según las distintas especies de orégano, sino también las zonas y las épocas de cultivo. En cuanto a la composición del aceite, casi todas las variedades cultivadas en Argentina tienen al timol como compuesto mayoritario, con valores que varían del 18 al 35% aproximadamente.

Si bien la extracción de aceites esenciales por cualquiera de los métodos que se utilizan actualmente es una etapa fundamental del proceso, la incorporación de ciertas etapas complementarias permite obtener aceites esenciales de mejor calidad, o rico en compuestos específicos con el grado de pureza requerido para mejor conservación o utilización posterior.

Para determinar las condiciones operativas adecuadas para la destilación batch, se fijó como objetivo separar el timol en un alto grado de pureza, preservando su poder antioxidante.

La separación de Timol, a partir del aceite esencial de orégano, se estudió mediante simulación con el software CC-BATCH, de CHEMCAD, sobre la base de un modelo termodinámico que utiliza la ecuación de gas ideal para el cálculo de la presión y el método SRK para la entalpía.

La simulación del proceso de destilación fue utilizada para determinar las mejores condiciones operativas para la concentración de timol.

De acuerdo a los resultados obtenidos, para una columna de 9 platos, se recomienda elegir una especie de orégano que posea un alto contenido de timol. Esta característica se observa particularmente en los oréganos del género "Origanum" de tipo "Chileno".

Además se debería trabajar con una relación de reflujo cercana a 37, en dos pasos de operación. De esta manera se obtiene timol con una pureza del 99% con el menor gasto de energía.





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

### BIBLIOGRAFIA

- Abdalá, AE; Roozen JP. The effects of stabilized extracts of sage and oregano on the oxidation of salad dressings. *Eur. Food Res. Technol.* 2001; 212: 551-560.
- Abe, F; Nagao, T; Okabe H. Antiproliferative constituents in plants 9. Aerial parts of *Lippia dulcis* and *Lippia canescens*. *Biol. Pharm. Bull.* 2002; 25(7): 920-922.
- Aligiannis, N; Kalpoutzakis, E; Mitaku, S; Chinou, IB. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two *Origanum* species. *J. Agric. Food Chem.* 2001; 49: 4168-4170.
- Arcila, C; Loarca-Piña, G; Lecona-Uribe, S, González de Mejía E. Biological activity and composition of essential oil from Mexican oregano. *Botanical and Dietary Supplements for Woman's Health: Frontiers in Research. Functional Foods for Health Program 12th Annual Conference, 2003; Schaumburg, IL.*
- Arcila-Lozano, CC; Loarca-Pin, G; Lecona-Uribe, S; Gonzalez de Mejia, E. *Orégano: Propiedades, composición y actividad biológica. Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 2004; 54: 100-111.
- Arizio, O y Curioni, A. Documento 5: Productos Aromáticos y Medicinales. Estudio 1. EG.33.7. Estudios Agroalimentarios. Componente A: Fortalezas y debilidades del sector agroalimentario. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. (IICA), Marzo 2003.
- Assaf, MH; Ali, A; Makboul, MA; Beck, J; Anton, R. Preliminary study of phenolic glycosides from *Origanum majorana*, quantitative estimation of arbutin cytotoxicity activity of hydroquinone. *Planta-Medica* 1987; 53 (4): 343-345.
- Ávila-Sosa, R; Ávila-Camacho, A; Torres-Muñoz, JV; Gastélum-Franco M; Nevárez-Moorillón, G. Antioxidant and antimicrobial capacity of Mexican Orégano. 2002. IFT Annual Meeting; 46C-32.
- Azizi, A; Yan, F; Honermeier B. Herbage yield, essential oil content and composition of three oregano (*Origanum vulgare* L.) populations as affected by soil moisture regimes and nitrogen supply. 2009 *Ind. Crops Prod.* 29: 554-561.
- Azuma, K; Ippoushi, K; Ito, H; Higashio, H; Terao, J. Evaluation of antioxidative activity of vegetable extracts in linoleic acid emulsion and phospholipid bilayers. 1999. *J. Sci. Food and Agric.* 79: 2010-2016.
- Baratta, M; Dorman, H; Deans, S; Biondi, D; Ruberto, G. Chemical composition, antimicrobial and antioxidative activity of laurel, sage, rosemary, oregano and coriander essential oils. *J. Essent. Oil Res.* 1998; 10(6): 618-627.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Baratta, M; Dorman, H; Deans S; Figueiredo, A; Barroso, J; Ruberto, G. Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils. *Flavour Fragrance J.* 1998; 13: 235-244
- Baricevik, D; Bartol T. In *Oregano. The genera Origanum and Lippia. Medicinal and Aromatic Plants-Industrial Profiles.* 2002. Edited by Spiridon E. Kintzios, Athens, Greece. Taylor and Francis. London and New York. Chap.8. P 177-213.
- Barreyro, R; Ringuelet, J; Agrícola, S. Fertilización Nitrogenada y Rendimiento en Orégano (*Origanum x applii*). 2005. *Ciencia Inv. Agraria*; 32: 39-43
- Basílico, M; Basílico, J. Inhibitory effects of some spice essential oils on *Aspergillus ochraceus* NRRL growth and ochratoxin A production. 1999 *Letters in Applied Microbiology*; 29: 238-241,
- Bhaskara Reddy, M; Angers, P; Gosselin, A; Arul, J. Characterization and use of essential oil from *Thymus vulgaris* against *Botrytis cinerea* and *Rhizopus stolonifer* in strawberry fruits. *Phytochemistry.* 1998. 47(8): 1515-1520.
- Bassole, I; Ouattara, A; Nebie, R; Ouattara, C; Kabore, Z; Traore S. Chemical composition and antibacterial activities of the essential oils of *Lippia chevalieri* and *Lippia multiflora* from Burkina Faso. 2003. *Phytochem*; 62(2): 209-212.
- Bauer, K; Garbe, D; Surburg, H. *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses.* 1990. 2nd ed. (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim)
- Baydar, H, Sağdıç, O; Özkan, G; Karadoğan T. Antibacterial activity and composition of essential oils from *Origanum*, *Thymbra* and *Satureja* species with commercial importance in Turkey. *Food Control.* 2004.15 (3): 169-172.
- Berzins, M; Romagnoli, S. Cultivo de plantas aromáticas. *Revista Fruticultura & Diversificación.* 2004. N°47. INTA, AltoValle.  
[http://www.inta.gov.ar/altovalle/info/biblio/rompecabezas/pdfs/fyd47\\_org.pdf](http://www.inta.gov.ar/altovalle/info/biblio/rompecabezas/pdfs/fyd47_org.pdf).
- Bernath, J. Some scientific and practical aspects of production and utilization of oregano in central Europe. In: Padulosi, S. 2004. *Oregano.* CIHEAM, Valenzano, pp. 75-92
- Bhaskara Reddy, M; Angers, P; Gosselin; Arul, J. Characterization and use of essential oil from *Thymus vulgaris* against *Botrytis cinerea* and *Rhizopus stolonifer* in strawberry fruits. *Phytochemistry.* 1998 47(8): 1515-1520.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Botsoglou, N; Christaki, E; Fletouris, DJ; Florou-Paneri, P; Spais, A. The effect of dietary oregano essential oil on lipid oxidation in raw and cooked chicken during refrigerated storage. *Meat Sci.* 2002; 62: 259-265.
- Botsoglou, N; Fletouris, D; Florou-Paneri, P; Christaki, E; Spais, A. Inhibition of lipid oxidation in long-term frozen stored chicken meta by dietary oregano essential oil and  $\alpha$ -tocopheryl acetate supplementation. 2003. *Food Res Int.*; 36: 207-213.
- Botsoglou, N; Govaris, A; Botsoglou, E; Grigoropoulou, S; Papageorgiou, G. Antioxidant activity of dietary oregano essential oil and alpha-tocopheryl acetate supplementation in long-term frozen stored turkey meat. 2003. *J. Agric. Food Chem.*; 51(10): 2930-2936.
- Botsoglou, N; Grigoropoulou, S; Botsoglou, E; Govaris, A; Papageorgiou, G. The effects of dietary oregano essential oil and  $\alpha$ -tocopheryl acetate on lipid oxidation in raw and cooked turkey during refrigerated storage. 2003. *Meat Sci.*; 63(3): 1193-1200.
- Botsoglou, N.; Fletouris, D; Florou-Paneri, P; Christaki, E; Spais, A. Inhibition of lipid oxidation in long-term frozen stored chicken meat by dietary oregano essential oil and  $\alpha$ -tocopheryl acetate supplementation. 2003. *Food Research International.* 36: 207-213.
- Brinker F. Herb contraindications and drug interactions. 1998. Eclectic Medical Publ. Sandy, Oregon; 263 pp.
- Burt, S; Reinders, R. Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. 1998. *Lett Applied Microbiol.* 1998; 36: 162-167.
- Burt, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. 2004. *International Journal of Food Microbiology.* 94: 223-253.
- Burt, S; Vlieland, R; Haagsman, H; Veldhuizen, E. Increase in activity of essential oil components carvacrol and Thymol against *Escherichia coli* O157:H7 by addition of foods stabilizers. 2005. *Journal of Food Protection.* 68(5): 919-926.
- Bruneton, J. 1991: Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza, España.3: 231-244
- Calucci, L; Pinzino, C; Zandomeneghi, M; Capocchi, A; Ghiringhelli, S; Saviozzi, F; Tozzi, S; Galleschi, L. Effects of  $\gamma$ -irradiation on the free radical and antioxidant contents in nine aromatic herbs and spices. 2003. *J. Agric. Food Chem.*; 51: 927-934.
- Cazares Hernández, Laura, Técnicas actuales de investigación documental. 1984. México, Ed. Trillas, p. 16.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Cazares Hernandez, Laura. Técnicas actuales de investigación documental. 1991. Ed. Trillas
- Carlström, A. New species of Alyssum, Consolida, Origanum and Umbilicus. 1984. SE Aegean Sea. Willdemowia 14: 15-26
- Chemstations, Inc., CHEMCAD and CC - BATCH - User Guide and Tutorial, Houston, Texas, USA (2005), <http://www.chemstations.net>.
- Chlodwig, F; Novak, J. Breeding of *Origanum* species. In: Padulosi, S; editor. 1996. Oregano. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. *Proceedings of the IPGRI International Workshop on Oregano*, 8-12
- Chlodwig, F; J Novak. Breeding of origanum species. 1997 In: S. Padulosi (Ed) *Proceedings of IPGRI international workshop on oregano*,
- Cosentino, S, Tuberoso, C; Pisano, B; Satan, M; Marcia, V; Razed, E; Palma, F. In-vitro antimicrobial activity and composition of Sardinian Thymus essential oils. 1999. *Lett. Appl. Microbiol.*; 29: 130-135.
- Cowan, M. Plant products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiological Reviews*. 1999. 12(4): 564-582.
- D'Antuono, L; Galletti, G; Bocchini, P. Variability of essential oil content and composition of *Origanum vulgare* L. Populations from a north Mediterranean area (Liguria region, north Italy). *Ann. Bot.* 2000; 86: 471-478.
- Daghero, J; Suarez, D; Ambrogi, A; Scoppa, J. "Evaluación de rendimiento y calidad de tres variedades de orégano cultivadas en el valle de traslasierra". 2006. III Simpósio Latinoamericano en Producción de Plantas Aromáticas Medicinales y Condimenticias. 20-22. Catamarca. Argentina
- Daghero, J; Ambrogi, A. Aceites Esenciales. "Evaluación de Rendimiento y Calidad de Distintas Variedades de Orégano y Romero". 2005. III Jornadas de producción de hierbas aromáticas y medicinales. INTA Villa Dolores.
- Dambolena, J; Zunino, M; Lucini, E; Olmedo, R; Banchio, E; Bima, P; Zygodlo, J. Total phenolic content, radical scavenging properties, and essential oil composition of origanum species from different populations. *J Agric. Food Chem.* 2010, 58, 1115-11120.
- Deighton, N; Gridewell, S; Deans, S; Groodman, B. "Identification by EPR spectroscopy of Carvacrol and Thymol as the major sources of free radicals in the oxidation of plant essential oils". 1993 *J. Sci. Food Agric.* 63: 221-225.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Dellacassa, E; Mahler, G; Szwedzki, D; Moyna, P; Alonso, E; Maffei, M. New Chemotypes of *Origanum x applii*. Boros from Uruguay. *J. Essent. Oil Res.* 1994. 6: 389–393.
- Demo, M, Oliva, M; Zunino, M; López, M; Zygadlo, J. Aromatic plants from Yungas. Part IV: composition and antimicrobial activity of *Myrcianthes pseudo-mato* essential oil. *Pharmaceutical Biology.* 2002. 40(7): 481-484.
- Demo, M; Oliva, M; Ramos, B; Zygadlo, J; Determinación de actividad antimicrobiana de componentes puros de aceites esenciales. 2001. *Revista Higiene Alimentar.* 15(5): 87-90.
- De-Oliveira, A; Ribeiro-Pinto, L; Paumgarten F. In vitro inhibition of CYP2B1 monooxygenase by  $\beta$ -myrcene and other monoterpenoid compound. *Tox Lett.* 1999; 92: 39-46.
- Dewick, P. Medicinal natural products. A biosynthetic approach. 1997 John Wiley & sons. 5: 152-213.
- Distefano, G. Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations. 1968. *AIChE Journal*, 14(1), 190-199.
- Dorman, H; Surai, P; Deans, S. In vitro antioxidant activity of a number of plant essential oils and phytoconstituents. 2000. *J. Essent. Oil Res.*; 12 (2): 241-248.
- Dorman, H; Deans, S. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. 2000. *Journal of Applied Microbiology.* 88: 308-316.
- Dudai, N. Optimization and improvement of phenolic monoterpenes production in *Origanum* (spp.). 2008. *Act Hort.* 778.1 5–27.
- Dragland, S; Sino, H; Wake, K; Holte, K; Blomhoff, R. Several culinary and medicinal herbs are important sources of dietary antioxidants. 2003. *Am Soc Nut Sci.*; 133(5): 1286-1290.
- Economakis, C; Skalds; Demotions, C; Osmotic, M; Thanos, C. Effect of phosphorus concentration of nutrient solution on the volatile constituents of leaves and bracts of *Origanum dictamnus*. 2002. *J. Agric. Food Chem.*; 50: 6276-6280.
- Elder, H. Operaciones unitarias y procesos post-cosecha aplicados a especies aromáticas y medicinales. En *Plantas aromáticas y medicinales y sus derivados industriales.* 2005. Ed. Universidad Nacional de Río Cuarto, pp 63-66. ISBN: 950-665-355-0.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Elgayyar, M; Draughon, F; Golden, D; Mount, J. Antimicrobial activity of essential oils from plants against selected pathogenic and saprophytic microorganisms. 2001. *J. Food Protect*; 64 (7): 1019-1024.
- Esen, G; Azaz, A; Kurkcuoglu, M; Baser, K.; Tinmaz, A. Essential oil and antimicrobial activity of wild and cultivated *Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) letsvaart from the Marmara region, Turkey. 2007. *Flavour Fragrance J.*, 22: 371–376
- Exarchou, V; Nenadis, N; Tsimidou, M; Gerothanassis, IP; Troganis, A; Boskou, D. Antioxidant activities and phenolic composition of extracts from greek oregano, greek sage, and summer savory. 2002. *J. Agric. Food Chem*; 50: 5294-5299.
- Farias, G; .Brutti,O; Grau,R; DiLeo Lira, P; Retta,D; vanBaren, C; Vento, S; Bandoni, A. Morphological, yielding and quality descriptors of four clones of *Origanum* spp. (Lamiaceae) from the Argentine Litoral region. 2010 Germplasm bank. *Ind.CropsProd*.
- Fenske, M. Fractionation o straight run. 1932. *Pennsylvania gasoline Ind Eng Chem*, 24: 482
- Figueredo, G; Chalchat, J; Pasquier, B. Studies of Mediterranean oregano population IV - Chemical composition of essential oils of hybrids *Origanum \_ majoricum* cambassedes from France, *Origanum \_ intercedons* Rechinger and *Origanum \_ minoanum davis* from Turkey and Crete. . 2005 *J. Essent. Oil Res* 17: 296–300.
- Frigo, D; Duong, B; Melnik, L; Schief, L; Collins-Burow, B; Pace, D; McLachlan, J; Burow, M. Flavonoid phytochemicals regulate activator protein-1 signal transduction pathways in endometrial and kidney stable cell lines. 2002. *Am. Soc. Nutr. Sci.*; 132(7): 1848-1853.
- Garti, N; Gilad, A; Pintus, E. Method for selectively obtaining Antioxidant Rich extracts from Citrus Fruits. 2003 US Patent 6,528,099.
- Gaspar, F; Leeker, G. Essential oil from *Origanum vulgare* L. ssp. *virens* (Hoffm Et Link) letsvaart: Content, composition and distribution within the bracts. 2004. *J. Essent. Oil Res.* 16: 82–84.
- Gerothanassis, I; Exarchou, V; Lagouri, V; Troganis, A; Tsimidou, M; Boskou, D. *Methodology for identification of phenolic acids in complex phenolic mixtures by High-Resolution Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance. Application to*



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

methanolic extracts of two Oregano species. 1998. *J. Agric. Food Chem*; 46, 4185-4192.

- Gil, A; Lenardis, A; Morvillo, C. En: *Cultivos Industriales*. 2006. Editorial Facultad de Agronomía; 4.3: 509-544

- Goliaris, A; Chatzopoulou, P; Katsiotis, S. Production of new Greek oregano clones and analysis of their essential oils. 2002. *J. Herbs Spices Med. Plants.*;10:29-35

- Hammer, K; Carson, C; Riley, T. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. 1999. *Journal of Applied Microbiology*. 86: 985-990.

- He; L, Mo, H; Hadisusilo, S; Quresh, A; Elson, C. Isoprenoids suppress the growth of murine B16 melanomas in vitro and in vivo. 1997. *Am Soc Nutr Sci.*; 127(5): 668-673,

- Hirasa, k; Takemasa, M. *Spices Science and Technology*. 1998. Ed. Marcel Dekker, Inc.

- Hirobe, C; Qiao, S; Takeya, K; Ibokawa, H. Cytotoxic principles from *Majorama Syriaca*. 1998. *Nat. Med.*; 52 (1): 74-77

- Holley, R; Patel, D. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. 2005. *Food Microbiology*. 22: 273-292.

- Hong, S; Krochta, J. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base fill and protein type. 2006. *Journal of Food Engineering*. 77: 739-745.

- Howes M; Houghton, P; Barlow, D; Pocock; V; Milligan, S; Assessment of estrogenic activity in some common essential oil constituents. 2002. *J. Pharmacy Pharmacol*; 54: 1521-1528.

- Hutchings, A; van Staden, J. Plants for stress-related ailments in traditional Zulu, Xhosa and Sotho medicine. Part 1: Plants used for headaches. 1994. *J. Ethnopharmacol*; 43(2): 89-124.

- Ipek, E; Zeytinoglu, H; Okay, S; Tuylu, B; Kurkcuoglu, M; Husnu Can Baser, K. Genotoxicity and antigenotoxicity of *Origanum* oil and carvacrol evaluated by Ames Salmonella/microsomal test. 2005. *Food Chemistry*; 93: 551-556.

- Isman M. Plant essential oils for pest and disease management. *Crop Protection*. 2000; 19: 603-608.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Justesen, U; Knuthsen P. Composition of flavonoids in fresh herbs and calculation of flavonoid intake by use of herbs in traditional Danish dishes. 2001. *Food Chemistry*; 73: 245-250.
- Kahkoren, MP; Hopia, AI; Vucrela, H; Rauha, J; Pihlaja, K; Kujala, T; Heinone, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. 1999. *J. Agric. Food Chem*; 47: 3954-3962.
- Kalembe, D; Kunicka, A. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. 2003. *Current Medical Chemistry*. 10: 813-829.
- Kanazawa, K; Kawasaki, H; Samejima, K; Ashida, H; Danno, G. Specific desmutagens (antimutagens) in oregano against a dietary carcinogen, Trp-P-2, are galangin and quercetin. 1995. *J. Agric. Food Chem*; 43: 404-409.
- Karpouhtsis, I; Pardali, E; Feggou, E; Kokkini, S; Scouras, Z; Mavragani-Tsipidou, P. Insecticidal and genotoxic activities of oregano essential oils. 1998. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46:1111-1115.
- Kokkini, S; Karousou, R; Dardioti, A; Krigas, N; Lanaras, T. Autumn essential oils of Greek oregano. 1997. *Phytochem*; 44 (5): 883-886.
- Kula, J; Majda, T; Stoyanova, A; Georgiev, E. Chemical composition of *Origanum vulgare* L. essential oil from Bulgaria. 2007. *J. Essent. Oil-Bea. Plants*; 10: 215-220.
- Kulisic, T; Radonic, A; Katalinic, V; Milos, M. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. 2004. *Food Chemistry*. 85: 633-640.
- Lam, L; Zheng B. Effects of essential oils on Glutathione S-transferase activity in mice. 1991. *J. Agric. Food Chem*; 39: 660-662.
- Lambert, R.; Skandamis, P; Coote, P; Nychas, G. 1991 A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. 1991. *Journal of Applied Microbiology*. 91: 453-462.
- Lamiri, A; Lhaloui, S; Benjilali, B, Berrada, M. Insecticidal effects of essential oils against Hessian fly, *Mayetiola destructor* (Say). 2001. *Field Crops Res*; 71: 9-15.
- Lawrence B. The botanical and chemical aspects of oregano. 1984 *Perfum. Flavorist*; 9 (5): 41-44, 49-51.
- Lecona-Uribe S; Loarca-Piña, F; Arcila-Lozano, C; Díaz-Moscoso, C; Ocampo R. Nutraceuical potential of Mexican orégano (*Lippia graveolens* K). 2003. *IFT Annual Meeting*; 14E-28.





## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Lenardis, A; Gil, A; Morvillo C. Orégano. En: Cultivos Industriales. Cultivos Industriales. 2006. Editorial Facultad de Agronomía, Bs. As. 509-540 pp. ISBN: 950-29-0954-2.
- Letswaart, J.H. A taxonomic revision of the genus *Origanum* (Labiatae), 1980. Leiden Botanical Series 4, Leiden University Press, The Hague p. 153.
- Liu, K. Expanding soybean food utilization. 2000. *Food Technology*; 54(7): 46-58.
- Lombardo, D. Conservación de productos alimenticios a través del uso de aceites esenciales obtenidos de plantas aromáticas. 2008. Tesis de maestría en biotecnología. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto.
- Loza-Tavera, H. Monoterpenes in essential Oils. Biosíntesis and properties. 1999. *Adv. Exp. Med. Biol*; 464: 49-62.
- Loewenfeld, C; Back, P. *Guía de las Hierbas y Especies*. 1980. Omega, Barcelona.
- Lukas, C; Schmiderer, Ch; Franz; Novak, J. Composition of essential oil compounds from different Syrian populations of *Origanum syriacum* L. (Lamiaceae). 2009. *J. Agric. Food Chem*; 57: 1362-1365.
- Maciel, M; Maciel-Filho; Vasconcelos, C. The Use of Commercial Simulators in the Engineering Teaching: A Naturally Simulating Approach. 1998. International Conference on Engineering Education, R. de Janeiro, Brazil.
- Madhavi, D; Singhal, R; Kulkarni, P. Technological aspects of food antioxidants. 1996. In: Madhavi, D.L., Deshpande, S. S. and Salunkhe, D.K. (eds). *Food Antioxidants. Technological, toxicological and health perspectives*. Marcel Dekker, Inc.; 4:159-265.
- Mauvais-Jarvis, P; Kuttann, F; Gompel, A. Estradiol/progesterone interaction in normal and pathologic breast cells. 1986. *Annals New York Academy Sci*; 464: 152-167
- Madsen, H; Rud Nielsen, B; Bertelsen, G; Skibsted, L. Screening of antioxidative activity of spices. A comparison between assays based on ESR spins trapping and electrochemical measurement of oxygen consumption. 1996. *Food Chem*; 57 (2): 331-337.
- Mann, C; Markham, J. A new method for determining the minimum inhibitory concentration of essential oils. 1998. *Journal of Applied Microbiology*. 84: 538-544.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Marino, M; Versan, C; Comi, G. Antimicrobial activity of the essential oils of *Thymus vulgaris* L. Measured using a bioimpedometric method. 1999. *Journal of Food Protection*; 62(9): 1017-1023.
- Marino, M; Versan, C; Comi, G. Impedance measurements study the antimicrobial activity of essential oils from *Lamiaceae* and *Compositae*. 2001. *International Journal of Food Microbiology*; 67: 187-195.
- Martínez-Domínguez M. Detección y evaluación de orégano (*Lippia berlandieri* Shower) en las zonas del norte de Jalisco y suroeste de Zacatecas. 1990. Universidad Autónoma Chapingo, Chapingo (México). División de Ciencias Forestales. 145 p.
- Martínez-Domínguez M. Guía para el aprovechamiento del orégano *Lippia berlandieri* Schauer, en la zona norte de Jalisco. Guadalajara, México. 1993. Folleto para productores. Campo. Campo experimental los Colomos México. No. 1 INIFAP. C.E. Forestal Los Colomos.
- Martínez-Domínguez M. Innovación tecnológica para eficientar el rendimiento en cosecha de orégano *Lippia berlandieri* Shower. 1991. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias (México); 5:104.
- Martínez-Salvador M. Caracterización y evaluación del potencial productivo de orégano (*Lippia berlandieri* Shauer) en el municipio de Mapimi, Durango. 1997. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, Mex. (México).
- Martínez-Tomé, M; Jiménez, A; Ruggieri, S; Frega, N; Strabbioli, R; Murcia M. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. 2001. *J. Food Protect*; 64 (9): 1412-1419.
- McLachlan, J; Burow. Flavonoid photochemical regulates activator protein-1 signal transduction pathways in endometrial and kidney stable cell lines. 2002. *Am. Soc. Nutr. Sci*; 132(7): 1848-1853.
- Milos, M; Masterly, J; Jerkovic I. Chemical composition and antioxidant effect of glycosidically bound volatile compounds from oregano (*Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum*). 2000. *Food Chem*; 71: 79-83.
- Moreira, M; Ponce, A; del Valle, C; Roura, S. Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. 2005. *LWT*. 38: 565-570.
- Moure, A; Cruz J M, Franco D, Domínguez J M, Sineiro J, Domínguez H, Núñez M J and Parajó J C. Natural antioxidants from residual sources. 2001. *Food Chem*; 72(2): 145-171.



## SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Muñoz, F. Plantas medicinales y aromáticas. Estudio, cultivo y procesado. 1993. Reimpresión 1° Edición 1987. Ediciones Mundi-Prensa, España. ISBN: 84-7114-175-2.
- Nakatani, N; Kikuzaki H. A new antioxidative glycoside isolates from oregano. 1987. Agric. Biol. Chem; 51:2727.
- Nakatani, N. Natural antioxidants from spices. In: Ho, C., Lee, C. Y., and Huang, M. Phenolic compounds in food and their effects on health. 1992. II American Chemical Society. 6: 72-85.
- Nakate, M; Kanazawa, K; Mizuno, M; Ueno, N; Kobayashi, T; Danno, G; Minamoto, S. Herb-water extracts markedly suppress the mutagenicity of Try-P-2. 1989; Agric. Biol. Chem; 53 (5): 1423-1425.
- Nevas, M; Korhonen, A; Lindström, M; Turkki, P; Korkeala, H. Antibacterial efficiency of finnish spice essential oils against pathogenic and spoilage bacteria. 2004. Journal of Food Protection; 67(1): 199-202.
- Nielsen, P; Rios, R. Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. International 2000. Journal of Food Microbiology. 60: 219-229.
- Okuyama, T; Matsuda, M; Masuda, Y; Baba, M; Masubuchi, H; Adachi, M; Okada, Y; Hashimoto, T; Zou, LB; Nishino, H; Studies on cancer bio-chemoprevention of natural resources. X. Inhibitory effect of species on TPA-enhanced 3H-choline incorporation in phospholipids of C3H 10T ½ cells and TPA-induced mouse ear edema. 1995. Clin. Pharm. J; 47 (5): 421-430.
- Oladimej; F; Orafidiya, O; Ogunniyi, T; Adewunmi, T. Pediculocidal and scabidical properties of Lippia multiflora essential oil. J. Ethnopharmacol. 2000; 72: 305-311.
- Olivier, G. The world market of oregano. In Oregano; Padulosi, S., Ed.; IPGRI: Rome, 1997; 142-146.
- Olmedo, R; Nepote, V; Mestrallet, M; Grosso, N. Aceite esencial de orégano como antioxidante natural para aceite de maní. 2009. Trabajo presentado a la XXIV Jornada Nacional de Maní,
- Oussalah, M ; Caillet, S; Saucier, L; Lacroix, M. Antimicrobial effects of selected plant essential oils on the growth of a *Pseudomonas putida* strain isolated from meat. 2006. Meat Science. 73: 236-244.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Pank, F; Vender, L; Vanniekerk, W; Junghanns, J; Langben, W; Bluthner, J; Novak; Franz, C. Combining ability of *Origanum x Majorana* L Strains agronomical traits and essential oil content: results of the yield experiment series in 1999. *Journal of herbs, Spices & medicinal plants*. 2002.9(2/3): 31-44.
- Pascual, M; Slowing, K; Carretero, E; Sánchez Mata, D; Villar A. *Lippia*: traditional uses, chemistry and pharmacology: A review. *J. Ethnopharmacol.* 2001; 76: 201-214.
- Pino, J; Boroës, P; Fuentes, V; Martínez, M; Rosado, A. Production of oregano in Cuba: An alternative to importation. *Alimentaria* 1997; 35: (280): 69-71.
- Pino, J; Sánchez, M. Chemical Composition of Grapefruit Oil Concentrates. 2000; *J. Essent. Oil Res*, 12: 167-169.
- Ponce-Macotela, M; Navarro-Alegria, I; Martínez-Gordillo, M; Alvarez-Chacon R. In vitro effect against *Giardia* of 14 plant extracts. *Rev. Invest. Clin.* 1994; 46(5): 343-347.
- Porter, N. *Essential Oils and their Production*. 2000. *Crop and Food Research*, 39.
- Prates, H; Santos, J; Waquil, J; Fabris, J; Oliveira, A; Foster, J. Insecticidal activity of monoterpenes against *Rhyzopertha dominica* (F.) and *Tribolium castaneum* (Herbs). 1998. *J. Stored Prod. Res*; 34 (4): 243-249.
- Preuss, H; Echard, B; Enig, M; Brook, I; Elliot, T. Minimum inhibitory concentrations of herbal essential oils and monolaurin for gram-positive and gram-negative bacteria. 2005. *Molecular and Cellular Biochemistry*. 272: 29-34.
- Rajalakshmi, D; Narasimhan, S. Food antioxidants: sources and methods of evaluation. In: Madhavi, D.L., Deshpande, S. S. and Salunkhe, D.K. (eds). *Food Antioxidants. Technological, toxicological and health perspectives*. Marcel Dekker, Inc. 1996; 3:65-157 Rastrelli L, Caceres A, Morales C, De Simone F, Aquino R. Iridoids from *Lippia gaveolens*. *Phytochem.* 1998; 49 (6), 1829-1832.
- Rastrelli L, Caceres A, Morales C, De Simone F, Aquino R. Iridoids from *Lippia gaveolens*. *Phytochem.* 1998; 49 (6): 1829-1832.
- Rehder, V; Machado, A; Delarmelina, C; Sartoratto, A; Figueira; Duarte, M. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from *Origanum applii* e *O. vulgare*. 2004. *Rev. Bras. Plantas Med*, 6: 67-71.
- Ridner, E. *Soja, propiedades nutricionales y su impacto en la salud*. 2006. ISBN 987-23125-0-8. 1° Edición. Buenos Aires: Grupo Q S.A. Sociedad Argentina de Nutrición.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Robbers, J; Speedie, M; Tyler, V. 1996. *Pharmacog. Pharmabiotech*; 6: 80-107.
- Ríos, D; Ríos, D; Martín, J. *Simulación: Métodos y Aplicaciones*, 2000. Alfaomega, S.A., Colombia.
- Ruberto, G; Baratta, M; Sari, M; Kaâbeche, M. *Chemical composition and antioxidant activity of essential oils from Algerian Origanum glandulosum* 2002. *desf. Flavour Fragrance J*; 17: 251-254.
- Russo, M; Galletti, G; Bocchini, P; Carnacini, A. *Essential oil chemical composition of wild populations of Italian oregano spice (Origanum vulgare ssp. hirtum (Link) letswart): A preliminary evaluation of their use in chemotaxonomy by cluster analysis. 1. Inflorescences*. 1998. *J. Agric. Food Chem.*; 46: 3741-3746.
- Sagdic, O; Kuscu, A; Ozcan, M; Ozcelik, S. *Effects of Turkish spice extracts at various concentrations on the growth of Escherichia coli O157:H7*. 2002. *Food Microbiol*; 19 (5): 473-480.
- SAGPyA. *Resolución 76/2009: 2009. Protocolo de Calidad para orégano argentino*, Buenos Aires, pp. 1-10.
- Sánchez, M; Turina, A; García, D; Nolan, M; Perillo, M. *Surface activity of thymol: implications for an eventual pharmacological activity*. 2004. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 34: 77-86.
- Santos-Gomes, P; Seabra, R; Andrade, P; Fernández-Ferreira, M. *Phenolic antioxidant compounds produced by in vitro shoots of sage (Salvia officinalis L.)*. 2002. *Plant Science*. 162: 981-987.
- Schnitzer, R. *Los Secretos de las Hierbas*. 1990. Ed: Rita Schnitzer. Ediciones Elfos. Barcelona.
- Sezik, E; Tumen, G; Kirimer, N; Ozek, T; Baser, K. *Composición del aceite esencial de Origanum vulgare cuatro subespecies de origen de Anatolia*. 1993. *J. Essent. Petróleo Res*. 5: 425-431.
- Shahidi, F; Janitha, P; Wanasundara, P. *Phenolic Antioxidants*. 1992. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*; 32: 67-103.
- Shahidi, F; Naczk, M. *Antioxidant properties of food fenólica*. In: *Food fenólica. Sources, chemistry, effects, applications*. 1995. Technomic. Pub, Co. Inc., 8:267.
- Sinclair, W. "The Biochemistry and Physiology of the Lemon, and other Citrus Fruits". 1984. *Publicated by the Division of Agriculture and Natural Resources*. University of California.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Sivropoulos, A; Papanikolaou, E; Nikolaou, C; Kokkini, S; Lanaras, T; Arsenakis, M. Antimicrobial and cytotoxic activities of *Origanum* essential oils. 1996. *J.Agric. Food Chem.* 44 (5): 1202-1205.
- Skandamis, P; Tsigarida, E; Nychas, G. The effect of oregano essential oil on survival/death of *Salmonella typhimurium* in meat stored at 5° C under aerobic, VP/MAP conditions. 2002. *Food Microbiol.* 19: 97-103.
- Skandamis, P; Nychas. Preservation of fresh meat with active and modified atmosphere packaging conditions. 2002. *International Journal of Food Microbiology.* 79: 35-45.
- Skandamis, P; Koutsoumanis, K; Fasseas, K; Nychas, G. Inhibition of oregano essential oil and EDTA on *Escherichia coli* O157:H7. 2001. *Ital. Journal of Food Science.* 1(13): 65-75.
- Skandamis, P; Tsigarida, E; Nychas, G. Ecophysiological attributes of *Salmonella typhimurium* in liquid culture and within a gelatin gel with or without the addition of oregano essential oil. 2000. *World Journal of Microbiology & Biotechnology.* 16: 31-35.
- Skandamis, P; Tsigarida, E; Nychas, G. Effect of conventional and natural preservatives on the death/survival of *Escherichia coli* O157:H7 NCTC 12900 in Traditional Mediterranean salads. 2002. In Joint meeting of the SFAM & DSM Frontiers in Microbial fermentation and Preservation Wageningen, The Netherlands 9-11 January 2002.
- Skuola, M; Gotsiou, P; Naxakis, G; Johnson, C. A chemosystematic investigation on the mono- and sesquiterpenoids in the genus *Origanum* (Labiatae). 1999. *Phytochem.*; 52: 649-657.
- Suárez, D. Producción de especies aromáticas en el Valle de Traslasierra. Cálculo de costos operativos. En *Plantas aromáticas y medicinales y sus derivados industriales.* 2005. Ed. Universidad Nacional de Río Cuarto, pp 63-66. ISBN: 950-665-355-0.
- Tabanca, N; Ozek, T; Baser, K; Teumen, G. Comparison of the essential oils of *Origanum majorana* L. and *Origanum \_ majoricum* cambess. 2004. *J Essent. Oil Res;* 16: 248–252.
- Takácsová, M; Pribela A, Faktorová. Study of the antioxidative effects of thyme, sage, juniper and oregano. 1995. *Die Nahrung;* 39: 241-243.
- Tárrega, I; Rivas F. Essential oils from wild and micropropagated plants of *Origanum bastetanum*. 1998. *Phytochem;* 48 (8): 1347-1349.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Tepe, B; Akpulat, H; Sokmen, M; Daferera, D; Yumrutas, O; Aydin, E; Polissiou, M; Sokmen, A. Screening of the antioxidative and antimicrobial properties of the essential oils of *Pimpinella anisetum* and *Pimpinella flabellifolia* from Turkey. 2006. *Food Chemistry*. 97: 719-724.
- Thomann, R; Ehrich, J; Bauermann, U. Distillation and use of essential oils from dill, celery, lovage and parsley made in Germany. 1993. *Acta Horti*; 333:101-111.
- Tsigarida, E; Skandamis, P; Nychas, G. Behaviour of *Listeria monocytogenes* and autochthonous flora on meat stored under aerobic, vacuum and modified atmosphere packaging conditions with the presence of oregano essential oil at 5°C. 2000. *Journal of Applied Microbiology*; 89: 901-909.
- Traboulsi, A; Taoubi, K; El-Haj, S; Bessiere, J; Rammal, S. Insecticidal properties of essential plant oils against the mosquito *Culex pipiens molestus* (Diptera: Culicidae). 2002. *Pest Management Sci*; 58: 491-495.
- Ueda, S; Kuwabara, Y; Hirai, N; Sasaki, H; Sugahara, T. Antimutagenic capacities of different kinds of vegetables and mushrooms. 1991. *J. Japan Soc. Food Sci. Technol*; 38 (6): 507-514.
- Ultee, A.; Bennik, M; Moezelaar, R. The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen *Bacillus cereus*. 2002. *Applied and Environmental Microbiology*; 68(4): 1561-1568.
- Underwood, A. Fractional distillation of multicomponents mixture. 1948. *Chem BNG progres*; 44 (8): 312
- Uribe-Hernández, C. The essential oil of *Lippia graveolens* H.B. K. from Jalisco México. 1992. *J. Essential Oil Res*; 4 (6): 647-649.
- Valentão, P; Fernandes, E; Carvalho, F; Andrade, P; Seabra, R; Bastos. Studies on the antioxidant activity of *Lippia citriodora* infusion: Scavenging effect on superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid. 2002. *Biol. Pharm. Bull*; 25(10): 1324-1327.
- Vichi, S; Zitterl-Eglseer, K; Jugl, M; Franz, Ch. Determination of the presence of antioxidants deriving from sage and oregano extracts added to animal fat means of assessment of the radical scavenging capacity by photochemiluminescence analysis. 2001. *Nahrung/Food*; 45 (2): 101-104.
- Vitorro, C; Molina, A; Villa, C; Heit, C. Characterization of *Origanum* species grown in Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina, through the study of the essential oils. 2010. *IDECEFYN vol 21*: 73-79.



## SIMULACION DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE OREGANO

- Wagner, KH; Elmadfa, I. Biological relevance of terpenoids. Overview focusing on mono-, di- and tetraterpenes. 2003. *Ann. Nutr. Metabol*; 47: (3-4): 95-106.
- Wallace, R. Antimicrobial properties of plant secondary metabolites. 2004. *Proceedings of the Nutrition Society*. 63: 621-629.
- Wilkins M. *The physiology of plant and development*, 1998. McGraw-Hill, University of California-Small Farm Center. *Culture Information for Oregano*. *Willdenowia*; 25:601-611
- XIFREDA, C. Sobre oréganos cultivados en Argentina. 1983. *Kurtziana*; 16: 133-148
- Yanishlieva, N; Marinova, E; Gordon, M; Raneva, V. Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. 1999. *Food Chemistry* 64:59-66.
- Yousif, A; Durance, T; Scaman C; Girard, B. Headspace volatiles and physical characteristics of vacuum-microwave, air, and freeze-dried oregano (*Lippia berlandieri* Schauer). 2000. *J. Food Sci*; 65 (6): 926-930.
- Zamar, S; Salomone, H. Iribarren. Operation planning in the rectification of essential oils. 2005. *Journal of Food Engineering* 69:207-215.
- Zava, D; Dollbaum, C; Blen M. Estrogen and progesterin bioactivity of foods, herbs and spices. 1998. *Soc. Exp. Biol. Med*; 217(3): 369-378.
- Zygadlo, J. Los aceites esenciales como productos bioactivos. 2006. En *Reunión de Biotecnología Aplicada a Plantas Medicinales y Aromáticas*. Córdoba, Argentina. Ed. Alejandro Escandón, Marta Goleniowski. p: 59.



**ANEXO**

## ANEXO

A continuación se presentan algunos reportes de CHEMCAD obtenidos en forma directa, tal cual los emite el programa.

Job Name: 1 paso 3.25 horas R27 Date: 08/16/2011 Time: 12:15:05

## FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
-----------	-------	----------------

1	BATC	
---	------	--

## Stream Connections

Stream	Equipment From	Equipment To
--------	-------------------	-----------------

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Normal

## Equipment Calculation Sequence

1

No recycle loops in the flowsheet.

## COMPONENTS

	ID #	Name
1	616	Thymol
2	865	Alpha-Pinene
3	382	1-Mth-4-iC3-Benz

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
Enthalpy model : SRK  
Liquid density : Library

Job Name: **1 paso 3.25 horas R27** Date: 08/16/2011 Time: 12:15:05  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Batch Distillation

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	9
Operation steps	1
Stage holdup	0.0020
Condenser holdup	0.0057
Cond pressure mmHg	1.0000
Cond pres drop mmHg	5.0000
Colm pres drop mmHg	2.0000
Method	1
No. of iterations	100
Damping factor	0.5000

Batch column # 1

## Batch Operation Parameters:

Step no.	1
Startup option:	1
Overhead tank #	1.0000
First spec value	37.0000
Second spec mode	1
Second spec value	10.0000
Step size (hr)	0.0500
Record frequency	3.0000
Stop value	3.2500
Comp i	1.0000
Comp j	3.0000
Stop tolerance	0.0010
Min. runtime (hr)	0.5000
<b>Elapsed time hr</b>	<b>3.2500</b>
<b>Condenser duty kcal</b>	<b>-111310.0000</b>
<b>Reboiler duty kcal</b>	<b>110824.0000</b>

Job Name: **1 paso 3.25 horas R27** Date: 08/16/2011 Time: 12:15:05

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	6.1168	76.9604	17.5763
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-2605.7	-4172.2	-67.551
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	32.500	51.264	0.500
Flowrates in kg				
<b>Thymol</b>	<b>58.000</b>	<b>0.023</b>	<b>51.076</b>	<b>0.006</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>19.000</b>	<b>18.688</b>	<b>0.000</b>	<b>0.027</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>23.000</b>	<b>13.789</b>	<b>0.188</b>	<b>0.467</b>

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	6.1168	76.9604	17.5763
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-2605.7	-4172.2	-67.551
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	32.500	51.264	0.500
Component mass fractions				
<b>Thymol</b>	<b>0.580</b>	<b>0.001</b>	<b>0.996</b>	<b>0.011</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>0.190</b>	<b>0.575</b>	<b>0.000</b>	<b>0.054</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>0.230</b>	<b>0.424</b>	<b>0.004</b>	<b>0.935</b>

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 1 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	17.6	1.00	370.00			10.00	-3.669E+004
2	47.5	6.00	417.31	379.98			
3	50.3	6.29	415.57	427.26			
4	55.7	6.57	419.19	425.47			
5	63.8	6.86	429.37	428.98			
6	70.6	7.14	436.11	439.05			
7	74.2	7.43	438.67	445.73			
8	75.9	7.71	439.68	448.27			
9	77.0	8.00		449.27		0.00	3.655E+004

Mass Reflux ratio 37.000

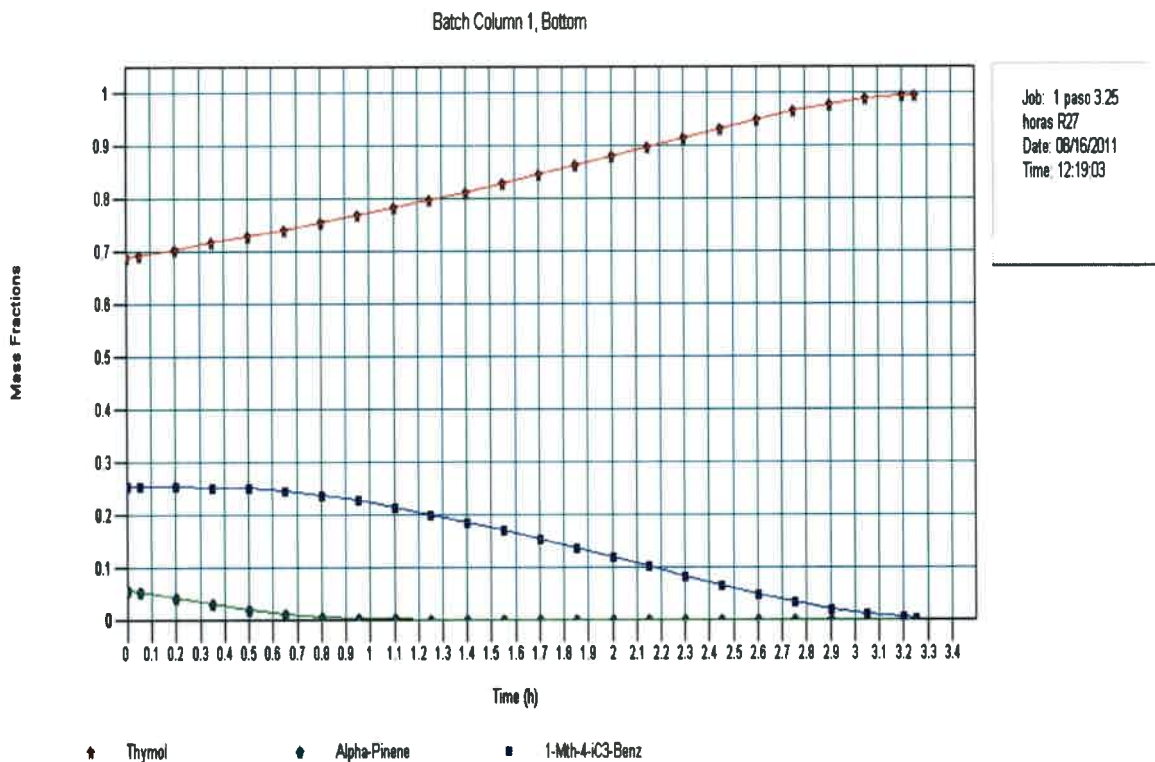


Figura A1: Variación de la fracción másica de timol para 3.25 hs, R=27 y un paso de operación

Job Name: 1 paso 3.25 horas R60 Date: 08/16/2011 Time: 12:44:44

## FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	BATC	

## Stream Connections

Stream	Equipment From	Equipment To
--------	-------------------	-----------------

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Normal

Equipment Calculation Sequence  
1

No recycle loops in the flowsheet.

## COMPONENTS

	ID #	Name
1	616	Thymol
2	865	Alpha-Pinene
3	382	1-Mth-4-iC3-Benz

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
Enthalpy model : SRK  
Liquid density : Library

Job Name: **1 paso 3.25 horas R60** Date: 08/16/2011 Time: 12:44:44  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Batch Distillation

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	9
Operation steps	1
Stage holdup	0.0020
Condenser holdup	0.0057
Cond pressure mmHg	1.0000
Cond pres drop mmHg	5.0000
Colm pres drop mmHg	2.0000
Method	1
No. of iterations	100
Damping factor	0.5000

Batch column # 1

## Batch Operation Parameters:

Step no.	1
Startup option:	1
Overhead tank #	1.0000
First spec value	60.0000
Second spec mode	1
Second spec value	10.0000
Step size (hr)	0.0500
Record frequency	3.0000
Stop value	3.2500
Comp i	1.0000
Comp j	3.0000
Stop tolerance	0.0010
Min. runtime (hr)	0.5000
<b>Elapsed time hr</b>	<b>3.2500</b>
<b>Condenser duty kcal</b>	<b>-178656.1250</b>
<b>Reboiler duty kcal</b>	<b>178170.0000</b>



Job Name: **1 paso 3.25 horas R60** Date: 08/16/2011 Time: 12:44:44

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	6.1182	76.9834	17.5657
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-2606.1	-4171.2	-67.527
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	32.500	51.262	0.500
Flowrates in kg				
<b>Thymol</b>	<b>58.000</b>	<b>0.023</b>	<b>51.097</b>	<b>0.006</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>19.000</b>	<b>18.685</b>	<b>0.000</b>	<b>0.027</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>23.000</b>	<b>13.792</b>	<b>0.165</b>	<b>0.467</b>

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	6.1182	76.9834	17.5657
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-2606.1	-4171.2	-67.527
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	32.500	51.262	0.500
Component mass fractions				
<b>Thymol</b>	<b>0.580</b>	<b>0.001</b>	<b>0.997</b>	<b>0.012</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>0.190</b>	<b>0.575</b>	<b>0.000</b>	<b>0.054</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>0.230</b>	<b>0.424</b>	<b>0.003</b>	<b>0.934</b>

Job Name: **1 paso 3.25 horas R60** Date: 08/16/2011 Time: 12:44:44  
 DISTILLATION PROFILE

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 1 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	17.6	1.00	600.01			10.00	-5.889E+004
2	47.5	6.00	676.76	609.99			
3	50.2	6.29	673.94	686.72			
4	55.6	6.57	679.47	683.84			
5	63.7	6.86	695.78	689.26			
6	70.6	7.14	706.80	705.46			
7	74.2	7.43	711.02	716.42			
8	76.0	7.71	712.68	720.62			
9	77.0	8.00		722.26		0.00	5.876E+004

Mass Reflux ratio 60.00

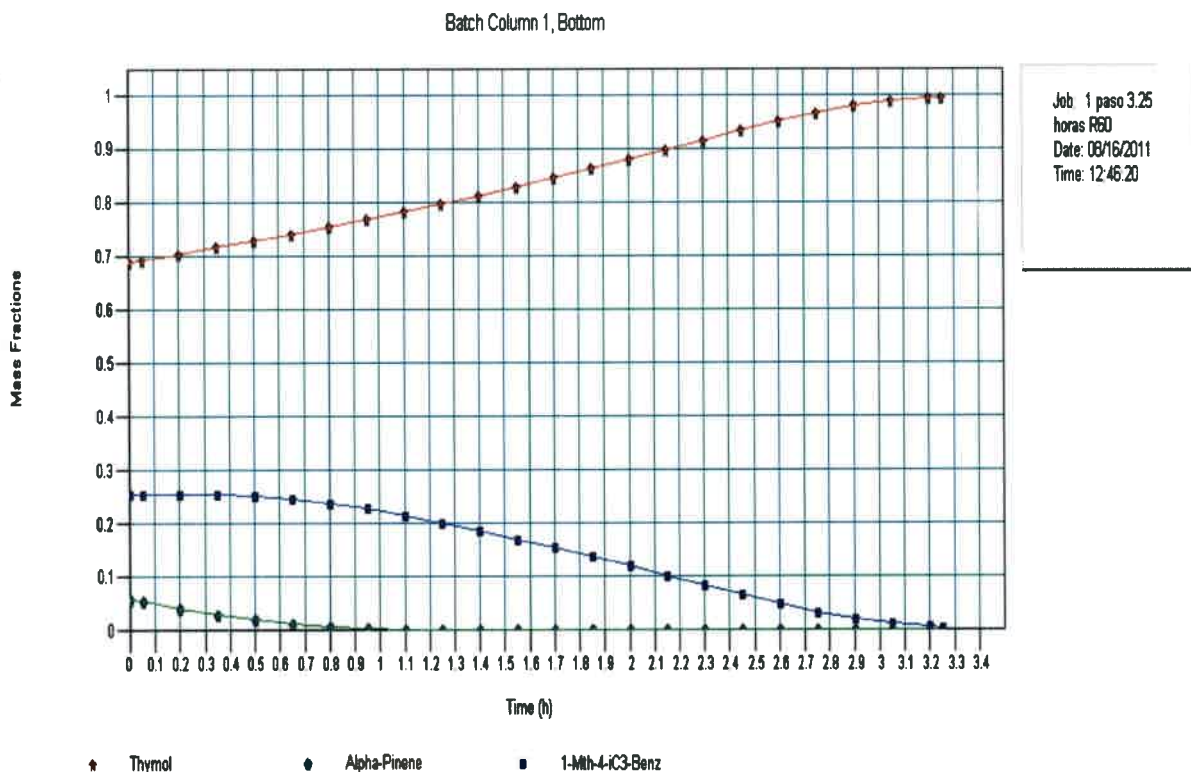


Figura A2: Variación de la fracción másica de timol para 3.25 hs, R=60 y un paso de operación.

Job Name: **2 pasos R37 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50

## FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	BATC	

## Stream Connections

Stream	Equipment From	Equipment To
--------	-------------------	-----------------

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : NormalEquipment Calculation Sequence  
1

No recycle loops in the flowsheet.

## COMPONENTS

	ID #	Name
1	616	Thymol
2	865	Alpha-Pinene
3	382	1-Mth-4-iC3-Benz

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
Enthalpy model : SRK  
Liquid density : Library

Job Name: **2 pasos R37 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Batch Distillation

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	9
Operation steps	2
Stage holdup	0.0020
Condenser holdup	0.0057
Cond pressure mmHg	1.0000
Cond pres drop mmHg	5.0000
Colm pres drop mmHg	2.0000
Method	1
No. of iterations	100
Damping factor	0.5000

Batch column # 1

## Batch Operation Parameters:

Step no.	1	2
Startup option:	1	0
Overhead tank #	1.0000	
First spec value	10.0000	37.0000
Second spec mode	1	1
Second spec value	10.0000	10.0000
Step size (hr)	0.0500	0.0500
Record frequency	3.0000	3.0000
Stop when:	0	3
Stop value	1.0000	0.9900
Measured variable:	0	4
Comp i	1.0000	1.0000
Comp j	3.0000	
Stop tolerance	0.0010	0.0010
Min. runtime (hr)	0.5000	
<b>Elapsed time hr</b>	<b>1.0000</b>	<b>2.0500</b>
<b>Condenser duty kcal</b>	<b>-9237.6357</b>	<b>-72076.3359</b>
<b>Reboiler duty kcal</b>	<b>9121.7051</b>	<b>71734.4141</b>

Job Name: **2 pasos R37 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	0.6041	67.4516	0.9436
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-342.56	-6621.3	-18.800
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	10.000	73.309	0.500
Flowrates in kg				
<b>Thymol</b>	<b>58.000</b>	<b>0.000</b>	<b>56.598</b>	<b>0.000</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>19.000</b>	<b>9.896</b>	<b>0.384</b>	<b>0.480</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>23.000</b>	<b>0.104</b>	<b>16.327</b>	<b>0.020</b>

## Operation Step 2:

Stream Name	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	8.7374	76.5874	16.9040
Pres mmHg	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-1983.6	-4344.0	-66.762
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	20.500	53.186	0.500
Flowrates in kg			
Thymol	0.009	52.608	0.002
Alpha-Pinene	8.669	0.000	0.037
1-Mth-4-iC3-Benz	11.822	0.578	0.461

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	0.6041	67.4516	0.9436
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-342.56	-6621.3	-18.800
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	10.000	73.309	0.500
Component mass fractions				
<b>Thymol</b>	<b>0.580</b>	<b>0.000</b>	<b>0.772</b>	<b>0.000</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>0.190</b>	<b>0.990</b>	<b>0.005</b>	<b>0.960</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>0.230</b>	<b>0.010</b>	<b>0.223</b>	<b>0.040</b>

## Operation Step 2:

Stream Name	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	8.7374	76.5874	16.9040
Pres mmHg	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-1983.6	-4344.0	-66.762
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000

Job Name: 2 pasos R37 1 mmhg Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50  
FLOW SUMMARIES

Total kg	20.500	53.186	0.500
Component mass fractions			
<b>Thymol</b>	<b>0.000</b>	<b>0.989</b>	<b>0.003</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>0.423</b>	<b>0.000</b>	<b>0.074</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>0.577</b>	<b>0.011</b>	<b>0.923</b>

Job Name: **2 pasos R37 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50  
 DISTILLATION PROFILE

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 1 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	0.9	1.00	100.00			10.00	-9315
2	30.8	6.00	109.78	109.99			
3	34.3	6.29	106.05	119.75			
4	39.4	6.57	102.19	115.98			
5	44.7	6.86	99.80	112.08			
6	49.0	7.14	98.51	109.65			
7	53.4	7.43	97.88	108.34			
8	59.8	7.71	98.86	107.68			
9	67.5	8.00		108.65		0.00	9183

Mass Reflux ratio 10.000

Job Name: **2 pasos R37 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 15:55:50  
 DISTILLATION PROFILE

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 2 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	16.9	1.00	370.00			10.00	-3.664E+004
2	46.8	6.00	418.09	379.97			
3	48.7	6.29	416.81	428.06			
4	51.4	6.57	415.25	426.76			
5	56.8	6.86	419.24	425.16			
6	64.9	7.14	429.23	429.05			
7	71.5	7.43	435.60	438.96			
8	74.9	7.71	438.02	445.28			
9	76.6	8.00		447.68		0.00	3.649E+004

Mass Reflux ratio 37.000

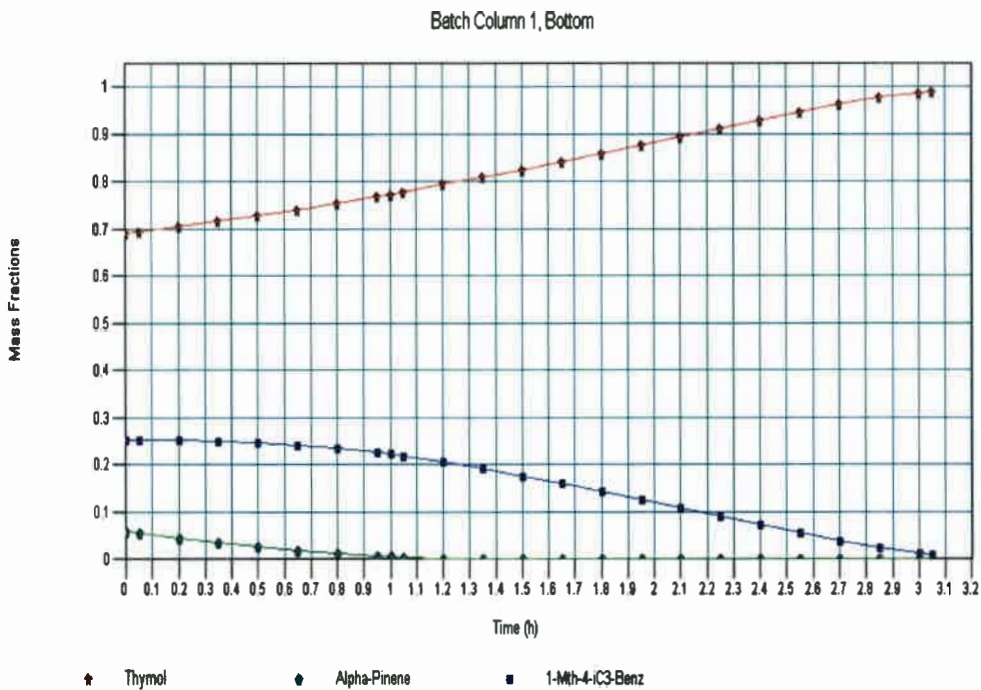


Figura A3: Variación de la fracción másica de timol para 3.25 hs, R= 37 y 2 pasos de operación



Job Name: **2 pasos R60 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32

## FLOWSHEET SUMMARY

Equipment Label Stream Numbers

1 BATC

## Stream Connections

Stream Equipment  
From ToCalculation mode : Sequential  
Flash algorithm : NormalEquipment Calculation Sequence  
1

No recycle loops in the flowsheet.

## COMPONENTS

	ID #	Name
1	616	Thymol
2	865	Alpha-Pinene
3	382	1-Mth-4-iC3-Benz

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
Enthalpy model : SRK  
Liquid density : Library

Job Name: **2 pasos R60 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Batch Distillation

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	9
Operation steps	2
Stage holdup	0.0020
Condenser holdup	0.0057
Cond pressure mmHg	1.0000
Cond pres drop mmHg	5.0000
Colm pres drop mmHg	2.0000
Method	1
No. of iterations	100
Damping factor	0.5000

Batch column # 1

## Batch Operation Parameters:

Step no.	1	2
Startup option:	1	0
Overhead tank #	1.0000	
First spec value	10.0000	60.0000
Second spec mode	1	1
Second spec value	10.0000	10.0000
Step size (hr)	0.0500	0.0500
Record frequency	3.0000	3.0000
Stop when:	0	3
Stop value	1.0000	0.9900
Measured variable:	0	4
Comp i	1.0000	1.0000
Comp j	3.0000	
Stop tolerance	0.0010	0.0010
<b>Min. runtime (hr)</b>	<b>0.5000</b>	
<b>Elapsed time hr</b>	<b>1.0000</b>	<b>2.0500</b>
<b>Condenser duty kcal</b>	<b>-9237.6357</b>	<b>-115677.7578</b>
<b>Reboiler duty kcal</b>	<b>9121.7051</b>	<b>115335.4844</b>

Job Name: 2 pasos R60 1 mmhg Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	0.6041	67.4516	0.9436
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-342.56	-6621.3	-18.800
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	10.000	73.309	0.500
Flowrates in kg				
Thymol	58.000	0.000	56.598	0.000
Alpha-Pinene	19.000	9.896	0.384	0.480
1-Mth-4-iC3-Benz	23.000	0.104	16.327	0.020

## Operation Step 2:

Stream Name	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	8.7406	76.6288	16.8908
Pres mmHg	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-1984.1	-4342.1	-66.742
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	20.500	53.184	0.500
<b>Flowrates in kg</b>			
<b>Thymol</b>	<b>0.008</b>	<b>52.649</b>	<b>0.002</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>8.666</b>	<b>0.000</b>	<b>0.037</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>11.826</b>	<b>0.536</b>	<b>0.461</b>

## BATCH DISTILLATION 1 CALCULATION RESULTS

## Operation Step 1:

Stream Name	Pot Charge	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	18.5980	0.6041	67.4516	0.9436
Pres mmHg	1.0000	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-8784.4	-342.56	-6621.3	-18.800
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kg	100.000	10.000	73.309	0.500
Component mass fractions				
Thymol	0.580	0.000	0.772	0.000
Alpha-Pinene	0.190	0.990	0.005	0.960
1-Mth-4-iC3-Benz	0.230	0.010	0.223	0.040

## Operation Step 2:

Stream Name	Accumulator	Pot Residue	Distillate
Temp C	8.7406	76.6288	16.8908
Pres mmHg	1.0000	8.0000	1.0000
Enth kcal	-1984.1	-4342.1	-66.742
Vapor mass fraction	0.00000	0.00000	0.00000

Job Name: **2 pasos R60 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32  
FLOW SUMMARIES

Total kg	20.500	53.184	0.500
Component mass fractions			
<b>Thymol</b>	<b>0.000</b>	<b>0.990</b>	<b>0.003</b>
<b>Alpha-Pinene</b>	<b>0.423</b>	<b>0.000</b>	<b>0.075</b>
<b>1-Mth-4-iC3-Benz</b>	<b>0.577</b>	<b>0.010</b>	<b>0.922</b>

Job Name: **2 pasos R60 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32  
 DISTILLATION PROFILE

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 1 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	0.9	1.00	100.00			10.00	-9315
2	30.8	6.00	109.78	109.99			
3	34.3	6.29	106.05	119.75			
4	39.4	6.57	102.19	115.98			
5	44.7	6.86	99.80	112.08			
6	49.0	7.14	98.51	109.65			
7	53.4	7.43	97.88	108.34			
8	59.8	7.71	98.86	107.68			
9	67.5	8.00		108.65		0.00	9183

Mass Reflux ratio 10.000

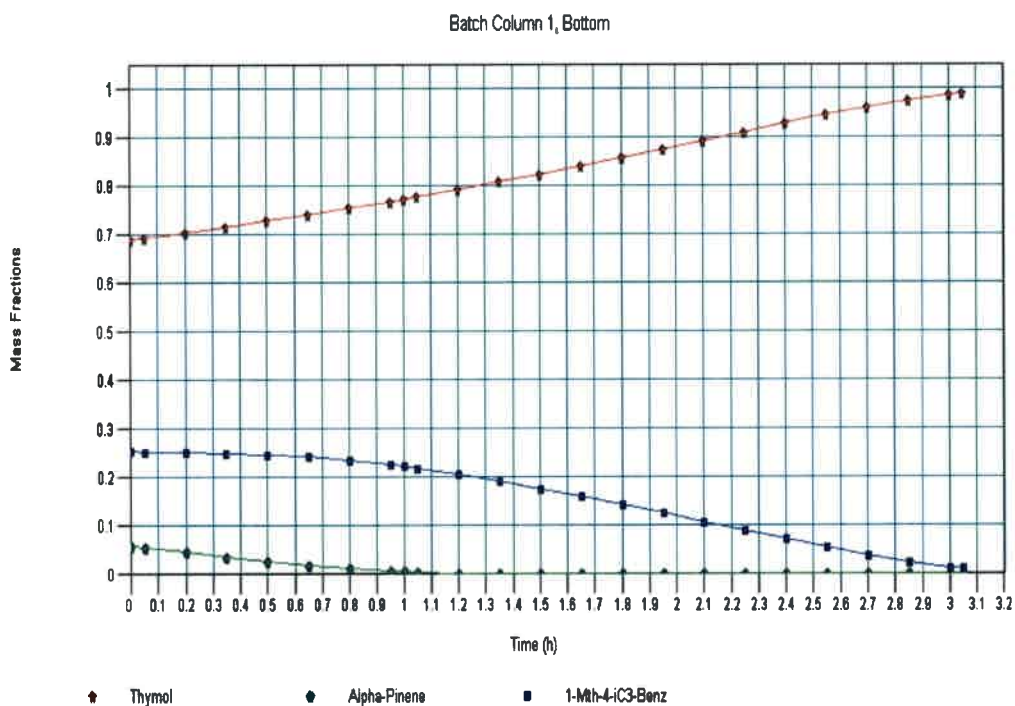
Job Name: **2 pasos R60 1 mmhg** Date: 08/16/2011 Time: 16:48:32  
 DISTILLATION PROFILE

Unit type : BATC Unit name: Eqp # 1

\* End of Operation Step 2 \*

Stg	Temp C	Pres mmHg	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties kcal/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	16.9	1.00	600.00			10.00	-5.881E+004
2	46.8	6.00	678.05	609.98			
3	48.6	6.29	676.04	688.02			
4	51.3	6.57	673.47	685.99			
5	56.7	6.86	679.47	683.38			
6	64.7	7.14	695.60	689.29			
7	71.4	7.43	706.18	705.32			
8	74.9	7.71	710.21	715.85			
9	76.6	8.00		719.87		0.00	5.866E+004

Mass Reflux ratio 60.000



Job: 2 pasos R60  
 10 mmhg  
 Date: 08/17/2011  
 Time: 08:48:01

Figura A3: Variación de la fracción másica de timol para 3.25 hs, R=60 y 2 pasos de operación



71121

U.N.R.C.  
Biblioteca Central



71121

U.N.R.C. - Biblioteca Central - 71121