

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL VEGETAL
DE *Lippia origanoides* (ORÉGANO DE MONTE) SOBRE EL RENDIMIENTO Y
LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE ESENCIAL OBTENIDO POR DESTILACIÓN
POR ARRASTRE CON VAPOR**

KAREN JULIANA RAMÍREZ VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2021

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL VEGETAL
DE *Lippia origanoides* (ORÉGANO DE MONTE) SOBRE EL RENDIMIENTO Y
LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE ESENCIAL OBTENIDO POR DESTILACIÓN
POR ARRASTRE CON VAPOR**

KAREN JULIANA RAMÍREZ VARGAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Magister
en Ingeniería Química**

Directora:

ELENA E. STASHENKO, Química, Ph.D.

Co-directores:

JAIRO R. MARTÍNEZ MORALES, Químico, Ph.D.

ARLEX CHAVES GUERRERO, Ing. Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2021

Dedicatoria

A mis padres, **Francisco** y **Blanca**, por su apoyo incondicional y fortaleza, por sus sacrificios para formarme como la persona y profesional que soy, sin ellos este logro no sería posible. A mi hermano, **Sebastián**, y a **Luisito**, por su compañía y motivación a seguir adelante.

Agradecimientos

A la profesora Elena E. Stashenko por sus enseñanzas, conocimiento científico y cultural, por ayudarme a crecer como persona y profesional.

A los profesores Jairo René Martínez y Arlex Chaves Guerrero por su guía y apoyo en el desarrollo del proyecto.

A todos los compañeros de CIBIMOL-CENIVAM-CROM-MASS que me acompañaron en este camino, por su colaboración y apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química por la oportunidad de continuar mi desarrollo y crecimiento profesional.

Agradecimientos a Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX. Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018. Programa Bio-Reto XXI-15:50.

Agradecimientos al programa Jóvenes Investigadores e Innovadores por la Paz – año 2018, Convenio Especial de Cooperación N° 80740-220 de 2019.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. ESTADO DEL ARTE	21
1.1. ACEITE ESENCIAL	21
1.2. <i>Lippia origanoides</i>	23
1.3. DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR	26
1.3.1. Equipos utilizados	28
1.3.2. Variables que tienen efecto	29
1.4. MODELOS MATEMÁTICOS.....	30
1.4.1. Coeficiente de transferencia de masa	38
2. OBJETIVOS.....	42
2.1. OBJETIVO GENERAL	42
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
3. METODOLOGÍA	43
3.1. OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL	44
3.1.1. Material de referencia y solventes.....	44
3.1.2. Material vegetal	44
3.1.3. Descripción de la unidad piloto de destilación por arrastre con vapor.....	45
3.1.4. Obtención del aceite esencial	48
3.1.5. Diseño experimental.....	49
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL	51
3.2.1. Caracterización química del aceite esencial	51

3.2.2.	Cuantificación de los compuestos presentes en el aceite esencial	52
3.2.3.	Ficha técnica del aceite esencial.....	53
3.3.	EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS	54
3.3.1.	Modelo cinético de Xavier y colaboradores.....	54
3.3.2.	Modelo cinético de Cerpa y colaboradores	55
3.4.	SELECCIÓN DEL MODELO.....	59
3.4.1.	Criterios de bondad	59
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	60
4.1.	OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL	60
4.1.1.	Caracterización del material vegetal.	60
4.1.2.	Obtención del aceite esencial.	61
4.1.3.	Análisis de varianza.	65
4.2.	CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL	68
4.2.1.	Caracterización química y cuantificación de los compuestos presentes en el aceite esencial de <i>Lippia origanoides</i>	68
4.2.2.	Ficha técnica del aceite esencial de <i>Lippia origanoides</i>	76
4.3.	EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS	77
4.3.1.	Evaluación del modelo cinético de Xavier y colaboradores.....	77
4.3.2.	Evaluación del modelo cinético de Cerpa y colaboradores	82
4.4.	SELECCIÓN DEL MODELO.....	90
5.	CONCLUSIONES	93
	BIBLIOGRAFÍA.....	95
	ANEXOS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del equipo para el proceso de destilación. A. Fuente de vapor; B. Alambique; C. Tapa tipo cuello de cisne; D. Condensador; E. Vaso Florentino.	21
Figura 2. Tipos de destilación para obtener AE: 1). Hidrodestilación; 2). Destilación con agua-vapor; 3). Destilación por arrastre con vapor.	22
Figura 3. Planta de <i>Lippia origanoides</i> cultivada en el complejo CENIVAM, UIS, y tricomas glandulares tomados de sus hojas en un estereoscopio SZ51 (Olympus, Tokio).	24
Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido de hojas y partes florales de <i>L. origanoides</i> . A. Superficie abaxial de la hoja; B. Superficie adaxial de la hoja; C. Superficie abaxial de la bráctea; D. Superficie abaxial del sépalo y E. Superficie abaxial del pétalo. Barras de escala: A-E= 100 μm ; B= 200 μm	25
Figura 5. Diagrama metodológico: esquema general usado en el trabajo de investigación.	43
Figura 6. Alambique convencional para destilación de AE, ubicado en el complejo CENIVAM, UIS.	45
Figura 7. Equipos auxiliares e instrumentos de medición. A. Caldera de 6 BHP (TECNİK, Bogotá); B. Torre de enfriamiento (PROTON, Bogotá); C. Válvula mecánica auto pilotada de diafragma y resorte; D. Termocupla 0-250 °F (-17,8-121 °C); E. Manómetro análogo 0-15 psi (0-103421 Pa) y termómetro de carátula 0-150 °C. Complejo agroindustrial piloto CENIVAM, UIS.	47
Figura 8. Alambique por compartimientos para destilación de AE, ubicado en el complejo CENIVAM, UIS. 1). Primer bloque de celdas; 2). Segundo bloque de celdas.	48
Figura 9. Esquema de la transferencia de masa del AE desde los tricomas hacia la corriente de vapor.	56

Figura 10. Diagrama de Pareto para la respuesta combinada en el alambique convencional. A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.	65
Figura 11. Diagrama de Pareto para la respuesta combinada en el alambique modular. A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.	66
Figura 12. Perfil cromatográfico obtenido por GC/MS (EI, 70 eV) del aceite esencial de <i>L. origanoides</i> (orégano del monte) obtenido en el alambique convencional. Columna DB-5MS (60 m), inyección <i>split</i> 1:30.....	69
Figura 13. Curvas de extracción del AE de <i>L. origanoides</i> . (•) Datos experimentales y (—) predichos por el modelo de Xavier y colaboradores para diferentes condiciones de operación. Tratamientos en el alambique convencional con densidad de carga de: A. 200 kg/m ³ ; B. 150 kg/m ³ y C. 175 kg/m ³ . Tratamientos en el alambique modular con densidad de carga de: D. 200 kg/m ³ ; E. 150 kg/m ³ y F. 175 kg/m ³	78
Figura 14. Curvas de extracción experimentales y predichas por el modelo de Cerpa y colaboradores. (▲) Alambique convencional; (•) Alambique modular. A. Tratamientos con ajuste alto y B. Tratamientos con ajuste bajo.	84
Figura 15. Análisis de sensibilidad, parámetros K_{tr} y h fijos. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.....	85
Figura 16. Comparación del enfoque de Cerpa y colaboradores (- -) y el propuesto en el presente trabajo de investigación (—) para los alambiques convencional (▲) y modular (•). A. Tratamiento N° 2 y B. Tratamiento N° 7.	86
Figura 17. Curvas de extracción del AE de <i>L. origanoides</i> . (•) Datos experimentales y (—) predichos por el modelo de Cerpa y colaboradores para diferentes condiciones de operación. Tratamientos en el alambique convencional con flujo de vapor de: A. 200 mL/min; B. 120 mL/min y C. 160 mL/min. Tratamientos en el alambique modular con el flujo de vapor de: D. 200 mL/min; E. 120 mL/min y F. 160 mL/min.	87

Figura 18. Datos experimentales y datos predichos por el modelo de Xavier y colaboradores para diferentes condiciones de operación. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.....90

Figura 19. Datos experimentales y datos predichos por el modelo de Cerpa y colaboradores para diferentes condiciones de operación. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.....91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.	39
Tabla 2. Variables y niveles para la destilación de <i>L. origanoides</i>	50
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del AE de <i>L. origanoides</i>	53
Tabla 4. Caracterización del MV de <i>L. origanoides</i>	60
Tabla 5. Comparación de los resultados de rendimiento del AE de <i>L. origanoides</i> en los alambiques convencional y modular.	61
Tabla 6. Resultados obtenidos del diseño experimental en el alambique convencional en la destilación de <i>L. origanoides</i>	63
Tabla 7. Resultados obtenidos del diseño experimental en el alambique modular en la destilación de <i>L. origanoides</i>	63
Tabla 8. Identificación por GC/MS y cuantificación por GC/FID (cantidades relativas, %; mg sustancia/ g AE) del AE de <i>L. origanoides</i> obtenido por DAV.....	70
Tabla 9. Cuantificación por GC/FID de los diez compuestos mayoritarios del AE de <i>L. origanoides</i> obtenido por DAV en el alambique convencional.	74
Tabla 10. Cuantificación por GC/FID de los diez compuestos mayoritarios del AE de <i>L. origanoides</i> obtenido por DAV en el alambique modular.	75
Tabla 11. Parámetros ajustados del modelo de Xavier y criterios de bondad para el AE de <i>L. origanoides</i> obtenido por DAV.	81
Tabla 12. Parámetros ajustados del modelo de Cerpa y criterios de bondad para el AE de <i>L. origanoides</i> obtenido por DAV.	83

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Resultados del análisis de varianza (ANOVA).	104
Anexo B. Espectros de masas obtenidos por GC/MS (EI, 70 eV).....	105
Anexo C. Curvas de calibración de los componentes mayoritarios del aceite esencial de <i>L. origanoides</i>	108
Anexo D. Cuantificación por GC/FID de los componentes presentes en los aceites esenciales de <i>L. origanoides</i> , obtenidos por DAV, en el alambique convencional, según el tratamiento experimental.	113
Anexo E. Cuantificación por GC/FID de los componentes presentes en los aceites esenciales de <i>L. origanoides</i> , obtenidos por DAV, en el alambique modular, según el tratamiento experimental.....	116
Anexo F. Ficha técnica del aceite esencial de <i>L. origanoides</i>	119
Anexo G. Parámetros fisicoquímicos de los compuestos mayoritarios presentes en el aceite esencial de <i>L. origanoides</i>	120

ABREVIATURAS Y SIGLAS

AAD	<i>Average Absolute Deviation</i> (Desviación media absoluta)
AE	Aceite esencial o aceites esenciales, según el contexto
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análisis de varianza)
BHP	<i>Boiler horse power</i> (Potencia de caldera)
CENIVAM	Centro Nacional de Investigación para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales
DAGV	Destilación con agua-vapor
DAV	Destilación por arrastre con vapor
EI	<i>Electron ionization</i> (Ionización con electrones)
eV	Electrón-Voltios
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionización en llama)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
HD	Hidrodestilación
ICN	Instituto de Ciencias Naturales
IRL	Índice de retención lineal
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas) o <i>mass spectrum</i> (Espectro de masas), según el contexto
MSE	<i>Mean Square Error</i> (Error cuadrático medio)
MV	Material vegetal
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
SMD	<i>Sauter Mean Diameter</i> (Diámetro medio de Sauter)

t_R	Tiempo de retención (min)
UIS	Universidad Industrial de Santander

RESUMEN

TÍTULO: Evaluación del efecto de la distribución del material vegetal de *Lippia origanoides* (orégano de monte) sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial obtenido por destilación por arrastre con vapor*

AUTOR: Ramírez Vargas, Karen Juliana†

PALABRAS CLAVE: *Lippia origanoides*, aceite esencial, destilación por arrastre con vapor, distribución del material vegetal, modelo cinético.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación, se evaluó el efecto de la distribución del material vegetal y las condiciones de operación sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial de *L. origanoides*. El aceite esencial se extrajo por destilación por arrastre con vapor y su caracterización química se realizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y con detector de ionización en llama. Dos modelos cinéticos propuestos en la literatura fueron evaluados para describir el proceso de obtención del aceite esencial.

Las dos distribuciones de material vegetal permitieron obtener aceite esencial con rendimientos similares y solo la interacción del tamaño de partícula y el flujo de vapor tuvo un efecto significativo sobre la respuesta combinada (suma de los datos normalizados de rendimiento y relación carvacrol: timol multiplicados por un factor de 0,5). En el aceite esencial de *L. origanoides* fueron identificados 59 compuestos más un posible monoterpene fenólico y su respectivo acetato. La densidad y el índice de refracción del aceite esencial obtenido en el presente estudio fueron similares a los reportados en la literatura para la misma especie. El modelo cinético de Xavier y colaboradores y Cerpa y colaboradores, bajo el enfoque de los parámetros cinéticos dependientes de las variables de operación, describieron el proceso de obtención del aceite con un buen ajuste. El modelo de Cerpa fue seleccionado para representar la destilación por arrastre con vapor de *L. origanoides* porque considera la composición química del aceite esencial, la convección del vapor y el equilibrio termodinámico entre las fases. Los diseños experimentales y la representación matemática de los modelos mostraron que la distribución del material vegetal en el alambique no afectó el rendimiento y composición del aceite esencial de *L. origanoides*.

* Trabajo de investigación

† Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directora: Elena E. Stashenko, Ph.D. Co-directores: Jairo R. Martínez, Ph.D. y Arlex Chaves, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: Evaluation of distribution effect of *Lippia origanoides* vegetal material (mountain oregano) on the yield and composition of essential oil obtained by steam distillation[‡]

AUTHOR: Ramírez Vargas, Karen Juliana[§]

KEYWORDS: *Lippia origanoides*, essential oil, steam distillation, plant material distribution, kinetic model.

DESCRIPTION:

In the present research, the effect of plant material distribution and operating conditions on the yield and composition of *L. origanoides* essential oil was evaluated. The essential oil was extracted by steam distillation and its chemical composition was determined by gas chromatography coupled to mass spectrometry and flame ionization detection systems. Two kinetic models proposed in the literature were evaluated to describe the process of the essential oil distillation.

The two plant material distributions allowed to obtain essential oils with similar yields and only the interaction of particle size and vapor flow had a significant effect on the combined response (sum of the normalized data of yield and carvacrol: thymol ratio multiplied by a factor of 0,5). 59 compounds and a possible phenolic monoterpene and its respective acetate were identified in the *L. origanoides* essential oil. The density and refractive index of the essential oil obtained in the present study were similar to those reported in the literature for the same species. The kinetic model of Xavier *et al.* and Cerpa *et al.*, under the approach of kinetic parameters dependent on the operating variables, described the process of obtaining the oil with a good fit. Cerpa's model was selected to represent the *L. origanoides* steam distillation because it considers the chemical composition of the essential oil, the steam convection, and the thermodynamic equilibrium between phases. The experimental designs and the mathematical representation of the models showed that the distribution of the plant material in the still did not affect the yield and composition of the *L. origanoides* essential oil.

[‡] Thesis

[§] Faculty of Physicochemical Engineering. Department of Chemical Engineering. Master in Chemical Engineering. Director: Elena E. Stashenko, Ph.D. Co-directors: Jairo R. Martínez, Ph.D. y Arlex Chaves, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, las plantas aromáticas y medicinales se han utilizado en cocina, cosmética, medicina y rituales religiosos. Por la privilegiada posición geográfica, Colombia es hábitat de muchas plantas, tanto endógenas como exógenas, entre ellas, aromáticas y medicinales, que generan esencias en cantidades apreciables. Estas esencias se deben al metabolismo secundario de la planta, están formadas por compuestos orgánicos volátiles que pueden ser aislados de la matriz vegetal para dar como producto el aceite esencial (AE). El AE es una mezcla compleja de compuestos, entre terpenos y fenilpropanoides, que se obtienen por métodos destilativos, usualmente, por destilación por arrastre con vapor (DAV). Muchos aceites poseen propiedades biológicas como antibacteriales, antifúngicas, antivirales, acaricidas, insecticidas, entre otras^{1,2}.

Frente al creciente interés de la industria por reemplazar los productos de origen sintético que pueden causar afectaciones a la salud humana y al medio ambiente, surge como alternativa el uso de los AE como productos naturales de impacto y efecto dañino bajos. En el sector agrícola, por ejemplo, se han reportado resultados

¹ BETANCOURT, L. ARIZA, C. y AFANADOR, G. Effects of supplementation with oregano essential oil on ileal digestibility, intestinal histomorphology and performance of broiler chickens. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*. 2012, vol. 25, N° 2, p.p. 240-251.

² VIEIRA, G. DIAS, B. y OZÓRIO, D. Essential oils: properties, applications, extraction methods and perspectives. En: *Essential oils: Historical Significance, Chemical Composition and Medicinal Uses and Benefits*. New York: Miranda Peters. 1 Ed. 2016. Cap. 1, p.p. 1-18.

positivos del uso de AE en el control de arvenses y microorganismos en cultivos^{3,4,5}. En Colombia, la especie *Lippia origanoides* (familia Verbenaceae), nativa de la región, es considerada promisoría gracias a su actividad biológica y rendimiento que presenta su AE. Además de los compuestos volátiles, la planta posee otras moléculas de interés que pueden obtenerse después de su destilación como parte de su aprovechamiento integral. La principal aplicación del AE de *L. origanoides* es como aditivo para concentrados en la industria avícola, en la cual el departamento de Santander presenta gran participación. Con el aumento de la biomasa y el crecimiento del mercado del AE de *L. origanoides* será necesario aumentar y optimizar la cobertura del proceso de su destilación.

En la actualidad, el AE de *L. origanoides* se obtiene por DAV en alambiques convencionales. A pesar de lo conocido de la técnica, las etapas y equipos involucrados en el proceso de destilación no han presentado grandes cambios. Sin embargo, en búsqueda de mejorar la continuidad del proceso y la seguridad en la operación del equipo, en el centro de investigación CENIVAM, se diseñó y construyó un prototipo de alambique que permite distribuir el material vegetal (MV) en diferentes compartimientos. El presente trabajo de investigación, buscó estudiar las variables que afectan la obtención del AE, definir los parámetros que proporcionarían mayor rendimiento y evaluar el desempeño del nuevo alambique,

³ POONPAINVOONPIPAT, T. PANGNAKORN, U. SUVUNNAMEK, U. TEERARAK, M. CHAROENYING, P. y LAOSINWATTANA, C. Phytotoxic effects of essential oil from *Cymbopogon citratus* and its physiological mechanisms on barnyardgrass (*Echinochloa-crus-galli*). *Industrial Crops and Products*. 2013, vol. 41, p.p. 403-407.

⁴ YANG, N. LI, A. WAN, F. LIU, W. y JOHNSON, D. Effects of plant essential oils on immature and adult sweetpotato whitefly, *Bemisia tabaci* biotype B. *Crop Protection*. 2010, vol. 29, N° 10, p.p. 1200-1207.

⁵ MATUSINSKY, P. ZOUHAR, M. PAVELA, R. y NOVY, P. Antifungal effect of five essential oils against important pathogenic fungi of cereals. *Industrial Crops and Products*. 2015, vol. 67, p.p. 208-215.

según el rendimiento y la composición del AE de *L. origanoides*, en comparación con el alambique tradicional.

La primera fase de este proyecto consistió en obtener el AE del MV proveniente de Tame, Arauca, en dos distribuciones diferentes, convencional y por compartimientos. El AE se obtuvo a partir de la variación del tamaño de partícula, la densidad de carga y el flujo de vapor para las dos distribuciones de MV. Los resultados de las destilaciones realizadas, bajo iguales condiciones de operación y lote de MV en los dos alambiques, permitieron determinar que el rendimiento de AE no fue afectado por el cambio en la distribución del MV. El AE de *L. origanoides* se obtuvo con rendimientos entre 0,36 y 1,31%. Con el análisis de varianza (ANOVA) se determinó que solo el factor combinado de tamaño de partícula y de flujo de vapor tuvo un efecto significativo sobre el rendimiento y la composición del AE, para los dos alambiques estudiados.

La segunda fase del estudio, consistió en la caracterización fisicoquímica del AE, su análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS), que permitió identificar 59 compuestos, mientras que el estudio de los espectros de masas de los dos compuestos no identificados hizo posible sugerir la presencia de un posible monoterpeno fenólico y su respectivo acetato. La densidad del aceite y su índice de refracción determinados fueron similares a los reportados en la literatura para esta especie vegetal.

En la tercera fase del trabajo de investigación, con el fin de describir los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la DAV de *L. origanoides* y verificar si los parámetros ajustados eran afectados por la modificación realizada a la distribución del MV, se evaluaron dos modelos cinéticos propuestos en la literatura; los parámetros propios de cada modelo se determinaron por la minimización de la suma de los errores al cuadrado entre los datos experimentales y predichos. El primer modelo, propuesto

por Xavier y colaboradores⁶, basado en la difusión del AE y la presencia de células intactas y rotas describió con un buen ajuste los datos experimentales obtenidos. Los parámetros asociados con el equilibrio de fases (k_1) y el coeficiente de transferencia de masa (k_2) fueron calculados para cada destilación. El segundo modelo, propuesto por Cerpa y colaboradores⁷, basado en la presencia de tres etapas sucesivas que consideran (1) la exudación, (2) vaporización y (3) transferencia del aceite al vapor, predijo de manera aceptable el rendimiento final de extracción, pero no tuvo un buen ajuste a los datos experimentales. Los siguientes fueron los parámetros ajustados: la constante de exudación cinética (K_{tr}), el espesor de la capa de aceite en la interfase (h) y la fracción másica inicial de aceite fuera de los tricomas glandulares de la planta (ω). El análisis de sensibilidad del modelo permitió determinar que solo el parámetro ω era independiente de las variables de operación. El modelo de Cerpa fue evaluado nuevamente, esta vez manteniendo constante el parámetro ω (0,29) y determinando los parámetros K_{tr} y h para cada destilación. El ajuste entre los datos experimentales y predichos mejoró; por lo tanto, se determinó que los parámetros K_{tr} y h no solo dependen de la matriz vegetal, sino que también están relacionados con las condiciones de operación.

La cuarta y última fase del estudio consistió en la comparación de los resultados obtenidos de la evaluación de los modelos de Xavier y Cerpa. Ambos modelos, el primero, bajo el enfoque de los autores, y el segundo bajo, el enfoque desarrollado en la presente investigación, lograron representar el proceso con un buen ajuste, pero la consideración de la composición química del aceite, la descripción del equilibrio termodinámico y la consideración de la convección del vapor en la DAV

⁶ XAVIER, V. VARGAS, R. CASSEL, E. LUCAS, A. SANTOS, M. MONDIN, C. y SARTOR, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. *Industrial Crops and Products*. 2011, vol. 33, p.p. 599-604.

⁷ CERPA, M. MATO, R. y COCERO, M. Modeling steam distillation of essential oils: Application to lavandin super oil. *AIChE Journal*. 2008, vol.54, p.p. 909-917.

permitieron seleccionar el modelo de Cerpa para describir el proceso de obtención del AE de *L. origanoides* en las dos distribuciones de MV evaluadas.

Los resultados obtenidos a partir del proceso de destilación y el buen ajuste de los modelos cinéticos evaluados en el presente estudio demostraron que la nueva distribución de MV dentro del alambique no tuvo un efecto considerable sobre el rendimiento y la composición del AE de *L. origanoides*.

Esta investigación fue cofinanciada por el Ministerio de Ciencia y Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX. Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, contrato RC-FP44842-212-2018, programa Bio-Reto XXI-15:50. También contó con la cofinanciación del programa Jóvenes Investigadores e Innovadores por la Paz – año 2018, Convenio Especial de Cooperación N° 80740-220 de 2019.

Los resultados parciales de la presente investigación se presentaron en los siguientes eventos científicos internacionales:

Ramírez, K. Chaves, A. Martínez, J. Stashenko, E. Efecto de las condiciones de destilación por arrastre con vapor sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial de *Lippia origanoides* (Verbenaceae). 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, el XVIII COLACRO, el X COCOCRO, el II SPAE y el IV C2B2. Modalidad ponencia oral. Octubre 2021, Cartagena, Colombia.

Ramírez, K. Chaves, A. Martínez, J. Stashenko, E. *Lippia origanoides* (Verbenaceae) steam distillation study. 23rd International Symposium on Advances in Extraction Technologies (ExTech). Modalidad póster. Junio-Julio 2021, Alicante, España.

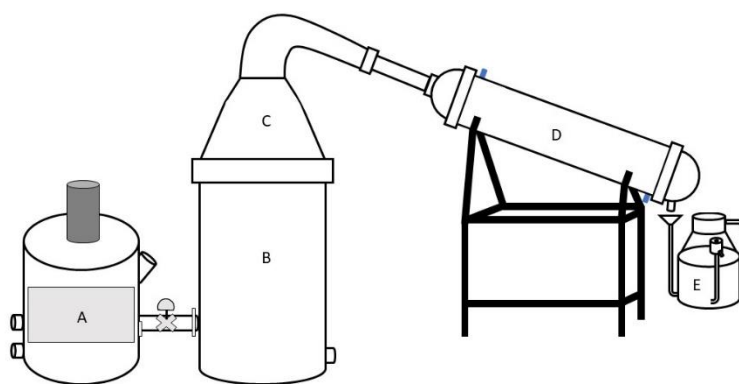
Ramírez, K. Chaves, A. Martínez, J. Stashenko, E. Optimización de la obtención por destilación por arrastre con vapor del aceite esencial de *Lippia origanoides* (familia Verbenaceae). 16^a Reunión Internacional de Investigación en Productos Naturales: Química y Biotecnología (QB). Modalidad póster. Mayo 2021, Zacatecas, México.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. ACEITE ESENCIAL

Desde la antigüedad se conoce sobre el efecto medicinal de algunas plantas, así como sobre la aplicación de sus AE en culinaria, para la limpieza y en rituales religiosos. El AE es una mezcla compleja de metabolitos secundarios extraídos de las plantas, su textura aceitosa le otorga el nombre. Sin embargo, los AE se diferencian de los aceites vegetales porque al volatilizarse no deja ningún rastro⁸. El AE puede obtenerse de diferentes órganos de plantas aromáticas, *e.g.*, raíces, tallos, ramas, hojas o flores. Su composición puede variar entre plantas de una misma especie o incluso para una misma planta, según la parte de la cual se obtiene el aceite, el estado fenológico de la planta, cuando se cosechó, la hora de cosecha, entre otras variables.

Figura 1. Esquema del equipo para el proceso de destilación. A. Fuente de vapor; B. Alambique; C. Tapa tipo cuello de cisne; D. Condensador; E. Vaso Florentino.



Fuente: autor.

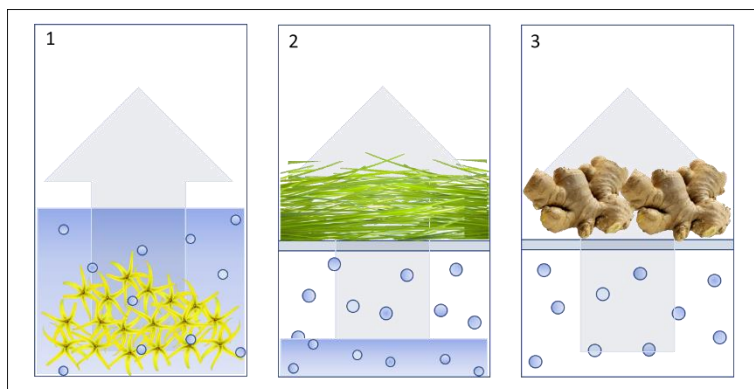
⁸ STASHENKO, E. Aceites esenciales. Bucaramanga: Publicaciones UIS, Universidad Industrial de Santander, 2009. ISBN 978-958-44-5944-2.

El AE se obtiene por destilación en un arreglo compuesto por cuatro piezas, alambique, cuello de cisne, condensador y vaso Florentino, donde ocurren los procesos de evaporación, condensación y decantación, tal como se muestra en la

Figura 1.

Según la fuente de generación del vapor la destilación puede ser: (1) hidrodestilación (HD), es cuando el MV está sumergido en agua que se lleva a ebullición; (2) destilación con agua-vapor (DAgV), el MV se encuentra ubicado en un falso fondo sobre una cama de agua que se lleva a ebullición; (3) destilación por arrastre con vapor (DAV), el vapor de agua se genera en una fuente externa y se dirige hacia el alambique.

Figura 2. Tipos de destilación para obtener AE: 1). Hidrodestilación; 2). Destilación con agua-vapor; 3). Destilación por arrastre con vapor.



Fuente: autor.

Actualmente, la tendencia mundial es hacia el uso de productos de origen natural. En el sector avícola, frente al hallazgo de residuos antibióticos en la carne del ave y la resistencia de los microorganismos a los tratamientos convencionales, surge

como alternativa potencial el uso de AE de las especies *Lippia graveolens*⁹, *Origanum vulgare*¹⁰ y *Origanum majorana*¹¹ por el contenido de los compuestos fenólicos, timol y carvacrol, a los cuales se les atribuye dicha propiedad antibiótica.

1.2. *Lippia origanoides*

La especie *Lippia origanoides* se distribuye en centro y sur América, es una planta aromática caracterizada por tener un alto contenido de los compuestos oxigenados, timol y carvacrol, junto con sus precursores, γ -terpineno y *p*-cimeno.

En Colombia, según los componentes mayoritarios de su AE^{12,13,14}, se han encontrado tres quimiotipos: timol, carvacrol y felandreno; los cuales según el herbario del Instituto de Ciencias Naturales (ICN) de la Universidad Nacional se encuentran distribuidos en los departamentos de Cauca, Cundinamarca, La Guajira, Magdalena, Nariño, Norte de Santander y Santander.

La especie *L. origanoides* es una planta de la familia Verbenaceae, de hojas lanceadas y grandes, flores blancas, tallos redondos y altamente ramificados¹⁵

⁹ REICHERT, F. SCARIOT, M. MULINARI, J. MAZUTTI, M. TREICHEL, H. y MOSSI, A. Essential oils applications in agriculture. En: Miranda PETERS. 1 Ed. *Essential Oils*. New York: Nova Science Publishers Inc., 2016, p.p. 153-166. ISBN 978-1-63484-351-5.

¹⁰ Ibid., p. 153-166.

¹¹ BETANCOURT. Op. cit., p.p. 240-251.

¹² STASHENKO. Op. cit.

¹³ STASHENKO, E. MARTÍNEZ, J. RUIZ, C. ARIAS, G. DURÁN, C. SALGAR, W. y CALA, M. *Lippia origanoides* chemotype differentiation based on essential oil GC-MS and principal component analysis. *Journal of Separation Science*. 2010, vol. 33, p.p. 93-103.

¹⁴ STASHENKO, E. MARTÍNEZ, J. CALA, M. DURÁN, D. y CABALLERO, D. Chromatographic and mass spectrometric characterization of essential oils and extracts from *Lippia* (Verbenaceae) aromatic plants. *Journal of Separation Science*. 2013, vol. 36, p.p. 192-202.

¹⁵ VÁSQUEZ, D. El orégano de monte (*Lippia origanoides*) del Alto Patía. Efecto del método de obtención de sus extractos sobre la composición y la actividad antioxidante de los mismos. Trabajo de grado Magister en Ciencias Químicas. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. 2012.

(Véase **Figura 3**). Tozin y colaboradores^{16,17} identificaron cinco morfotipos (I-V) de tricomas glandulares en la superficie de las hojas de *L. origanoides*, en los cuales detectaron terpenos (tricomas tipo I, II y V) y compuestos fenólicos (tricomas tipo I-IV), que conforman su AE.

Figura 3. Planta de *Lippia origanoides* cultivada en el complejo CENIVAM, UIS, y tricomas glandulares tomados de sus hojas en un estereoscopio SZ51 (Olympus, Tokio).

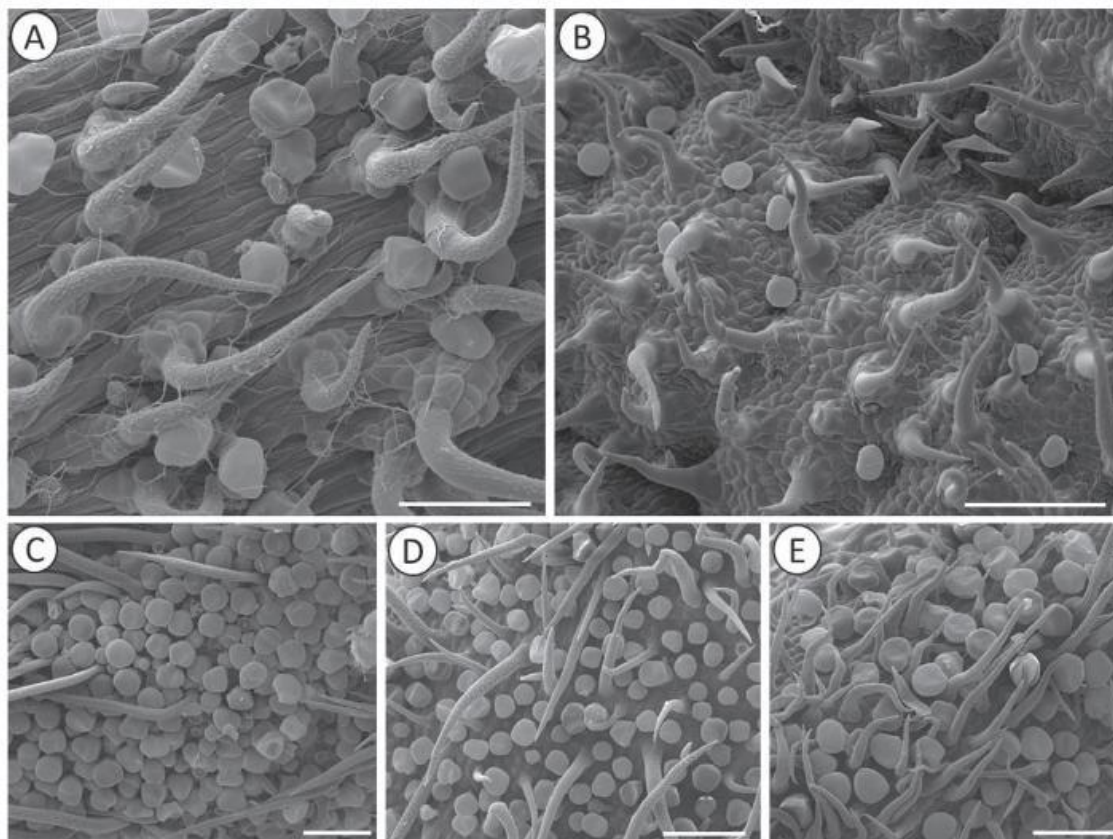


Fuente: autor, agosto de 2021.

¹⁶ TOZIN, L. CARVALHO, S. RODRIGUES, S. y RODRIGUES, T. Glandular trichome diversity on leaves of *Lippia origanoides* and *Lippia stachyoides* (Verbenaceae): morphology, histochemistry, and ultrastructure. *Botany*. 2015, vol. 93, N° 5, p.p. 297-306.

¹⁷ TOZIN, L. MARQUES, M. y RODRIGUES, T. Glandular trichome density and essential oil composition in leaves and inflorescences of *Lippia origanoides* Kunth (Verbenaceae) in the Brazilian Cerrado. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2015, vol. 87, N° 2, p.p. 943-953.

Figura 4. Micrográficas electrónicas de barrido de hojas y partes florales de *L. origanoides*. A. Superficie abaxial de la hoja; B. Superficie adaxial de la hoja; C. Superficie abaxial de la bráctea; D. Superficie abaxial del sépalo y E. Superficie abaxial del pétalo. Barras de escala: A-E= 100 μ m; B= 200 μ m.



Fuente: Tozin y colaboradores¹⁸.

Esta planta se considera promisorio por tener rendimiento de AE superior al de otras especies aromáticas (mayor del 1%), por la presencia de otras moléculas de interés (extractos) y por su actividad biológica, como antimicrobiana contra *Staphylococcus*

¹⁸ TOZIN. Op. cit., p.p. 943-953.

aureus y *Escherichia coli*¹⁹, antiparasitario contra leishmania (*in vitro*)²⁰, insecticida contra larvas de *Aedes aegypti*²¹ y antigenotóxica²².

1.3. DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR

En la DAV se usa vapor de agua saturado generado por una fuente externa, caldera o calderín que, posteriormente, se dirige hacia el alambique. Esta técnica se utiliza con mayor frecuencia cuando el MV es difícil de penetrar, por ejemplo, raíces, tallos, ramas, cortezas y semillas, ya que el vapor rompe las células y libera las moléculas aromáticas, las cuales se arrastran por la misma corriente de vapor ascendente²³.

¹⁹ SARRAZIN, S. da Silva, L. de ASSUNÇÃO, A. OLIVEIRA, R. CALAO, V. da SILVA, R. STASHENKO, E. MAIA, J. y MOURÃO, R. Antimicrobial and seasonal evaluation of the carvacrol-chemotype oil from *Lippia origanoides* Kunth. *Molecules*. 2015, vol. 20, N° 2, p.p. 1860-1871.

²⁰ NEIRA, L. MANTILLA, J. STASHENKO, E. y ESCOBAR, P. Toxicidad, genotoxicidad y actividad anti-Leishmania de aceites esenciales obtenidos de cuatro (4) quimiotipos del género *Lippia*. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, BLACPM*. 2018, vol. 17, N° 1, p.p. 68-83. ISSN 0717-7917.

²¹ VERA, S. ZAMBRANO, D. MÉNDEZ, S. RODRÍGUEZ, F. STASHENKO, E. y DUQUE, J. Essential oils with insecticidal activity against larvae of *Aedes aegypti* (Diptera Culicidae). *Parasitology Research*. 2014, vol. 113, N° 7, p.p. 2647-2654.

²² VICUÑA, G. STASHENKO, E. y FUENTES, J. Chemical composition of the *Lippia origanoides* essential oils and their antigenotoxicity against bleomycin-induced DNA damage. *Fitoterapia*, 2010, vol. 81, N° 5, p.p. 343-349.

²³ YADAV, A. CHIKATE, S. VILAT, R. SURYAWANSHI, M. y KUMBHAR, G. Review on steam distillation: A promising technology for extraction of essential oil. *International Journal of Advance Engineering and Research Development*. 2017, vol.4, N° 4, p.p. 667-671.

En Colombia, Moncada, Tamayo y Cardona^{24,25} realizaron un estudio tecno-económico y ambiental para la extracción de AE de citronela, limoncillo, orégano y romero por extracción con fluido supercrítico, con solvente y destilación con agua. Los autores usaron las herramientas computacionales *Aspen Plus*, *Aspen Process Economic Analyzer* y *WAR GUI* para la simulación del proceso y el análisis de los costos de operación con la integración energética. Moncada y colaboradores²⁶ encontraron que, de las tecnologías evaluadas, la más prometedora desde el punto de vista tecno-económico y ambiental era la destilación con agua.

El AE de *L. origanoides* se obtiene por DAV debido a que el MV que se destila consta de tallos, ramas, hojas e inflorescencias (depende del estado de floración); el vapor no solo es capaz de penetrar el material, también reduce el tiempo del proceso, ya que proviene de una fuente externa, lo que acorta el tiempo de llenado del vapor en el alambique.

La simplicidad y eficiencia de la DAV, a pesar de ser una técnica que se ha utilizado por varios siglos, la han ubicado como el método más usado para obtener los AE. En los últimos 30 años, se ha presentado un aumento en el número de publicaciones con relación a esta técnica. Sin embargo, las etapas del proceso y los equipos empleados se mantienen sin grandes variaciones. El MV se ubica en un alambique cilíndrico vertical, la corriente de vapor lo atraviesa y extrae los compuestos volátiles, que se condensan y separan del agua por diferencia de densidades.

²⁴ MONCADA, J. TAMAYO, J. y CARDONA, C. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from oregano (*Origanum vulgare*) and rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in Colombia. *Journal of Cleaner Production*. 2016, vol.112, N° 1, p.p. 172-181.

²⁵ MONCADA, J. TAMAYO, J. y CARDONA, C. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from citronella (*Cymbopogon winteriana*) and lemongrass (*Cymbopogon citratus*): A Colombian case to evaluate different extraction technologies. *Industrial Crops and Products*. 2014, vol. 54, p.p. 175-184.

²⁶ Ibid., p.p. 175-184.

1.3.1. Equipos utilizados

Entre las modificaciones realizadas al alambique convencional, con el fin de mejorar la continuidad del proceso, se encuentra la patente de Youli²⁷, quien diseñó un equipo en el cual el MV se alimenta a un cilindro vertical, que, en su interior, está dotado de un eje de placas con rastrillos y aletas que gira para llevar el material desde la zona de alimentación (en la parte superior del alambique) hacia la salida de escoria (en el fondo del alambique), en la parte inferior se encuentra la cámara de combustión con la respectiva salida de vapor, que asciende a través del material y arrastra consigo los volátiles, que son conducidos desde una salida superior hacia el condensador y el vaso separador.

Sandford y colaboradores²⁸ diseñaron un alambique en posición horizontal con tres tornillos sin fin; el primero alimentaba el MV al tornillo principal, el tornillo principal lo desplazaba hacia el final del alambique, en el transcurso se incrementaba el contacto del material con el vapor proveniente de agujeros perforados en el fondo del cuerpo del alambique (la densidad de las perforaciones era mayor al inicio que al final del alambique), y luego el material se llevaba a un tercer tornillo llamado tornillo de descarga.

Afzal y colaboradores²⁹ diseñaron y construyeron un alambique con sistema de energía solar para la generación de vapor en la DAV; para asegurarse del flujo continuo de vapor usaron una caldera híbrida cuyo combustible era el MV posdestilado.

²⁷ Distiller. Inventor: W. YOU LI. 1993. China, modelo de utilidad. CN2103559U. 27, enero, 1993.

²⁸ SANFORD, S. y BOHNHOFF, D. New essential oil distillation system design and construction-year 1. ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING. 16-19, julio, 2017: Spokane, Washington. p.p. 1-7.

²⁹ AFZAL, A. MUNIR, A. GHAFOR, A. y ALVARADO, J. Development of hybrid solar distillation system for essential oil extraction. *Renewable Energy*. 2017, vol. 113, p.p. 22-29.

A pesar de las modificaciones propuestas, aún en la actualidad, el alambique que se utiliza en la destilación de AE es un cilindro con un falso fondo, sobre el que se deposita el MV, sujeto por soportes colgantes que permiten su remoción en la descarga al final del proceso. El material se deposita dentro del alambique y se compacta por el peso de uno de los operarios, el alambique se sella con la tapa tipo cuello de cisne y se une al condensador. Transcurrido el tiempo de destilación, se desacopla el montaje y se levantan los soportes que suben el falso fondo y, con la ayuda de los operarios, el MV caliente se descarga y se lleva a la siguiente etapa del proceso de aprovechamiento integral de la especie aromática. En pruebas a menor escala, en el centro de investigación CENIVAM, se encontró que el MV, después de la destilación, tenía una temperatura de 80-90 °C, situación que representa un riesgo en la seguridad de los operarios, cuando ellos descargan el MV.

En búsqueda de mejorar el rendimiento de extracción del AE, las condiciones de operación, la seguridad en la manipulación del equipo y la disminución de los tiempos de cargue y descargue, los ingenieros mecánicos, miembros del centro de investigación CENIVAM dirigidos por el profesor Omar Gelvez, realizaron estudios sobre la distribución del MV dentro del alambique, el cual hasta el momento se trabajaba como un solo bloque. Con estos trabajos, se diseñó y construyó un nuevo prototipo de alambique modular con compartimientos, de 0,1 m³ de capacidad, que requirió del estudio de las variables que afectan la obtención del AE, la definición de los parámetros que proporcionarían el mayor rendimiento y la determinación de su eficiencia en comparación con la del alambique convencional.

1.3.2. Variables que tienen efecto

Entre las variables controlables del proceso se encuentran las siguientes, a saber: la densidad de carga, el tamaño de partícula, la presión de generación del vapor (caldera), el flujo del vapor, el tiempo de extracción, el porcentaje de humedad y el estado (fresco, seco, oreado) del MV.

Arango y colaboradores³⁰ realizaron la optimización del rendimiento y del contenido de timol en el AE de *L. origanoides* con la variación del tiempo de destilación, la densidad de lecho y la presión de extracción. Los autores encontraron que solo la densidad de lecho tenía un efecto significativo y la condición óptima correspondía a 113 g/L.

En el centro de investigación CENIVAM, también, se llevaron a cabo estudios en torno a la obtención del AE de *L. origanoides*. Durán³¹ en su tesis doctoral realizó el estudio del efecto de las condiciones de operación para cuatro especies vegetales diferentes, entre ellas, *L. origanoides*, sobre el rendimiento y la composición del AE. El AE se obtuvo en una unidad de destilación piloto convencional compuesto por un alambique de 1 m³, un condensador de tubos y carcaza, y un vaso separador o Florentino. Para *L. origanoides*, el autor tuvo como variables el tamaño de partícula (0,5-30 cm), la presión de operación de la caldera (50-110 psi) y la densidad de carga (200-240 kg/m³); tras el análisis estadístico, se encontraron las variables, presión y densidad de carga, que tienen un efecto sobre la respuesta, y, a partir de los resultados obtenidos, se halló un modelo optimizado para las mejores condiciones de operación, que fueron las siguientes: tamaño de partícula, densidad de carga y presión de operación; 0,8 cm, 249 kg/m³ y 51 psi, respectivamente.

1.4. MODELOS MATEMÁTICOS

Frente a la variación de los valores establecidos para las variables de proceso a menor escala, el aumento de la biomasa de *L. origanoides*, por los cultivos experimentales establecidos por el centro de investigación CENIVAM en los

³⁰ ARANGO, O. BOLAÑOS, F. VILLOTA, O. HURTADO, A. y TORO, I. Optimization of yield and thymol content of wild oregano essential oil obtained by steam distillation process. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2012, vol. 10, N° 2, p.p. 217-226.

³¹ DURÁN, C. Optimización de elementos base de la cadena de valor de los aceites esenciales para el diseño de un prototipo de repelente de insectos. Trabajo de grado Doctor en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2012.

departamentos de Santander y Arauca, la existencia de una nueva distribución de MV y una visión a futuro de un proceso optimizado y a mayor escala, en el presente trabajo, se buscó representar matemáticamente los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la obtención del AE de *L. origanoides* y verificar si los parámetros de ajuste eran afectados por la modificación realizada al alambique.

El modelamiento es considerado como una herramienta para conocer, entender y comprender los diferentes fenómenos que ocurren en el proceso de destilación, en nuestro caso, y, de este modo, presentar una descripción simplificada del sistema complejo, entiéndase por sistema un objeto, una parte de la naturaleza o un proceso de interés³².

Los modelos pueden ser empíricos, teóricos o semi-empíricos, según su origen. Los modelos empíricos se formulan a partir de datos experimentales y tienen un alcance limitado, mientras que los modelos teóricos se basan en el mecanismo interno del sistema, proporcionan mejores predicciones del comportamiento e involucran parámetros interpretables físicamente relacionados con sus propiedades³³.

Como resultado del modelamiento de procesos complejos se obtienen ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales, según el número de variables independientes. En ambos casos, se puede encontrar una solución gracias a la aplicación de diferentes métodos numéricos. Sin embargo, las ecuaciones diferenciales parciales requerirán, en algunos casos, la discretización de variables como paso previo a la solución numérica.

La concentración relativamente baja de los metabolitos secundarios en las plantas crea la necesidad de optimizar los procesos de extracción y garantizar mayores rendimientos. Es por esto, que en los últimos años los estudios relacionados con la

³² VELTEN, K. Mathematical modeling and simulation. Introduction for scientists and engineers. Alemania: WILEY VCH, 2009. p.p. 1-116. ISBN 978-3-527-40758-8.

³³ Ibid., p.p. 1-116.

cinética de extracción se incrementaron. Meziane y colaboradores³⁴ crearon una base de datos de 132 cinéticas de extracción, a partir de modelos matemáticos publicados en la literatura, para la HD y DAV de diferentes especies vegetales. Los modelos cinéticos fueron clasificados en cuatro grupos: cinética de primer orden, cinética dual (presencia de cinéticas simultáneas o paralelas), cinética tipo sigmoide y cinética con resistencia en la fase fluida. Los autores simularon los diferentes modelos y compararon los resultados con los datos experimentales publicados. En más del 90% de los casos encontraron un coeficiente de correlación superior a 0,98. Meziane y colaboradores³⁵ concluyeron que el proceso fue gobernado por la resistencia a la transferencia de masa en la fase sólida y, en cambio, la resistencia en la fase fluida se podía despreciar. Pero en aquellos procesos donde el caudal de vapor tenga influencia sobre el rendimiento, se deberá tener en cuenta la concentración del AE en la fase fluida.

El modelo cinético de primer orden tuvo un buen ajuste a los datos experimentales de Koul y colaboradores³⁶, caso contrario ocurrió con Garikapati³⁷ y Samadi³⁸ quienes, con el fin de mejorar el ajuste de los datos predichos y experimentales, también evaluaron los modelos empíricos de adsorción de Langmuir y de difusión en estado no estacionario.

³⁴ MEZIANE, I. BALI, N. BELBLIDIA, N. ABATZOGLOU, N. y BENYOUSSEF, E. The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2019, vol. 15, p.p. 1-9.

³⁵ Ibid., p.p. 1-9.

³⁶ KOUL, V. GANDOTRA, B. KOUL, S. GHOSH, S. TIKOO, C. GUPTA, A. Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.). *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004, vol. 11, p.p. 135-139.

³⁷ GARIKAPATI, K. y BIKRAM, S. Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*. 2009, vol. 44, p.p. 226-231.

³⁸ SAMADI, M. ZAINAL, Z. YUNUS, R. AWANG, D. YOSHIDA, H. y HAI LOK, E. Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017, vol. 25, p.p. 216-222.

La segunda ley de Fick fue evaluada por Cassel y colaboradores^{39,40} para representar la DAV; los autores consideraron partículas isotrópicas, AE como un pseudocomponente, temperatura y presión constantes. Los modelos mencionados tenían como único parámetro cinético el coeficiente de difusión efectivo.

Svetomir y colaboradores⁴¹ ajustaron dos parámetros cinéticos para la difusión en estado no estacionario, uno, para la etapa inicial de lavado, y otro, para la etapa de difusión.

Hasta el momento, los trabajos mencionados han descrito el proceso de extracción de diferentes AE basados en la transferencia de masa, sin tener en cuenta el equilibrio de fases del AE entre el MV y la corriente de vapor. Es así como en el año 2005 Romdhane y Tizaoui⁴² propusieron un modelo semi-empírico para la DAV de semillas de anís con las variables de porosidad de lecho, densidad del vapor y la fracción másica del aceite, en el vapor y en las semillas, bajo la suposición de equilibrio. El desarrollo experimental lo realizaron con un alambique de 0,05 m³ con cinco platos perforados; sobre cada uno ubicaron alrededor de 2 kg de material e hicieron pasar vapor a través de él. Validaron el modelo con los datos experimentales obtenidos y calcularon los valores de los parámetros: área específica de transferencia de masa (a) y coeficiente de transferencia de masa (K).

³⁹ CASSEL, E. y VARGAS, R. Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2006, vol. 50, p.p. 126-129.

⁴⁰ CASSEL, E. VARGAS, R. MARTÍNEZ, N. LORENZO, D. y DELLACASSA, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*. 2009, vol. 29, p.p. 171-176.

⁴¹ SVETOMIR, M. STOJANOVIC, T. PALIC, R. LAZIC, M. y VELIJKOVIC, V. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.). *Biochemical Engineering Journal*. 2008, vol. 39, p.p. 547-553.

⁴² ROMDHANE, M. y TIZAOUI, C. The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005, vol. 80, p.p. 759-766.

La fracción másica se consideró con base en el compuesto mayoritario, anetol, en concentración superior al 90%. Sin embargo, los parámetros ajustados para el modelo dependían del diámetro promedio y de la densidad de las semillas de anís.

Sartor y colaboradores⁴³ destilaron romero y realizaron una simulación dinámica a partir de un modelo teórico basado en el balance de masa unidimensional para el AE. El modelo propuesto consistió en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que fueron discretizadas por el método de líneas para su posterior simulación. En este modelo, aparece un término nuevo en el balance para la descripción de la transferencia en la fase fluida, *i.e.*, la velocidad intersticial. Tras la simulación del modelo matemático, los autores encontraron que los resultados obtenidos experimentalmente sí se ajustaron; adicionalmente, estimaron el coeficiente de transferencia de masa y la constante de equilibrio para las dos condiciones climáticas que evaluaron (invierno y verano), el método que usaron fue la minimización de la suma de errores cuadrados con el algoritmo de optimización de poliedros flexibles. Sartor y colaboradores⁴⁴ trabajaron en la obtención de AE en una planta a nivel industrial y encontraron que la variación del coeficiente de transferencia era despreciable sin importar la condición climática durante la cosecha del MV, mientras que la constante de equilibrio variaba, según las condiciones climáticas. El mayor rendimiento de AE lo obtuvieron cuando la cosecha se realizó en verano.

⁴³ SARTOR, R. SECCHI, A. SOARES, R. y CASSEL, E. Dynamic simulation of rosemary essential oil extraction in and industrial steam distillation unit. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, vol. 50, p.p. 3955-3959.

⁴⁴ Ibid., p.p. 3955-3959.

Pires y colaboradores⁴⁵ trabajaron con el modelo dinámico basado en el propuesto por Reverchon⁴⁶ para la extracción con fluido supercrítico. El balance de masa unidireccional lo hicieron bajo la consideración de que el equilibrio de fases sólido-fluido tenía un comportamiento lineal y solo consideraron como variables independientes el tiempo y la altura del lecho. Pires y colaboradores⁴⁷ también encontraron un buen ajuste de este modelo a la curva de extracción del AE de *Achyrocline satureioides*. Los autores estimaron el coeficiente de transferencia de masa (k_{TM}) y la constante de equilibrio (K) por el método de mínimos cuadrados con el algoritmo de Nelder-Mead.

Xavier y colaboradores⁴⁸ modelaron la extracción de AE de *Baccharis* spp. Se basaron en el modelo desarrollado por Sovová y Aleksovski⁴⁹, quienes suponían que el AE se encontraba tanto en células rotas como intactas de las semillas de cilantro. Xavier y colaboradores⁵⁰ realizaron el balance de masa tanto para la fase sólida como la fase fluida y calcularon sus respectivos coeficientes de transferencia de masa; presentaron dos expresiones para la cantidad extraída máxima, tanto para la destilación del aceite libre de las células rotas como para la difusión desde el interior de las células intactas, en función del coeficiente de transferencia de masa y las constantes de equilibrio. Para evaluar la curva de extracción, los autores calcularon la cantidad $M(t)$, masa extraída en el tiempo t , para las dos etapas del proceso. Los autores mencionados describieron el comportamiento de la obtención

⁴⁵ PIRES, V. ALMEIDA, R. WAGNER, V. LUCAS, A. VARGAS, R. y CASSEL, E. Extraction process of the *Achyrocline satureioides* (Lam) DC essential oil by steam distillation modeling, aromatic potential and fractionation. *Journal of Essential Oil Research*. 2019, vol. 31, p.p. 1-11.

⁴⁶ REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*. 1996, vol.10, p.p. 1-37.

⁴⁷ PIRES. Op. cit., p.p. 1-11.

⁴⁸ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

⁴⁹ SOVOVÁ, H. y ALEKSOVSKI, S. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 2006, vol. 21, p.p. 881-889.

⁵⁰ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

del AE de diferentes especies como un proceso que ocurre en etapas, según la facilidad de recuperar el AE desde la superficie del MV.

Cerpa, Mato y Cocero⁵¹ estudiaron con mayor detalle el paso del AE desde el MV hacia el vapor e involucraron el uso de los números adimensionales Reynolds (Re), Peclet (Pe) y Sherwood (Sh) para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa en la interfase. Los autores calcularon el coeficiente con la correlación propuesta por Rexwinkel y colaboradores⁵² para lechos inertes. Los autores modelaron la DAV de lavandín bajo la suposición de tres etapas: (1) exudación del AE desde los tricomas (órganos presentes en la superficie de la planta); (2) la interfase líquido-vapor (está en equilibrio), donde se da la evaporación del AE y (3) la transferencia de masa desde la interfase hacia el vapor. Los autores determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) que los tricomas mantenían su integridad luego de estar en contacto con el vapor, evidencia que utilizaron en el planteamiento del modelo.

Para la validación del modelo y el cálculo de los parámetros (h y k_{tr}), los autores utilizaron los resultados de rendimiento obtenidos de la variación del flujo de vapor y la porosidad del lecho. Encontraron que el modelo reproducía los datos experimentales y que los parámetros característicos del modelo no dependían de las condiciones de operación.

A excepción del modelo de Cerpa y colaboradores⁵³, los estudios anteriormente presentados sobre la DAV se enfocaron exclusivamente en la transferencia de masa, a pesar de que autores como Tim Denny⁵⁴ se han referido a la transferencia

⁵¹ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

⁵² REXWINKEL, G. HEESINK, A. y SWAAIJ, W. Mass transfer in packed beds at low Peclet numbers-wrong experiments or wrong interpretations. *Chemical Engineering Science*. 1997, vol. 52, p.p. 3995-4003.

⁵³ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

⁵⁴ DENNY, E. Field distillation for herbaceous oils. 3 Ed. Tasmania: Denny, McKenzie Associates, 2001.

de calor latente como el principio que rige la obtención de los AE. Teniendo en cuenta el comportamiento del AE en la destilación, la transferencia de energía en el proceso y la experiencia en la obtención de AE de múltiples especies, Tim Denny⁵⁵ propuso un conjunto de guías para el diseño y construcción de los equipos de la cadena de producción de AE.

Valderrama y Ruiz⁵⁶ adoptaron el modelo fenomenológico y los resultados de la extracción de AE de lavandín presentado por Cerpa y colaboradores⁵⁷. Formularon un problema de control óptimo multi-objetivo para maximizar el rendimiento y minimizar el consumo energético del proceso. Encontraron los valores óptimos para la extracción del AE y realizaron un análisis de sensibilidad que indica que la trayectoria óptima del vapor varía poco con los cambios de la fisiología de la planta.

Maharaj y McGaw⁵⁸ desarrollaron un modelo para la DAV de hojas secas de *Ocimum basilicum* que consideró la transferencia de masa difusional y convectiva del aceite hacia el vapor de forma simultánea. Los autores, al igual que Cerpa y colaboradores⁵⁹, consideraron tres etapas en el proceso de obtención del aceite: (1) difusión del AE hacia la superficie del material, (2) la vaporización del AE en la superficie y (3) la transferencia por convección hacia el vapor. Los autores consideraron el aceite como una mezcla de compuestos cuyas volatilidades permitieron predecir la presión de vapor de los componentes individuales durante la destilación. Sin embargo, el modelo es aplicable explícitamente para hojas debido a la geometría definida para la difusión interna.

⁵⁵ Ibid.

⁵⁶ VALDERRAMA, F. y RUIZ, F. An optimal control approach to steam distillation of essential oils from aromatic plants. *Computer and Chemical Engineering*. 2018, vol. 117, p.p. 25-31.

⁵⁷ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

⁵⁸ MAHARAJ, S. y MCGAW, D. Mathematical model for the removal of essential oil constituents during steam distillation extraction. *Processes*. 2020, vol. 8, N° 4, p.p. 1-13.

⁵⁹ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

Algunos autores^{60,61} buscaron entender con mayor profundidad el comportamiento del proceso de destilación y describieron matemáticamente la transferencia de masa. Xavier y colaboradores⁶² consideraron que el AE se puede encontrar tanto en células rotas como intactas y esto define dos etapas en el proceso de destilación. Cerpa y colaboradores⁶³ abarcaron no solo la transferencia de masa desde el interior de los tricomas de lavandín hacia el vapor que fluye a través de la matriz, también, tuvieron en cuenta la transferencia de energía en la evaporación del AE, relacionaron la cantidad de AE con el volumen de hidrolato obtenido, realizaron el análisis en la interfase bajo la suposición de equilibrio de fases y determinaron el coeficiente de transferencia propio para lavandín.

1.4.1. Coeficiente de transferencia de masa

El coeficiente de transferencia de masa de distintos procesos puede obtenerse como resultado de la parametrización de los modelos cinéticos o con la definición del número adimensional de Sh.

$$Sh = \frac{K * d}{D}$$

Ecuación 1

Las variables implicadas en la **Ecuación 1** son:

Sh Número de Sherwood

K Coeficiente de transferencia de masa

d Diámetro de tubería

D Coeficiente de difusión

En la literatura existen múltiples correlaciones empíricas para el cálculo del número de Sh, clasificadas según el proceso objeto de estudio. En el caso de los lechos

⁶⁰ ROMDHANE. Op. cit., p.p. 759-766.

⁶¹ PIRES. Op. cit., p.p. 1-11.

⁶² XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

⁶³ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

empacados, existen expresiones para lechos fijos o fluidizados, lechos con partículas activas e inertes o solo partículas activas, para fluido gas o líquido y para diferentes rangos de trabajo definidos por otros números adimensionales.

En la **Tabla 1** se presentan algunas correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para lechos fijos con los respectivos rangos de los números de Re, Pe y Sc (Schmidt) correspondientes para cada una. Las **Ecuaciones 2, 4 y 6** involucraron la dispersión axial del fluido y solo la **Ecuación 2** tuvo en cuenta el efecto de canalización en la pared (Véase **Tabla 1**).

Tabla 1. Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.

Correlación	Rango Re	Rango Pe	Rango Sc	Referencias	Ecuaciones
$Sh = 0,3 Pe^{1,3}$	-	<100	-	64	2
$Sh = 0,135Re^{0,5}Sc^{0,33}$	0,169-1,29	-	6-25	65	3
$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{0,33}$	3-10000	-	-	66	4
$Sh = 0,38Re^{0,83}Sc^{0,33}$	2-40	-	2-40	67	5
$Sh = 17,43Re^{-0,56}Sc^{1/3}$	1600-2000	-	10	68	6

⁶⁴ REXWINKEL. Op. cit., p.p. 3995-4003.

⁶⁵ MONGKHOLKHAJORNILP, D. DOUGLAS, S. DOUGLAS, P. ELKAMEL, A. TEPPAITOON, W. PONGAMPHAI, S. Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds-a modelling study. *Journal of Food Engineering*. 2005, vol. 71, p.p. 331-340.

⁶⁶ WAKAO, N y FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*. 1978, vol. 33, p.p. 1375-1384.

⁶⁷ TAN, C. LIANG, S. y LIOU, D. Fluid-Solid mass transfer in a supercritical Fluid Extractor. *The Chemical Engineering Journal*. 1988, vol. 38, p.p. 17-22.

⁶⁸ CHATTERJEE, D. GHOSH, K. GHOSH, S. y BHATTACHARJEE, P. Supercritical carbon dioxide extraction of eugenol from tulsi leaves: Process optimization and packed bed characterization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017, vol. 118, p.p. 94-102.

En la literatura también existen múltiples correlaciones experimentales para el cálculo del coeficiente de difusión binario; entre ellas, se encuentran la de Fuller⁶⁹ (**Ecuación 7**) y la de Wilke y Lee⁷⁰ (**Ecuación 8**), quienes se basaron en la teoría cinética de los gases de Chapman-Enskog. Dichas correlaciones están en función de la temperatura y presión del proceso y de las masas moleculares de los compuestos objeto de estudio, sin embargo, la correlación de Fuller⁷¹ depende de los volúmenes atómicos de difusión mientras que la correlación de Wilke y Lee⁷², de la longitud característica de la fuerza intermolecular y la integral de colisión por difusión, las últimas, a su vez, dependen de la temperatura normal de ebullición del compuesto y del volumen molar líquido a dicha temperatura.

$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$D_{AB} = \frac{\left[3,03 - \left(\frac{0,98}{M_{AB}^{1/2}} \right) \right] (10^{-3}) T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad \text{Ecuación 8}$$

Las siguientes son las variables implicadas en las **Ecuaciones 7 y 8**:

T Temperatura, K

P Presión, bar

M Peso molecular, g/mol

⁶⁹ FULLER, E. ENSLEY, K. y GIDDINGS, J. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969, vol. 73, N° 11, p.p. 3679-3685.

⁷⁰ WILKE, C. y LEE, C. Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1955, vol. 47, N° 6, p.p. 1253-1257.

⁷¹ FULLER. Op. cit., p.p. 3679-3685.

⁷² WILKE. Op. cit., p.p. 1253-1257.

$\sum v$ Volumen de difusión atómico

σ Longitud característica de la fuerza intermolecular

Ω_D Integral de colisión por difusión

A pesar de ser una técnica bien conocida y ampliamente utilizada, la DAV no ha presentado grandes cambios en cuanto al proceso y los equipos; con respecto a la fabricación de un nuevo modelo de alambique fue necesario parametrizar el proceso y evaluar el efecto que la nueva distribución de MV tendría sobre el rendimiento y calidad del AE de *L. origanoides*. Con el fin de escalar el proceso en una siguiente etapa, fue necesario describir matemáticamente los fenómenos que allí ocurren y determinar los parámetros cinéticos propios de la especie vegetal de los cuales no se encontraron reportes previos, así como tampoco evaluaciones de la cinética de extracción en distribuciones de MV diferentes de la convencional.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la distribución del material vegetal de *Lippia origanoides* (orégano de monte) sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial obtenido por destilación por arrastre con vapor.

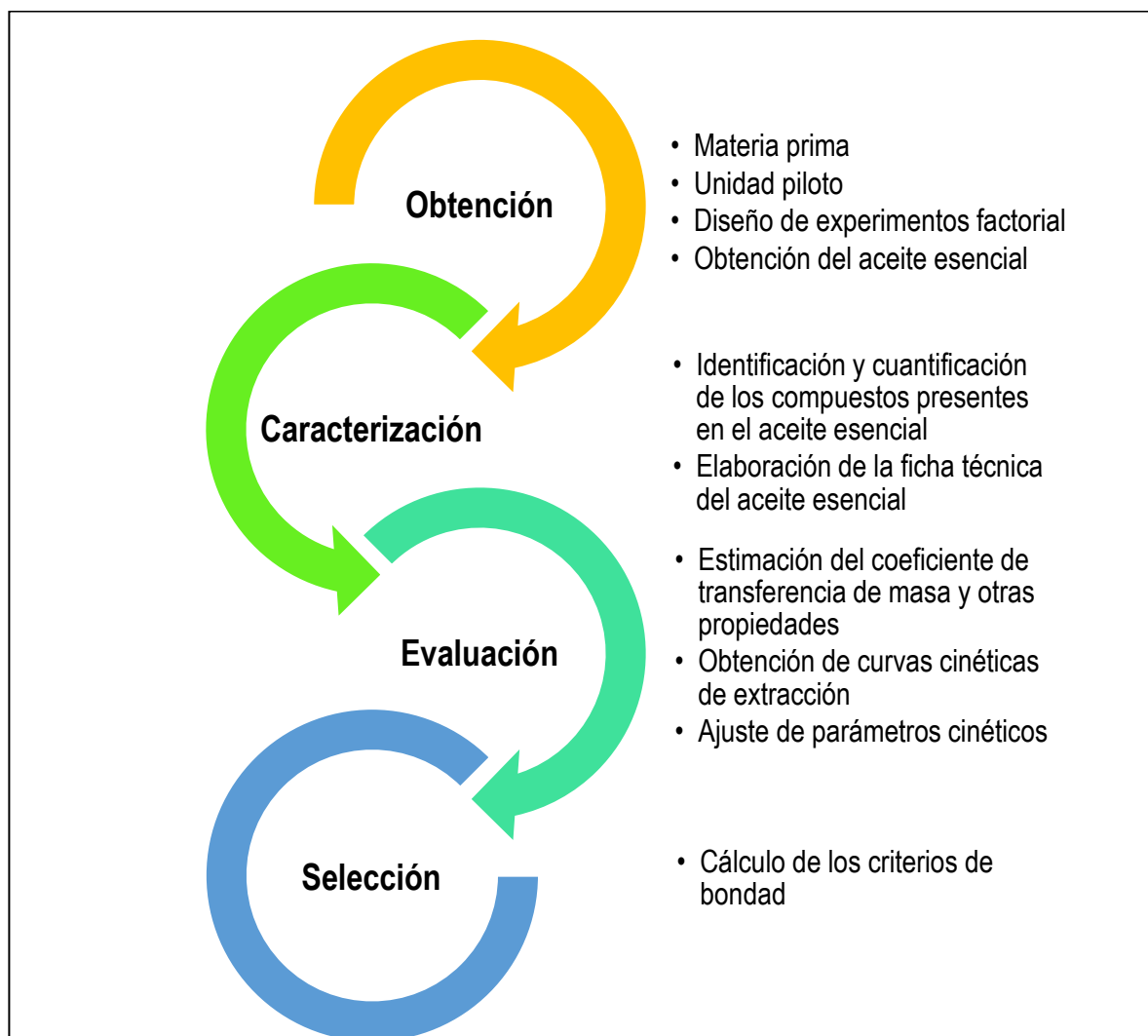
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el rendimiento y la composición del aceite esencial de *L. origanoides* obtenido por destilación por arrastre con vapor para diferentes condiciones de proceso: densidad de carga, flujo de vapor y tamaño de partícula en dos distribuciones del material vegetal (convencional y por compartimientos).
- Estimar el coeficiente de transferencia de masa propio de la destilación por arrastre con vapor de la especie *L. origanoides* para dos distribuciones del material vegetal (convencional y por compartimientos).
- Seleccionar un modelo cinético que represente el proceso de destilación por arrastre con vapor en la obtención de aceite esencial de *L. origanoides* para dos distribuciones del material vegetal (convencional y por compartimientos).

3. METODOLOGÍA

Con el fin de evaluar si la nueva distribución del MV tenía un efecto sobre la obtención del AE, las condiciones de operación y la representación matemática del proceso, la metodología se desarrolló en cuatro etapas como lo muestra la **Figura 5**.

Figura 5. Diagrama metodológico: esquema general usado en el trabajo de investigación.



3.1. OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL

3.1.1. Material de referencia y solventes

Las siguientes sustancias de referencia fueron utilizadas en el presente estudio: *n*-tetradecano (99%), β -mirceno (>75%), *p*-cimeno (99%), 1,8-cineol (99%), γ -terpineno (97%), timol ($\geq 99,5\%$), carvacrol (98%), *trans*- β -cariofileno (98,5%), α -humuleno ($\geq 96\%$), *trans*-nerolidol (85%) y óxido de cariofileno (95%), obtenidos de *Sigma-Aldrich* (Milwaukee, WI, EE. UU.). Los reactivos fueron diclorometano (Grado analítico 99,8%; Emscience, *Merck KGaA*, Darmstadt, Alemania) y sulfato de sodio anhidro (99%; *Supelco*, Bellefonte, PA, EE. UU.).

3.1.2. Material vegetal

El MV de *L. origanoides* se cosechó en los cultivos experimentales de la sección del Bio-Parque Los Libertadores, asignado por la Gobernación de Arauca al centro de investigación CENIVAM, en el municipio de Tame, Arauca. El MV, ramas, hojas e inflorescencias, se secó a la sombra en el invernadero del Bio-Parque y se envió en dos lotes al complejo agroindustrial piloto del CENIVAM en la Universidad Industrial de Santander, sede Bucaramanga.

El MV de cada lote fue sometido a una reducción de tamaño por corte y molienda con una picadora PE800 (Penagos Girón, Colombia), una picadora TRF300 (Jaraguá do Sul, Brasil) y un molino RETSCH SM100 (Haan, Alemania). La distribución del diámetro de partícula se determinó con los tamices Tyler (ASTM E-11). Para la serie gruesa se utilizaron los tamices de malla de 3/8, 1/2 y 3/4 de pulgada ($9,5 \times 10^{-3}$, $1,3 \times 10^{-2}$ y $1,9 \times 10^{-2}$ m), mientras que para la serie fina se utilizaron los de malla número 4, 10, 20, 40, 60, 100 y 200.

El diámetro medio de Sauter (SMD) se calculó para representar el tamaño de partícula del material obtenido de cada uno de los equipos de picado. La

determinación de la densidad aparente del MV seco de *L. origanoides* se realizó con el procedimiento propuesto en la norma UNE-EN ISO 17828⁷³.

3.1.3. Descripción de la unidad piloto de destilación por arrastre con vapor

La obtención del AE de *L. origanoides* se llevó a cabo en una unidad piloto de DAV, con un alambique convencional, y otro, por compartimientos. El alambique convencional utilizado en la obtención del AE de *L. origanoides* se muestra en la **Figura 6**.

Figura 6. Alambique convencional para destilación de AE, ubicado en el complejo CENIVAM, UIS.



Fuente: autor, marzo de 2019.

⁷³ ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR). Biocombustibles sólidos: Determinación de la densidad a granel. ISO 17828 2015. Madrid: AENOR. 2016. p.p. 1-16.

El alambique fue fabricado en acero inoxidable AISI 304, su longitud es de 70 cm y su diámetro interno es de 44 cm. El alambique está dotado de una rejilla o falso fondo, sobre el cual se ubica y compacta el MV, unido a dos cables de acero que facilitan el proceso de descargue. El vapor de agua saturado que pasa a través del lecho se genera por una caldera pirotubular a gas de 6 BHP (**Figura 7A**). La presión a la salida de la caldera fue regulada con una válvula mecánica auto pilotada de diafragma y resorte (**Figura 7C**). Los datos de temperatura y presión del vapor a la entrada del alambique se midieron con un termómetro de carátula 0-150 °C y un manómetro análogo de 0-15 psi (0-103421 Pa), respectivamente; la temperatura a la salida de la tapa tipo cuello de cisne se midió con una termocupla de 0-250 °F (-17,8-121 °C) (Véase **Figura 7**).

La mezcla del AE e hidrolato, al abandonar el alambique por la tapa tipo cuello de cisne, se condujo hasta el condensador de tubos y carcaza, enfriado por agua a contracorriente. El agua de servicio fue enfriada en una torre de enfriamiento PROTON de tiro inducido (**Figura 7B**). El condensado se recolectó en botellas ámbar de 1 L, la separación del AE y el hidrolato se realizó por diferencia de densidades en embudos de decantación.

El alambique por compartimientos utilizado en la obtención del AE de *L. origanoides* se muestra en la **Figura 8**.

El alambique está fabricado en acero al carbono con ocho compartimientos distribuidos en dos bloques de cuatro. La longitud de cada celda es de 39 cm, el ancho es de 14,5 cm y la profundidad es de 21 cm. El fondo de las celdas es de lámina perforada y malla de acero para permitir el paso del vapor a través del MV compactado. Las celdas cargadas de MV se introducen en la estructura del alambique y se sellan con dos puertas laterales.

Figura 7. Equipos auxiliares e instrumentos de medición. A. Caldera de 6 BHP (TECNIK, Bogotá); B. Torre de enfriamiento (PROTON, Bogotá); C. Válvula mecánica auto pilotada de diafragma y resorte; D. Termocupla 0-250 °F (-17,8-121 °C); E. Manómetro análogo 0-15 psi (0-103421 Pa) y termómetro de carátula 0-150 °C. Complejo agroindustrial piloto CENIVAM, UIS.



A.



B.



C.



D.



E.

Fuente: autor, diciembre de 2019.

Figura 8. Alambique por compartimientos para destilación de AE, ubicado en el complejo CENIVAM, UIS. 1). Primer bloque de celdas; 2). Segundo bloque de celdas.



Fuente: autor, julio de 2021.

Dentro de la tapa tipo cuello de cisne hay una compuerta que permite operar de forma independiente cada bloque de celdas (1 y 2) o como una sola unidad, cuando está en posición vertical. Los procesos de generación de vapor, condensación, separación y secado del AE se llevaron a cabo en los equipos descritos para el alambique convencional (Véase **Figura 7**).

3.1.4. Obtención del aceite esencial

Para la destilación del MV, la caldera se precargó a 80 psi (551581 Pa) y la torre de enfriamiento se encendió hasta alcanzar una temperatura entre 22 °C y 24 °C. En el alambique convencional, el MV picado (15 kg) se ubicó sobre el falso fondo y

compactó, se selló con la tapa tipo cuello de cisne y el vapor se hizo pasar a través del lecho. En el alambique modular, el MV picado (15 kg) se distribuyó en los ocho compartimientos, que, posteriormente, se colocaron en el cuerpo del alambique, se sellaron las compuertas y se hizo pasar vapor a través del lecho. La compuerta se ubicó en posición vertical, es decir, se utilizó la capacidad total del equipo, 0,1 m³. El condensado, mezcla de AE e hidrolato, se recolectaba en botellas ámbar cada 5 min, durante la primera media hora, cada 10 min, durante la hora siguiente, y cada 20 min, hasta completar el tiempo de extracción; el AE se separó del hidrolato y se secó con sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄). El rendimiento del AE se calculó como la masa total de AE en cada destilación (M_{AE}) sobre la masa del MV alimentado (M_{MV}).

$$\text{Rendimiento, \%} = \frac{M_{AE}}{M_{MV}} * 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

El tiempo de destilación se definió previamente, usando el alambique convencional y una destilación exhaustiva. El MV (20 kg) se destiló con el mayor tamaño de partícula, una densidad de carga de 200 kg/m³ y flujo de vapor de 120 mL/min. El condensado se recolectó hasta no observar aceite en el recipiente, se cuantificó su masa y se graficó la cantidad de aceite acumulada en función del tiempo. El tiempo de destilación se estableció en 250 min.

3.1.5. Diseño experimental

Para evaluar el efecto de la distribución del MV sobre las condiciones de operación, un diseño factorial 2³ con tres réplicas en el punto central se realizó para cada alambique. El MV de los dos primeros lotes se destiló en dos alambiques, convencional y modular. Las siguientes fueron las variables evaluadas: A. El tamaño de partícula; B. La densidad de carga y C. El flujo de vapor. En la **Tabla 2** se

presentan las variables y los niveles estudiados, tomados a partir de estudios y experiencias previas del grupo de investigación⁷⁴.

Tabla 2. Variables y niveles para la destilación de *L. origanoides*.

Variables independientes	Unidades	Niveles		
		-1	0	1
Tamaño de partícula	-	Bajo	Medio	Alto
Densidad de carga	kg/m ³	150	175	200
Flujo de vapor	mL/min	120	160	200

La variable de respuesta resultó de la combinación del rendimiento y la composición del AE, esta última representada por la relación carvacrol: timol. Los datos se normalizaron con la **Ecuación 10**, se multiplicaron por un factor de 0,5 y se sumaron. La evaluación del efecto de las variables sobre la respuesta combinada, para cada alambique, se realizó usando el programa *Excel* para el análisis ANOVA.

$$X' = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

X' Valor normalizado

X Valor por normalizar

$X_{\min}$ Menor valor del conjunto de datos

$X_{\max}$ Mayor valor del conjunto de datos

⁷⁴ DURÁN. Op. cit.

Con el fin de comparar el rendimiento del AE obtenido en los alambiques convencional y modular, MV de igual lote se destiló por triplicado bajo las condiciones de operación establecidas en el punto central del diseño experimental.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL

3.2.1. Caracterización química del aceite esencial

La identificación de los compuestos presentes en el AE de *L. origanoides* se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). El estándar interno fue *n*-Tetradecano.

Los metabolitos secundarios presentes en el AE de *L. origanoides* se identificaron en dos equipos GC/MS: *AT 6890 Series Plus* (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EE.UU.), con detector selectivo de masas (AT, MSD 5973) y *AT7890A* (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EE.UU.) con detector selectivo de masas (AT, MSD 5975C), operados en modo de barrido completo de radiofrecuencia (*full scan*), en columnas capilares DB-5MS [5%-fenil-poli (metilsiloxano), 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm] (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE. UU.) y DB-WAX [poli (etilenglicol), 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm] (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE. UU.), respectivamente. Los espectros de masas de los componentes se obtuvieron por ionización con electrones (EI) de energía de 70 eV; el modo de inyección fue *split* (1:30), la temperatura del inyector fue 250 °C y el volumen de inyección 1 µL. Los datos cromatográficos fueron adquiridos y procesados, usando el sistema de datos *MSDC hemStation* de ATG1701DA (AT, Palo Alto, CA, EE. UU.). La identificación tentativa se basó en la comparación de los espectros de masas y los índices de retención lineales (IRL), obtenidos experimentalmente en las columnas con fases

estacionarias polar y apolar, con los datos de la literatura científica^{75,76,77}, las bases de datos espectrales (NIST, Adams y Wiley) y usando sustancias patrón.

3.2.2. Cuantificación de los compuestos presentes en el aceite esencial

La cuantificación de los compuestos presentes en el AE de *L. origanoides* se realizó por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC/FID) en un equipo AT 6890N (*Agilent Technologies*, Palo Alto, CA, EE. UU.), usando la columna capilar DB-5MS [5%-fenil-poli (metilsiloxano), 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m] (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE. UU.), un puerto de inyección *split* (1:30); la temperatura del inyector fue 250 °C y el volumen de inyección 1 μ L. La temperatura del FID se mantuvo a 280 °C. La cuantificación se realizó por el método de estandarización externa, las soluciones de calibración se prepararon a partir de una solución *stock* que contenía la mezcla de los compuestos β -mirceno, *p*-cimeno, 1,8-cineol, γ -terpineno, timol, carvacrol, *trans*- β -cariofileno, α -humuleno, *trans*-nerolidol y óxido de cariofileno, a diferentes concentraciones.

⁷⁵ ADAMS, R. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 4 Ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2004. ISBN 978-1-932633-21-4.

⁷⁶ BABUSHOK, I. LINSTROM, J. y ZENKEVICH, G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2011, vol. 40, N° 4, p.p. 1-47.

⁷⁷ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Webbook, Base de datos de referencia estándar del NIST 69. [En línea]. Gaithersburg, EE. UU. 2018. [Citado el 22 de junio de 2021]. Disponible en: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.

3.2.3. Ficha técnica del aceite esencial

Los parámetros fisicoquímicos del AE de *L. origanoides*, obtenido en la destilación exhaustiva para establecer el tiempo de extracción, se determinaron según las normas técnicas que se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del AE de *L. origanoides*.

Ítem	Propiedad fisicoquímica	Norma	Referencia
1	Índice de acidez, mg KOH/g AE	ISO 1242:1999	78
2	Índice de ésteres, mg KOH/g AE	ISO 709:2001	79
3	Densidad relativa	ISO 279:1998	80
4	Índice de refracción, nD	ISO 280:1998	81
5	Rotación óptica	ISO 592:1998	82
6	Humedad, %	ISO 11021:1999	83
7	Punto de congelación, °C	ISO 1041:1973	84
8	Solubilidad en etanol	ISO 875:1999	85

⁷⁸ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of acid value. ISO 1242:1999. Suiza: ISO. 1999. p.p. 1-4.

⁷⁹ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of ester value. ISO 709:2001. Suiza: ISO. 2001. p.p. 1-4.

⁸⁰ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of relative density method. ISO 279:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-3.

⁸¹ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of refractive index. ISO 280:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-3.

⁸² INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of optical rotation. ISO 592:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-4.

⁸³ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of water content-Karl Fisher method. ISO:11021. Suiza: ISO. p.p. 1-5.

⁸⁴ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of freezing point. ISO:1041. Suiza: ISO. p.p. 1-2.

⁸⁵ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Evaluation of miscibility in ethanol. ISO:875. Suiza: ISO. p.p. 1-4.

3.3. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS

3.3.1. Modelo cinético de Xavier y colaboradores⁸⁶

Descripción del modelo

El modelo matemático fue basado en la transferencia de masa para correlacionar la cantidad del AE extraído en función del tiempo de destilación. Las suposiciones utilizadas para derivar el modelo fueron:

- El AE es un pseudocomponente.
- Las propiedades de la transferencia de masa del AE son constantes durante todo el proceso.

El concepto de células rotas e intactas estableció dos periodos en el proceso de obtención del AE, gobernados por el equilibrio entre las fases fluida y sólida y la difusión desde el interior de las células. La **Ecuación 11** representa el modelo para los dos periodos.

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \begin{cases} \frac{k_1 t}{M(\infty)} & \text{para el primer periodo} \\ (1 - e^{-k_2 t}) & \text{para el segundo periodo} \end{cases} \quad \text{Ecuación 11}$$

Las variables implicadas en la **Ecuación 11** son:

$M(t)$ Valor de masa extraída en el tiempo t , kg

$M(\infty)$ Valor máximo de masa extraída, kg

k_1 Parámetro definido, g/min

k_2 Parámetro definido, $\text{min}^{-1} = \frac{k_s a_0}{(1 - \varepsilon)}$

k_s Coeficiente de transferencia de masa en la fase sólida, m/s

a_0 Área de superficie específica por volumen, m^2/m^3

ε Porosidad del lecho

⁸⁶ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

El modelo se simuló para cada tratamiento del diseño experimental, para los alambiques convencional y modular. Los parámetros cinéticos, k_1 y k_2 , se ajustaron por minimización de la suma de los errores cuadrados entre los datos experimentales y predichos. La minimización se realizó en el programa *Excel* con el método *GRG nonlinear*.

3.3.2. Modelo cinético de Cerpa y colaboradores⁸⁷

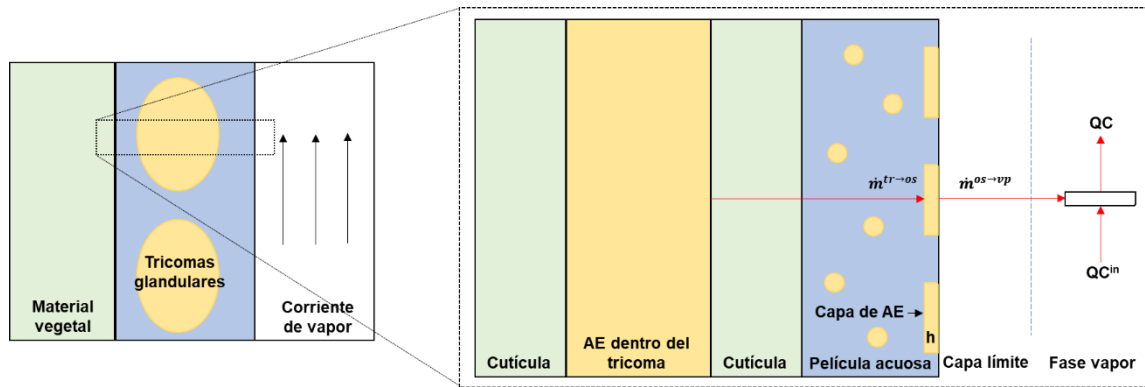
Modelo fenomenológico desarrollado para representar el rendimiento de obtención del AE, ubicado en tricomas glandulares de plantas aromáticas, en función del volumen de hidrolato. Las suposiciones utilizadas para el desarrollo del modelo fueron:

- a. El sistema es isotérmico e isobárico;
- b. El lecho de material vegetal es considerado como un bloque;
- c. El lecho poroso es estable, sin cambios en forma o disposición durante el proceso;
- d. La corriente de vapor está mezclada perfectamente, en flujo continuo y sin acumulación de aceite;
- e. El AE en los tricomas glandulares fue totalmente extraído;
- f. El sistema está conformado por cuatro fases: AE dentro de los tricomas, agua condensada, AE libre fuera de los tricomas y fase vapor;
- g. La AE es una mezcla ideal de 10 compuestos. La composición inicial del aceite dentro de los tricomas es igual a la composición del AE colectado durante el proceso completo;
- h. El AE y el agua condensada son completamente inmiscibles;
- i. La corriente de vapor que ingresa al alambique está libre de AE.

⁸⁷ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

La transferencia del AE desde los tricomas hacia la fase vapor fue representada por el modelo en tres etapas: 1). Exudación térmica del aceite desde el interior de los tricomas; 2). Equilibrio líquido-vapor en la interfase y 3). Transferencia de masa del aceite a la fase vapor. Las etapas y fases consideradas se representan en la **Figura 9**.

Figura 9. Esquema de la transferencia de masa del AE desde los tricomas hacia la corriente de vapor.



Adaptado de Cerpa y colaboradores⁸⁸.

El modelo matemático propuesto por Cerpa y colaboradores⁸⁹ es el siguiente:

$$\frac{dG_i}{dV_{fw}} = -\frac{K_{tr}}{Q_{fw}} G_i \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\frac{dM_i^{os}}{dV_{fw}} = \frac{K_{tr}W}{Q_{fw}} G_i - \frac{K_g M^{os}}{Q_{fw} h \rho_{eo}} w_i^{vp} (C^* - C) \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\frac{dM_i^{sd}}{dV_{fw}} = \frac{K_g M^{os} Q}{Q_{fw} (Q h \rho_{eo} + K_g M^{os})} w_i^{vp} C^* \quad \text{Ecuación 14}$$

⁸⁸ Ibid., p.p. 909-917.

⁸⁹ Ibid., p.p. 909-917.

Las siguientes son las variables implicadas en las **Ecuaciones 12, 13 y 14**:

G_i Masa de aceite dentro de los tricomas por masa de planta fresca, g/g

V_{fw} Volumen de hidrolato colectado, cm^3

K_{tr} Constante cinética de exudación, min^{-1}

Q_{fw} Flujo volumétrico de hidrolato, cm^3/min

M_i^{os} Masa del componente i del aceite en la interfase, g

W Masa de material vegetal, g

K_g Coeficiente de transferencia de masa, cm/min

M^{os} Masa del aceite en la interfase, g

h Espesor de los puntos de aceite en la interfase, cm

ρ_{eo} Densidad del AE líquido, g/cm^3

w_i^{vp} Fracción másica del AE evaporado

C^* Concentración másica del AE en la interfase, g/cm^3

C Concentración másica del AE en la fase vapor, g/cm^3

M_i^{sd} Masa del componente i del AE colectado, g

Q Flujo volumétrico del vapor, cm^3/min

En el modelo se presentan los siguientes cuatro parámetros para ajustar los datos experimentales y predichos, a saber: 1). Constante de exudación cinética (K_{tr}); 2). Espesor de la capa de aceite en la película acuosa (h); 3). Fracción inicial de aceite fuera de los tricomas (ω) y 4). Coeficiente de transferencia de masa (K_g). Este último depende de la convección del vapor en el lecho y, por tanto, fue estimado a partir de una correlación general.

El número de Re determinado permitió seleccionar la correlación propuesta por Mongkholkhajornsilp y colaboradores⁹⁰ (**Ecuación 3**) para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa. El coeficiente de difusión del AE en el vapor fue calculado como el promedio de los coeficientes individuales de los diez compuestos seleccionados para el modelado del proceso, que se determinaron, según el método propuesto por Wilke and Lee⁹¹ (**Ecuación 8**).

El volumen normal de ebullición requerido para el cálculo del coeficiente de difusión de cada compuesto se determinó con el método de Tyn y Calus⁹². La determinación del volumen crítico de los compuestos mayoritarios del AE se realizó con el método de contribución de grupos descrito por Marrero y Gani⁹³ y la temperatura de ebullición se tomó de la base de datos de Yaws⁹⁴.

Las fracciones molares en la fase vapor para el AE y el agua fueron calculadas con las leyes de Dalton y de Raoult. Las presiones de vapor se determinaron con la ecuación de Antoine, las constantes de los compuestos β -mirceno, *p*-cimeno, γ -terpineno, timol y carvacrol se tomaron de la base de datos de Yaws⁹⁵, mientras que las constantes de los compuestos *trans*- β -cariofileno, α -humuleno, β -bisaboleno, óxido de cariofileno y *trans*-nerolidol se determinaron con el método de contribución de grupos propuesto por Tochigui y colaboradores⁹⁶.

⁹⁰ MONGKHKOLKHAJORNILP. Op. cit., p.p. 331-340.

⁹¹ WILKE. Op. cit., p.p. 1253-1257.

⁹² TYN, M. y CALUS, W. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1975, vol. 20, p.p. 106-109.

⁹³ MARRERO, J. y GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*. 2001, vol. 183-184, p.p. 183-208.

⁹⁴ YAWS, C. Yaws' Handbook of physical properties for hydrocarbons and chemicals. *Knovel: New York*, 2008.

⁹⁵ YAWS, C. Yaws' critical property data for chemical engineers and chemists. *Knovel: New York*, 2014.

⁹⁶ TOCHIGUI, K. YAMAGISHI, M. ANDO, S. MATSUDA, H. y KURIHARA, K. Prediction of Antoine constants using a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, vol. 297, p.p. 200-204.

El método numérico de Euler se usó para resolver en simultáneo las ecuaciones diferenciales del modelo matemático, el tamaño de paso utilizado fue de 1 mL. La simulación se realizó usando el *software* MATLAB (R2020a, MathWorks). La composición de las fases y la concentración másica del AE en la interfase se calcularon en cada paso. El ajuste de los parámetros se realizó en MATLAB por minimización de la suma de los errores al cuadrado con el comando *fminsearch*.

3.4. SELECCIÓN DEL MODELO

3.4.1. Criterios de bondad

El error cuadrático medio (MSE) y la desviación absoluta promedio (AAD) se calcularon a partir de los datos experimentales y los valores predichos por el modelo. Las **Ecuaciones 15** y **16** se utilizaron para la evaluación de los criterios, donde N corresponde al número de puntos experimentales, Y_{exp} y Y_{cal} corresponden a los puntos experimentales y calculados, respectivamente.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{exp} - Y_{cal})^2 \quad \text{Ecuación 15}$$

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y_{exp} - Y_{cal}| \quad \text{Ecuación 16}$$

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL

4.1.1. Caracterización del material vegetal.

En la **Tabla 4**, se presentan el SMD y la densidad aparente del MV de *L. origanoides* para cada equipo de corte.

Tabla 4. Caracterización del MV de *L. origanoides*.

Equipo	SMD, mm	Densidad aparente, g/mL
PE800	10,3	0,135
TRF300	9,20	0,143
SM100	1,30	0,186

Los SMD determinados para el material tratado con las picadoras PE800 y TRF300 fueron superiores a los valores reportados en la literatura para la HD de romero⁹⁷ (1,34 mm) y la DAV de tomillo⁹⁸ (0,50-2,05 mm), mientras que el SMD del material tratado con el molino SM100 sí se encuentra dentro del rango de tamaño reportado. La etapa previa de reducción del tamaño de partícula permitió adicionar una cantidad de MV más grande al alambique y, en consecuencia, obtener densidades de carga mayores, a la vez, esto aumentó el área superficial del material que estaba en contacto con el vapor.

⁹⁷ KARAKAYA, S. EL, S. KARAGOZLU, N. SAHIN, S. y SUMNU, B. Microwave-assisted hydrodistillation of essential oil from rosemary. *Journal of Food Science and Technology*. 2014, vol. 51, p.p. 1056-1065.

⁹⁸ HANCI, S. SAHIN, S. YILMAZ, L. Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation. *Nahrung/Food*. 2003, vol. 47, N° 4, p.p. 252-255.

La densidad aparente del MV presentó una relación directa con el diámetro de partícula, es decir, a menor diámetro era menor espacio poroso y, por tanto, mayor masa de MV en un mismo volumen.

4.1.2. Obtención del aceite esencial.

En las etapas de carga y descarga, la operación del alambique modular evitó el izaje del MV. Sin embargo, al utilizarse la capacidad total del equipo (0.1 m^3), el proceso de compactación y vaciado de las celdas (8) se realizó de manera individual y como consecuencia se incrementó el tiempo muerto del proceso. Dentro del equipo ocurrió condensación del vapor de agua, cuyo volumen fue superior al obtenido bajo las mismas condiciones en el alambique convencional. Esto pudo deberse al aumento del área del equipo en contacto con el vapor.

Los rendimientos de AE obtenidos, bajo iguales condiciones de operación y lote de MV, para los alambiques convencional y modular, se presentan en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Comparación de los resultados de rendimiento del AE de *L. origanoides* en los alambiques convencional y modular.

Variables de operación			Alambique convencional		Alambique modular	
A mm	B kg/m³	C mL/min	Masa de AE, g	Rendimiento, %	Masa de AE, g	Rendimiento, %
9,2	175	160	130	0,87	196	1,31
			166	1,11	131	0,88
			196	1,31	166	1,11
Promedio ± SD (n=3)			160 ± 33	1,1 ± 0,2	170 ± 32	1,1 ± 0,2

A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga; C. Flujo de vapor

La configuración del nuevo alambique (modular) permitió obtener los AE con rendimientos similares a los obtenidos en el alambique convencional, luego la distribución del MV no tuvo un efecto significativo sobre el rendimiento del aceite.

En las **Tablas 6 y 7** se presentan los resultados obtenidos, cuando se aplicó el diseño experimental para cada alambique. El valor reportado en el punto central

corresponde al promedio de las tres destilaciones realizadas bajo las mismas condiciones para cada alambique. Las desviaciones estándar del rendimiento fueron de 0,08 y 0,2 para el alambique convencional y modular, respectivamente. La diferencia en el valor de desviación estándar puede estar asociada con la variación del lote de MV trabajado en cada alambique.

El valor de rendimiento del AE más alto para el alambique convencional fue de 0,97%, correspondiente a los niveles altos de los tres factores, mientras que para el alambique modular fue de 1,2%, correspondiente a los niveles altos de los factores de tamaño de partícula y flujo de vapor y el nivel bajo de la densidad de carga. Los valores del rendimiento del AE obtenidos en el presente trabajo de investigación fueron inferiores a los reportados por Arango y colaboradores^{99,100} que superaban el 2%, en la DAV de hojas secas de *L. origanoides*. Las hojas tienen una cantidad de AE mayor que los tallos y, a diferencia de los autores^{101,102}, en el presente trabajo se destiló la parte aérea de la planta que incluyó hojas, tallos, ramas e inflorescencias.

En el alambique convencional, los rendimientos y la relación carvacrol: timol menores correspondieron al tratamiento N° 7. Como producto de la normalización de los datos, los valores asignados a las respuestas individuales de este tratamiento y, por tanto, de la respuesta combinada, fueron cero.

⁹⁹ ARANGO. Op. cit., p.p. 217-226.

¹⁰⁰ ARANGO, O. PANTOJA, D. SANTACRUZ, L. y HURTADO, A. Antioxidant activity of essential oils of oregano (*Lippia origanoides* H.B.K.) grown in Alto Patía. *Revista Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2012, vol. 10, N° 2, p.p. 79-86.

¹⁰¹ ARANGO. Op. cit., p.p. 217-226.

¹⁰² ARANGO. Op. cit., p.p. 79-86.

Tabla 6. Resultados obtenidos del diseño experimental en el alambique convencional en la destilación de *L. organoides*.

N°	Variables de operación			Alambique convencional		
	A mm	B kg/m ³	C mL/min	Rendimiento %	Relación carvacrol: timol	Respuesta combinada*
1	1	1	1	0,97	1,3	0,69
2	-1	1	-1	0,76	1,3	0,42
3	1	1	-1	0,96	1,4	0,77
4	-1	1	1	0,65	1,6	0,70
5	-1	-1	1	0,60	1,5	0,52
6	1	-1	-1	0,77	1,5	0,70
7	-1	-1	-1	0,44	1,2	0,0
8	1	-1	1	0,81	1,2	0,44
9-11	0	0	0	0,8 ± 0,08	1,3 ± 0,1	0,6 ± 0,16

*La respuesta combinada resultó de la suma de los datos normalizados de rendimiento y relación carvacrol: timol, en una escala de 0 a 1, y multiplicados por un factor de 0,5.

A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.

Tabla 7. Resultados obtenidos del diseño experimental en el alambique modular en la destilación de *L. organoides*.

N°	Variables de operación			Alambique modular		
	A mm	B kg/m ³	C mL/min	Rendimiento %	Relación carvacrol: timol	Respuesta combinada*
1	1	1	1	0,68	0,24	0,17
2	-1	1	-1	0,36	0,52	0,06
3	1	1	-1	1,0	1,6	0,64
4	-1	1	1	0,97	1,0	0,50
5	-1	-1	1	0,91	0,74	0,40
6	1	-1	-1	0,81	2,5	0,74
7	-1	-1	-1	0,63	0,45	0,19
8	1	-1	1	1,2	0,63	0,54
9-11	0	0	0	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,4	0,6 ± 0,10

*La respuesta combinada resultó de la suma de los datos normalizados de rendimiento y relación carvacrol: timol, en una escala de 0 a 1, y multiplicados por un factor de 0,5.

A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.

En la HD de hojas de *L. origanoides* los rendimientos reportados fueron 1 - 4,9% (v/p)^{103,104,105} y de la parte aérea (ramas, hojas e inflorescencias) 1 - 4,4% (p/p)¹⁰⁶; estas variaciones en rendimiento respecto a los obtenidos en el presente trabajo pueden deberse a los orígenes del MV, al quimiotipo, a las condiciones climáticas, a los estados fenológicos de las plantas en el momento de la cosecha y a la técnica usada en la obtención del AE^{107,108,109}.

La relación entre el rendimiento y las diferencias en el MV destilado se puede corroborar al comparar los resultados promedio presentados en la **Tabla 5** y los resultados del punto central, que aparecen en la **Tabla 6**, obtenidos bajo las mismas condiciones de operación, pero para diferentes lotes de MV. El rendimiento más bajo del lote 1 (0,8%) respecto al lote 2 (1,1%), pudo deberse a que el material fue cosechado en diferentes meses del año y la masa foliar en el segundo lote fue mayor.

En el alambique convencional, el valor de la relación carvacrol: timol más alto (1,6) correspondió al nivel bajo del tamaño de partícula y a los niveles altos de la densidad

¹⁰³ SOUZA, L. FONSECA, F. SILVA, J. SILVA, A. SILVA, J. y MARTINS, E. Essential oil composition natural population of *Lippia origanoides* (Verbenaceae) during dry and rainy seasons. *Biología Tropical*. 2019, vol. 67, N°.1, p.p. 278-285.

¹⁰⁴ OLIVEIRA, D. LEITAO, G. BIZZO, H. LOPES, D. ALVIANO, D. ALVIANO, C. y LEITAO, S. Chemical and antimicrobial analyses of essential oil of *Lippia origanoides* H.B.K. *Food Chemistry*. 2007, vol. 101, N° 1, p.p. 236-240.

¹⁰⁵ TELES, S. PEREIRA, L. MUNIZ, L. MALHEIRO, R. MACHADO, S. LUCCHESI, A. y SILVA, F. Organic and mineral fertilization influence on biomass and essential oil production, composition and antioxidant activity of *Lippia origanoides* H.B.K. *Industrial Crops and Products*. 2014, vol. 59, p.p. 169-176.

¹⁰⁶ STASHENKO. Op. cit., p.p. 93-103.

¹⁰⁷ VIEIRA. Op. cit., p.p. 1-18.

¹⁰⁸ STASHENKO. Op. cit., p.p. 93-103.

¹⁰⁹ ARANGO, O. HURTADO, A. y TORO, I. Effect of origin, harvesting time and leaf age on the yield and content of thymol in essential oils from *Lippia origanoides* H.B.K. *Acta Agronómica (Palmyra)*. 2012, vol. 61, N° 3, p.p. 207-213.

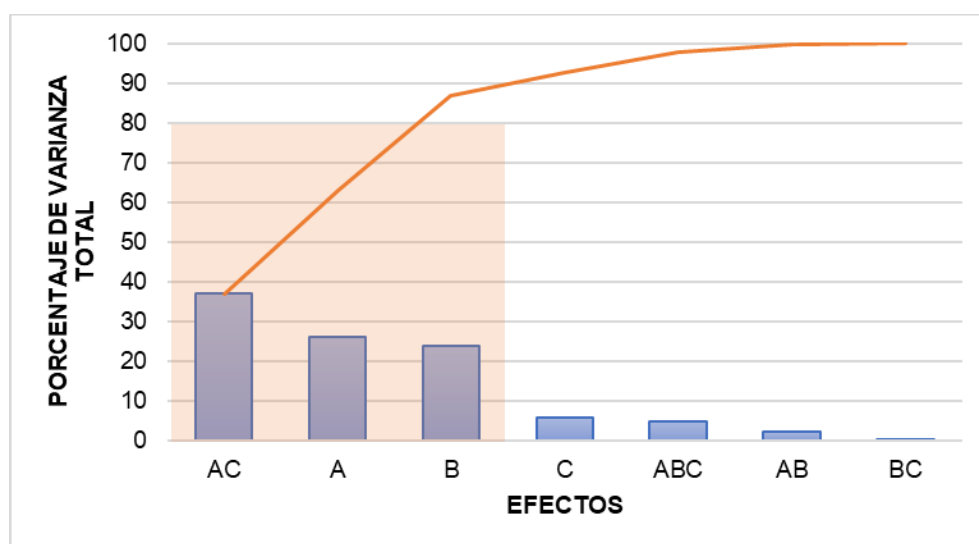
de carga y el flujo de vapor; caso contrario ocurrió cuando se usó el alambique modular: el valor más alto de la relación ($\approx 2,5$) correspondió al nivel alto del tamaño de partícula y a los niveles bajos de la densidad de carga y del flujo de vapor.

Otros autores¹¹⁰ representaron la composición del AE de *L. organoides* como el contenido de timol. El contenido de timol más alto (74,9%), se obtuvo con una densidad de lecho de 113,64 g/L (correspondiente al valor más alto evaluado), presión de vapor de 2 psi (13790 Pa) y un tiempo de destilación de 2 h.

4.1.3. Análisis de varianza.

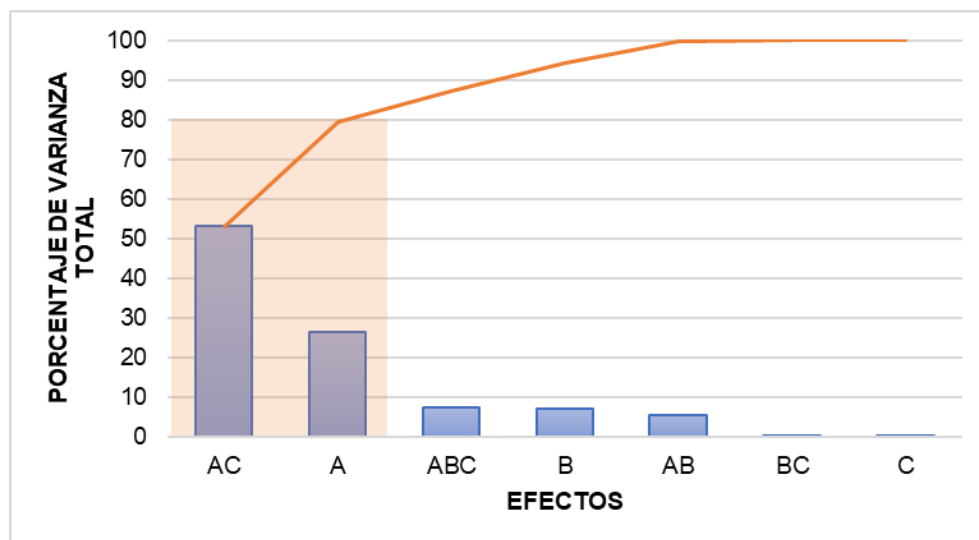
Los resultados del ANOVA para los alambiques convencional y modular se detallan en el **Anexo A**. En ambos casos, el ANOVA mostró que más del 80% de la variación de la respuesta combinada correspondió al efecto de las variables resaltadas en las **Figuras 10 y 11**, pero sólo el factor combinado del tamaño de partícula y el flujo de vapor (AC) tuvo un efecto significativo, con un valor P menor que 0,05.

Figura 10. Diagrama de Pareto para la respuesta combinada en el alambique convencional. A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.



¹¹⁰ ARANGO. Op. cit., p.p. 217-226.

Figura 11. Diagrama de Pareto para la respuesta combinada en el alambique modular. A. Tamaño de partícula; B. Densidad de carga y C. Flujo de vapor.



En la literatura no se encontraron reportes de análisis estadísticos para las variables que tienen un efecto significativo sobre el rendimiento y la composición del AE como respuesta combinada, sólo algunos autores reportaron el análisis para las respuestas individuales.

Durán¹¹¹, en su tesis doctoral, reportó que el tamaño de partícula no tenía un efecto significativo sobre el rendimiento y la composición del AE de *L. origanoides*; el rango de tamaño estudiado estaba en 0,5-30 cm, valores superiores a los utilizados en el presente estudio. Un tamaño de partícula muy grande promueve la apertura de caminos preferenciales para el paso del vapor. Un tamaño de partícula pequeño, a pesar de aumentar el área superficial, genera resistencia al flujo del vapor debido a la formación de grumos en el MV. En ambos casos, la cantidad de AE extraída

¹¹¹ DURÁN. Op. cit.

disminuye debido a que no hay un contacto íntimo entre el vapor y la matriz vegetal¹¹².

Por otro lado, a diferencia de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, Soto y colaboradores¹¹³ encontraron que el flujo de vapor tenía un efecto significativo sobre el rendimiento del AE de *Lippia graveolens*, a escala laboratorio (1,12-8,50 mL/min) y piloto (41,4-116,5 mL/min). Esto puede deberse a que los rangos de flujo estudiados por el autor¹¹⁴ fueron menores que los evaluados en el presente trabajo de investigación (120-200 mL/min).

Un menor flujo de vapor es equivalente a una menor velocidad superficial y, por lo tanto, mayor tiempo de residencia del vapor en el MV, lo cual proporciona el tiempo suficiente para que el AE sea extraído de los tricomas glandulares. Sin embargo, flujos de vapor muy bajos no proporcionan la energía necesaria para extraer el AE. Flujos muy altos abren caminos preferenciales que también impiden el contacto íntimo y homogéneo entre el vapor y todo el MV^{115,116}.

Soto y colaboradores¹¹⁷ también encontraron que la porosidad, medida indirecta de la densidad de carga, tenía un efecto significativo sobre el rendimiento del AE de *Lippia graveolens*. Otros autores reportaron que la densidad de carga, en los rangos de 60-100 kg/m³ ¹¹⁸ y 200-240 kg/m³ ¹¹⁹, sí tenía un efecto significativo sobre el

¹¹² ESCOBAR, A. Diseño y puesta en marcha de una planta piloto de arrastre con vapor para la obtención de aceites esenciales. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Valencia: Universidad de Carabobo, Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, 2012.

¹¹³ SOTO, L. SACRAMENTO, J. ACERETO, P. PERAZA, E. REYES, C. y ROCHA, J. Extraction yield of essential oil from *Lippia graveolens* leaves by steam distillation at laboratory and pilot scales. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2017, vol. 20, N°. 3, p.p. 610-621.

¹¹⁴ Ibid., p.p. 610-621.

¹¹⁵ ESCOBAR. Op. cit.

¹¹⁶ SOTO. Op. cit., p.p. 610-621.

¹¹⁷ Ibid., p.p. 610-621.

¹¹⁸ ARANGO. Op. cit., p.p. 217-226.

¹¹⁹ DURÁN. Op. cit.

rendimiento del AE de *L. origanoides* y, en ambos casos, el nivel más alto evaluado proporcionó el mayor rendimiento del AE. Una densidad de carga mayor aumenta el tiempo de residencia y elimina los caminos preferenciales del vapor, lo cual incrementa el contacto de este con el MV^{120,121}.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL

4.2.1. Caracterización química y cuantificación de los compuestos presentes en el aceite esencial de *Lippia origanoides*.

En el AE de *L. origanoides* fueron identificados 59 compuestos (Véase **Tabla 8**). En la **Figura 12** se presenta el perfil cromatográfico del AE de *L. origanoides*, correspondiente al producto de destilación de 250 min en el alambique convencional. En el perfil cromatográfico se encontraron dos compuestos no identificados, con $t_R=38,75$ min (N°32) y $t_R=40,87$ min (N°47), sus respectivos espectros de masas aparecen en el **Anexo B**.

¹²⁰ ESCOBAR. Op. cit.

¹²¹ SOTO. Op. cit., p.p. 610-621.

Figura 12. Perfil cromatográfico obtenido por GC/MS (EI, 70 eV) del aceite esencial de *L. origanoides* (orégano del monte) obtenido en el alambique convencional. Columna DB-5MS (60 m), inyección *split* 1:30.

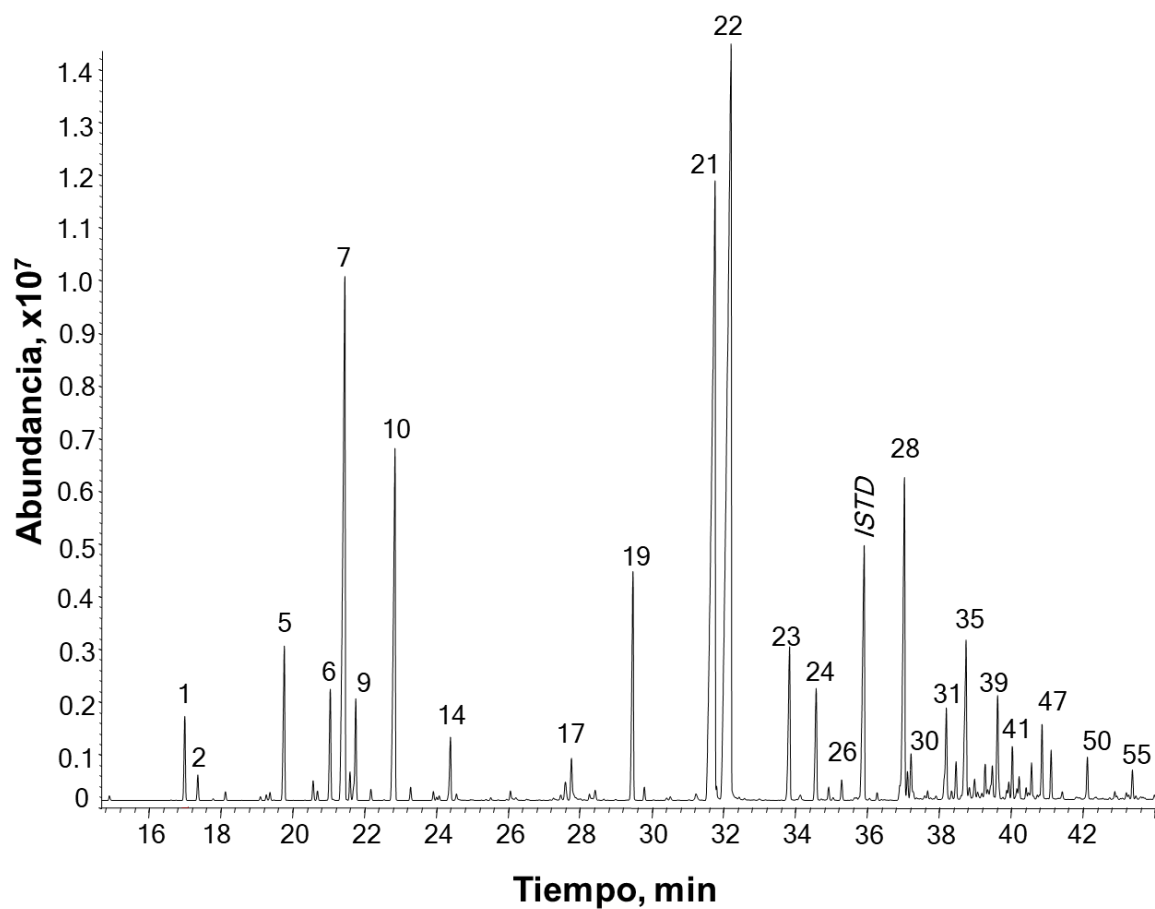


Tabla 8. Identificación por GC/MS y cuantificación por GC/FID (cantidades relativas, %; mg sustancia/ g AE) del AE de *L. origanoides* obtenido por DAV.

N° Fig. 12	Compuestos	Tipo	Índices de retención lineales				Cantidad relativa, %	mg sustancia /g AE
			DB-5MS		DB-WAX			
			Exp.	Lit.	Exp.	Lit.		
1	α -Tujeno ^{a, b, d}	M	928	928 0	1028	1027 0	0,40	<LOQ
2	α -Pineno ^{a, b, d}	M	936	936 0	1024	1025 0	0,13	<LOQ
3	Canfeno ^{a, b, d}	M	953	950 0	1069	1069 0	0,043	<LOQ
4	Oct-1-en-3-ol ^{a, b, h}	CO	979	980 0	1457	1458 0	0,051	<LOQ
5	β -Mirceno ^{a, b, c}	M	990	989 0	1168	1161 0	1,0	12,9
6	α -Terpineno ^{a, b, e}	M	1020	1022 0	1186	1178 0	0,52	<LOQ
7	<i>p</i> -Cimeno ^{a, b, c}	M	1030	1029 0	1280	1270 0	3,9	43,3
8	Limoneno ^{a, b, e}	M	1033	1034 0	1205	1200 0	0,12	<LOQ
9	1,8-Cineol ^{a, b, c}	MO	1037	1040 0	1218	1211 0	0,38	5,91
10	γ -Terpineno ^{a, b, c}	M	1063	1065 0	1255	1250 0	2,2	35,1
11	Hidrato de <i>cis</i> -sabineno ^{a, b, f}	MO	1074	1075 0	1477	1476 0	0,054	<LOQ
12	Terpinoleno ^{a, b, g}	M	1089	1087 0	1291	1287 0	0,030	<LOQ
13	<i>p</i> -Cimeneno ^{a, b, g}	M	1093	1088 0	1446	1438 0	0,029	<LOQ
14	Linalol ^{a, b, f}	MO	1100	1101 0	1554	1543 0	0,27	4,25
15	Borneol ^{a, b, f}	MO	1179	1182 0	1716	1717 0	0,19	<LOQ
16	Umbellulona ^{a, b, f}	MO	1182	1188 0	1657	1652 0	0,27	<LOQ
17	Terpinen-4-ol ^{a, b, f}	MO	1186	1189 0	-	-	0,023	<LOQ
18	α -Terpineol ^{a, b, f}	MO	1203	1203 0	-	-	0,12	<LOQ
19	Metil timil éter ^{a, b, h}	CO	1232	1234 0	1606	1599 0	1,3	<LOQ
20	Metil carvacril éter ^{a, b, h}	CO	1241	1243 0	-	-	0,049	<LOQ
21	Timol ^{a, b, c}	CO	1294	1290 0	2175	2164 0	18,0	166
22	Carvacrol ^{a, b, c}	CO	1306	1304 0	2224	2211 0	24,0	225
23	Acetato de timilo ^{a, b, i}	CO	1349	1350 0	1861	1868 0	1,3	<LOQ
24	Acetato de carvacrilo ^{a, b, i}	CO	1368	1373 0	1883	1880 0	0,85	<LOQ
25	Acetato de geranilo ^{a, b, i}	CO	1377	1379 0	1763	1751 0	0,11	<LOQ
26	α -Copaeno ^{a, b, j}	S	1386	1387 0	1507	1491 0	0,68	<LOQ
27	2,5-Dimetoxi- <i>p</i> -cimeno ^{a, b, i}	SO	1414	1421 0	-	-	0,072	<LOQ
28	<i>trans</i> - β -Cariofileno ^{a, b, c}	S	1436	1436 0	1621	1620 0	11,0	40,8
29	<i>trans</i> - α -Bergamoteno ^{a, b, j}	S	1441	1435 0	1603	1590 0	0,69	<LOQ
30	<i>trans</i> - β -Farneseno ^{a, b, j}	S	1455	1456 0	1671	1664 0	1,7	7,13
31	α -Humuleno ^{a, b, c}	S	1470	1472 0	1689	1674 0	2,3	11,6
32	N.I. (tentativamente monoterpeneo fenólico); (Anexo B). ^k	CO	1487	-	2503	-	0,86	<LOQ
33	γ -Muuroleno ^{a, b, f}	S	1489	1486 0	1705	1690 0	0,90	<LOQ
34	Curcumeno ^{a, b, k}	S	1486	1488 0	-	-	0,81	<LOQ
35	Germacreno D ^{a, b, k}	S	1494	1495 0	1724	1719 0	5,9	<LOQ
36	β -Selineno ^{a, b, k}	S	1496	1486 0	1692	1695 0	0,21	<LOQ
37	α -Muuroleno ^{a, b, k}	S	1503	1498 0	-	-	1,1	5,69

Tabla 8. Continuación

38	α -Selineno ^{a, b, k}	S	1509	1508 0	1741	1731 0	1,5	7,67
39	β -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1514	1515 0	1739	1738 0	4,3	19,0
40	γ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1525	1526 0	1775	1763 0	0,45	<LOQ
41	δ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1528	1530 0	1771	1756 0	1,4	7,39
42	<i>trans</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1532	1534 0	1848	1844 0	0,43	<LOQ
43	γ -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1534	1533 0	1767	1756 0	1,1	5,88
44	<i>cis</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1543	1536 0	-	-	0,13	<LOQ
45	α -Calacoreno ^{a, b, k}	S	1553	1540 0	1930	1921 0	0,073	<LOQ
46	Selin-3,7(11)-dieno ^{a, b, k}	S	1554	1541 0	1797	1783 0	0,15	<LOQ
47	N.I. (tentativamente acetato del compuesto con t_R = 38,75 min); (Anexo B). ^l	CO	1556	-	2167	-	1,4	47,4
48	<i>trans</i> -Nerolidol ^{a, b, c}	SO	1564	1566 0	2051	2054 0	1,2	37,8
49	Germacreno B ^{a, b, l}	S	1575	1581 0	-	-	0,26	<LOQ
50	Óxido de cariofileno ^{a, b, c}	SO	1598	1600 0	2004	2005 0	1,5	13,4
51	Guaiol ^{a, b, m}	SO	1607	1597 0	-	-	0,057	<LOQ
52	Epóxido de humuleno ^{a, b, m}	SO	1624	1605 0	2060	2068 0	0,29	5,15
53	1,10-di- <i>epi</i> -cubenol ^{a, b, m}	SO	1627	1612 0	2074	2056 0	0,14	<LOQ
54	<i>cis</i> -Cadin-4-en-7-ol ^{a, b, m}	SO	1645	1643 0	-	-	0,53	<LOQ
55	<i>epi</i> - α -Muurolol ^{a, b, m}	SO	1654	1641 0	2208	2187 0	1,2	9,62
56	α -Cadinol ^{a, b, m}	SO	1668	1672 0	-	-	0,13	<LOQ
57	α -Eudesmol ^{a, b, m}	SO	1672	1674 0	2245	2232 0	0,40	<LOQ
58	Selin-11-en-4- α -ol ^{a, b, m}	SO	1672	1659 0	2273	2258 0	0,49	<LOQ
59	β -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1676	1675 0	-	-	0,24	<LOQ
60	Intermedeol ^{a, b, m}	SO	1681	1666 0	2256	2243 0	0,28	5,03
61	α -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1691	1685 0	2232	2228 0	0,15	<LOQ

Nota: M: Monoterpenos; MO: Monoterpenos oxigenados; CO: Compuestos oxigenados; S: Sesquiterpenos; SO: Sesquiterpenos oxigenados. ND: No detectado. <LOQ: inferior al límite de cuantificación.

^a Identificación tentativa basada en los espectros de masas (MS, EI, 70 eV, coincidencia > 90%).

^b Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales en columna DB-WAX y DB-5MS. ([1] Adams¹²², [2] Babushok *et al*¹²³, y [3] NIST 2017¹²⁴).

^c Identificación confirmatoria por MS y IRL con sustancias de referencia certificadas.

Cantidad expresada en equivalentes de ^d β -mirceno, ^e *p*-cimeno, ^f 1,8-cineol, ^g γ -terpineno, ^h timol, ⁱ carvacrol, ^j *trans*- β -cariofileno, ^k α -humuleno, ^l *trans*-nerolidol y ^m óxido de cariofileno.

¹²² ADAMS. Op. cit.

¹²³ BABUSHOK. Op. cit., p.p. 1-47.

¹²⁴ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Op. cit.

En el presente trabajo, los compuestos identificados en el AE coinciden mayoritariamente con los encontrados por Stashenko y colaboradores^{125,126}. Entre los compuestos mayoritarios reportados en la literatura se encuentran timol (50,8-81,6%)^{127,128}, carvacrol (43,1-58,6%)^{129,130}, *p*-cimeno (11,3-15,7%)¹³¹, α - y β -felandrenos (6,10-6,51%)¹³² y alcanfor (34,04%)¹³³, sin embargo, otros estudios reportaron como compuestos mayoritarios timol y carvacrol en cantidades de 34,5-25,8%¹³⁴ y 18,5-38,6%¹³⁵, valores más cercanos a los obtenidos en el presente estudio, donde las cantidades relativas de los fenoles monoterpénicos, timol y carvacrol, fueron 18 y 24%, respectivamente.

La cuantificación de los compuestos se realizó, usando las curvas de calibración de los compuestos estándar analizados bajo los mismos parámetros operacionales que las utilizadas para las muestras estudiadas. En el **Anexo C**, se presentan las gráficas de áreas cromatográficas en función de la concentración (rango alto y bajo) para cada uno de los estándares utilizados.

¹²⁵ STASHENKO. Op. cit., p.p. 93-103.

¹²⁶ STASHENKO. Op. cit., p.p. 192-202.

¹²⁷ VICUÑA. Op. cit., p.p. 343-349.

¹²⁸ ARANGO. Op. cit., p.p. 207-213.

¹²⁹ SOUZA. Op. cit., p.p. 278-285.

¹³⁰ TELES. Op. cit., p.p. 169-176.

¹³¹ STASHENKO, E. RUÍZ, C. MUÑOZ, A. CASTAÑEDA, M. y MARTÍNEZ, J. Composition and antioxidant activity of essential oils of *Lippia organoides* H.B.K. grown in Colombia. *Natural Product Communications*. 2008, vol. 3, N° 4, p.p. 563-566.

¹³² STASHENKO. Op. cit., p.p. 93-103.

¹³³ DE SOUSA, M. MESQUITA, M. ORLANDA, J. y CATUNDA, F. Chemical composition and phytotoxic activity of *Lippia organoides* essential oil on weeds. *Australian Journal of Crop Science*. 2020, vol. 14, N° 3, p.p. 3015-3024.

¹³⁴ VICUÑA. Op. cit., p.p. 343-349.

¹³⁵ OLIVEIRA. Op. cit., p.p. 236-240.

Las concentraciones de los compuestos presentes en los 22 aceites analizados se calcularon y se expresaron en miligramos (mg) de compuesto por gramo (g) de AE. En las **Tablas 9 y 10** se presentan las concentraciones de los diez compuestos mayoritarios en los AE para cada punto del diseño experimental; las tablas con los resultados de cuantificación completas para cada alambique aparecen en los **Anexos D y E**.

Las composiciones de los AE de *L. origanoides* obtenidos en los alambiques convencional y modular fueron similares, luego la nueva distribución del MV no tuvo un efecto significativo sobre la calidad del aceite, las variaciones pudieron deberse a los lotes de material diferentes tratados en cada equipo. Al igual que el rendimiento, la composición química también puede ser influenciada por factores geográficos, factores climáticos, edad de las plantas, órgano de la planta usado, pretratamiento del MV, tiempo transcurrido desde la cosecha hasta la destilación, entre otros factores^{136,137}.

¹³⁶ STASHENKO. Op. cit., p.p. 93-103.

¹³⁷ TELES. Op. cit., p.p. 169-176.

Tabla 9. Cuantificación por GC/FID de los diez compuestos mayoritarios del AE de *L. origanoides* obtenido por DAV en el alambique convencional.

N° Fig. 12	Compuestos	Tipo	Índices de retención lineales		mg de sustancia/ g AE										
			DB-5MS		Alambique convencional										
			Exp.	Lit.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	β -Mirceno ^{a, b, c}	M	990	989 0	12,9	9,62	18,0	10,9	6,17	16,5	19,9	20,5	14,6	11,2	16,7
7	<i>p</i> -Cimeno ^{a, b, c}	M	1028	1029 0	43,3	41,6	58,9	48,4	35,0	58,2	85,3	73,0	50,3	40,4	56,7
10	γ -Terpineno ^{a, b, c}	M	1061	1065 0	35,1	28,6	48,6	35,6	17,9	44,6	44,1	42,0	42,8	30,8	36,5
21	Timol ^{a, b, c}	CO	1295	1290 0	166	227	192	239	150	176	224	260	157	134	201
22	Carvacrol ^{a, b, c}	CO	1306	1304 0	225	292	275	389	228	270	265	327	218	187	244
28	<i>trans</i> - β -Cariofileno ^{a, b, c}	S	1432	1436 0	40,8	19,9	32,1	37,6	19,2	30,9	35,0	67,9	22,1	20,8	35,1
31	α -Humuleno ^{a, b, c}	S	1466	1472 0	11,6	7,36	9,76	13,7	7,27	9,13	11,6	17,6	7,77	6,49	9,16
39	β -Bisaboleno ^{a, b, d}	S	1513	1515 0	19,0	13,7	16,3	20,3	11,3	15,3	20,9	30,4	11,6	12,0	19,4
48	<i>trans</i> -Nerolidol ^{a, b, c}	SO	1565	1566 0	37,8	38,3	31,1	59,9	36,8	42,2	32,2	60,6	18,8	30,8	50,5
50	Óxido de cariofileno ^{a, b, c}	SO	1594	1600 0	13,4	12,7	10,4	19,2	10,7	11,4	15,5	28,7	<LOQ	7,63	14,9
Total modelado, %					70,1	75,7	73,8	71,9	72,0	72,8	73,0	68,9	76,1	73,5	71,0

Nota: M: Monoterpenos; MO: Monoterpenos oxigenados; CO: Compuestos oxigenados; S: Sesquiterpenos; SO: Sesquiterpenos oxigenados. ND: No detectado.

<LOQ: Inferior al límite de cuantificación.

^a Identificación tentativa basada en los espectros de masas (MS, EI, 70 eV, coincidencia > 90%).

^b Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales en columna DB-WAX y DB-5MS. ([1] Adams¹³⁸, [2] Babushok *et al*¹³⁹. y [3] NIST 2017¹⁴⁰).

^c Identificación confirmatoria por MS y IRL con sustancias de referencia certificadas.

^d Cantidad expresada en equivalentes de α -humuleno.

¹³⁸ ADAMS. Op. cit.

¹³⁹ BABUSHOK. Op. cit., p.p. 1-47.

¹⁴⁰ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Op. cit.

Tabla 10. Cuantificación por GC/FID de los diez compuestos mayoritarios del AE de *L. origanoides* obtenido por DAV en el alambique modular.

N° Fig. 12	Compuestos	Tipo	Índices de retención lineales		mg de sustancia/ g AE										
			DB-5MS		Alambique modular										
			Exp.	Lit.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	β -Mirceno ^{a, b, c}	M	990	989 0	16,9	15,3	27,9	13,3	<LOQ	28,6	17,2	44,5	25,0	18,8	28,7
7	<i>p</i> -Cimeno ^{a, b, c}	M	1028	1029 0	56,9	71,7	121	66,2	26,9	131	69,1	145	57,4	94,9	89,4
10	γ -Terpineno ^{a, b, c}	M	1061	1065 0	13,3	19,0	39,0	22,6	9,39	50,7	23,3	42,0	14,6	20,8	29,8
21	Timol ^{a, b, c}	CO	1295	1290 0	263	313	162	450	271	119	371	427	211	146	428
22	Carvacrol ^{a, b, c}	CO	1306	1304 0	57,0	161	270	475	201	325	165	270	211	219	257
28	<i>trans</i> - β -Cariofileno ^{a, b, c}	S	1432	1436 0	37,3	42,6	34,1	52,4	22,3	45,3	53,0	62,3	50,9	35,7	36,3
31	α -Humuleno ^{a, b, c}	S	1466	1472 0	10,3	10,7	7,31	13,1	<LOQ	8,62	13,1	15,5	11,4	8,07	9,44
39	β -Bisaboleno ^{a, b, d}	S	1513	1515 0	17,3	26,1	10,8	23,7	17,1	12,1	32,5	21,1	22,8	13,4	22,5
48	<i>trans</i> -Nerolidol ^{a, b, c}	SO	1565	1566 0	59,9	89,3	57,4	277	111	67,8	74,7	138	130	64,9	91,0
50	Óxido de cariofileno ^{a, b, c}	SO	1594	1600 0	9,73	17,9	7,79	29,6	10,4	10,8	15,8	21,1	40,3	15,7	13,0
Total modelado, %					64,8	68,7	74,6	71,8	72,4	72,6	66,8	69,2	75,9	69,7	73,6

Nota: M: Monoterpenos; MO: Monoterpenos oxigenados; CO: Compuestos oxigenados; S: Sesquiterpenos; SO: Sesquiterpenos oxigenados. ND: No detectado.

<LOQ: Inferior al límite de cuantificación.

^a Identificación tentativa basada en los espectros de masas (MS, EI, 70 eV, coincidencia > 90%).

^b Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales en columna DB-WAX y DB-5MS. ([1] Adams¹⁴¹, [2] Babushok *et al*¹⁴². y [3] NIST 2017¹⁴³).

^c Identificación confirmatoria por MS y IRL con sustancias de referencia certificadas.

^d Cantidad expresada en equivalentes de α -humuleno.

¹⁴¹ ADAMS. Op. cit.

¹⁴² BABUSHOK. Op. cit., p.p. 1-47.

¹⁴³ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Op. cit.

4.2.2. Ficha técnica del aceite esencial de *Lippia origanoides*

Para el AE de *L. origanoides* no existe una norma internacional que reglamente los parámetros fisicoquímicos y composición requeridos para su comercialización. Sin embargo, algunos valores de densidad e índice de refracción han sido reportados en la literatura.

Arango y colaboradores¹⁴⁴ reportaron una densidad relativa del AE de *L. origanoides* obtenido de la DAV de hojas secas (0,9546 g/mL), que fue más alta que el valor medido en el presente trabajo de investigación (0,938 g/mL), mientras que el índice de refracción medido (1,5) fue igual al valor reportado por Mar y colaboradores¹⁴⁵ (1,5) y similar al reportado por Delgado y colaboradores¹⁴⁶ (1,497-1,510) para el AE de *L. origanoides*.

La variación de los parámetros fisicoquímicos puede estar relacionada con la composición química del AE. Para el AE de *L. origanoides* quimiotipo timol, Delgado y colaboradores¹⁴⁷ reportaron un modelo lineal que relaciona el índice de refracción con el contenido de timol en el aceite.

La ficha técnica completa del aceite esencial de *L. origanoides* aparece en el **Anexo F**.

¹⁴⁴ ARANGO. Op. cit., p.p. 79-86.

¹⁴⁵ MAR, J. SILVA, L. AZEVEDO, S. FRANÇA, L. GOES, A. dos SANTOS, A. BEZERRA, J. NUNOMURA, R. MACHADO, M. y SANCHES, E. *Lippia origanoides* essential oil: An efficient alternative to control *Aedes aegypti*, *Tetranychus urticae* and *Cerataphis lataniae*. *Industrial Crops and Products*. 2018, vol. 111, p.p. 292-297.

¹⁴⁶ DELGADO, J. GRANDE, C. MENJÍVAR, J. y SÁNCHEZ, M. Relationship between refractive index and thymol concentration in essential oils of *Lippia origanoides* Kunth. *Chilean Journal of Agricultural and Animal Sciences*. 2016, vol.32, N° 2, p.p. 127-133.

¹⁴⁷ Ibid., p.p. 127-133.

4.3. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS

En la literatura no se encontraron reportes sobre el modelamiento del proceso de obtención del AE de la especie *L. origanoides* por DAV. En el presente trabajo de investigación, se buscó evaluar la cinética de extracción del aceite usando dos modelos, uno, basado en la transferencia de masa por difusión y la existencia de células intactas y rotas, y otro, basado en la presencia de tres etapas en el proceso de obtención, *i.e.*, exudación térmica, equilibrio de fases y transferencia de masa en la fase vapor.

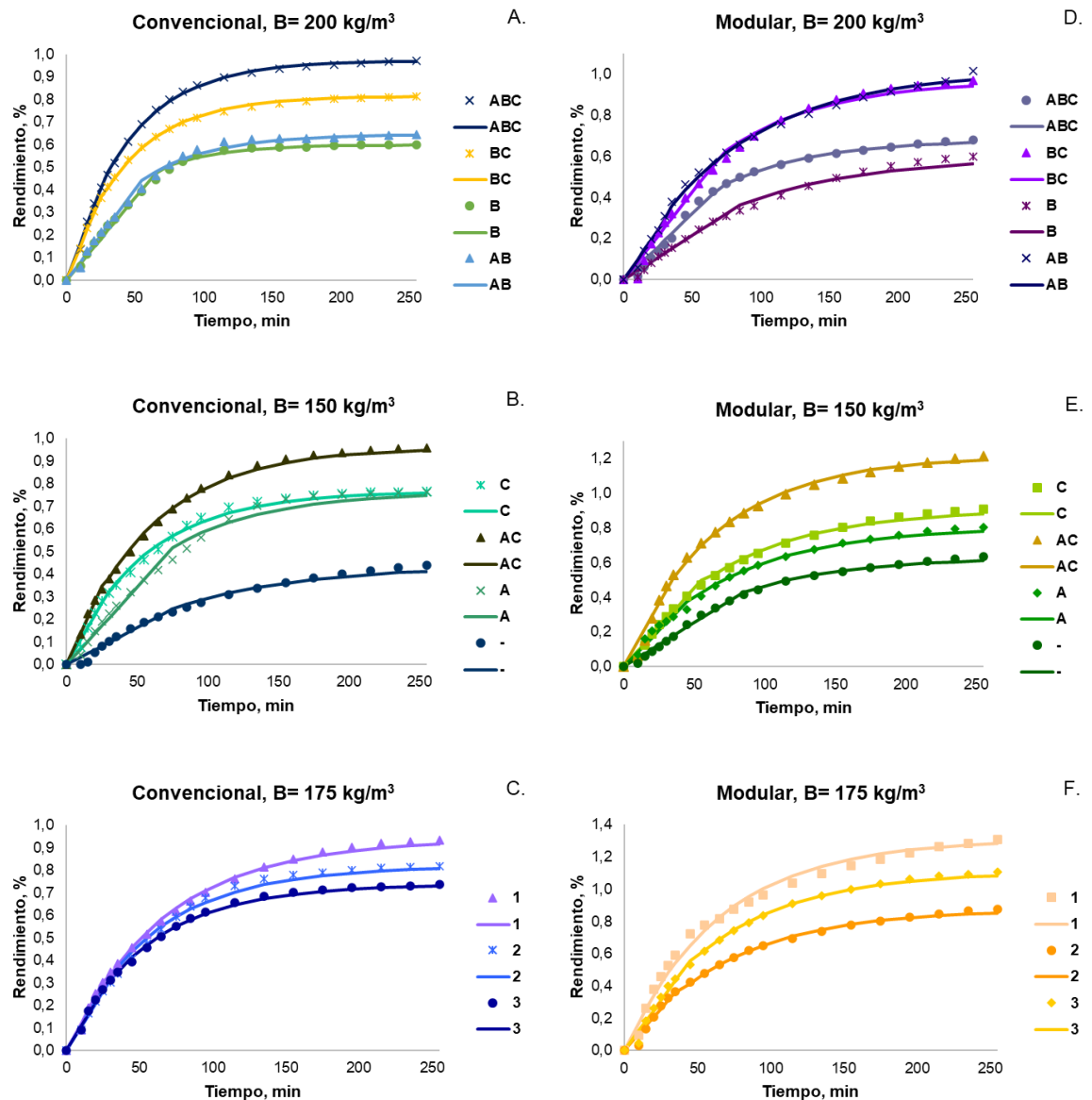
4.3.1. Evaluación del modelo cinético de Xavier y colaboradores

En la **Figura 13** se presenta la evolución del rendimiento de extracción, experimental y predicho por el modelo, en función del tiempo, para los tratamientos evaluados en el diseño experimental aplicado a cada equipo.

La primera zona de la curva se caracteriza por tener un incremento rápido del rendimiento, con comportamiento lineal, que se relaciona con el parámetro k_1 . Gráficamente, se observa que la duración del comportamiento lineal y la pendiente de la recta no es constante entre tratamientos. El efecto de las condiciones de operación sobre el parámetro k_1 se evaluó y se encontró que solo el flujo de vapor tuvo un efecto significativo con un valor $p < 0,05$. Esto significa que el flujo de vapor está relacionado con la velocidad de recuperación del AE libre en el MV y al igual que Franco y colaboradores¹⁴⁸ se determinó que esta cantidad de aceite de fácil extracción no es afectada por las propiedades físicas del material (tamaño de partícula).

¹⁴⁸ FRANCO, A. RAMÍREZ, N. PALOU, E. LÓPEZ, A. Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction. *Journal of Food Engineering*. 2016, vol. 170, p.p. 136-143.

Figura 13. Curvas de extracción del AE de *L. origanoides*. (•) Datos experimentales y (—) predichos por el modelo de Xavier y colaboradores¹⁴⁹ para diferentes condiciones de operación. Tratamientos en el alambique convencional con densidad de carga de: A. 200 kg/m³; B. 150 kg/m³ y C. 175 kg/m³. Tratamientos en el alambique modular con densidad de carga de: D. 200 kg/m³; E. 150 kg/m³ y F. 175 kg/m³.



¹⁴⁹ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

La segunda zona de la curva, en cambio, se caracteriza por un incremento del rendimiento más lento hasta hacerse nulo, esta etapa se relaciona con el parámetro k_2 y es gobernada por la difusión del aceite desde el interior de los tricomas que lo contienen. Por definición del modelo, k_2 es una función del coeficiente de transferencia de masa en la fase sólida y de la porosidad del lecho, sin embargo, en el presente trabajo de investigación, a diferencia del trabajo de Franco y colaboradores¹⁵⁰, se encontró que las condiciones de operación en los niveles evaluados no tienen un efecto significativo sobre dicho parámetro.

En las **Figuras 13C y 13F** se presentan las curvas cinéticas del punto central del diseño para los dos alambiques y se puede observar que la primera zona de la curva es común para las tres réplicas y, a medida que avanza el proceso difusivo, la desviación entre pruebas en la segunda zona es mayor, es decir, que la variación del proceso mayor se debe la difusión del AE desde el interior de los tricomas glandulares.

Los parámetros cinéticos ajustados k_1 y k_2 , asociados al equilibrio de fases y la transferencia de masa, respectivamente, y los criterios de bondad de ajuste para cada destilación se presentan en la **Tabla 11**. Los parámetros k_1 y k_2 para el punto central fueron $1,7 \pm 0,1$ y $0,017 \pm 0,002$, para el alambique convencional, y $2,0 \pm 0,5$ y $0,015 \pm 0,001$, para el alambique modular. Los valores del parámetro k_1 obtenidos en el presente trabajo de investigación (1,03-2,47) fueron superiores a los reportados por Xavier y colaboradores¹⁵¹, para la DAV de material de *Baccharis* spp. (0,002-0,016), y Franco y colaboradores¹⁵², para la hidrodestilación asistida por radiación de microondas de cáscaras de naranja (0,14-0,45), mientras que los valores de k_2 (0,011-0,025) fueron menores que los reportados por los autores mencionados

¹⁵⁰ Ibid., p.p. 136-143.

¹⁵¹ Ibid., p.p. 599-604.

¹⁵² FRANCO. Op. cit., p.p. 136-143.

(0,087-0,123)¹⁵³ (0,09-0,38)¹⁵⁴. Estas variaciones pueden ser causadas por la diferencia en las especies tratadas y su morfología, ubicación del AE en la planta, lo cual podría facilitar el proceso difusivo hacia el exterior del material, así como también el tratamiento previo a los procesos destilativos los cuales pueden dejar expuesta mayor cantidad de AE fuera de las estructuras que lo contienen.

El modelo matemático de Xavier y colaboradores¹⁵⁵ presentó un buen ajuste entre los datos experimentales y predichos con valores de AAD y MSE menores que $3,4 \times 10^{-2}$ y $1,5 \times 10^{-3}$; el ajuste obtenido en el presente trabajo fue mayor que el obtenido por Franco y colaboradores¹⁵⁶ para la obtención del aceite de cáscaras de naranja.

¹⁵³ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁵⁴ FRANCO. Op. cit., p.p. 136-143.

¹⁵⁵ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁵⁶ FRANCO. Op. cit., p.p. 136-143.

Tabla 11. Parámetros ajustados del modelo de Xavier¹⁵⁷ y criterios de bondad para el AE de *L. origanoides* obtenido por DAV.

N°	Tamaño de partícula, mm	Densidad de carga, kg/m ³	Flujo de vapor, mL/min	Alambique convencional				Alambique modular			
				k ₁ , g/min	k ₂ , min ⁻¹	AAD*, x10 ⁻²	MSE**, x10 ⁻³	k ₁ , g/min	k ₂ , min ⁻¹	AAD*, x10 ⁻²	MSE**, x10 ⁻³
1	1	1	1	2,466	0,022	0,69	0,08	0,964	0,015	1,45	0,37
2	-1	1	-1	1,090	0,025	0,89	0,14	0,390	0,011	1,61	0,39
3	1	1	-1	1,202	0,021	1,13	0,22	1,462	0,012	1,46	0,33
4	-1	1	1	2,220	0,023	0,53	0,04	1,280	0,014	2,27	0,78
5	-1	-1	1	1,644	0,018	1,38	0,25	1,353	0,014	1,57	0,36
6	1	-1	-1	1,028	0,015	2,34	0,70	1,253	0,014	1,43	0,39
7	-1	-1	-1	0,499	0,011	1,26	0,26	0,759	0,013	1,05	0,17
8	1	-1	1	2,082	0,017	1,17	0,16	2,190	0,016	1,95	0,79
9	0	0	0	1,818	0,015	1,10	0,18	2,571	0,015	3,39	1,54
10	0	0	0	1,557	0,017	1,52	0,30	1,552	0,014	1,15	0,36
11	0	0	0	1,615	0,018	0,83	0,09	1,861	0,015	1,45	0,50

*AAD, *Average Absolute Deviation*

**MSE, *Mean Squared Error*

¹⁵⁷ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

4.3.2. Evaluación del modelo cinético de Cerpa y colaboradores

Las propiedades termodinámicas de los diez compuestos mayoritarios contemplados en la simulación del modelo de Cerpa y colaboradores¹⁵⁸ aparecen en el **Anexo G**. Los coeficientes de transferencia de masa (K_g) calculados con la expresión de Mongkholkhajornsilp y colaboradores¹⁵⁹, para cada tratamiento experimental en cada equipo, se presentan en la **Tabla 12** y se observa que, a menor tamaño de partícula el coeficiente de transferencia de masa es más alto.

El coeficiente K_g es una función de las condiciones de operación evaluadas y del área de transferencia de masa, es decir, también está relacionado con las dimensiones del equipo utilizado. Esto pudo influir en la diferencia entre los valores reportados por Cerpa y colaboradores¹⁶⁰ (4,7-31,4 cm/min) respecto a los determinados en el presente trabajo de investigación (0,095-0,593 cm/min), de hecho, en la **Tabla 12** se puede observar la diferencia entre los valores calculados para los dos alambiques evaluados.

Cerpa y colaboradores¹⁶¹ supusieron que los parámetros cinéticos K_{tr} , h y ω dependían de la matriz herbácea y eran independientes de las condiciones de operación. Con base en este enfoque, la optimización y el ajuste de los parámetros cinéticos se realizaron para las 22 destilaciones de los diseños experimentales aplicados a los dos alambiques. Los siguientes fueron los valores óptimos encontrados:

$$K_{tr} = 0,020 \text{ min}^{-1} \qquad h = 0,349 \text{ }\mu\text{m} \qquad \omega = 0,29$$

¹⁵⁸ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

¹⁵⁹ MONGKHOLKHAJORN SILP. Op. cit., p.p. 331-340.

¹⁶⁰ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

¹⁶¹ Ibid., p.p. 909-917.

Tabla 12. Parámetros ajustados del modelo de Cerpa¹⁶² y criterios de bondad para el AE de *L. origanoides* obtenido por DAV.

N°	Tamaño de partícula, mm	Densidad de carga, kg/m ³	Flujo de vapor, mL/min	Alambique convencional					Alambique modular				
				K _g , cm/min	K _{tr} , min ⁻¹	h, µm	AAD*, x10 ⁻²	MSE**, x10 ⁻³	K _g , cm/min	K _{tr} , min ⁻¹	h, µm	AAD*, x10 ⁻²	MSE**, x10 ⁻³
1	1	1	1	0,225	0,0257	0,208	1,22	0,351	0,132	0,0314	0,624	2,55	0,823
2	-1	1	-1	0,459	0,0241	1,80	2,33	0,708	0,269	0,0199	1,47	1,34	0,243
3	1	1	-1	0,174	0,0185	0,200	1,76	0,537	0,102	0,0369	0,649	2,11	0,705
4	-1	1	1	0,593	0,0337	1,75	1,13	0,216	0,347	0,0252	1,07	1,71	0,422
5	-1	-1	1	0,566	0,0369	1,64	1,29	0,259	0,331	0,0184	0,810	0,757	0,089
6	1	-1	-1	0,163	0,0213	0,239	1,41	0,294	0,095	0,0198	0,346	1,32	0,281
7	-1	-1	-1	0,438	0,0214	3,33	1,15	0,240	0,257	0,0255	1,28	1,60	0,339
8	1	-1	1	0,210	0,0182	0,123	1,55	0,478	0,123	0,0628	0,521	2,46	0,835
9	0	0	0	0,197	0,0149	0,365	1,76	0,354	0,115	0,0113	0,105	2,41	1,33
10	0	0	0	0,197	0,0235	0,447	1,13	0,182	0,115	0,0577	0,638	1,99	0,531
11	0	0	0	0,197	0,0200	0,253	0,896	0,149	0,115	0,0182	0,225	1,32	0,359

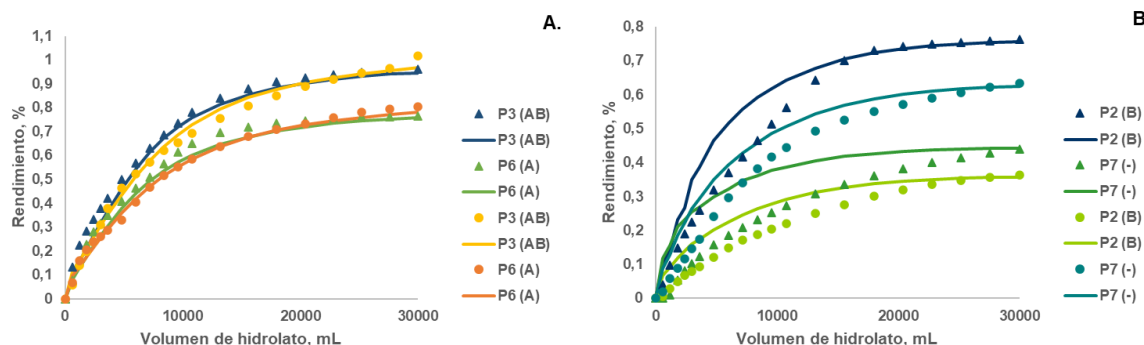
*AAD, Average Absolute Deviation

**MSE, Mean Squared Error

¹⁶² Ibid., p.p. 909-917.

En la **Figura 14** se observa una predicción aceptable del rendimiento final del AE de *L. origanoides* obtenido por DAV. Sin embargo, solo en las pruebas 3 y 6 los valores predichos presentaron un buen ajuste a los datos experimentales a lo largo del proceso para los dos alambiques (Véase **Figura 14A**). En la **Figura 14B** se puede observar que los datos predichos por el modelo no se ajustaron a los datos experimentales, especialmente, durante los primeros 15 L cuando hubo una sobreestimación de los resultados obtenidos.

Figura 14. Curvas de extracción experimentales y predichas por el modelo de Cerpa y colaboradores¹⁶³. (▲) Alambique convencional; (●) Alambique modular. A. Tratamientos con ajuste alto y B. Tratamientos con ajuste bajo.



Inicialmente los autores¹⁶⁴ afirmaron que las pendientes iguales de las curvas predichas, al inicio de la extracción, se debían a que la concentración del aceite a la salida del destilador era constante respecto a las variaciones del flujo de vapor. Sin embargo, experimentalmente esto no ocurrió, así que atribuyeron el mejor ajuste de algunas curvas al tiempo de llenado, tiempo requerido para calentar el destilador. En el presente trabajo, se confirmó experimentalmente que, en siete de las nueve

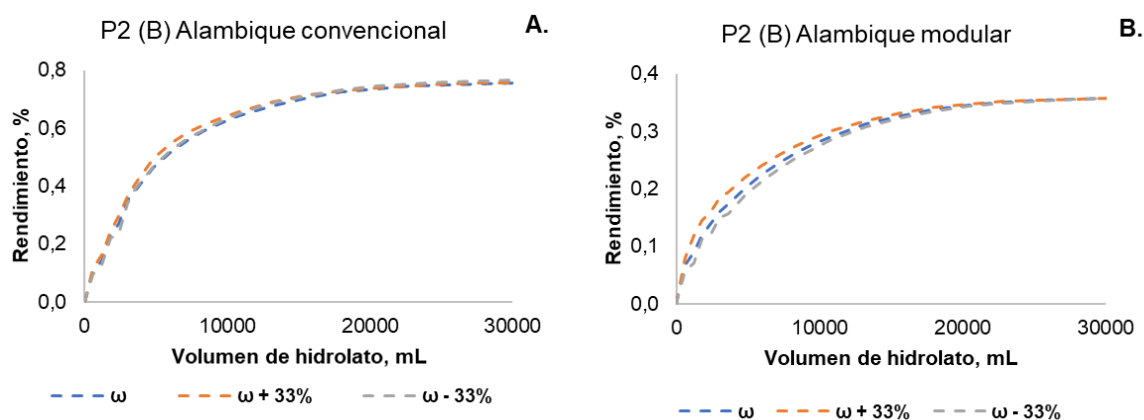
¹⁶³ Ibid., p.p. 909-917.

¹⁶⁴ Ibid., p.p. 909-917.

condiciones evaluadas para cada equipo, la pendiente inicial era diferente para todas las extracciones y esto hacía que el ajuste del modelo disminuyera, y, por tanto, se podría pensar que las condiciones de operación si tenían un efecto sobre el proceso de obtención del AE.

En vista del bajo ajuste, entre los datos experimentales y predichos, se realizó un análisis de sensibilidad al modelo, con variaciones entre $\pm 50\%$ de los valores óptimos encontrados. A pesar de las variaciones, solo el parámetro ω tuvo una respuesta similar (Véase **Figura 15**), por lo tanto, dicho parámetro, a diferencia de los parámetros K_{tr} y h , se consideró independiente de las condiciones de operación y se mantuvo constante para el proceso de obtención de AE de *L. origanoides*.

Figura 15. Análisis de sensibilidad, parámetros K_{tr} y h fijos. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.

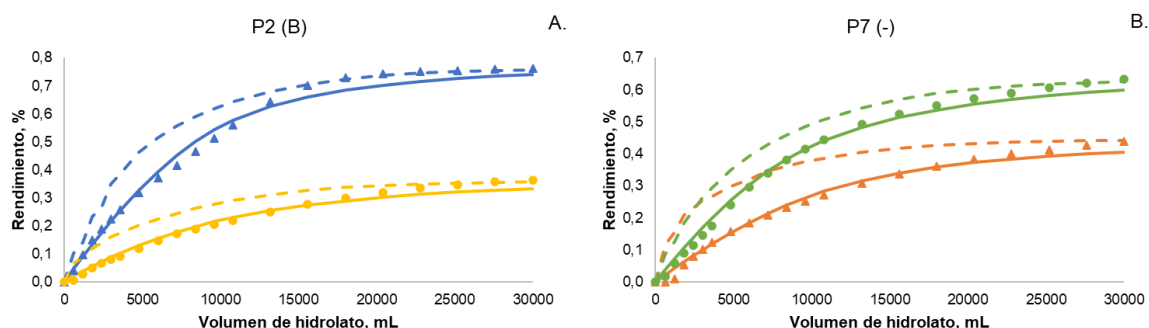


La optimización y ajuste de los parámetros cinéticos se realizó nuevamente, esta vez con un valor $\omega=0,29$ (valor obtenido en la optimización anterior), para cada una de las destilaciones. En la **Figura 16**, se observa que las líneas punteadas, correspondientes al enfoque de Cerpa y colaboradores¹⁶⁵, no se ajustaron a los

¹⁶⁵ Ibid., p.p. 909-917.

datos experimentales, mientras que las líneas continuas correspondientes al enfoque propuesto en el presente trabajo de investigación sí presentaron un mejor ajuste, lo que confirma que los parámetros cinéticos evaluados sí son dependientes de las condiciones de operación.

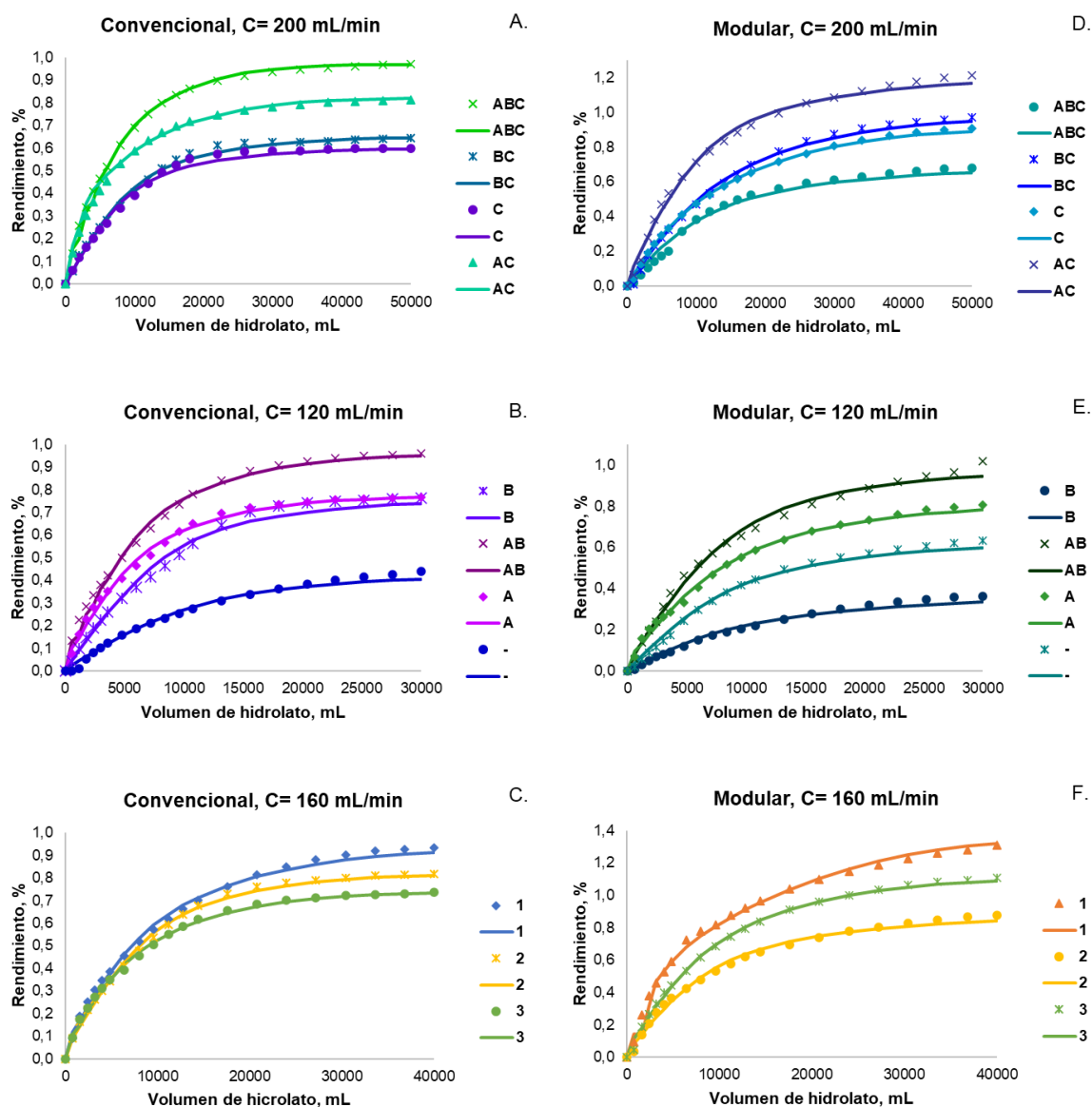
Figura 16. Comparación del enfoque de Cerpa y colaboradores¹⁶⁶ (- -) y el propuesto en el presente trabajo de investigación (—) para los alambiques convencional (▲) y modular (•). A. Tratamiento N° 2 y B. Tratamiento N° 7.



En la **Figura 17**, se presenta la evolución del rendimiento de extracción, experimental y predicho por el modelo, en función del volumen de hidrolato, para los tratamientos evaluados en el diseño experimental aplicado a cada equipo. Se puede observar un buen ajuste del modelo.

¹⁶⁶ Ibid., p.p. 909-917.

Figura 17. Curvas de extracción del AE de *L. origanoides*. (•) Datos experimentales y (—) predichos por el modelo de Cerpa y colaboradores¹⁶⁷ para diferentes condiciones de operación. Tratamientos en el alambique convencional con flujo de vapor de: A. 200 mL/min; B. 120 mL/min y C. 160 mL/min. Tratamientos en el alambique modular con el flujo de vapor de: D. 200 mL/min; E. 120 mL/min y F. 160 mL/min.



¹⁶⁷ Ibid., p.p. 909-917.

El efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros optimizados se evaluó y se encontró que solo el tamaño de partícula tuvo un efecto significativo sobre el parámetro h ($p < 0,05$). El parámetro h está relacionado con la transferencia de masa desde la interfase (aceite-agua) hacia el vapor circundante. Según el planteamiento de los autores¹⁶⁸, el espesor de la capa de aceite en la interfase se mantendrá constante durante el proceso mientras que el área de transferencia de masa variará con la masa de aceite presente. Para un tamaño de partícula mayor habrá mayor área de transferencia de masa, luego, el espesor de la capa de aceite será menor y el área de transferencia se modificará, según sea necesario. Los valores de h determinados para la obtención del AE de *L. origanoides* (0,11-3,3 μm) fueron menores que el valor reportado por Cerpa y colaboradores¹⁶⁹ (115 μm) para la obtención de AE de flores de lavandín, esto evidenció la dependencia del parámetro tanto de las condiciones de operación como de las características propias del MV.

En la **Tabla 12**, se presentan los valores de los parámetros cinéticos optimizados y los criterios de bondad de ajuste para cada destilación. Los autores del modelo propusieron un valor fijo para el parámetro $\omega = 0,01$ bajo el supuesto de que inicialmente el aceite se encuentra dentro de los tricomas (las flores de lavandín no se sometieron a reducción de tamaño en la cosecha). Si embargo, en el presente trabajo de investigación, el material de *L. origanoides* se sometió a una etapa previa de picado antes de la destilación y como producto de la optimización global realizada se encontró que ω tenía un valor diferente de cero ($\omega = 0,29$), es decir, que dicho parámetro si era afectado por la etapa de pretratamiento a la que se sometió el MV.

Los valores del parámetro K_{tr} determinados para la especie *L. origanoides* estuvieron entre 0,011-0,063 min^{-1} , y resultaron ser inferiores a los reportados por

¹⁶⁸ Ibid., p.p. 909-917.

¹⁶⁹ Ibid., p.p. 909-917.

Cerpa y colaboradores¹⁷⁰ para las flores de lavandín (0,072). Esta diferencia podría atribuirse, al igual que las diferencias de h , a las diferentes especies vegetales tratadas y sus características propias, ya que dicho parámetro está relacionado con la exudación del aceite, es decir, la velocidad con que el aceite sale de las estructuras que lo contienen hacia la interfase, es decir, también será afectado por la morfología de la planta.

El valor bajo de K_{tr} se compensó con la fracción inicial de AE fuera de los tricomas ya que permitió su fácil remoción y, a su vez, con el incremento acelerado del rendimiento de extracción en la fase temprana de su obtención.

El modelo de Cerpa y colaboradores¹⁷¹, con el enfoque de los parámetros cinéticos dependientes de las condiciones de operación, presentó un buen ajuste con los datos experimentales y predichos, con valores de AAD y MSE menores que $2,6 \times 10^{-2}$ y $1,3 \times 10^{-3}$, respectivamente. Dicho ajuste fue mejor que el obtenido por Cerpa y colaboradores¹⁷², en la destilación de flores de lavandín, bajo el enfoque de parámetros cinéticos dependientes de las características del MV.

¹⁷⁰ Ibid., p.p. 909-917.

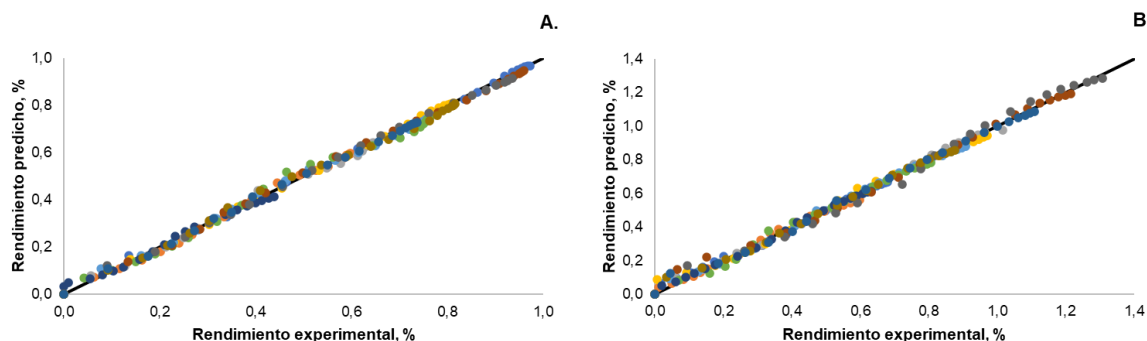
¹⁷¹ Ibid., p.p. 909-917.

¹⁷² Ibid., p.p. 909-917.

4.4. SELECCIÓN DEL MODELO

Los resultados de los criterios de ajuste indicaron que tanto el modelo de Xavier y colaboradores¹⁷³ como el de Cerpa y colaboradores¹⁷⁴ describen el proceso de obtención del AE de *L. origanoides* con un buen ajuste entre los datos experimentales y predichos, la bondad de ajuste de los modelos para los dos alambiques puede observarse en las **Figuras 18 y 19**, respectivamente.

Figura 18. Datos experimentales y datos predichos por el modelo de Xavier y colaboradores¹⁷⁵ para diferentes condiciones de operación. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.



En la simulación del modelo de Cerpa y colaboradores¹⁷⁶ para el alambique convencional, se observa una disminución en el ajuste respecto al modelo de Xavier y colaboradores¹⁷⁷, sin embargo, dicha desviación aún es aceptable para la

¹⁷³ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁷⁴ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

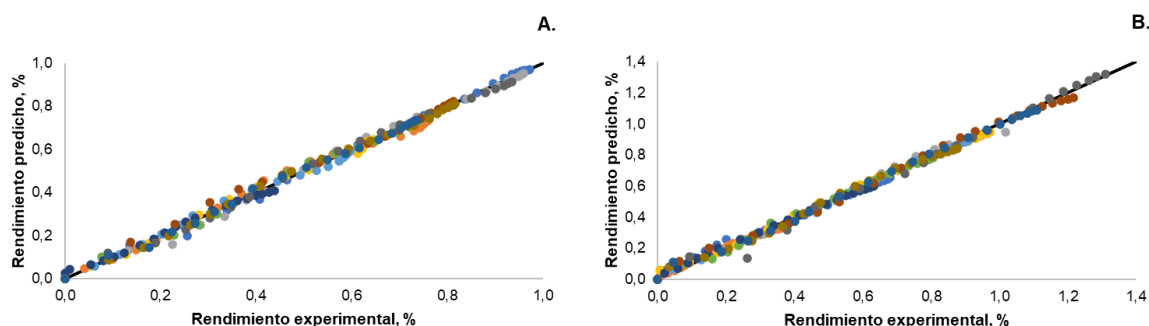
¹⁷⁵ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁷⁶ Ibid., p.p. 909-917.

¹⁷⁷ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

representación del proceso estudiado. En cuanto al alambique modular, se observa un buen ajuste de los modelos (Véanse **Figuras 18 y 19**).

Figura 19. Datos experimentales y datos predichos por el modelo de Cerpa y colaboradores¹⁷⁸ para diferentes condiciones de operación. A. Alambique convencional; B. Alambique modular.



En el modelo de Xavier y colaboradores¹⁷⁹ no se contempló un parámetro que definiera una distribución de MV diferente a la convencional, mientras que en el modelo de Cerpa y colaboradores¹⁸⁰ se tuvo en cuenta el área del alambique para la definición de la convección del vapor, sin embargo, la variación de dicho parámetro no representó un cambio significativo en los resultados obtenidos para la simulación de la DAV de *L. origanoides*. Ello permite concluir que la distribución del MV no tuvo influencia sobre los fenómenos extractivos y es un indicio de que los modelos evaluados están bien planteados y en concordancia con los fenómenos fisicoquímicos involucrados.

La prueba t se realizó para los valores de AAD y MSE calculados para cada modelo para todas las destilaciones, en ambos alambiques. El análisis se realizó en

¹⁷⁸ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

¹⁷⁹ Ibid., p.p. 599-604.

¹⁸⁰ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

Microsoft Excel bajo la suposición de varianzas iguales y se encontró que el valor estadístico t (-0,94; -0,64) fue menor que el valor crítico (1,68), luego, no hay una diferencia significativa entre las distribuciones de AAD y MSE de los dos modelos evaluados.

A pesar de que los modelos de Xavier y colaboradores¹⁸¹ y Cerpa y colaboradores¹⁸² demostraron ser una representación matemática satisfactoria del proceso de destilación por arrastre con vapor de *Lippia origanoides*, el segundo¹⁸³ presenta una ventaja respecto a la composición del aceite y es que permite predecir la composición en el equilibrio de fases y al final del proceso, mientras que el primero¹⁸⁴ solo proporciona información sobre la masa total de aceite extraído. Luego, el modelo seleccionado para representar el proceso estudiado fue el modelo de Cerpa y colaboradores¹⁸⁵.

¹⁸¹ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁸² CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

¹⁸³ Ibid., p.p. 909-917.

¹⁸⁴ XAVIER. Op. cit., p.p. 599-604.

¹⁸⁵ CERPA. Op. cit., p.p. 909-917.

5. CONCLUSIONES

La destilación por arrastre con vapor permitió obtener aceite esencial de *L. origanoides* en dos distribuciones de material vegetal, convencional y por compartimientos, con rendimientos similares. Los rendimientos obtenidos se encontraban en el rango de 0,36-1,31%.

El análisis de varianza permitió determinar el efecto significativo de la combinación de los parámetros, tamaño de partícula y flujo de vapor, sobre la respuesta combinada del rendimiento y la composición del aceite esencial, para las dos distribuciones de material vegetal evaluadas.

El análisis cromatográfico, realizado por GC/MS permitió la identificación de 59 compuestos en el aceite esencial de *L. origanoides*. Los compuestos mayoritarios fueron β -mirceno, *p*-cimeno, γ -terpineno, timol, carvacrol, *trans*- β -cariofileno, α -humuleno, *trans*-nerolidol y óxido de cariofileno. La interpretación de los espectros de masas de los dos compuestos no identificados permitió relacionarlos con un posible monoterpeno fenólico y su respectivo acetato.

La composición química del aceite esencial de *L. origanoides*, obtenido en los alambiques convencional y por compartimientos, no presentó diferencias significativas debidas a la distribución de material vegetal.

El modelo cinético basado en la presencia de células intactas y rotas representó con un buen ajuste ($AAD < 3,4 \times 10^{-2}$ y $MSE < 1,5 \times 10^{-3}$) el proceso de obtención del aceite esencial de *L. origanoides*.

Los coeficientes de transferencia de masa para la destilación por arrastre con vapor de la especie *L. origanoides* fueron determinados para las dos distribuciones de material vegetal evaluadas (convencional: 0,16-0,59 cm/min; por compartimientos: 0,095-0,35 cm/min).

El modelo cinético que considera tres etapas en el proceso de obtención del aceite esencial (exudación térmica desde los tricomas, evaporación del aceite en la interfase y su transferencia al vapor circundante) requirió de un nuevo enfoque, en

el cual los parámetros cinéticos fueron dependientes de las condiciones de operación, para reproducir los datos experimentales con un buen ajuste ($AAD < 2,6 \times 10^{-2}$ y $MSE < 1,3 \times 10^{-3}$).

Los resultados mostraron que tanto el modelo de Xavier y colaboradores como el modelo de Cerpa y colaboradores adaptado describen el proceso de obtención del aceite esencial, sin embargo, el modelo de Cerpa y colaboradores, al involucrar la composición del aceite, la convección del vapor y el equilibrio termodinámico, fue seleccionado para representar la destilación de plantas de *L. origanoides* por arrastre con vapor.

Los resultados similares obtenidos para los alambiques convencional y por compartimientos, a partir del proceso de destilación por arrastre con vapor y el buen ajuste de los modelos cinéticos evaluados, demostraron que la nueva distribución de material vegetal dentro del alambique no tuvo un efecto considerable sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial de *L. origanoides*.

BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, R. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 4 Ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2004. ISBN 978-1-932633-21-4.
- AFZAL, A. MUNIR, A. GHAFOR, A. y ALVARADO, J. Development of hybrid solar distillation system for essential oil extraction. *Renewable Energy*. 2017, vol. 113, p.p. 22-29.
- ARANGO, O. BOLAÑOS, F. VILLOTA, O. HURTADO, A. y TORO, I. Optimization of yield and thymol content of wild oregano essential oil obtained by steam distillation process. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2012, vol. 10, N° 2, p.p. 217-226.
- ARANGO, O. HURTADO, A. y TORO, I. Effect of origin, harvesting time and leaf age on the yield and content of thymol in essential oils from *Lippia origanoides* H.B.K. *Acta Agronómica (Palmira)*. 2012, vol. 61, N° 3, p.p. 207-213.
- ARANGO, O. PANTOJA, D. SANTACRUZ, L. y HURTADO, A. Antioxidant activity of essential oils of oregano (*Lippia origanoides* H.B.K.) grown in Alto Patía. *Revista Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2012, vol. 10, N° 2, p.p. 79-86.
- ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR). Biocombustibles sólidos: Determinación de la densidad a granel. ISO 17828 2015. Madrid: AENOR. 2016. p.p. 1-16.
- BABUSHOK, I. LINSTROM, J. y ZENKEVICH, G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2011, vol. 40, N° 4, p.p. 1-47.
- BETANCOURT, L. ARIZA, C. y AFANADOR, G. Effects of supplementation with oregano essential oil on ileal digestibility, intestinal histomorphology and performance of broiler chickens. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*. 2012, vol. 25, N° 2, p.p. 240-251.

- CASSEL, E. VARGAS, R. MARTÍNEZ, N. LORENZO, D. y DELLACASSA, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*. 2009, vol. 29, p.p. 171-176.
- CASSEL, E. y VARGAS, R. Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2006, vol. 50, p.p. 126-129.
- CERPA, M. MATO, R. y COCERO, M. Modeling steam distillation of essential oils: Application to lavandin super oil. *AIChE Journal*. 2008, vol.54, p.p. 909-917.
- CHATTERJEE, D. GHOSH, K. GHOSH, S. y BHATTACHARJEE, P. Supercritical carbon dioxide extraction of eugenol from tulsi leaves: Process optimization and packed bed characterization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017, vol. 118, p.p. 94-102.
- DE SOUSA, M. MESQUITA, M. ORLANDA, J. y CATUNDA, F. Chemical composition and phytotoxic activity of *Lippia origanoides* essential oil on weeds. *Australian Journal of Crop Science*. 2020, vol. 14, N° 3, p.p. 3015-3024.
- DELGADO, J. GRANDE, C. MENJÍVAR, J. y SÁNCHEZ, M. Relationship between refractive index and thymol concentration in essential oils of *Lippia origanoides* Kunth. *Chilean Journal of Agricultural and Animal Sciences*. 2016, vol.32, N° 2, p.p. 127-133.
- DENNY, E. Field distillation for herbaceous oils. 3 Ed. Tasmania: Denny, McKenzie Associates, 2001.
- Distiller. Inventor: W. YOULI. 1993. China, modelo de utilidad. CN2103559U. 27, enero, 1993.
- DURÁN, C. Optimización de elementos base de la cadena de valor de los aceites esenciales para el diseño de un prototipo de repelente de insectos. Trabajo de grado Doctor en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, 2012.
- ESCOBAR, A. Diseño y puesta en marcha de una planta piloto de arrastre con vapor para la obtención de aceites esenciales. Trabajo de grado Ingeniero Químico.

- Valencia: Universidad de Carabobo, Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, 2012.
- FRANCO, A. RAMÍREZ, N. PALOU, E. LÓPEZ, A. Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction. *Journal of Food Engineering*. 2016, vol. 170, p.p. 136-143.
- FULLER, E. ENSLEY, K. y GIDDINGS, J. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969, vol. 73, N° 11, p.p. 3679-3685.
- GARIKAPATI, K. y BIKRAM, S. Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*. 2009, vol. 44, p.p. 226-231.
- HANCI, S. SAHIN, S. YILMAZ, L. Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation. *Nahrung/Food*. 2003, vol. 47, N° 4, p.p. 252-255.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of acid value. ISO 1242:1999. Suiza: ISO. 1999. p.p. 1-4.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of ester value. ISO 709:2001. Suiza: ISO. 2001. p.p. 1-4.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of relative density method. ISO 279:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-3.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of refractive index. ISO 280:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-3.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of optical rotation. ISO 592:1998. Suiza: ISO. p.p. 1-4.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of water content-Karl Fisher method. ISO:11021. Suiza: ISO. p.p. 1-5.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Determination of freezing point. ISO:1041. Suiza: ISO. p.p. 1-2.

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Essential oils-Evaluation of miscibility in ethanol. ISO:875. Suiza: ISO. p.p. 1-4.
- KARAKAYA, S. EL, S. KARAGOZLU, N. SAHIN, S. y SUMNU, B. Microwave-assisted hydrodistillation of essential oil from rosemary. *Journal of Food Science and Technology*. 2014, vol. 51, p.p. 1056-1065.
- KOUL, V. GANDOTRA, B. KOUL, S. GHOSH, S. TIKOO, C. GUPTA, A. Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.). *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004, vol. 11, p.p. 135-139.
- MAHARAJ, S. y MCGAW, D. Mathematical model for the removal of essential oil constituents during steam distillation extraction. *Processes*. 2020, vol. 8, N° 4, p.p. 1-13.
- MAR, J. SILVA, L. AZEVEDO, S. FRANÇA, L. GOES, A. dos SANTOS, A. BEZERRA, J. NUNOMURA, R. MACHADO, M. y SANCHES, E. *Lippia origanoides* essential oil: An efficient alternative to control *Aedes aegypti*, *Tetranychus urticae* and *Cerataphis lataniae*. *Industrial Crops and Products*. 2018, vol. 111, p.p. 292-297.
- MARRERO, J. y GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*. 2001, vol. 183-184, p.p. 183-208.
- MATUSINSKY, P. ZOUHAR, M. PAVELA, R. y NOVY, P. Antifungal effect of five essential oils against important pathogenic fungi of cereals. *Industrial Crops and Products*. 2015, vol. 67, p.p. 208-215.
- MEZIANE, I. BALI, N. BELBLIDIA, N. ABATZOGLOU, N. y BENYOUSSEF, E. The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2019, vol. 15, p.p. 1-9.
- MONCADA, J. TAMAYO, J. y CARDONA, C. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from oregano (*Origanum vulgare*) and rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in Colombia. *Journal of Cleaner Production*. 2016, vol.112, N° 1, p.p. 172-181.
- MONCADA, J. TAMAYO, J. y CARDONA, C. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from citronella (*Cymbopogon winteriana*)

- and lemongrass (*Cymbopogon citratus*): A Colombian case to evaluate different extraction technologies. *Industrial Crops and Products*. 2014, vol. 54, p.p. 175-184.
- MONGKHOLKHAJORN SILP, D. DOUGLAS, S. DOUGLAS, P. ELKAMEL, A. TEPPAITOON, W. PONGAMPAL, S. Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds-a modelling study. *Journal of Food Engineering*. 2005, vol. 71, p.p. 331-340.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Webbook, Base de datos de referencia estándar del NIST 69. [En línea]. Gaithersburg, EE. UU. 2018. [Citado el 22 de junio de 2021]. Disponible en: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- NEIRA, L. MANTILLA, J. STASHENKO, E. y ESCOBAR, P. Toxicidad, genotoxicidad y actividad anti-Leishmania de aceites esenciales obtenidos de cuatro (4) quimiotipos del género *Lippia*. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, BLACPM*. 2018, vol. 17, N° 1, p.p. 68-83. ISSN 0717-7917.
- OLIVEIRA, D. LEITAO, G. BIZZO, H. LOPES, D. ALVIANO, D. ALVIANO, C. y LEITAO, S. Chemical and antimicrobial analyses of essential oil of *Lippia origanoides* H.B.K. *Food Chemistry*. 2007, vol. 101, N° 1, p.p. 236-240.
- PIRES, V. ALMEIDA, R. WAGNER, V. LUCAS, A. VARGAS, R. y CASSEL, E. Extraction process of the *Achyrocline satureioides* (Lam) DC essential oil by steam distillation modeling, aromatic potential and fractionation. *Journal of Essential Oil Research*. 2019, vol. 31, p.p. 1-11.
- POONPAINVOONPIPAT, T. PANGNAKORN, U. SUVUNNAMEK, U. TEERARAK, M. CHAROENYING, P. y LAOSINWATTANA, C. Phytotoxic effects of essential oil from *Cymbopogon citratus* and its physiological mechanisms on barnyardgrass (*Echinochloa-crus-galli*). *Industrial Crops and Products*. 2013, vol. 41, p.p. 403-407.
- REICHERT, F. SCARIOT, M. MULINARI, J. MAZUTTI, M. TREICHEL, H. y MOSSI, A. Essential oils applications in agriculture. En: Miranda PETERS. 1 Ed. *Essential*

- Oils*. New York: Nova Science Publishers Inc., 2016, p.p. 153-166. ISBN 978-1-63484-351-5.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*. 1996, vol.10, p.p. 1-37.
- REXWINKEL, G. HEESINK, A. y SWAAIJ, W. Mass transfer in packed beds at low Peclet numbers-wrong experiments or wrong interpretations. *Chemical Engineering Science*. 1997, vol. 52, p.p. 3995-4003.
- ROMDHANE, M. y TIZAOUI, C. The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005, vol. 80, p.p. 759-766.
- SAMADI, M. ZAINAL, Z. YUNUS, R. AWANG, D. YOSHIDA, H. y HAI LOK, E. Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017, vol. 25, p.p. 216-222.
- SANFORD, S. y BOHNHOFF, D. New essential oil distillation system design and construction-year 1. ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING. 16-19, julio, 2017: Spokane, Washington. p.p. 1-7.
- SARRAZIN, S. da Silva, L. de ASSUNÇÃO, A. OLIVEIRA, R. CALAO, V. da SILVA, R. STASHENKO, E. MAIA, J. y MOURÃO, R. Antimicrobial and seasonal evaluation of the carvacrol-chemotype oil from *Lippia origanoides* Kunth. *Molecules*. 2015, vol. 20, N° 2, p.p. 1860-1871.
- SARTOR, R. SECCHI, A. SOARES, R. y CASSEL, E. Dynamic simulation of rosemary essential oil extraction in and industrial steam distillation unit. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, vol. 50, p.p. 3955-3959.
- SOTO, L. SACRAMENTO, J. ACERETO, P. PERAZA, E. REYES, C. y ROCHA, J. Extraction yield of essential oil from *Lippia graveolens* leaves by steam distillation at laboratory and pilot scales. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2017, vol. 20, N°. 3, p.p. 610-621.

- SOUZA, L. FONSECA, F. SILVA, J. SILVA, A. SILVA, J. y MARTINS, E. Essential oil composition natural population of *Lippia organoides* (Verbenaceae) during dry and rainy seasons. *Biología Tropical*. 2019, vol. 67, N°.1, p.p. 278-285.
- SOVOVÁ, H. y ALEKSOVSKI, S. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 2006, vol. 21, p.p. 881-889.
- STASHENKO, E. Aceites esenciales. Bucaramanga: Publicaciones UIS, Universidad Industrial de Santander, 2009. ISBN 978-958-44-5944-2.
- STASHENKO, E. MARTÍNEZ, J. CALA, M. DURÁN, D. y CABALLERO, D. Chromatographic and mass spectrometric characterization of essential oils and extracts from *Lippia* (Verbenaceae) aromatic plants. *Journal of Separation Science*. 2013, vol. 36, p.p. 192-202.
- STASHENKO, E. MARTÍNEZ, J. RUIZ, C. ARIAS, G. DURÁN, C. SALGAR, W. y CALA, M. *Lippia organoides* chemotype differentiation based on essential oil GC-MS and principal component analysis. *Journal of Separation Science*. 2010, vol. 33, p.p. 93-103.
- STASHENKO, E. RUÍZ, C. MUÑOZ, A. CASTAÑEDA, M. y MARTÍNEZ, J. Composition and antioxidant activity of essential oils of *Lippia organoides* H.B.K. grown in Colombia. *Natural Product Communications*. 2008, vol. 3, N° 4, p.p. 563-566.
- SVETOMIR, M. STOJANOVIC, T. PALIC, R. LAZIC, M. y VELIKOVIC, V. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.). *Biochemical Engineering Journal*. 2008, vol. 39, p.p. 547-553.
- TAN, C. LIANG, S. y LIOU, D. Fluid-Solid mass transfer in a supercritical Fluid Extractor. *The Chemical Engineering Journal*. 1988, vol. 38, p.p. 17-22.
- TELES, S. PEREIRA, L. MUNIZ, L. MALHEIRO, R. MACHADO, S. LUCCHESI, A. y SILVA, F. Organic and mineral fertilization influence on biomass and essential oil production, composition and antioxidant activity of *Lippia organoides* H.B.K. *Industrial Crops and Products*. 2014, vol. 59, p.p. 169-176.

- TOCHIGUI, K. YAMAGISHI, M. ANDO, S. MATSUDA, H. y KURIHARA, K. Prediction of Antoine constants using a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, vol. 297, p.p. 200-204.
- TOZIN, L. CARVALHO, S. RODRIGUES, S. y RODRIGUES, T. Glandular trichome diversity on leaves of *Lippia organoides* and *Lippia stachyoides* (Verbenaceae): morphology, histochemistry, and ultrastructure. *Botany*. 2015, vol. 93, N° 5, p.p. 297-306.
- TOZIN, L. MARQUES, M. y RODRIGUES, T. Glandular trichome density and essential oil composition in leaves and inflorescences of *Lippia organoides* Kunth (Verbenaceae) in the Brazilian Cerrado. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2015, vol. 87, N° 2, p.p. 943-953.
- TYN, M. y CALUS, W. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1975, vol. 20, p.p. 106-109.
- VALDERRAMA, F. y RUIZ, F. An optimal control approach to steam distillation of essential oils from aromatic plants. *Computer and Chemical Engineering*. 2018, vol. 117, p.p. 25-31.
- VÁSQUEZ, D. El orégano de monte (*Lippia organoides*) del Alto Patía. Efecto del método de obtención de sus extractos sobre la composición y la actividad antioxidante de los mismos. Trabajo de grado Magister en Ciencias Químicas. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. 2012.
- VELTEN, K. Mathematical modeling and simulation. Introduction for scientists and engineers. Alemania: WILEY VCH, 2009. p.p. 1-116. ISBN 978-3-527-40758-8.
- VERA, S. ZAMBRANO, D. MÉNDEZ, S. RODRÍGUEZ, F. STASHENKO, E. y DUQUE, J. Essential oils with insecticidal activity against larvae of *Aedes aegypti* (Diptera Culicidae). *Parasitology Research*. 2014, vol. 113, N° 7, p.p. 2647-2654.
- VICUÑA, G. STASHENKO, E. y FUENTES, J. Chemical composition of the *Lippia organoides* essential oils and their antigenotoxicity against bleomycin-induced DNA damage. *Fitoterapia*, 2010, vol. 81, N° 5, p.p. 343-349.
- VIEIRA, G. DIAS, B. y OZÓRIO, D. Essential oils: properties, applications, extraction methods and perspectives. En: *Essential oils: Historical Significance,*

- Chemical Composition and Medicinal Uses and Benefits. New York: Miranda Peters. 1 Ed. 2016. Cap. 1, p.p. 1-18.
- WAKAO, N y FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*. 1978, vol. 33, p.p. 1375-1384.
- WILKE, C. y LEE, C. Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1955, vol. 47, N° 6, p.p. 1253-1257.
- XAVIER, V. VARGAS, R. CASSEL, E. LUCAS, A. SANTOS, M. MONDIN, C. y SARTOR, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. *Industrial Crops and Products*. 2011, vol. 33, p.p. 599-604.
- YADAV, A. CHIKATE, S. VILAT, R. SURYAWANSHI, M. y KUMBHAR, G. Review on steam distillation: A promising technology for extraction of essential oil. *International Journal of Advance Engineering and Research Development*. 2017, vol.4, N° 4, p.p. 667-671.
- YANG, N. LI, A. WAN, F. LIU, W. y JOHNSON, D. Effects of plant essential oils on immature and adult sweetpotato whitefly, *Bemisia tabaci* biotype B. *Crop Protection*. 2010, vol. 29, N° 10, p.p. 1200-1207.
- YAWS, C. Yaws' critical property data for chemical engineers and chemists. *Knovel: New York*, 2014.
- YAWS, C. Yaws' Handbook of physical properties for hydrocarbons and chemicals. *Knovel: New York*, 2008.

ANEXOS

Anexo A. Resultados del análisis de varianza (ANOVA).

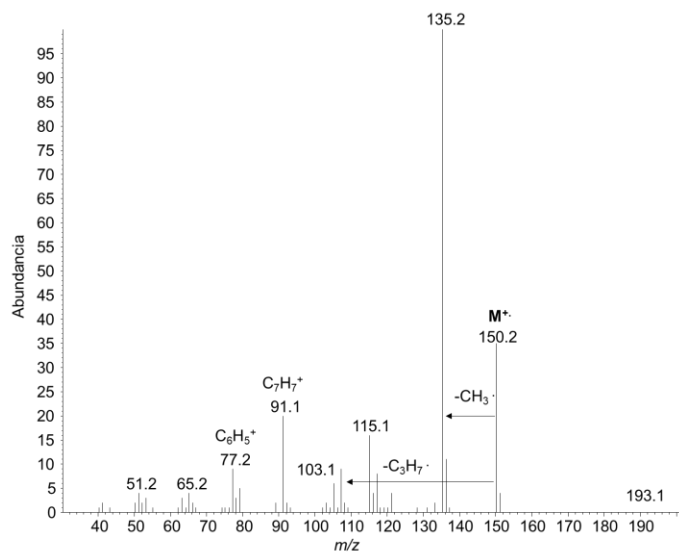
Respuesta combinada del alambique convencional

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P
A	$1,2 \times 10^{-1}$	1	$1,2 \times 10^{-1}$	6,6	0,062
B	$1,1 \times 10^{-1}$	1	$1,1 \times 10^{-1}$	6,0	0,070
C	$2,6 \times 10^{-2}$	1	$2,6 \times 10^{-2}$	1,4	0,30
AB	$1,0 \times 10^{-2}$	1	$1,0 \times 10^{-2}$	0,55	0,50
AC	$1,6 \times 10^{-1}$	1	$1,6 \times 10^{-1}$	9,3	0,038
BC	$4,5 \times 10^{-4}$	1	$4,5 \times 10^{-4}$	0,025	0,88
Error	$7,1 \times 10^{-2}$	4	$1,8 \times 10^{-2}$		
Total	$4,9 \times 10^{-1}$	10	$4,9 \times 10^{-2}$		

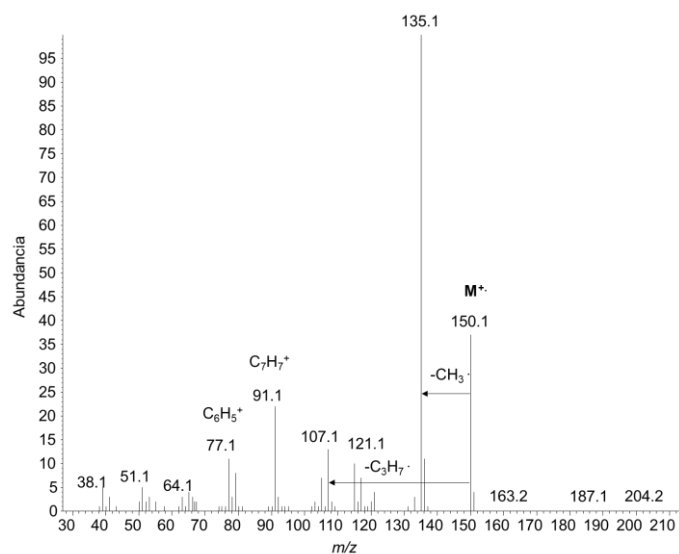
Respuesta combinada del alambique modular

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P
A	$1,1 \times 10^{-1}$	1	$1,1 \times 10^{-1}$	4,5	0,10
B	$3,1 \times 10^{-2}$	1	$3,1 \times 10^{-2}$	1,2	0,33
C	$8,4 \times 10^{-5}$	1	$8,4 \times 10^{-5}$	0,0034	0,96
AB	$2,4 \times 10^{-2}$	1	$2,4 \times 10^{-2}$	0,96	0,38
AC	$2,3 \times 10^{-1}$	1	$2,3 \times 10^{-1}$	9,2	0,039
BC	$2,4 \times 10^{-4}$	1	$2,4 \times 10^{-4}$	0,010	0,93
Error	$1,0 \times 10^{-1}$	4	$2,5 \times 10^{-2}$		
Total	$4,9 \times 10^{-1}$	10	$4,9 \times 10^{-2}$		

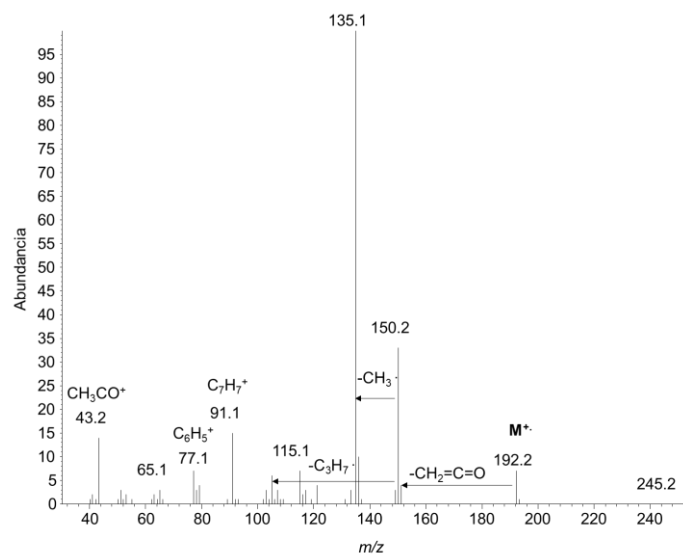
Anexo B. Espectros de masas obtenidos por GC/MS (EI, 70 eV).



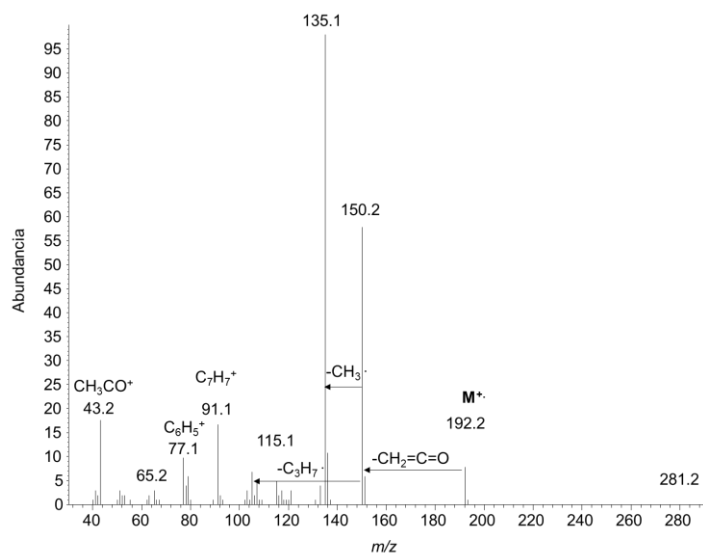
Espectro de masas correspondiente al compuesto timol. m/z (I%): 150 (33%), 136 (11%), 135 (100%), 115 (18%), 91 (22%).



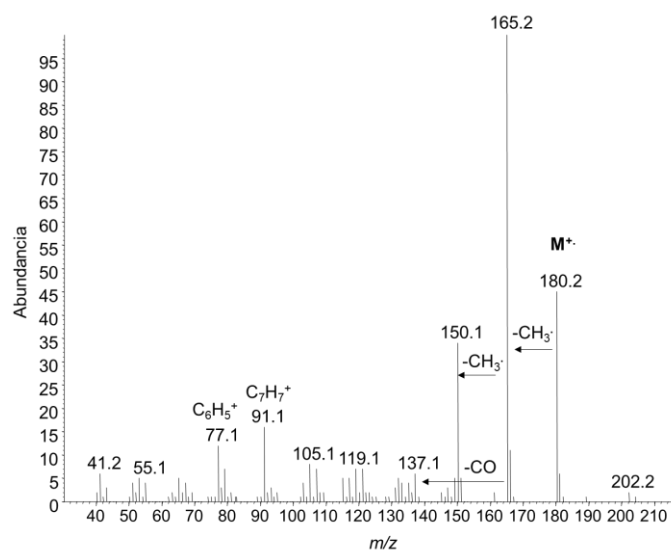
Espectro de masas correspondiente al compuesto carvacrol. m/z (I%): 150 (37%), 136 (11%), 135 (100%), 107 (12%), 91 (21%).



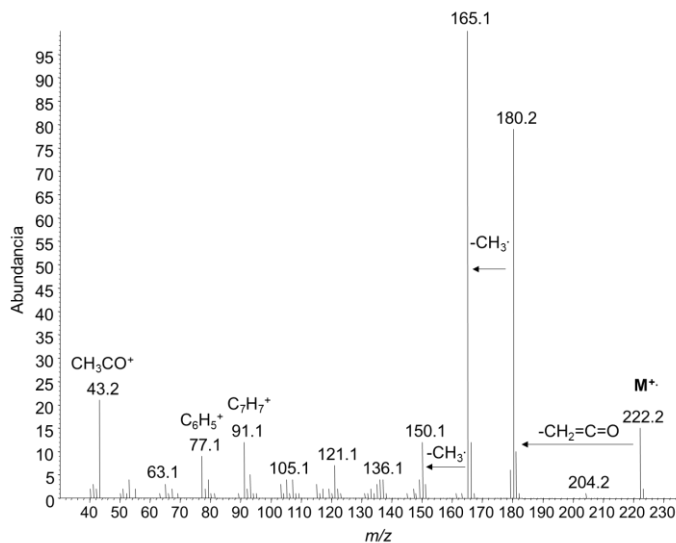
Espectro de masas correspondiente al compuesto acetato de timilo. m/z (I%): 192 (6%), 150 (32%), 136 (10%), 135 (100%), 91 (11%), 43 (6%).



Espectro de masas correspondiente al compuesto acetato de carvacrilo. m/z (I%): 192 (7%), 150 (58%), 136 (10%), 135 (100%), 91 (12%), 43 (7%).

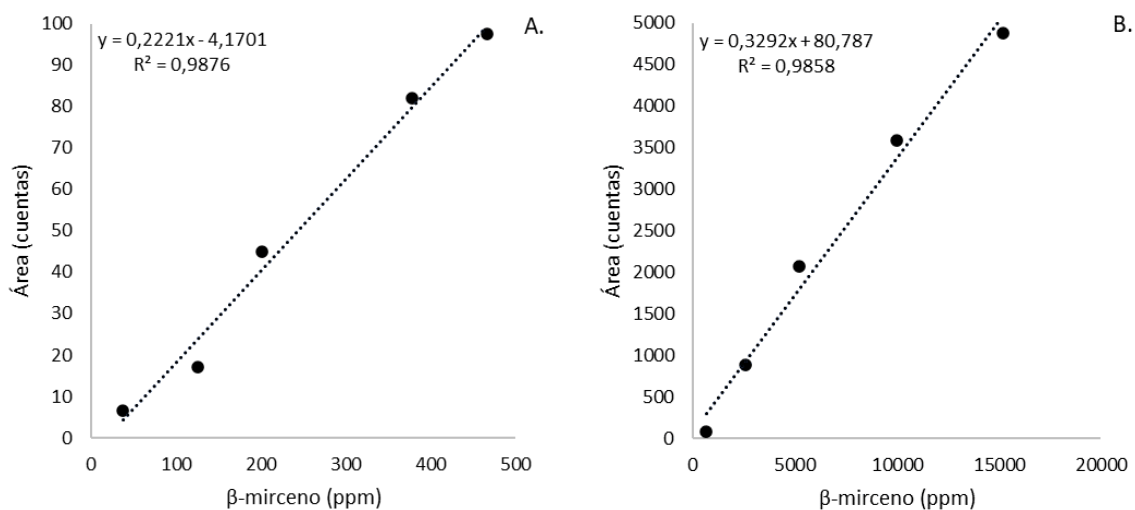


Espectro de masas correspondiente al compuesto no identificado (tentativamente, monoterpeneo fenólico) en el tiempo de retención, $t_R = 38,75$ min. m/z (I%): 180 (45%), 165 (100%), 150 (34%), 91 (16%), 77 (12%).

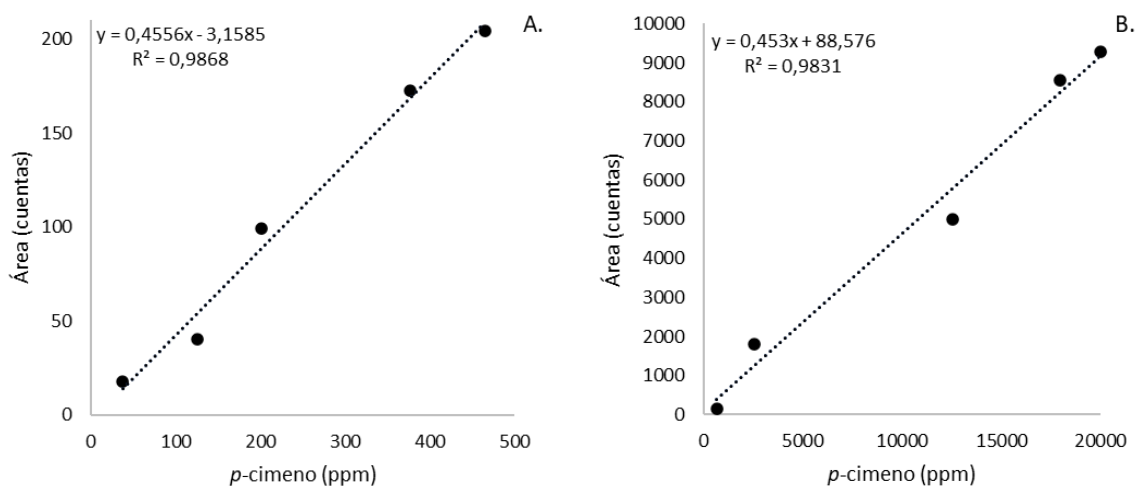


Espectro de masas correspondiente al compuesto no identificado (tentativamente, acetato del compuesto con $t_R = 38,75$ min) en el tiempo de retención $t_R = 40, 87$ min. m/z (I%): 222 (15%), 180 (79%), 165 (100%), 150 (12%), 91 (12%), 43 (21%).

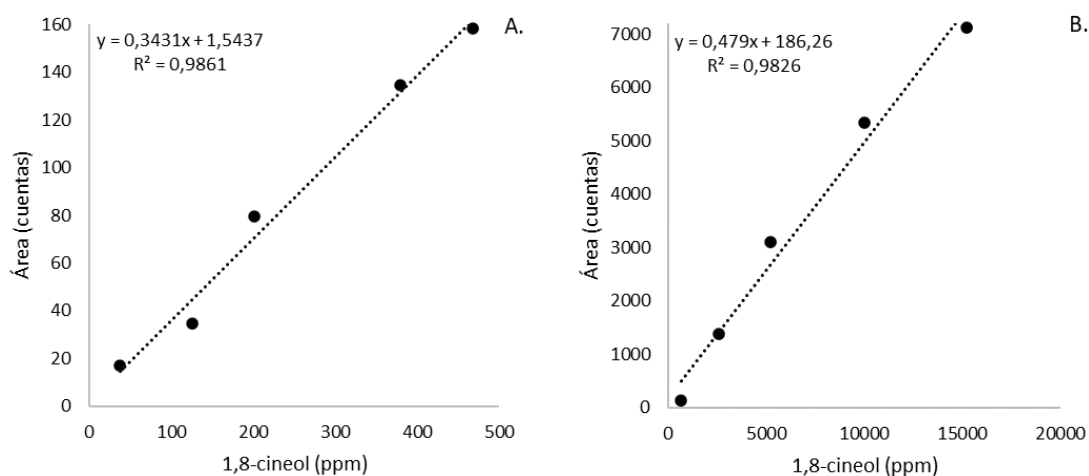
Anexo C. Curvas de calibración de los componentes mayoritarios del aceite esencial de *L. origanoides*.



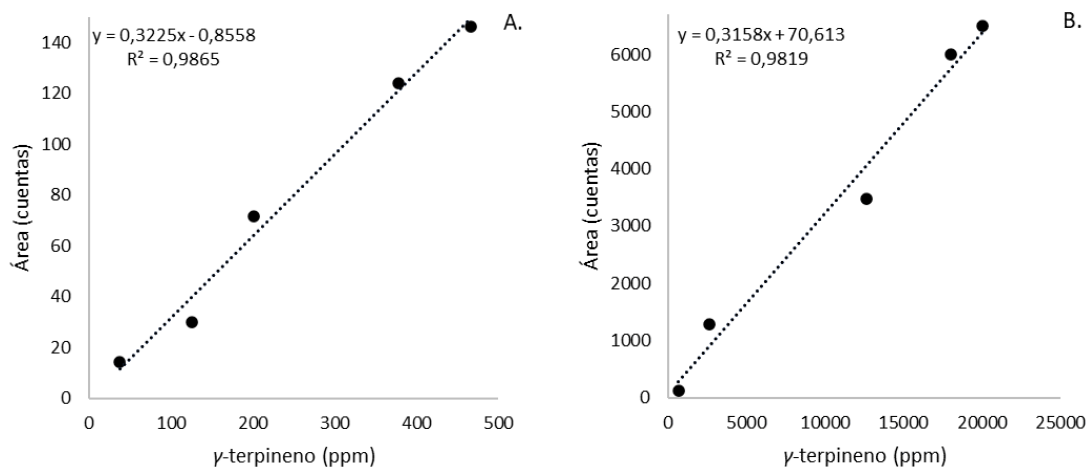
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del β -mirceno, obtenidas por GC-FID.



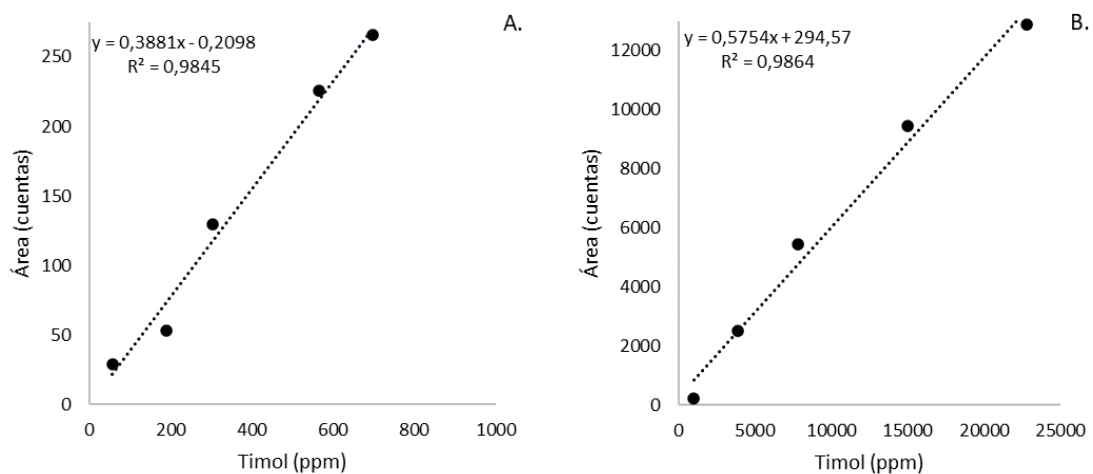
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del p -cimeno, obtenidas por GC-FID.



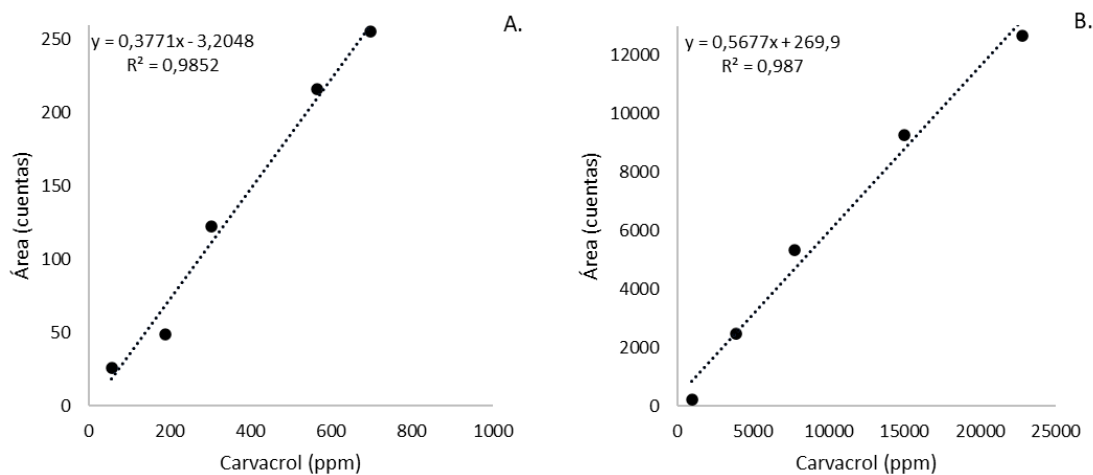
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del 1,8-cineol, obtenidas por GC-FID.



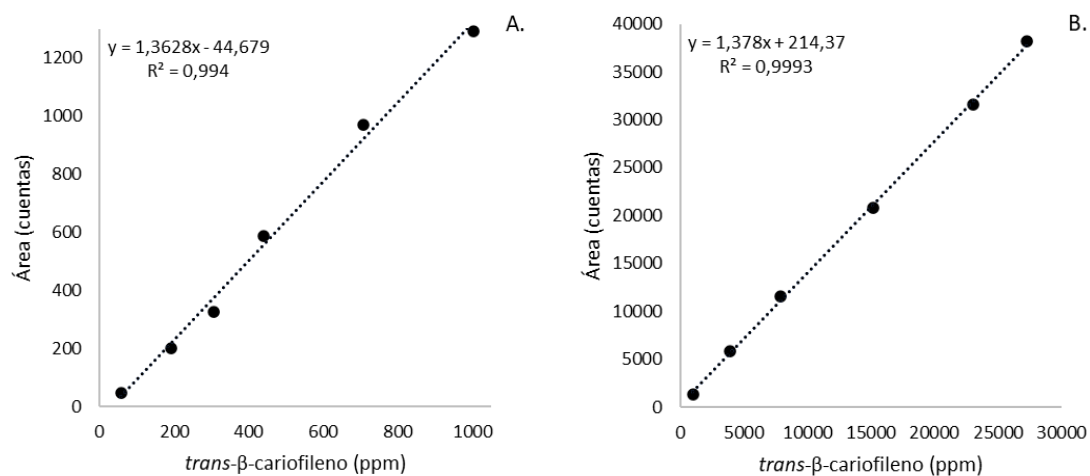
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del γ -terpineno, obtenidas por GC-FID.



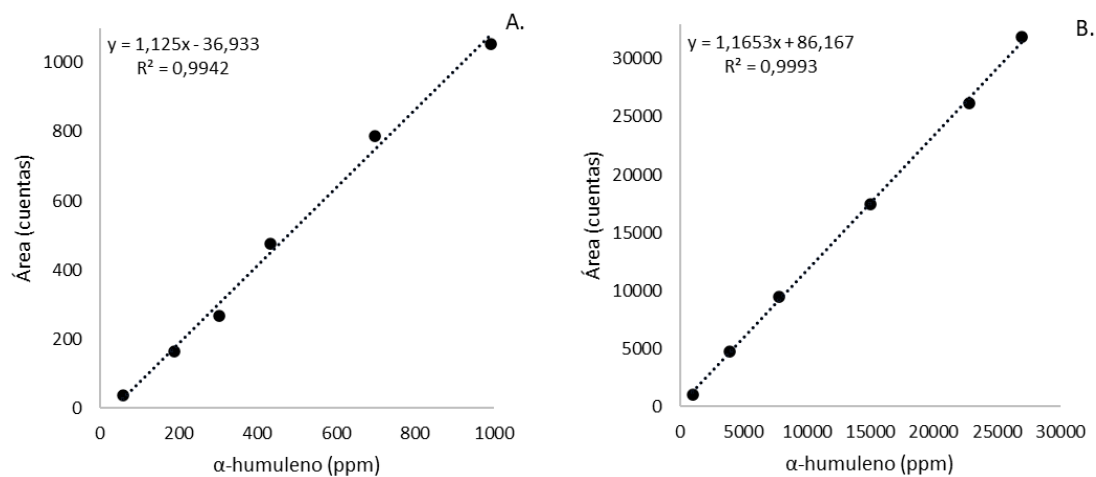
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del timol, obtenidas por GC-FID.



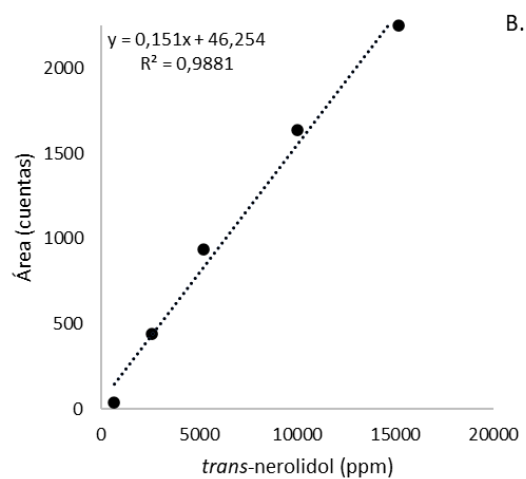
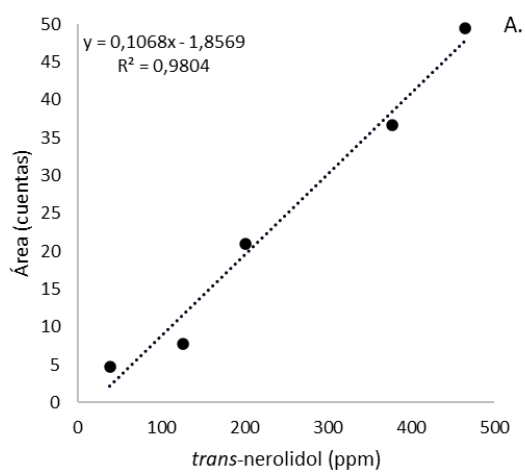
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del carvacrol, obtenidas por GC-FID.



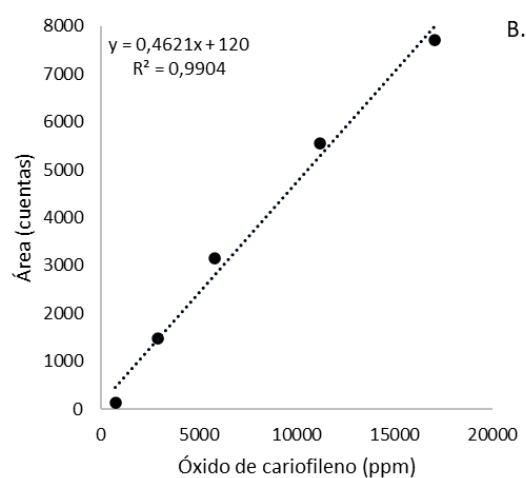
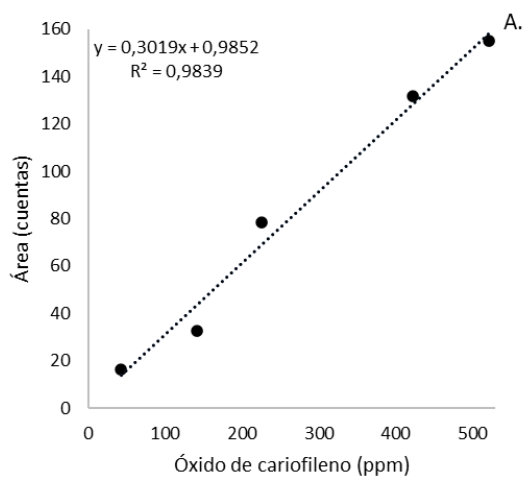
Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del *trans*-β-cariofileno, obtenidas por GC-FID.



Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del α-humuleno, obtenidas por GC-FID.



Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del *trans*-nerolidol, obtenidas por GC-FID.



Curvas de calibración en rangos A. Bajo y B. Alto del óxido de cariofileno, obtenidas por GC-FID.

Anexo D. Cuantificación por GC/FID de los componentes presentes en los aceites esenciales de *L. origanoides*, obtenidos por DAV, en el alambique convencional, según el tratamiento experimental.

N° Fig. 12	Compuestos	Tipo	Índices de retención lineales		mg de sustancia/ g AE										
			DB-5MS		Alambique convencional										
			Exp.	Lit.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	α -Tujeno ^{a, b, d}	M	927	928 0	<LOQ	<LOQ	4,75	8,15	5,58	<LOQ	<LOQ	4,52	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2	α -Pineno ^{a, b, d}	M	935	936 0	<LOQ	<LOQ	4,78	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3	Canfeno ^{a, b, d}	M	952	950 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4	1-Octen-3-ol ^{a, b, h}	CO	980	980 0	<LOQ	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5	β -Mirceno ^{a, b, c}	M	990	989 0	12,9	9,6	18,0	10,9	6,2	16,5	19,9	20,5	14,6	11,2	16,7
6	α -Terpineno ^{a, b, e}	M	1019	1022 0	<LOQ	5,79	4,76	7,05	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,97	<LOQ	5,83	7,47
7	<i>p</i> -Cimeno ^{a, b, c}	M	1028	1029 0	43,3	41,6	58,9	48,4	35,0	58,2	85,3	73,0	50,3	40,4	56,7
8	Limoneno ^{a, b, e}	M	1032	1034 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	1,8-Cineol ^{a, b, c}	MO	1035	1040 0	5,91	7,70	<LOQ	7,60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,70	6,87	<LOQ
10	γ -Terpineno ^{a, b, c}	M	1061	1065 0	35,1	28,6	48,6	35,6	17,9	44,6	44,1	42,0	42,8	30,8	36,5
11	Hidrato de <i>cis</i> -sabineno ^{a, b, f}	MO	1073	1075 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
12	Terpinoleno ^{a, b, g}	M	1088	1087 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	<i>p</i> -Cimeneno ^{a, b, g}	M	1093	1088 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ
14	Linalol ^{a, b, f}	MO	1100	1101 0	4,25	<LOQ	6,39	7,96	5,78	6,84	<LOQ	<LOQ	5,37	4,99	7,41
15	Borneol ^{a, b, f}	MO	1180	1182 0	<LOQ	5,15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
16	Umbellulona ^{a, b, f}	MO	1186	1188 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
17	Terpinen-4-ol ^{a, b, f}	MO	1193	1189 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ
18	α -Terpineol ^{a, b, f}	MO	1203	1203 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,71	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
19	Metil timil éter ^{a, b, h}	CO	1231	1234 0	<LOQ	<LOQ	7,67	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22,3	11,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ
20	Metil carvacril éter ^{a, b, h}	CO	1241	1243 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
21	Timol ^{a, b, c}	CO	1295	1290 0	166	227	192	239	150	176	224	260	157	134	201
22	Carvacrol ^{a, b, c}	CO	1306	1304 0	225	292	275	389	228	270	265	327	218	187	244
23	Acetato de timilo ^{a, b, i}	CO	1346	1351 0	<LOQ	<LOQ	8,88	<LOQ	10,1	<LOQ	<LOQ	14,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Anexo D. Continuación

24	Acetato de carvacrilo ^{a, b, i}	CO	1365	1373	0	<LOQ	9,53	<LOQ	10,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,64	<LOQ	10,5	<LOQ
25	Acetato de geranilo ^{a, b, i}	CO	1375	1380	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	α -Copaeno ^{a, b, j}	S	1381	1387	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	2,5-Dimetoxi- <i>p</i> -cimeno ^{a, b, i}	SO	1414	1421	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
28	<i>trans</i> - β -Cariofileno ^{a, b, c}	S	1432	1436	0	40,8	19,9	32,1	37,6	19,2	30,9	35,0	67,9	22,1	20,8	35,1
29	<i>trans</i> - α -Bergamoteno ^{a, b, j}	S	1435	1435	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
30	<i>trans</i> - β -Farneseno ^{a, b, j}	S	1439	1456	0	7,13	<LOQ	5,84	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ
31	α -Humuleno ^{a, b, c}	S	1467	1472	0	11,6	7,36	9,76	13,7	7,27	9,13	11,6	17,6	7,77	6,49	9,16
32	N.I. (posible monoterpeneo fenólico); (Anexo B). ^k	CO	1481	-		<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,54	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,54	<LOQ	<LOQ	<LOQ
33	γ -Muuroleno ^{a, b, f}	S	1482	1476	0	<LOQ	7,95	<LOQ	12,8	<LOQ	10,5	<LOQ	<LOQ	7,13	7,55	<LOQ
34	Curcumeno ^{a, b, k}	S	1486	1482	0	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	8,62	ND	ND	<LOQ
35	Germacreno D ^{a, b, k}	S	1490	1481	0	<LOQ	24,8	<LOQ	42,9	26,9	<LOQ	18,7	41,4	<LOQ	<LOQ	27,6
36	β -Selineno ^{a, b, k}	S	1492	1486	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
37	α -Muuroleno ^{a, b, k}	S	1498	1498	0	5,69	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ
38	α -Selineno ^{a, b, k}	S	1505	1505	0	7,67	<LOQ	5,82	7,88	<LOQ	6,31	7,84	12,0	<LOQ	<LOQ	7,26
39	β -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1513	1515	0	19,0	13,7	16,3	20,3	11,3	15,3	20,9	30,4	11,6	12,0	19,4
40	γ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1522	1526	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
41	δ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1525	1530	0	7,39	<LOQ	6,22	8,42	<LOQ	<LOQ	8,00	11,7	<LOQ	<LOQ	6,88
42	<i>trans</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1530	1534	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
43	γ -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1545	1533	0	5,88	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,81	<LOQ	<LOQ	<LOQ
44	<i>cis</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1548	1536	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
45	α -Calacoreno ^{a, b, k}	S	1551	1546	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ
46	Selin-3,7(11)-diene ^{a, b, k}	S	1552	1541	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	N.I. (posible acetato del compuesto con t _R = 38,75 min); (Anexo B). ^l	CO	1558	-		47,4	27,4	39,7	28,9	21,9	38,7	13,2	83,6	26,2	27,9	48,5
48	<i>trans</i> -Nerolidol ^{a, b, c}	SO	1565	1566	0	37,8	38,3	31,1	59,9	36,8	42,2	32,2	60,6	18,8	30,8	50,5
49	Germacreno B ^{a, b, l}	S	1570	1581	0	<LOQ	7,29	<LOQ	<LOQ	7,52	<LOQ	<LOQ	10,6	6,28	<LOQ	<LOQ

Anexo D. Continuación

50	Óxido de cariofileno ^{a, b, c}	SO	1594	1600	0	13,4	12,7	10,4	19,2	10,7	11,4	15,5	28,7	<LOQ	7,63	14,9
51	Guaíol ^{a, b, m}	SO	1604	1597	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
52	Epóxido de humuleno ^{a, b, m}	SO	1622	1605	0	5,15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
53	1,10-di- <i>epi</i> -cubenol ^{a, b, m}	SO	1625	1612	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
54	<i>cis</i> -Cadin-4-en-7-ol ^{a, b, m}	SO	1636	1643	0	<LOQ	<LOQ	7,14	<LOQ	<LOQ	8,44	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,06	<LOQ
55	<i>epi</i> - α -Muurolo ^{a, b, m}	SO	1642	1641	0	9,62	9,74	6,00	21,6	10,7	7,27	<LOQ	16,9	<LOQ	<LOQ	8,92
56	α -Cadino ^{a, b, m}	SO	1651	1652	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
57	α -Eudesmol ^{a, b, m}	SO	1666	1674	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,59	5,91	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,63
58	Selin-11-en-4- α -ol ^{a, b, m}	SO	1668	1655	0	<LOQ	<LOQ	5,32	6,97	ND	7,51	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,07
59	β -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1671	1672	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,57	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,50	<LOQ	<LOQ	<LOQ
60	Intermedeol ^{a, b, m}	SO	1680	1666	0	5,03	<LOQ	<LOQ	8,59	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
61	α -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1691	1683	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Nota: M: Monoterpenos; MO: Monoterpenos oxigenados; CO: Compuestos oxigenados; S: Sesquiterpenos; SO: Sesquiterpenos oxigenados. ND: No detectado. <LOQ: inferior al límite de cuantificación.

^a Identificación tentativa basada en los espectros de masas (MS, EI, 70 eV, coincidencia > 90%).

^b Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales en columna DB-WAX y DB-5MS. ([1] Adams¹⁸⁶, [2] Babushok *et al*¹⁸⁷. y [3] NIST 2017¹⁸⁸).

^c Identificación confirmatoria por MS y IRL con sustancias de referencia certificadas.

Cantidad expresada en equivalentes de ^d β -mirceno, ^e *p*-cimeno, ^f 1,8-cineol, ^g γ -terpineno, ^h timol, ⁱ carvacrol, ^j *trans*- β -cariofileno, ^k α -humuleno, ^l *trans*-nerolidol y ^m óxido de cariofileno.

¹⁸⁶ ADAMS. Op. cit.

¹⁸⁷ BABUSHOK. Op. cit., p.p. 1-47.

¹⁸⁸ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Op. cit.

Anexo E. Cuantificación por GC/FID de los componentes presentes en los aceites esenciales de *L. origanoides*, obtenidos por DAV, en el alambique modular, según el tratamiento experimental.

N° Fig. 12	Compuestos	Tipo	Índices de retención lineales		mg de sustancia/ g AE										
			DB-5MS		Alambique modular										
			Exp.	Lit.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	α -Tujeno ^{a, b, d}	M	927	928 0	<LOQ	<LOQ	8,29	<LOQ	<LOQ	8,77	<LOQ	11,7	11,0	5,50	5,76
2	α -Pineno ^{a, b, d}	M	935	936 0	5,11	<LOQ	7,71	<LOQ	<LOQ	7,23	5,89	<LOQ	<LOQ	5,95	8,03
3	Canfeno ^{a, b, d}	M	952	950 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4	1-Octen-3-ol ^{a, b, h}	CO	980	980 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5	β -Mirceno ^{a, b, c}	M	990	989 0	16,9	15,3	27,9	13,3	<LOQ	28,6	17,2	44,5	25,0	18,8	28,7
6	α -Terpineno ^{a, b, e}	M	1019	1022 0	5,59	7,31	5,74	6,66	<LOQ	7,82	<LOQ	9,96	<LOQ	6,83	<LOQ
7	<i>p</i> -Cimeno ^{a, b, c}	M	1028	1029 0	56,9	71,7	120,9	66,2	26,9	130,7	69,1	145,0	57,4	94,9	89,4
8	Limoneno ^{a, b, e}	M	1032	1034 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,74	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	1,8-Cineol ^{a, b, c}	MO	1035	1040 0	16,1	21,9	8,78	10,9	<LOQ	11,7	34,0	25,7	8,60	15,3	10,5
10	γ -Terpineno ^{a, b, c}	M	1061	1065 0	13,3	19,0	39,0	22,6	9,39	50,7	23,3	42,0	14,6	20,8	29,8
11	Hidrato de <i>cis</i> -sabineno ^{a, b, f}	MO	1073	1075 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
12	Terpinoleno ^{a, b, g}	M	1088	1087 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ
13	<i>p</i> -Cimeneno ^{a, b, g}	M	1093	1088 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	Linalol ^{a, b, f}	MO	1100	1101 0	<LOQ	5,60	<LOQ	7,75	<LOQ	5,49	9,49	7,84	8,18	<LOQ	<LOQ
15	Borneol ^{a, b, f}	MO	1180	1182 0	5,73	7,63	<LOQ	6,79	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,01
16	Umbellulona ^{a, b, f}	MO	1186	1188 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
17	Terpinen-4-ol ^{a, b, f}	MO	1193	1189 0	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	α -Terpineol ^{a, b, f}	MO	1203	1203 0	6,42	<LOQ	<LOQ	7,67	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,58	6,66
19	Metil timil éter ^{a, b, h}	CO	1231	1234 0	23,3	26,0	<LOQ	28,0	<LOQ	8,99	38,5	46,8	17,5	8,63	24,8
20	Metil carvacril éter ^h	CO	1241	1243 0	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ
21	Timol ^{a, b, c}	CO	1295	1290 0	263	313	162	450	271	119	371	427	211	146	428
22	Carvacrol ^{a, b, c}	CO	1306	1304 0	57	161	270	475	201	325	165	270	211	219	257
23	Acetato de timilo ^{a, b, i}	CO	1346	1351 0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,52	<LOQ	<LOQ	9,29	13,3	12,3	<LOQ	<LOQ

Anexo E. Continuación

24	Acetato de carvacrilo ^{a, b, i}	CO	1365	1373	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,74	<LOQ	<LOQ	
25	Acetato de geranilo ^{a, b, i}	CO	1375	1380	0	7,88	9,05	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,70	9,49	3,25	<LOQ	<LOQ
26	α -Copaeno ^{a, b, j}	S	1381	1387	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
27	2,5-Dimetoxi- <i>p</i> -cimeno ^{a, b, i}	SO	1414	1421	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	
28	<i>trans</i> - β -Cariofileno ^{a, b, c}	S	1432	1436	0	37,3	42,6	34,1	52,4	22,3	45,3	53,0	62,3	50,9	35,7	36,3
29	<i>trans</i> - α -Bergamoteno ^{a, b, j}	S	1435	1435	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,53	<LOQ	<LOQ
30	<i>trans</i> - β -Farneseno ^{a, b, j}	S	1439	1456	0	<LOQ	7,86	<LOQ	7,21	<LOQ	<LOQ	9,70	7,32	<LOQ	<LOQ	<LOQ
31	α -Humuleno ^{a, b, c}	S	1467	1472	0	10,3	10,7	7,31	13,1	<LOQ	8,62	13,1	15,5	11,4	8,07	9,44
32	N.I. (posible monoterpeneo fenólico); (Anexo B). ^k	CO	1481	-		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
33	γ -Muuroleno ^{a, b, f}	S	1482	1476	0	<LOQ	<LOQ	10,1	<LOQ	10,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,22	10,4	12,1
34	Curcumeno ^{a, b, k}	S	1486	1482	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,43	ND	ND	ND
35	Germacreno D ^{a, b, k}	S	1490	1481	0	29,0	27,2	21,1	67,8	30,5	29,8	38,2	47,5	47,8	26,9	41,7
36	β -Selineno ^{a, b, k}	S	1492	1486	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
37	α -Muuroleno ^{a, b, k}	S	1498	1498	0	6,69	8,47	<LOQ	10,2	<LOQ	<LOQ	10,1	10,2	<LOQ	6,18	<LOQ
38	α -Selineno ^{a, b, k}	S	1505	1505	0	8,49	10,4	<LOQ	13,1	<LOQ	8,27	11,8	12,6	7,37	8,31	8,54
39	β -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1513	1515	0	17,3	26,1	10,8	23,7	17,1	12,1	32,5	21,1	22,8	13,4	22,5
40	γ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1522	1526	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ
41	δ -Cadineno ^{a, b, k}	S	1525	1530	0	7,79	9,36	<LOQ	13,1	<LOQ	8,68	9,51	10,9	ND	7,67	7,66
42	<i>trans</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1530	1534	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,46	5,74	<LOQ	<LOQ	<LOQ
43	γ -Bisaboleno ^{a, b, k}	S	1545	1533	0	<LOQ	8,21	<LOQ	9,31	<LOQ	<LOQ	9,29	7,73	10,0	<LOQ	<LOQ
44	<i>cis</i> -Calameneno ^{a, b, k}	S	1548	1536	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
45	α -Calacoreno ^{a, b, k}	S	1551	1546	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ
46	Selin-3,7(11)-dieno ^{a, b, k}	S	1552	1541	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
47	N.I. (posible acetato del compuesto con t _R = 38,75 min); (Anexo B). ^l	CO	1558	-		26,4	29,1	15,6	57,9	24,8	21,8	29,1	50,3	68,0	26,2	32,4
48	<i>trans</i> -Nerolidol ^{a, b, c}	SO	1565	1566	0	59,9	89,3	57,4	276,5	110,8	67,8	74,7	138,3	130,5	64,9	91,0
49	Germacreno B ^{a, b, i}	S	1570	1581	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,08	66,5	<LOQ	<LOQ

Anexo E. Continuación

50	Óxido de cariofileno ^{a, b, c}	SO	1594	1600	0	9,73	17,9	7,79	29,6	10,4	10,8	15,8	21,1	40,3	15,7	13,0
51	Guaíol ^{a, b, m}	SO	1604	1597	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
52	Epóxido de humuleno ^{a, b, m}	SO	1622	1605	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,09	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,62	6,93	<LOQ	<LOQ
53	1,10-di- <i>epi</i> -cubeno ^{a, b, m}	SO	1625	1612	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
54	<i>cis</i> -Cadin-4-en-7-ol ^{a, b, m}	SO	1636	1643	0	6,71	7,87	<LOQ	6,52	8,45	<LOQ	7,81	<LOQ	<LOQ	6,21	7,08
55	<i>epi</i> - α -Muurolo ^{a, b, m}	SO	1642	1641	0	<LOQ	<LOQ	7,38	19,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12,6	15,2	<LOQ	<LOQ
56	α -Cadino ^{a, b, m}	SO	1651	1652	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
57	α -Eudesmol ^{a, b, m}	SO	1666	1674	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,16	6,38	<LOQ	<LOQ	<LOQ
58	Selin-11-en-4- α -ol ^{a, b, m}	SO	1668	1655	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,40	<LOQ	<LOQ	<LOQ
59	β -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1671	1672	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,69	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,61	<LOQ	<LOQ
60	Intermedeol ^{a, b, m}	SO	1680	1666	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
61	α -Bisabolol ^{a, b, m}	SO	1691	1683	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Nota: M: Monoterpenos; MO: Monoterpenos oxigenados; CO: Compuestos oxigenados; S: Sesquiterpenos; SO: Sesquiterpenos oxigenados. ND: No detectado. <LOQ: inferior al límite de cuantificación.

^a Identificación tentativa basada en los espectros de masas (MS, EI, 70 eV, coincidencia > 90%).

^b Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales en columna DB-WAX y DB-5MS. ([1] Adams¹⁸⁹, [2] Babushok *et al*¹⁹⁰. y [3] NIST 2017¹⁹¹).

^c Identificación confirmatoria por MS y IRL con sustancias de referencia certificadas.

Cantidad expresada en equivalentes de ^d β -mirceno, ^e *p*-cimeno, ^f 1,8-cineol, ^g γ -terpineno, ^h timol, ⁱ carvacrol, ^j *trans*- β -cariofileno, ^k α -humuleno, ^l *trans*-nerolidol y ^m óxido de cariofileno.

¹⁸⁹ ADAMS. Op. cit.

¹⁹⁰ BABUSHOK. Op. cit., p.p. 1-47.

¹⁹¹ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Op. cit.

Anexo F. Ficha técnica del aceite esencial de *L. origanoides*.

Código del aceite esencial	FD2023		
Nombre científico	Lippia origanoides		
Nombre común	Orégano del monte		
Estado físico	Líquido, transparente, color amarillo claro		
Propiedades fisicoquímicas			
Norma	Parámetro	Resultado, ±S	n
ISO 1242:1999	Índice de acidez ^a , mg KOH/g AE	1,03 ± 0,079	3
ISO 709: 2001	Índice de ésteres ^b , mg KOH/g AE	43 ± 2,86	2
ISO 279: 1998	Densidad relativa	0,94 ± 0,047	3
ISO 280: 1998	Índice de refracción, n _D	1,5 ± 0,00	3
ISO 592:1998	Rotación óptica ^c	0,8 ± 0,01	3
ISO 11021: 1999	Humedad, %	1,3 ± 0,10	3
ISO 1041: 1973	Punto de congelación, °C	<-58	1
Solubilidad en etanol ^d (Norma ISO 875:1999)			
Concentración, %(v/v)	95	85	75
V (Miscible), mL	0,1 - 20	1,0 - 20	-
V' (Miscible con turbidez), mL	-	0,1-0,9	16-20
V'' (Desaparición turbidez), mL	-	1,0	-
Inmiscible, mL	-	-	0,1-15
Observaciones			
^a Titulaciones realizadas a 20 °C			
^b La reacción de hidrólisis se llevó a cabo durante una hora, en baño María. Titulación a 20 °C			
^c Determinación a 24 °C, longitud del porta muestras 20 cm			
^d Prueba realizada a 20 °C			
n: número de mediciones			

Anexo G. Parámetros fisicoquímicos de los compuestos mayoritarios presentes en el aceite esencial de *L. origanoides*.

Nº	Compuesto	Peso molecular ^a , g/mol	Temperatura de ebullición ^b , K	Volumen crítico ^b , cm ³ /mol	Volumen normal de ebullición ^c , cm ³ /mol	Constantes de Antoine (T= °C, P= mmHg)		
		MW	T _b	V _C	V _b	A	B	C
1	β-Mirceno	136,2	440,2	535,0	206,1	6,710 ^a	1440 ^a	203,3 ^a
2	p-Cimeno	134,2	450,3	492,0	188,8	7,111 ^a	1510 ^a	198,5 ^a
3	γ-Terpineno	136,2	456,2	505,0	194,0	7,148 ^a	1519 ^a	197,5 ^a
4	Timol	150,2	505,7	416,0	158,4	7,758 ^a	1922 ^a	183,5 ^a
5	Carvacrol	150,2	510,2	416,0	158,4	7,741 ^a	1922 ^a	183,5 ^a
6	trans-β-Cariofileno	204,4	530,0	756,0	296,2	6,893 ^d	1731 ^d	203,2 ^d
7	α-Humuleno	204,4	530,0	766,0	300,3	7,523 ^d	1885 ^d	178,0 ^d
8	β-Bisaboleno	204,4	530,0	749,0	293,3	6,912 ^d	1775 ^d	182,1 ^d
9	trans-Nerolidol	222,4	511,0	795,0	312,2	7,389 ^d	2038 ^d	181,0 ^d
10	Óxido de cariofileno	220,4	553,4	710,0	277,3	6,654 ^d	1732 ^d	200,4 ^d

^a Tomado de la base de datos Yaws¹⁹².

^b Tomado de la base de datos Yaws¹⁹³.

^c Estimado por el método de Tyn y Calus¹⁹⁴.

^d Estimado por el método de contribución de grupos de Tochigui *et al.*¹⁹⁵.

¹⁹² YAWS. Op. cit., 2008.

¹⁹³ YAWS. Op. cit., 2014.

¹⁹⁴ TYN. Op. cit., p.p. 106-109.

¹⁹⁵ TOCHIGUI. Op. cit., p.p. 200-204.