

Efecto de orégano mexicano en las propiedades térmicas de aceites vegetales comestibles

Eder Contreras-Gallegos¹, Vinicius Cruz San Martin² y Alfredo Cruz-Orea³

^{1,3} Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Ciudad de México, México.

² Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) Campus Estado de México, Estado de México, México.

¹ eder.contreras@cinvestav.mx ² vinici_sm5@hotmail.com ³ alfredo.cruzorea@cinvestav.mx

¹ <https://orcid.org/0000-0002-9919-2289> ² <https://orcid.org/0009-0000-7426-404X> ³ <https://orcid.org/0000-0002-4329-5449>

Resumen— En este estudio, se aborda el uso de la técnica fotopiroeléctrica en configuración frontal (FPPE, por sus siglas en inglés) y el método de muestra de referencia para la determinación de las propiedades térmicas de líquidos. Se realizaron modificaciones en las condiciones experimentales con el objetivo de lograr una caracterización térmica completa de aceites vegetales comestibles y el efecto que tiene la adición de aceite esencial y hojas de orégano mexicano (*Lippia graveolens* Kunth) como agentes antioxidantes y de estabilidad térmica. Los resultados muestran desviaciones en promedio del 5% en los valores obtenidos en comparación con los valores reportados en la literatura para muestras de aceites vegetales puros. La adición de aceite esencial y hojas de orégano reduce la variabilidad térmica en un 2% en la mayoría de los casos, lo que indica una mayor estabilidad térmica. En particular, el aceite esencial de orégano debido a su composición química, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante, además de su interacción con la matriz lipídica del aceite vegetal muestra un efecto más significativo en la estabilización de la conductividad y efusividad térmica, lo que sugiere una menor susceptibilidad a la degradación térmica. Los resultados muestran el potencial del orégano mexicano como un aditivo natural para mejorar la estabilidad térmica de aceites vegetales, ofreciendo una alternativa viable para optimizar su desempeño en aplicaciones de transferencia de calor.

Palabras Clave — Aceites vegetales, Espectro fotoacústico, Orégano mexicano, Propiedades térmicas, Técnica fotopiroeléctrica.

Abstract— In this study, the use of the frontal photopyroelectric technique (FPPE) and the reference sample method for determining the thermal properties of liquids are addressed. Modifications were made in the experimental conditions to achieve a complete thermal characterization of edible vegetable oils and the effect of adding essential oil and Mexican oregano leaves (*Lippia graveolens* Kunth) as antioxidant and thermal stability agents. The results show deviations of 5% on average in the values obtained compared to the values reported in the literature for pure vegetable oil samples. Adding essential oil and oregano leaves reduces the thermal variability by 2% in most cases, indicating a higher thermal stability. In particular, oregano essential oil due to its chemical composition, phenolic compounds and antioxidant capacity, and its interaction with the lipid matrix of the vegetable oil shows a more significant effect in stabilizing thermal conductivity and effusivity, suggesting a lower susceptibility to thermal degradation. The results show the potential of Mexican oregano as a natural additive to improve the thermal stability of vegetable oils, offering a viable alternative to optimize their performance in heat transfer applications.

I. INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales (AV) son importantes para una dieta saludable debido a los ácidos grasos esenciales que contienen. Sin embargo, son vulnerables a la oxidación, lo que altera su calidad nutricional, química y sensorial. Además, a altas temperaturas, puede producir compuestos nocivos. Se ha promovido el uso de hierbas y especias ricas en antioxidantes para prevenir o retrasar estos problemas. Las hojas de orégano mexicano (*Lippia graveolens* Kunth) y sus aceites esenciales (AEO) tienen propiedades que los hacen adecuados como aditivos en los AV utilizados para freír, ya que pueden ayudar a retrasar la peroxidación lipídica, eliminar radicales libres y reducir compuestos indeseables [1,2]. Además, el orégano contiene altos niveles de compuestos como ácido rosmarínico, carvacrol y timol, que brindan diversos beneficios, incluidos beneficios antimicrobianos, antifúngicos y nutraceuticos [3].

Los estudios que se han realizado se han enfocado en la actividad antioxidante del orégano como aditivo en AV para freír, además de analizar en su mayoría la variedad *Origanum vulgare* L. Por otra parte, el estudio de las propiedades térmicas del orégano es reducido, por lo que resulta importante determinar los efectos que tiene su uso como agente antioxidante y como estabilizador térmico. Para determinar las propiedades térmicas de líquidos existen diferentes métodos, dentro de estos se encuentran las técnicas fototérmicas (PT, por sus siglas en inglés) que se han empleado ampliamente para analizar las propiedades térmicas y ópticas de los materiales. Estos métodos se basan en la detección de ondas térmicas generadas por procesos de desexcitación no radiativa tras la absorción de luz modulada o pulsada. Entre ellas, la técnica fotopiroeléctrica (PPE) utiliza un sensor piroeléctrico (PE) en contacto térmico con la muestra para medir las variaciones de temperatura debidas a la absorción de radiación. Esta técnica opera en dos configuraciones: fotopiroeléctrica posterior (BPPE, por sus siglas en inglés) y fotopiroeléctrica frontal (FPPE, por sus siglas en inglés), dependiendo de la ubicación de la incidencia de la luz.

Estas técnicas han permitido la determinación precisa de la difusividad térmica (α) y la efusividad térmica (e) a través de modelos teóricos y experimentales que simplifican el análisis de la señal PPE. Se han implementado varias metodologías, que incluyen escaneo de amplitud, fase, frecuencia y espesor, para obtener α y e . En muchos casos, se requiere una calibración previa con muestras de referencia y conocimiento de las

propiedades ópticas y térmicas de la muestra. Al analizar la amplitud y la fase de la señal PPE, también se puede obtener la conductividad térmica (k) y la capacidad calorífica volumétrica (ρc), lo que permite una caracterización térmica integral.

En FPPE, la respuesta de la señal se modela resolviendo la ecuación de difusión de calor para un sistema en capas, lo que garantiza la continuidad de la temperatura y el flujo de calor en las interfaces. El parámetro e se puede determinar ya sea ajustando los datos experimentales a las expresiones teóricas de la señal PPE o mediante un enfoque diferencial, donde se comparan dos muestras utilizando una referencia bien caracterizada. Las referencias más habituales incluyen el propio sensor PE, el aire y el agua. Además, se han empleado modelos de circuitos eléctricos equivalentes para describir la respuesta del sensor PPE.

Otra alternativa para determinar las propiedades térmicas de líquidos, es la reportada por Cruz-San Martín et al. [4], donde se emplea la configuración FPPE con ciertas modificaciones en el método experimental. Las mediciones a bajas frecuencias permiten la determinación de α y k a partir de la fase y amplitud de la señal PPE, respectivamente, con agua como referencia. A partir de estos valores, también se pueden obtener e y ρc para lograr una caracterización térmica completa. Basado en lo anterior, se llevó a cabo una caracterización completa de AV adicionados con aceite esencial y hojas de orégano.

II. METODOLOGÍA

A. Muestras de aceite vegetal

Se emplearon aceite extra virgen de oliva (EVOO) y aceite de soya (SBO) adicionados con 1% de aceite esencial de orégano (AEO) y hojas de orégano (HO). Las diferentes muestras (25ml) fueron sometidas a un calentamiento constante a una temperatura de 120 °C y 180 °C durante 30 minutos en una parrilla de calentamiento (11-300-49SHP, Fisher Scientific).

B. Espectroscopía Fotoacústica (PAS, por sus siglas en inglés)[5]

PAS se utiliza para analizar las propiedades ópticas de las muestras en un rango de 250-800 nm para detectar cambios en las bandas de absorción debido a las temperaturas de calentamiento.

La configuración experimental del PAS se ilustra en la **Figura 1**. Un monocromador selecciona un haz de luz monocromático a distintas longitudes de onda a partir de una lámpara de xenón de 700 W. La modulación del haz se logra mediante un chopper mecánico a 17 Hz, y una fibra óptica dirige la luz modulada hacia la muestra dentro de una celda fotoacústica (PA) (~6 mm de diámetro y 3 mm de altura).

La irradiación de la muestra se realiza a través de una ventana hermética, y la señal de PA es detectada mediante un micrófono electret. Un amplificador digital lock-in (SR850, Stanford Research Systems) mide la amplitud y fase de la señal en función de la longitud de onda, registrándose los datos en una computadora. Para eliminar la dependencia con la intensidad diferencial de la fuente de luz, los espectros de absorción óptica

se normalizaron utilizando el espectro de PA del polvo de grafito como referencia.

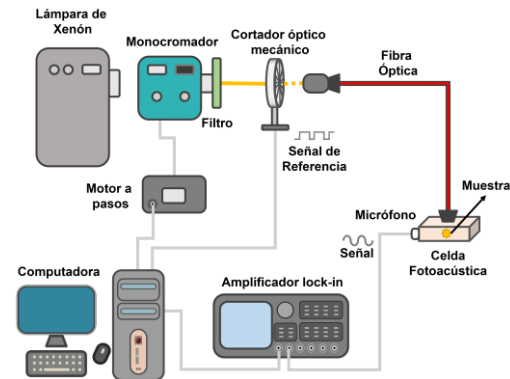


Figura 1.- Configuración experimental PAS

C. Teoría FPPE y método de referencia

La configuración fotopiroeléctrica frontal (FPPE) y el método de muestra de referencia reportado por Cruz-San Martín et al. [4], se emplean para obtener una caracterización térmica completa las muestras en estudio. Estos métodos permiten la determinación simultánea de los parámetros α y k de muestras líquidas con base en el análisis eléctrico y mecánico del sistema fotopiroeléctrico (PPE). La difusividad térmica se determinó a partir del valor medio en el rango de frecuencia de 14 a 40 Hz, utilizando la relación con la fase de la señal PPE (ϕ) de la siguiente manera:

$$\alpha_s = \alpha_r \frac{\tan \phi_s}{\tan \phi_r} \quad (1)$$

donde α_s , ϕ_s y ϕ_r son la difusividad térmica, y las fases de la señal PPE para la muestra y la referencia, respectivamente. De manera similar, la conductividad térmica se calcula utilizando la relación entre las difusividades térmicas de la muestra y la muestra de referencia, junto con las amplitudes de las señales PPE de ambas muestras, de la siguiente manera:

$$k_s = k_r \left(\frac{\alpha_s V_r}{\alpha_r V_s} \right) \quad (2)$$

donde k_s y k_r son la conductividad térmica de la muestra y la referencia, mientras que V_s y V_r corresponden a los voltajes de amplitud de las señales PE de la muestra y la referencia, respectivamente.

D. Método Experimental FPPE

La caracterización térmica de aceite de oliva extra virgen (EVOO) y aceite de soya (SBO) adicionados con 3% de AEO y HO fue determinada por medio de la configuración FPPE y el método de muestra de referencia.

El montaje experimental (**Figura 2**) emplea un sensor piroeléctrico de PVDF de 9 μm de espesor, sobre el cual se hace incidir un haz de luz modulada, generado por un láser diodo (BWF-670-300E/55370, B&W TEK, Inc.) con una longitud de onda de 670 nm y una potencia de 135 mW en la superficie del sensor PE. La muestra se colocó en el lado opuesto del sensor, asegurando un buen contacto térmico. En este sistema, el sensor

detectó las variaciones de temperatura causadas por la absorción del haz de luz modulado, mientras que la muestra actuó como disipador térmico.

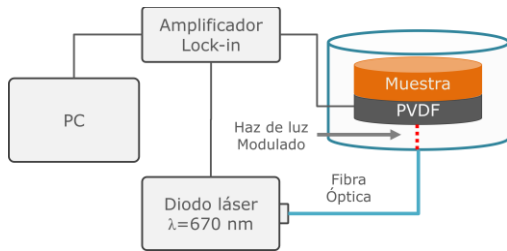


Figura 2.- Configuración experimental FPPE.

Para optimizar la medición de los parámetros térmicos de la muestra, se asumió un régimen térmicamente delgado para el sensor y un régimen térmicamente grueso para la muestra. La amplitud y la fase de la señal PPE, medidas con un amplificador lock-in (SR830 DSP, Stanford Research Systems) sincronizado con el láser de excitación, dependieron de las propiedades térmicas y ópticas tanto del sensor como de la muestra. Se utilizó agua como referencia mediante el método de muestra de referencia, lo que permitió eliminar la influencia de la modulación de frecuencia y las características eléctricas del sensor y del circuito de detección.

Para garantizar las condiciones $a_p l_p \ll 1$ (sensor PE térmicamente delgado) y $a_s l_s \gg 1$ (muestra térmicamente gruesa), con $a_{p,s} = \sqrt{\omega/2\alpha_{p,s}}$, donde $a_{p,s}$ representa el coeficiente de difusión térmica, se empleó en la medición un rango de frecuencias bajas entre 14 Hz y 40 Hz.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros PA de las muestras estudiadas se muestran en la Figura 3. Los espectros de PA muestran cambios en dos bandas, de 250 a 375 nm y de 375 a 540 nm, relacionados con la degradación de AVs y la presencia de compuestos fenólicos, respectivamente. El ensanchamiento y el aumento de la intensidad de estas bandas pueden indicar la formación de dienos conjugados y compuestos poliméricos, contribuyendo al oscurecimiento del AV al ser calentado a altas temperaturas.

La difusividad térmica de las muestras se determinó utilizando la configuración FPPE, con agua como referencia, cuyo valor reportado a 20 °C es de $14.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. La Figura 4a presenta los valores de difusividad térmica obtenidos para EVOO en función de la frecuencia, siguiendo la Ecuación 5. Se aplicó el mismo procedimiento para las demás muestras, cuyos comportamientos fueron similares al observado en EVOO.

Para la determinación de la conductividad térmica, se utilizó la configuración FPPE con agua como referencia, considerando un valor de $k=0.59 \text{ W/mK}$ a 20 °C. Las conductividades térmicas de las muestras se obtuvieron mediante la Ecuación 3, a partir de los valores experimentales de difusividad térmica, la respuesta de amplitud del amplificador lock-in y la conductividad térmica del agua. En la Figura 4b se presentan los valores de conductividad térmica de EVOO en función de la frecuencia.

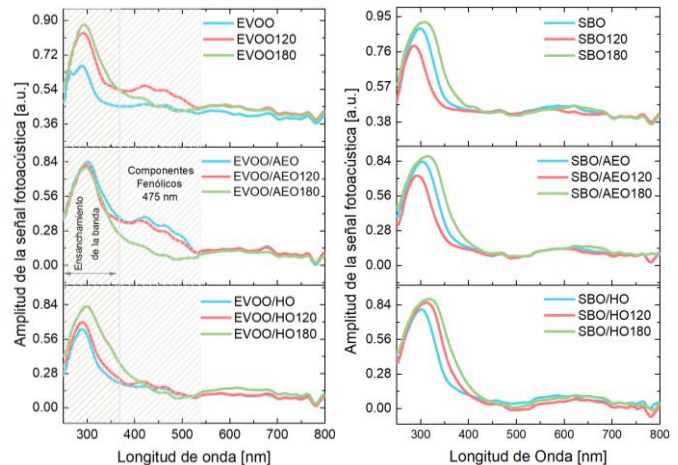


Figura 3.- Espectros PA de EVOO y SBO adicionados con AEO y HO con diferentes tratamientos térmicos.

A partir de los valores obtenidos en el rango de frecuencias establecido, se calculó el promedio de difusividad térmica para cada muestra, cuyos resultados se resumen en la Tabla 1.

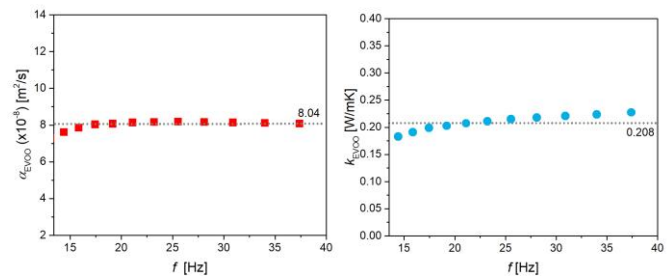


Figura 4.- a) α y b) k para la muestra de EVOO obtenida por la configuración experimental FPPE.

Para el cálculo de la conductividad térmica de cada muestra, se emplearon las mismas frecuencias utilizadas en la determinación de la difusividad térmica. Los valores promedio obtenidos para las diferentes muestras se resumen en la Tabla 1.

Finalmente, para lograr una caracterización térmica completa, se calcularon la efusividad térmica y la capacidad calorífica volumétrica a partir de las relaciones $e = k/\sqrt{\alpha}$ y $\rho c = k/\alpha$, utilizando los valores experimentales de difusividad térmica y conductividad térmica. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Los valores determinados para las distintas muestras puras mostraron concordancia con los datos reportados en la literatura, con desviaciones en promedio del 5 % [6,7].

El análisis de las propiedades térmicas de los AVs y sus mezclas con AEO y HO muestra que su adición modifica el comportamiento térmico. En el caso de los aceites puros, la difusividad térmica aumenta con la temperatura para EVOO y disminuye para SBO, mientras que para ambos aceites la conductividad térmica, la efusividad térmica y la capacidad calorífica volumétrica disminuyen. En particular, la conductividad térmica de EVOO disminuye en un 19.05 %, mientras que su efusividad térmica y capacidad calorífica volumétrica se reducen en un 18.59 % y 20.77 %, respectivamente. Sin embargo, en las

mezclas con AEO y HO, estos parámetros presentan menores variaciones, con cambios menores al 2 % en la mayoría de los casos, lo que indica una mayor estabilidad térmica.

Tabla 1.- Propiedades térmicas de las AVs adicionados con AEO y HO en función del tratamiento térmico a 120 °C y 180 °C

Muestra	Temp. [°C]	α_s $\times 10^{-8}$ [m ² /s]	k_s [W/mK]	e_s [Ws ^{1/2} /m ² K]	$(\rho c)_s$ $\times 10^6$ [J/m ³ K]
EVOO	20	8.04	0.210	737	2.60
	120	8.33	0.180	640	2.22
	180	8.48	0.170	600	2.06
EVOO/AEO	20	7.06	0.159	598	2.25
	120	7.15	0.162	605	2.26
	180	7.15	0.162	605	2.26
EVOO/HO	20	7.03	0.157	592	2.23
	120	7.02	0.158	596	2.25
	180	7.06	0.159	598	2.25
SBO	20	7.99	0.180	631	2.23
	120	7.82	0.170	609	2.18
	180	7.80	0.160	595	2.13
SBO/AEO	20	7.16	0.162	605	2.26
	120	7.13	0.162	606	2.27
	180	7.15	0.161	605	2.26
SBO/HO	20	7.12	0.164	614	2.30
	120	7.13	0.168	629	2.35
	180	7.12	0.166	622	2.33

La reducción de la variabilidad térmica en las mezclas con AEO y HO sugiere que ambos aditivos estabilizan la transferencia de calor en los AVs. En comparación con EVOO puro, la difusividad térmica disminuye en 14.04 % en la mezcla EVOO/AEO y en 15.05 % en EVOO/HO. De manera similar, la conductividad térmica se reduce en 13.75 % en EVOO/AEO y en 15.36 % en EVOO/HO, lo que indica que la adición de estos compuestos reduce significativamente la capacidad del aceite para conducir calor. En el caso del aceite de soya, la conductividad térmica disminuye un 4.90 % en la mezcla con AEO y un 2.35 % en la mezcla con HO, mientras que su capacidad calorífica volumétrica aumenta en 3.82 % y 6.73 %, respectivamente, lo que sugiere que estos aditivos modifican la estructura térmica del aceite de manera distinta según su composición base.

Comparando ambos aditivos, las mezclas con AEO muestran una menor variabilidad térmica que aquellas con HO, especialmente en la conductividad y efusividad térmica. Por ejemplo, la reducción de la efusividad térmica en EVOO/AEO es del 8.55 %, mientras que en EVOO/HO es del 9.66 %, lo que sugiere una mayor estabilidad con AEO. En general, aunque tanto AEO como HO contribuyen a mejorar la estabilidad térmica de los aceites vegetales, el AEO parece conferir un mayor control sobre la variación térmica, posiblemente debido a su composición química, compuestos fenólicos, capacidad antioxidante y su interacción con la matriz lipídica del aceite.

IV. CONCLUSIONES

La técnica FPPE y el método de muestra de referencia son métodos adecuados para obtener los parámetros térmicos de muestras líquidas, particularmente AVs, además demuestran ser sensibles a la adición de otros compuestos en la sustancia base. De igual forma, estos métodos resultan más eficientes, en comparación con el procedimiento fotopiroeléctrico convencional, ya que elimina la necesidad de mediciones adicionales, disminuyendo el error en los métodos. La adición de AEO y HO de la variedad mexicana (*Lippia graveolens* Kunth) mejora la estabilidad térmica de los AVs, reduciendo la variabilidad de sus propiedades térmicas con la temperatura. En particular, el AEO muestra un efecto más significativo en la estabilización de la conductividad y efusividad térmica, lo que sugiere una menor susceptibilidad a la degradación térmica. Estos hallazgos destacan el potencial del orégano como agente antioxidante y estabilizador térmico natural, ofreciendo una alternativa viable para mejorar la resistencia de los aceites comestibles a temperaturas elevadas y prolongar su vida útil.

DECLARACIÓN ÉTICA

Los autores no tienen conflictos de intereses que declarar que sean relevantes para el contenido de este artículo.

REFERENCIAS

- [1] Cid-Pérez, T. S., Nevárez-Moorillón, G. V., Torres-Muñoz, J. V., Palou, E., López-Malo, A. Mexican Oregano (*Lippia Berlandieri* and *Poliomintha Longiflora*) Oils. In *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*; Preedy R., V., Ed.; Elsevier, pp 551–560, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00063-8>.
- [2] Houhoula, D. P., Oreopoulou, V., Tzia, C. Antioxidant Efficiency of Oregano in Frying and Storage of Fried Products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 106 (11), pp 746–751, 2004. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200400995>.
- [3] Rathod, N. B., Kulawik, P., Ozogul, F., Regenstein, J. M., Ozogul, Y. Biological Activity of Plant-Based Carvacrol and Thymol and Their Impact on Human Health and Food Quality. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 116, pp 733–748, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.023>.
- [4] Cruz-San Martin, V., Contreras-Gallegos, E., Domínguez-Pacheco, F. A., Hernández-Aguilar, C., y Cruz-Orea, A. Complete Thermal Characterization of Liquids by Front Photopyroelectric Configuration Using the Reference Sample Method. *Instrumentation Science & Technology*, Vol. 52, pp 1–16, 2024. <https://doi.org/10.1080/10739149.2024.2312353>.
- [5] Hernández-Aguilar, C., Domínguez-Pacheco, A., Cruz-Orea, A., Ivanov, R. Photoacoustic Spectroscopy in the Optical Characterization of Foodstuff: A Review. *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2019, pp 1–34, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/5920948>.
- [6] Valdez, R. Carbajal, Pérez, J. L. Jiménez, Cruz-Orea, A., y Martín-Martínez, E. San. Thermal Diffusivity Measurements in Edible Oils Using Transient Thermal Lens. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 27 (6), pp 1890–1897, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0103-9>.
- [7] Kuntner, J., Kohl, F., y Jakoby, B. Simultaneous Thermal Conductivity and Diffusivity Sensing in Liquids Using a Micromachined Device. *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 130–131, pp 62–67, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.11.021>.