



UNIVERSIDAD  
DE PIURA

REPOSITORIO INSTITUCIONAL  
PIRHUA

# EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE ACRILAMIDA DURANTE EL PROCESAMIENTO DE PANELA GRANULADA Y PROPUESTA DE REDUCCIÓN

María Santín-Sánchez

Piura, mayo de 2018

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área Departamental de Ingeniería Industrial y de Sistemas

Santín, M. (2018). *Evaluación del contenido de acrilamida durante el procesamiento de panela granulada y propuesta de reducción* (Tesis para optar el título de Ingeniero Industrial y de Sistemas). Universidad de Piura. Facultad de Ingeniería. Programa Académico de Ingeniería Industrial y de Sistemas. Piura, Perú.



Esta obra está bajo una licencia

[Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

[Repositorio institucional PIRHUA – Universidad de Piura](https://repositorio.institucional.pirhua.edu.pe/)

**UNIVERSIDAD DE PIURA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**



**Evaluación del contenido de acrilamida durante el procesamiento de panela  
granulada y propuesta de reducción**

**Tesis para optar el Título de  
Ingeniero Industrial y de Sistemas**

**María Alejandra Santín Sánchez**

Asesor: Dr. Gastón Cruz Alcedo

Piura, mayo 2018



A **Dios**, por poner en mi camino a las personas adecuadas; amigos valiosos que impulsan mis actos con su optimismo.

A **María Elena**, mi madre, por su amistad, cariño y confianza en mis decisiones, por enseñarme la importancia de la perseverancia y la paciencia.

A **Juan Carlos**, mi tío, por darme la oportunidad de aprender, por sus consejos que me permiten ser mejor persona y profesional.



## Prólogo

A nivel internacional, la presencia de acrilamida en varios grupos de alimentos procesados a altas temperaturas (superiores a 100 °C) ha sido evaluada por la Organización Mundial de la Salud y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), impulsándose la realización de estudios para identificar la acrilamida en alimentos, mecanismos de formación, métodos de análisis, entre otros.

Ante indicios que muestran que la panela granulada proveniente de diversos países productores contiene niveles altos de acrilamida, la Unión Europea planea poner como limitante para el año 2018 un límite máximo permisible de acrilamida que los productores deben asegurar para exportar su producto. La Cooperativa Norandino, entidad que agrupa a la mayor parte de productores de panela granulada de Piura, y que exporta dicho producto a Europa, ha expresado su preocupación por el alto contenido de acrilamida que ha sido reportado en algunos de sus análisis en panela. Los resultados de esta tesis ayudarán a conocer los niveles de acrilamida presentes en la panela granulada elaborada en la sierra de Piura, con el fin de estandarizar los procesos de producción y tener un mejor control de calidad.

Se hace el oportuno agradecimiento a las personas que permitieron el desarrollo de la presente investigación:

Al Dr. Gastón Cruz, mi asesor, en representación de la Universidad de Piura, por su participación activa en las coordinaciones y sus lineamientos asertivos para el desarrollo del trabajo.

Al Ing. León Rufino, en representación de la ONG PROGRESO, por la incorporación de esta tesis a su proyecto PNIA para la mejora de calidad de la panela de la región de Piura.

A los productores de panela granulada del distrito de Montero, por su buena disposición en brindar información y su colaboración para compartir su conocimiento.

Al Dr. Francisco Morales, en representación del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN) de España, por el valioso aporte en los análisis de las muestras y por su juicio de experto en las metodologías actuales de cuantificación de acrilamida.

A los doctores Kevin Wilkinson y Ricardo Rodríguez, en representación del Laboratorio de Investigaciones Múltiples (LABINM) de la Universidad Antenor Orrego (UPAO) Trujillo, por su disposición para colaborar con el análisis de muestras.

Asimismo, se deja constancia que esta tesis tuvo co-financiamiento del Programa Nacional de Innovación Agraria, en el marco del proyecto de investigación “Desarrollo de tecnologías para la optimización del proceso primario de panela granulada” (N° CONTRATO: 007-2015-INIA-PNIA/UPMSI/IE), ejecutado por PROGRESO en alianza con el CITEagroPiura y la Cooperativa Norandino.

## Resumen

La investigación tiene como objetivo principal la evaluación del contenido de acrilamida formada durante el proceso de elaboración de la panela producida en la sierra de Piura. Con ello se persigue plantear las mejores condiciones de procesamiento para reducir el contenido de acrilamida presente.

La metodología usada para el desarrollo del trabajo fue la realización de visitas técnicas a dos módulos paneleros del distrito de Montero (Taylin y Marmas Bajo) asociados a Coop Norandino y PROGRESO, con el fin de conocer el proceso de producción y registrar los parámetros bajo las que se procesa la panela a analizar. Se realizó la toma de datos (como temperaturas y pH de los jugos de caña) que ayuden a la discusión posterior de los resultados. Además, se recogieron muestras de mieles concentradas y de panela granulada para ser enviadas al laboratorio que analizó el contenido de acrilamida. La toma de datos y recojo de las muestras se hizo en tres días de trabajo en Taylin, y un día de trabajo en Marmas Bajo.

Con los resultados obtenidos se buscó relacionar las variables que son parte del proceso, como temperaturas y tiempos en cada una de las etapas, con la formación de acrilamida que reportaron las muestras analizadas. El estudio indicó que la etapa crítica en la concentración es el momento en que se vierten manualmente, cucharón a cucharón, las mieles “a punto de panela” a la batea de enfriamiento. Hay un aumento de 100-400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  del contenido de acrilamida de la primera cucharada de miel concentrada a la última. Este aumento guarda relación con la temperatura ya que las mieles que estuvieron a mayor temperatura de concentración reportaron más acrilamida.

Además, se resaltó la importancia del pH para la formación de acrilamida principalmente porque los resultados mostraron que en el día de trabajo cuyas mieles tuvieron pH con valor más alto en la etapa de concentración, se produjo un lote de panela con mayor contenido de acrilamida. Esto ocurrió pese a que dicho día de trabajo reportó menor temperatura en la etapa de concentración. Esto significa que un control del pH desde la etapa de clarificación hasta la concentración es complementario al control de las altas temperaturas.



## Índice

<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Marco teórico .....</b>	<b>3</b>
1.1. La panela granulada .....	3
1.1.1. Composición .....	4
1.1.2. Denominaciones.....	5
1.2. Proceso de elaboración de la panela granulada en Piura.....	5
1.2.1. Corte.....	6
1.2.2. Alce y transporte .....	8
1.2.3. Acopio .....	8
1.2.4. Pesaje .....	8
1.2.5. Molienda .....	9
1.2.6. Prelimpieza del jugo .....	9
1.2.7. Recepción.....	10
1.2.8. Clarificación.....	10
1.2.9. Evaporación .....	12
1.2.10. Concentración y punteo .....	13
1.2.11. Batido.....	14
1.2.12. Tamizado.....	14
1.3. La acrilamida en los alimentos.....	14
1.3.1. Precursores y reacción de Maillard.....	15
1.3.2. Métodos de mitigación de acrilamida .....	16
1.4. Métodos analíticos de determinación de acrilamida .....	17
1.4.1. Cromatografía líquida con espectrometría de masas .....	17
1.4.2. Cromatografía gaseosa con espectrometría de masas sin derivatización .....	17
1.4.3. Cromatografía gaseosa con espectrometría de masas con derivatización.....	17
1.5. Acrilamida en panela.....	18

<b>Capítulo 2 Toma de datos y muestras durante el procesamiento de panela.....</b>	<b>21</b>
2.1. Módulos paneleros en estudio.....	21
2.2. Características de los módulos Marmas Bajo y Taylin.....	22
2.3. Diferencias prácticas en el procesamiento.....	26
2.4. Materiales e instrumentos .....	27
2.4.1. pH-metro.....	27
2.4.2. Termómetro .....	27
2.4.3. Higrómetro.....	28
2.4.4. Cronómetro.....	28
2.4.5. Portamuestras.....	29
2.4.6. Cooler .....	29
2.5. Metodología para la toma de datos y muestras.....	30
2.5.1. Temperatura.....	30
2.5.2. Medida del pH .....	30
2.5.3. Muestras.....	31
<b>Capítulo 3 Resultados y discusión.....</b>	<b>33</b>
3.1. Muestras y parámetros medidos en las distintas etapas de proceso.....	33
3.1.1. Temperatura y tiempo.....	33
3.1.2. Valores de pH durante el proceso.....	40
3.2. Pruebas preliminares para la determinación de acrilamida .....	42
3.3. Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en las muestras analizadas .....	43
<b>Capítulo 4 Propuestas para un mejor control del proceso .....</b>	<b>49</b>
4.1. Clarificación.....	49
4.2. Evaporación .....	50
4.3. Concentración y punteo .....	51
4.4. Otras recomendaciones .....	52
<b>Conclusiones .....</b>	<b>53</b>
<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>55</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>57</b>
Anexo A. Resultados de análisis del contenido de acrilamida en panela de clientes de Cooperativa Norandino.....	59
Anexo B. Análisis preliminar de muestras de panela en Universidad Antenor Orrego.....	60

## Índice de tablas

Tabla 1.	Composición promedio de la panela granulada.....	5
Tabla 2.	Periodo vegetativo de la caña de azúcar según el rango de altitud.....	8
Tabla 3.	Dimensiones de los prelimpiadores según la capacidad de producción. ....	10
Tabla 4.	Niveles de referencia para detectar la presencia de acrilamida en los productos alimenticios.....	16
Tabla 5.	Concentración de acrilamida en las diferentes etapas de elaboración de la panela.....	18
Tabla 6.	Producción del módulo de Taylin del 2014-2016.....	23
Tabla 7.	Tipos de pailas según etapas del proceso de elaboración de panela en Marmas Bajo y Taylin. ....	23
Tabla 8.	Muestras tomadas en la sierra de Piura.....	32
Tabla 9.	Tiempos de clarificación por día de trabajo en Taylin. ....	33
Tabla 10.	Tiempos de clarificación en Marmas Bajo. ....	34
Tabla 11.	Mieles a "punto panela" producidas por día de trabajo en Taylin. ....	38
Tabla 12.	Mieles a "punto panela" producidas en Marmas Bajo. ....	40
Tabla 13.	Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en las muestras de Taylin.....	43
Tabla 14.	Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en muestras de Marmas Bajo.....	46



## Índice de figuras

Figura 1.	Distribución de exportación de panela de entidades peruanas. ....	4
Figura 2.	Distribución de países importadores de panela peruana. ....	4
Figura 3.	Etapas de elaboración de panela en la sierra de Piura. ....	6
Figura 4.	Caña de azúcar de la sierra de Piura. ....	7
Figura 5.	Prelimpiadores de módulo de producción de la sierra de Piura. ....	9
Figura 6.	Paila receptora del proceso de elaboración de panela. ....	10
Figura 7.	Paila clarificadora del proceso de elaboración de panela. ....	11
Figura 8.	Diagrama de proceso de la etapa de clarificación en la elaboración de panela. ....	11
Figura 9.	Paila evaporadora del proceso de elaboración de panela. ....	12
Figura 10.	Diagrama de proceso de la etapa de evaporación en la elaboración de panela. ....	12
Figura 11.	Diagrama de proceso en la etapa de punteo en la elaboración de panela. ....	13
Figura 12.	Etapa de punteo en el proceso de elaboración de panela. ....	13
Figura 13.	Etapa de batido del proceso de elaboración de panela. ....	14
Figura 14.	Mapa de localización de módulos de Taylin y Marmas Bajo. ....	22
Figura 15.	Paila semiesférica. ....	23
Figura 16.	Paila plana aleteada. ....	24
Figura 17.	Paila plana pirotubular. ....	24
Figura 18.	Paila pirotubular aleteada. ....	25
Figura 19.	Tipos de flujo de circulación de gases y jugos en el proceso de elaboración de panela. ....	25
Figura 20.	Ubicación de pailas en los módulos de Taylin y Marmas Bajo. ....	26
Figura 21.	pH-metro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura. ....	27
Figura 22.	Termómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura. ....	28

Figura 23. Higrómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura. ....	28
Figura 24. Cronómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura. ....	29
Figura 25. Vaso portamuestras usado para mieles y panela .....	29
Figura 26. Cooler usado para transporte de muestras .....	30
Figura 27. Esquema de ciclo del proceso de elaboración de panela granulada. ....	31
Figura 28. Comportamiento de temperaturas de clarificación por día de trabajo en Taylin.....	34
Figura 29. Comportamiento de temperaturas de clarificación por día de trabajo en Marmas Bajo. ....	35
Figura 30. Comportamiento de temperatura de evaporación por día de trabajo en Taylin.....	35
Figura 31. Comportamiento de la temperatura de evaporación en Marmas Bajo. ....	36
Figura 32. Comportamiento temperatura en etapa de concentración por día de trabajo en Taylin.....	37
Figura 33. Comportamiento temperatura en la etapa de concentración en Marmas Bajo.....	38
Figura 34. Comportamiento de temperatura en etapa de punteo por día de trabajo en Taylin.....	39
Figura 35. Comportamiento temperatura en etapa de punteo en Marmas Bajo.....	40
Figura 36. pH en cada etapa del proceso por día de trabajo en Taylin. ....	41
Figura 37. pH promedio en Marmas Bajo. ....	41
Figura 38. Propuesta con parámetros en etapa de clarificación para un mejor control del proceso.....	50
Figura 39. Propuesta con parámetros en etapa de evaporación para mejor control del proceso.....	50
Figura 40. Propuesta con parámetros de la etapa de punteo para mejor control del proceso.....	51
Figura 41. Propuesta con parámetros de la etapa de concentración para mejor control del proceso. ....	52

## **Introducción**

El proceso de producción de panela en la sierra de Piura empezó en el año 2000 con la construcción de las plantas paneleras, por iniciativa de los pobladores y Cooperativa Norandino (entonces Cepicafé). La tecnología usada fue mejorada posteriormente por la Universidad de Piura a través de proyectos orientados a mejorar la eficiencia energética de algunos módulos de producción en los distritos de Montero (Ayabaca) y Lalaquiz (Huancabamba). Con ello, se consiguió que la panela se produzca con mayor rapidez y calidad [14]. La ingeniera Jenny Robledo, jefe de la planta envasadora de panela de la Cooperativa Norandino en Piura, comenta que actualmente se producen alrededor de 1500 toneladas por año, pero esto resulta insuficiente pues no cubre la demanda de panela que viene creciendo satisfactoriamente en el mercado internacional.

Por otra parte, el CITEagro Piura ha contribuido a la elaboración de una Norma Técnica Peruana para la panela granulada, en la que se establecen las definiciones y requisitos del producto. En esta Norma Técnica se indican requisitos microbiológicos que se deben cumplir en la elaboración de la panela como: aeróbios mesófilos, enterobacterias, mohos y levaduras; así como requisitos físico-químicos como: polarización, humedad, azúcares reductores, azúcares totales, impurezas insolubles y cenizas. Sin embargo, no se plantea un límite máximo del contenido de contaminantes como la acrilamida [6].

La tesis se ha desarrollado en cuatro capítulos que se detallan a continuación.

El primer capítulo comprende la definición de la panela granulada, su valor nutricional y la descripción del proceso de elaboración, que es una síntesis de estudios hechos en países productores, como Perú y Colombia. Además, incluye una recopilación de la información de la acrilamida: definición, métodos de cuantificación, precursores, medidas de mitigación y su presencia en los alimentos, especialmente en la panela.

El segundo capítulo describe las características de los módulos de producción estudiados y la metodología usada para la toma de muestras y datos.

El tercer capítulo presenta los resultados de la toma de datos (temperaturas y tiempos) en las distintas etapas del proceso, y del contenido de acrilamida analizado en las muestras de mieles concentradas y panela granulada. En base a los resultados, se hace el planteamiento de una serie de hipótesis para explicar la relación de las variables involucradas con el contenido de acrilamida.

El cuarto capítulo propone los rangos de temperatura y tiempos para cada etapa del proceso de elaboración de panela a fin de disminuir el contenido de acrilamida reportado.

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1. La panela granulada

Es el producto obtenido de la evaporación, concentración y cristalización del jugo de la caña de azúcar, sin ser sometido a operaciones de refinación. Puede ser en bloques o granulada, es decir en forma de cristales sueltos, dependiendo del proceso de manufactura. La granulación se consigue mediante el enfriamiento y batido en la etapa final de cristalización [6].

La panela granulada de la sierra de Piura es elaborada por pequeños agricultores de caña de azúcar, y se exporta al mercado internacional como un producto orgánico y de comercio justo. La elaboración se da en pequeñas plantas de proceso llamadas “módulos”, que son operadas por asociaciones de los propios productores. La Cooperativa Norandino se encarga de la parte comercial y procura brindarles el soporte técnico a los productores, de tal manera que se cumplan con los parámetros de cada mercado al que se vende.

Las estadísticas correspondientes a la exportación de panela del Perú de setiembre del 2017 [10] indican que el mercado de exportación está repartido entre las distintas entidades que agrupan a los productores de la región, liderados por la Cooperativa Agraria Norandino LTDA, que tiene la mayor participación (Figura 1). Además, los principales países a donde se vende el producto son: Italia, Francia, España y Alemania (Figura 2).

El ingeniero León Rufino, especialista de la asociación Promoción de la Gestión Rural Económica y Social (PROGRESO) y con experiencia de más de 10 años en el sector panelero, agrega que la producción de panela en la sierra de Piura beneficia a 600 familias de pequeños productores de caña de azúcar, quienes manejan en promedio 1 hectárea por productor y obtienen entre 60 a 150 sacos de 50 kg de panela granulada por hectárea por año.

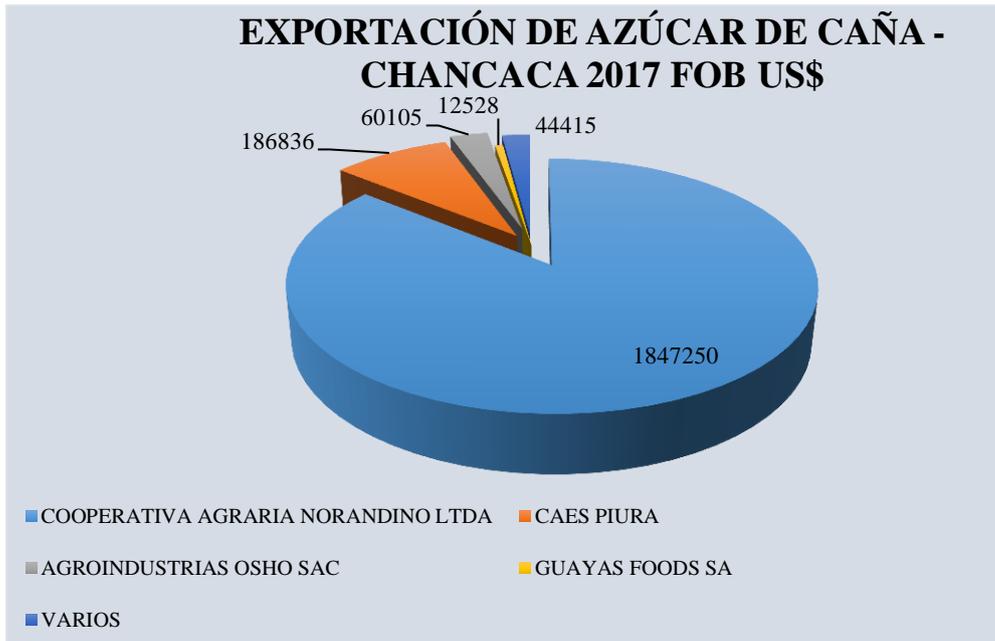


Figura 1. Distribución de exportación de panela de entidades peruanas.  
Fuente: Obtenido y modificado de Agrodata Perú [10]



Figura 2. Distribución de países importadores de panela peruana.  
Fuente: Obtenido y modificado de Agrodata Perú [10]

### 1.1.1. Composición

De acuerdo a estudios previos se recogieron muestras de panela granulada de la sierra de Piura para analizar sus propiedades físicas y químicas, las cuales se plasmaron como rangos de valores en la norma técnica peruana de panela granulada [15]. Dichos valores se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición promedio de la panela granulada.

Composición	%
Humedad	2.08 - 5.42
Azúcares reductores	2.77 - 6.93
Azúcares totales	59.11 - 90.91
Sacarosa	81.76 - 88.82
Proteínas	0.39 - 1.28
Cenizas	1.05 - 1.82
Minerales	mg/kg
Potasio	2532.75 - 8132
Fósforo	360.85 - 716.4
Calcio	168.70 - 519.27
Hierro	25.49 - 142.1

Fuente: Silva Cardoza, K. (2013) [15].

### 1.1.2. Denominaciones

A pesar de mantener características organolépticas, como color, sabor, aroma, la panela es conocida por distintos nombres de acuerdo a la región o país donde se produce. Algunos nombres con los que conoce el producto son chancaca (Chile, Ecuador y Bolivia); cokuto (Japón); jaggery (India y Pakistán); raspadura (Panamá), papelón (Venezuela); piloncillo (México); rapadura (Brasil); tapa de dulce o dulce granulada (Costa Rica) [9].

## 1.2. Proceso de elaboración de la panela granulada en Piura

La primera parte de elaboración de la panela granulada se realiza en módulos paneleros, ubicados en zonas rurales de la sierra de Piura, a cargo de Asociaciones de Pequeños Productores Agropecuarios (APPAGROP). Esta primera etapa comienza desde la cosecha de la caña e incluye la transformación de la materia prima en producto terminado, llevando cabo una serie de procesos físicos para la concentración del jugo de la caña de azúcar.

La segunda parte consiste principalmente en el homogeneizado y envasado del producto terminado. Se realiza en las instalaciones de las plantas de Cooperativa Norandino en la ciudad de Piura, en donde se preparan los contenedores de panela que son enviados a los clientes en el extranjero.

En el presente trabajo se abordará la descripción de la primera etapa de la elaboración de panela.

La Figura 3, ilustra las etapas de elaboración de la panela granulada realizada en los módulos paneleros de la sierra de Piura.

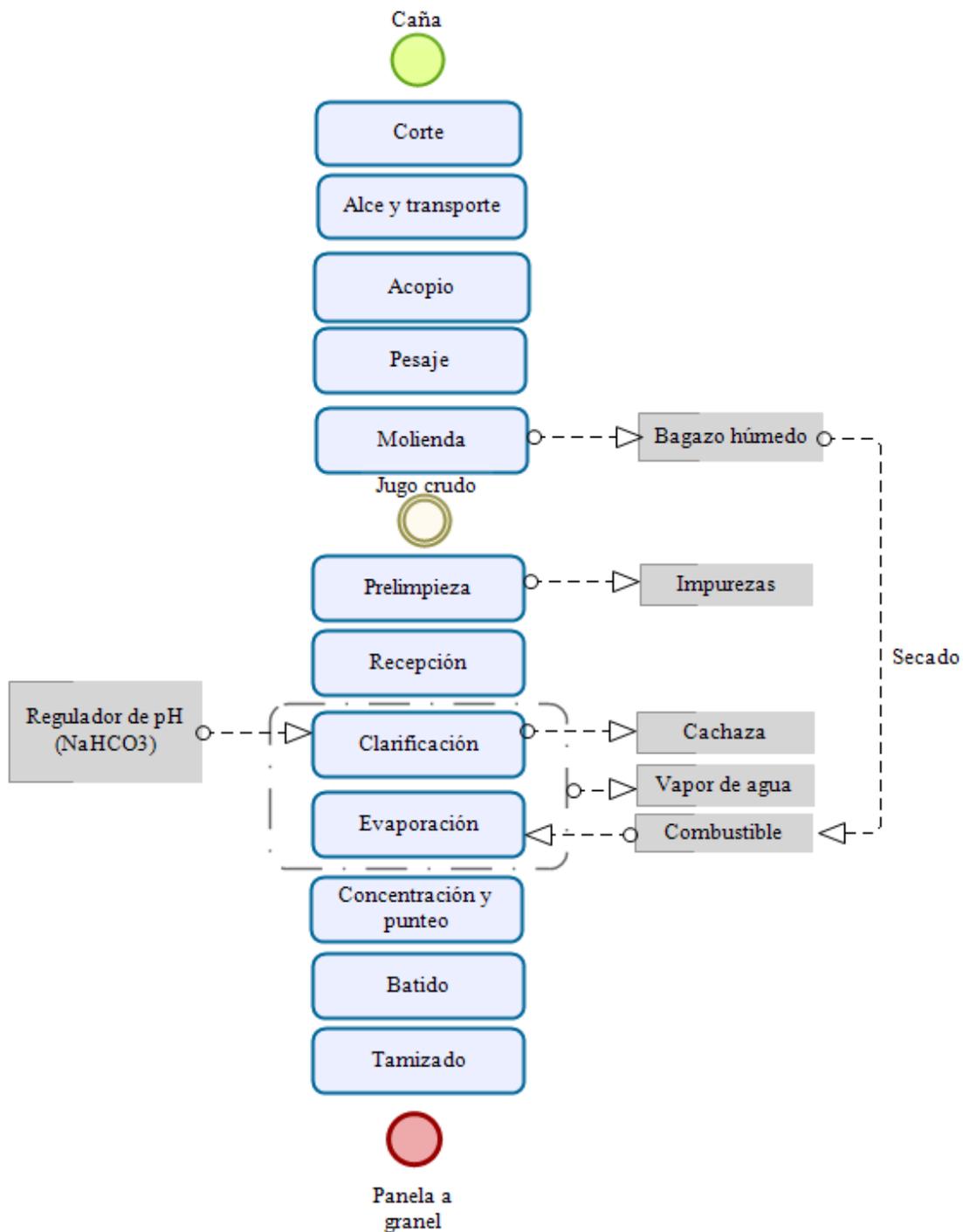


Figura 3. Etapas de elaboración de panela en la sierra de Piura.  
Fuente: Obtenido y modificado de Silva Cardoza, K. (2013) [15].

### 1.2.1. Corte

Existen dos tipos de corte de la caña de azúcar para su posterior procesamiento: por parejo y entresaque. Por parejo, las cañas de azúcar son cortadas a la vez, mientras que el entresaque o desguíe consiste en un corte manual, en base al criterio de agricultor para identificar cañas maduras [14].

En la industria panelera de la sierra de Piura se aplica a la fecha el método entresaque, que ofrece jugos con concentración de azúcar más dispareja entre tallos (Figura 4).



Figura 4. Caña de azúcar de la sierra de Piura.  
Fuente: Elaboración propia.

### Madurez de la caña

Es momento en que se tiene la mayor concentración de sólidos solubles y el nivel de sacarosa máximo [15]. De esto depende obtener una panela de gran calidad, ya que cañas inmaduras o sobremaduras dan menores rendimientos y poseen mayor cantidad de azúcares reductores, que influyen negativamente en la textura, dureza y color [4].

Hay dos maneras de determinar la madurez de la caña, un método objetivo a través del índice de madurez (IM), y uno subjetivo e inexacto que depende del periodo vegetativo, color, variedad de tallo, etc.

El IM se determina usando un refractómetro tomando muestras de jugo en el cuarto o quinto entrenudo del tercio superior (Brix Terminal) y de la misma manera del tercio inferior (Brix Basal), luego se divide el Brix Terminal entre el Brix Basal, obteniendo [15]:

$$\frac{\text{Brix Terminal}}{\text{Brix Basal}} < 0.85, \text{ caña inmadura}$$

$$0.85 \leq \frac{\text{Brix Terminal}}{\text{Brix Basal}} \leq 1, \text{ caña madura}$$

$$\frac{\text{Brix Terminal}}{\text{Brix Basal}} > 1, \text{ caña sobremadura}$$

El periodo vegetativo depende de la variedad de la caña, altura sobre el nivel del mar, que define la temperatura del lugar. A mayor altura, la temperatura disminuye y el período vegetativo se alarga, como se muestra en la Tabla 2 [14]:

Tabla 2. Periodo vegetativo de la caña de azúcar según el rango de altitud.

Rango de altitud [m.s.n.m]	Periodo vegetativo
0 - 600	10-12 meses
600 - 1200	12-15 meses
1200 - 1600	14-18 meses

Fuente: Santamaría Chipana, H. R. (2012) [14]

### 1.2.2. Alce y transporte

En esta etapa, se recogen los tallos cortados y se llevan al sitio de recepción mediante animales de carga o camiones [14]. Para evitar que la caña se contamine con excremento de animales u otras impurezas, se utiliza angarillas para procurar que no se arrastre la caña por el suelo [15].

### 1.2.3. Acopio

El acopio<sup>1</sup> debe garantizar que se almacene una cantidad de caña suficiente que permita el abastecimiento de la materia prima, a fin de mantener una operación continua.

#### Recomendaciones

- ✓ El área acopio debe estar cubierta, ya que el sol causa la deshidratación de la caña de azúcar y con esto la inversión de la sacarosa [15].
- ✓ El piso debe ser de cemento para evitar que el barro de los pisos de tierra se adhiera a la caña de azúcar, lo cual contribuye al deterioro de la panela [4].
- ✓ El tiempo de almacenamiento máximo recomendados es de 5 días porque las pérdidas de sacarosa se incrementan en forma exponencial con el transcurso del tiempo y como consecuencia las pérdidas de panela en los primeros 5 días, se incrementan 1% por día [4].

### 1.2.4. Pesaje

Es importante para determinar características técnicas del módulo productivo: rendimiento del cultivo por lote (t caña/ha), producción (t caña/año o t panela/año), capacidad (kg caña molida/hora), extracción del molino (kg jugo/ kg caña) y el bagazo verde (kg) [4].

<sup>1</sup> Acción de recolección de la caña cortada y acumulación en el depósito del trapiche.

### 1.2.5. Molienda

Consiste en hacer pasar la caña de azúcar por unos rodillos o mazas del molino o trapiche, hechos de fierro fundido o acero inoxidable, para extraer el jugo de la caña o guarapo [15].

En la extracción también se obtiene el bagazo húmedo, residuo de fibra de la caña de azúcar, que se usa como combustible para la hornilla luego de perder parte de su humedad restante al ser secado a la intemperie [14].

### 1.2.6. Prelimpieza del jugo

Es la operación para separar por medios físicos y a temperatura ambiente las impurezas del jugo, como tierra, bagazo, ceras, grasas y lodos. Para esto, se utilizan prelimpiadores (Figura 5), que son recipientes de decantación, que aplican, como principio para la separación, la diferencia de densidades existente entre las partículas sólidas en suspensión y el jugo [14].



Figura 5. Prelimpiadores de módulo de producción de la sierra de Piura.  
Fuente: Elaboración propia

#### Consideraciones:

- ✓ Cuando el flujo del jugo es mayor de 500 L/h se recomienda ubicar un segundo prelimpiador en serie para asegurar mayor eficiencia en la limpieza.
- ✓ Las impurezas de mayor tamaño se remueven con un prelimpiador de más altura efectiva y menor longitud, ya que la separación de partículas de mayor densidad que el jugo es rápida. Se debe tener en cuenta que tiempos de permanencia en el prelimpiador muy prolongados podrían causar la fermentación de los jugos.
- ✓ El segundo prelimpiador, compensa su menor altura con una mayor área superficial para lograr retener partículas de densidades cercanas a las del jugo [4].

La Tabla 3 muestra las dimensiones de los prelimpiadores con relación a la capacidad de producción del módulo. Fuente: [4]

Tabla 3. Dimensiones de los prelimpiadores según la capacidad de producción.

Capacidad del molino (kg caña/hora)	Tipo pre limpiador	Largo (m)	Alto (m)	Ancho (m)
< 500	1	0.8	0.36	0.15
500 - 1000	1	1	0.5	0.3
	2	1.75	0.3	0.3
1000 - 2000	1	1.25	0.5	0.4
	2	1.75	0.3	0.4
2500	1	1.50	0.5	0.5
	2	2	0.3	0.5

Fuente: García, H., Albarracin, L., Toscano, A. [et al.]. (2007) [4]

### 1.2.7. Recepción

Luego de la prelimpieza, los jugos pasan a un depósito (figura 6) para su almacenamiento, por no más de tres horas para evitar su fermentación [15]. Estos jugos luego son distribuidos por gravedad a las pailas, en donde inicia el proceso de transformación de jugo en panela.



Figura 6. Paila receptora del proceso de elaboración de panela.

Fuente: Elaboración propia.

### 1.2.8. Clarificación

Esta operación empieza en la paila clarificadora (Figura 7), a la que entra el jugo a temperatura ambiente y se empieza a calentar hasta alcanzar una temperatura entre 80 y 82 °C.



Figura 7. Paila clarificadora del proceso de elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

En esta etapa, también llamada limpieza, se eliminan del jugo los sólidos en suspensión y sustancias coloidales mediante una operación combinada de calor, generado por el calentamiento de la hornilla, y la adición de un agente regulador [14]. La elección del agente regulador depende de la conveniencia que cada productor vea en el regulador según sus procesos y condiciones. Por ejemplo, en el pasado los productores de la panela de la sierra de Piura usaban como regulador ceniza de café porque era subproducto de su negocio de producción de café. Actualmente, elaboran una solución de bicarbonato de sodio para regular el jugo porque es accesible, económico y aumenta el pH rápidamente.

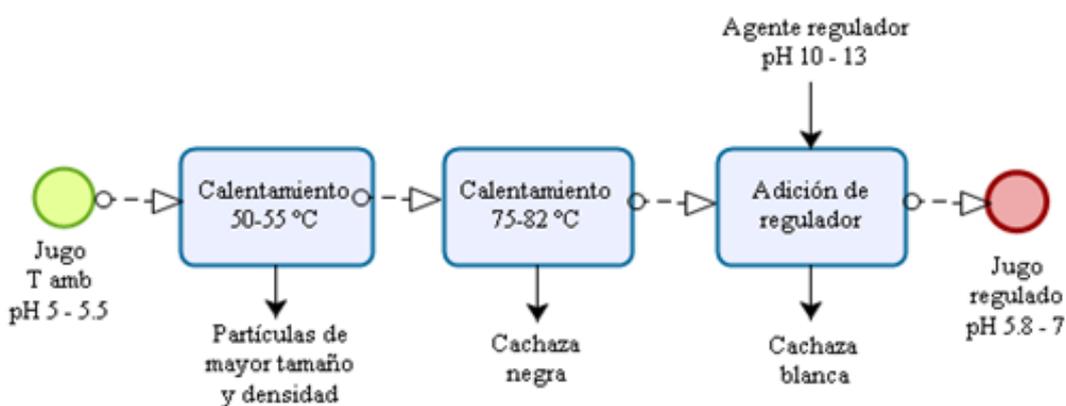


Figura 8. Diagrama de proceso de la etapa de clarificación en la elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 8 se muestra las salidas del proceso de clarificación o limpieza, el cual consiste en [4]:

- a) Retirar las partículas de mayor tamaño y densidad, las cuales son las más fáciles de remover por medios físicos.
- b) Retirar la cachaza negra, que es una capa superficial de impurezas, con espumaderas conocidas como “cachaceras”.

- c) Retirar la cachaza blanca, que es más liviana que la anterior, por acción del regulador de pH.

El pH del jugo se regula para asegurar la cristalización y evitar que la sacarosa se descomponga y se convierta en azúcares reductores. Al inicio tiene un pH de 5 a 5.5 y el regulador que se utilice debe tener un pH entre 10 y 13 para que se consiga un jugo con el pH entre 5.8 y 7 que es el óptimo [15].

### 1.2.9. Evaporación

El objetivo es aumentar la concentración de azúcares en el jugo mediante la evaporación del agua. El calor es suministrado por los gases de combustión del bagazo, que circulan debajo de las pailas (a través del conducto de gases desde la cámara de combustión hasta la chimenea de la hornilla panelera). Con esta operación se consigue aumentar el contenido de sólidos solubles, hasta que el jugo se convierte en miel, y la miel en panela [14].



Figura 9. Paila evaporadora del proceso de elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

El jugo en la evaporadora (Figura 9) se convierte en miel cuando alcanza una temperatura entre 86 y 98 °C, lo que permite conseguir una evaporación del 85% de agua del jugo y un valor de sólidos solubles cercano a 70 °Brix (Figura 10) [15].

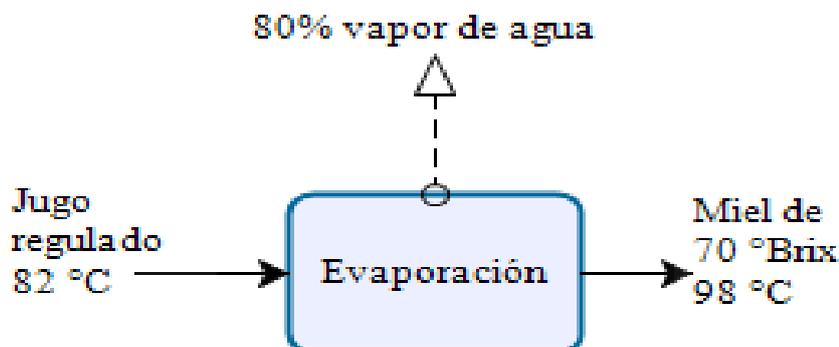


Figura 10. Diagrama de proceso de la etapa de evaporación en la elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

### 1.2.10. Concentración y punteo

La concentración se puede realizar en una o varias concentradoras, dependiendo de la capacidad del módulo. En el caso de los módulos de Montero, se dispone de dos concentradoras, una “concentradora” propiamente dicha y una llamada “punteadora”.

En la punteadora se sacan las mieles a “punto panela”, que es el momento cuando las mieles han alcanzado el punto óptimo de concentración, correspondiente a un porcentaje de sólidos solubles entre 94 a 96 °Brix. Un indicativo térmico es la mayor temperatura de ebullición de las mieles, la cual llega a ser entre 124 y 125 °C (Figura 11) [4].



Figura 11. Diagrama de proceso en la etapa de punteo en la elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

En esta etapa (Figura 12), las mieles se trasvasan de la paila punteadora a un depósito fuera del contacto con el flujo caliente de gases del ducto, para su posterior batido y enfriamiento. Este depósito es llamado batea o bunque. El trasvase de las mieles se realiza manualmente, con un cucharón, hasta sacar toda la miel de la paila [14].



Figura 12. Etapa de punteo en el proceso de elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

### 1.2.11. Batido

El depósito utilizado es una batea o bunque (de forma semi-cilíndrica horizontal) de acero inoxidable, en donde por acción del batido intensivo e intermitente la panela se enfría y se cristaliza, adquiriendo la textura necesaria para el tamizado (Figura 13) [4, 14].



Figura 13. Etapa de batido del proceso de elaboración de panela.  
Fuente: Elaboración propia.

### 1.2.12. Tamizado

En esta etapa se hace pasar la panela del batido por una zaranda de acero inoxidable que posee orificios de 4 mm de diámetro para separar los granos finos de los gruesos. Los granos más finos en su conjunto se denominan panela granulada, mientras que los granos que no pasen por el tamiz se denominan confitillo, el cual origina la aparición de puntos negros y mayor cantidad de impurezas en la panela granulada [14, 15].

Una vez hecha la separación, los productores envían solamente la panela granulada a la planta de envasado pues el confitillo se considera merma a costo del productor. El lote de panela (panela granulada y confitillo) es la mezcla de las mieles obtenidas a partir de los cocimientos<sup>2</sup> de la jornada de trabajo de cada socio. Si en la jornada de trabajo se procesa caña de distintos socios, cada uno envía su lote de panela granulada agrupado en sacos de 50 kg.

## 1.3. La acrilamida en los alimentos

La acrilamida (AA) o 2 propenamida es una amida con peso molecular 71.09 g/mol. A nivel industrial es usada principalmente como monómero en la elaboración de poliacrilamida, productos plásticos y adhesivos, aditivo en cosméticos, y en productos de tratamiento de aguas [7].

<sup>2</sup> Un cocimiento equivale a 200 kg de caña molida. Fuente: vistas a los módulos de producción de panela en Montero.

Distintos estudios [1, 5, 8] indican que, en abril del 2002, investigadores de la Universidad de Estocolmo junto a la Autoridad Sanitaria Sueca de Alimentos anunciaron el descubrimiento de que la acrilamida se forma en distintos alimentos preparados a altas temperaturas (más de 120 °C), tales como frituras, horneados, rostizados o asados. Como consecuencia, se iniciaron programas para determinar el riesgo en la población.

La acrilamida ha sido considerada por la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) como “probablemente carcinógena en humano” (grupo 2A). Aunque la evidencia es suficiente para considerar a la acrilamida carcinógena en animales, el JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) indicó que estudios epidemiológicos no proporcionan evidencia consistente con que la exposición alimentaria a acrilamida esté asociada para la salud humana. Aun así, existe un riesgo potencial que impulsa continuar con los esfuerzos para minimizar su formación [1].

La recopilación de datos sobre la exposición de acrilamida en Europa está a cargo de EFSA (European Food Safety Authority), entidad que ha monitoreado anualmente desde el 2007 el contenido de acrilamida, a través de Recomendaciones de la Comisión. En la actualidad, el documento más reciente es el Reglamento (UE) 2017/2158 de la Comisión, en donde se establecen medidas de mitigación y niveles de referencia (Tabla 4) para reducir la presencia de acrilamida en los alimentos, aunque sin mencionar a la panela dentro del grupo.

La principal vía de formación de acrilamida en alimentos es la reacción de Maillard, conocida reacción química responsable de las características sensoriales de los alimentos [16].

### **1.3.1. Precursores y reacción de Maillard**

La reacción de Maillard es un conjunto complejo de reacciones químicas que se producen entre las proteínas y los azúcares reductores que se dan al calentar los alimentos. Da lugar a la caramelización de los alimentos, porque aporta el color y aroma, deseables para la aceptación del producto. Ejemplos para reconocerla en los alimentos son la aparición del color marrón en la costra de los panes tostados [7].

Los precursores de la reacción de Maillard son los grupos amino de la proteína y los aminoácidos libres con los grupos carbonilo de azúcares reductores (glucosa, fructosa, etc), los cuales reaccionan para formar acrilamida. Entre los aminoácidos que reaccionan para formar acrilamida, el principal es la asparagina, el cual se halla en forma libre (no vinculado con otros aminoácidos) [5].

Una condición necesaria para desencadenar la reacción es la exposición a temperaturas altas de cocción, y también influyen factores como el pH, tiempo de cocción o la presión. Además, se favorece por la presencia de metales de transición como el cobre y el hierro. La variación de cualquiera de estos factores altera la velocidad y los productos de la reacción de Maillard [5].

Tabla 4. Niveles de referencia para detectar la presencia de acrilamida en los productos alimenticios

Alimento	Niveles de acrilamida µg/kg
Patatas fritas listas para consumir	500
Patatas fritas a la inglesa (chips) fabricadas con patatas frescas y con masa de patatas	750
Galletas saladas a base de patatas	
Otros productos con masa de patatas	
Pan de molde	
a) pan de molde a base de trigo	50
b) otro pan de molde	100
Cereales para el desayuno (a excepción del porridge)	
a) productos de salvado y cereales integrales, grano inflado	300
b) productos a base de trigo y centeno (1)	300
c) productos a base de maíz, avena, espelta, cebada y arroz (1)	150
Galletas y barquillos	350
Galletas saladas, excepto las de patata	400
Pan crujiente	350
Pan de especias	800
Productos similares a los demás productos de esta categoría	300
Café tostado	400
Café instantáneo (soluble)	850
Sucedáneos del café	
a) sucedáneos del café compuestos exclusivamente por cereales	500
b) sucedáneos del café compuestos por una mezcla de cereales y achicoria	(2)
c) sucedáneos del café compuestos exclusivamente por achicoria	4000
Alimentos elaborados a base de cereales para lactantes y niños de corta edad, excluidos las galletas y los biscotes (3)	40
Galletas y biscotes para lactantes y niños de corta edad (3)	150

(1) Cereales no integrales ni de salvado, la categoría se denomina en función del cereal presente en mayor cantidad

(2) El nivel de referencia que debe aplicarse a los sucedáneos compuestos por una mezcla de cereales y achicoria debe tener en cuenta la proporción relativa de estos ingredientes en el producto final.

(3) Tal como se definen en el Reglamento (UE) N° 609/2013

Fuente: Datos tomados del Diario Oficial de la Unión Europea. (2017) [2]

### 1.3.2. Métodos de mitigación de acrilamida

Conocidos los efectos de la acrilamida en los alimentos, se hace necesario tomar medidas para reducir la presencia de esta sustancia en los productos alimenticios.

Los niveles de acrilamida pueden reducirse mediante un enfoque de mitigación, así como la aplicación de prácticas de higiene correctas y de procedimientos basados en los principios del análisis de peligros y puntos de control crítico (APPCC) [2].

Las técnicas de mitigación consisten principalmente en influenciar los siguientes tres factores [3, 7, 12]:

- a) Temperatura y tiempo: reducir la temperatura y el tiempo de cocción es la primera opción debido a que la reacción de Maillard empieza cuando los

alimentos son sometidos al calor. Sin embargo, dicha reacción también genera el olor y sabor agradable de los alimentos, por lo que las propiedades sensoriales de los alimentos podrían convertirse en inaceptables si se reduce sustancialmente la temperatura o el tiempo de cocción.

- b) Contenido de precursores: controlar las materias primas que contengan precursores de la acrilamida. Las posibilidades de procesar los alimentos con cantidades reducidas de precursores son limitadas debido a que la asparagina libre y los azúcares reductores son componentes esenciales en diversas reacciones bioquímicas.
- c) Valor de pH: La reacción se ve favorecida con valores de pH altos (jugos alcalinos). Sin embargo, reducir el pH podría generar también problemas en la calidad de los productos.

#### **1.4. Métodos analíticos de determinación de acrilamida**

##### **1.4.1. Cromatografía líquida con espectrometría de masas**

Consiste en una extracción acuosa de acrilamida de una matriz alimenticia seguida por una limpieza usando extracción en fase sólida en una única o varias etapas. La cromatografía se realiza ya sea en fase reversa hidrofílica o columnas de intercambio iónico. La cuantificación se hace por estandarización con acrilamida marcada isotópicamente [19].

##### **1.4.2. Cromatografía gaseosa con espectrometría de masas sin derivatización**

La cromatografía gaseosa emplea una fase móvil gaseosa, llamada “portador” que puede ser He, Ar, o H<sub>2</sub>, la cual se mezcla con la muestra vaporizada. Dicha mezcla se inyecta a una columna cromatográfica que contiene una fase estacionaria, que es un líquido no volátil.

En la preparación de la muestra, se extrae el analito empleando solventes orgánicos como alcoholes o cetonas, seguido de una limpieza por extracción líquida con o sin el uso de un sorbente<sup>3</sup> [19].

##### **1.4.3. Cromatografía gaseosa con espectrometría de masas con derivatización**

Consiste en una extracción acuosa de acrilamida del alimento seguida por la derivatización de acrilamida a 2,3 dibromopropiamida. Esto se hace con solución acuosa de bromo elemental o usando bromato de potasio, menos peligroso.

La ventaja de este método es que el producto derivado es menos polar que acrilamida, lo que favorece el análisis GC-MS, mejora la extracción del analito y su

---

<sup>3</sup> Material usado para absorber o adsorber líquidos o gases.

detección [19].

### 1.5. Acrilamida en panela

En la composición química promedio de la caña de azúcar panelera se destaca la presencia de los aminoácidos con una composición de 0,2% y asparagina, caracterizada como amida, en un 0,07%. Además, la composición de azúcares reductores en el jugo de caña es de 4 a 8%. Por lo tanto, la formación de acrilamida en la elaboración de la panela se ve favorecida debido a que el jugo de la caña contiene a los reactivos principales de la reacción de Maillard. Condiciones como el pH y temperatura usados durante el proceso pueden favorecer también la reacción de Maillard [7].

En Perú los estudios siguen impulsándose, pero Colombia, uno de los países latinoamericanos con mayores exportaciones de panela, lleva desarrollando proyectos nacionales con el objetivo de determinar niveles de acrilamida presentes en alimentos que se fabrican, procesan y comercializan en Colombia. Ese es el caso de la presentación del Plan Nacional Subsectorial, realizado por el Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos (INVIMA), que consiste en la ejecución de un muestreo en alimentos, como café, panela, pan, galletas y papas fritas chips en paquete, ubicados en territorio nacional. La metodología usada de este trabajo toma como criterios investigaciones nacionales e internacionales como: censos de INVIMA, documentos de la UFSA, entre otros [8].

Así mismo, en Colombia se ha promovido el desarrollo en los métodos de cuantificación de acrilamida en panela, con los resultados mostrados en la Tabla 5. Aunque se llevó a cabo con un método no oficial para la UE, cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa (HPLC), se llega a detectar acrilamida en el proceso de elaboración de panela desde la etapa de concentración y evaporación con un nivel de 800 µg/kg, hasta la panela final con nivel de 2200 µg/kg [17].

Tabla 5. Concentración de acrilamida en las diferentes etapas de elaboración de la panela.

Etapas para la elaboración de panela	Temperatura °C	Concentración de acrilamida mg/kg	Área bajo la curva de cromatograma
Jugo de caña apronte	Ambiente	ND	ND
Jugo de caña fase 2 clarificación	40 a 85	ND	ND
Jugo de caña encalado	75 a 95	ND	ND
Jugo de caña concentración y evaporación	100 a 110	0.8	389592
Miel punteo	100 a 120	1.2	595824
Miel batido y enfriamiento	<120	2	1076543
Panela	0	2.2	
	ND: No detectable		

Fuente: Vargas Lasso (2014) [17]

Los clientes de la Cooperativa Norandino, pertenecientes a países europeos como Francia e Italia, realizaron análisis del contenido de acrilamida de unas muestras de la

panela que exporta la cooperativa, a fin de hacer el seguimiento sugerido por la EFSA. Dichos análisis mostraron niveles de 490  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de acrilamida, lo cual impulsó a las entidades regionales que promueven la exportación de panela en el Perú a tomar medidas para mejorar la calidad de su producto (ver anexo A).

Aunque aún no se tiene un límite máximo de contenido de acrilamida en el Reglamento (UE) 2017/2158 de la Comisión, el valor referencial sugerido por los importadores europeos de panela es 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de acrilamida. Según este valor y los reportes de los análisis hechos en la panela de Piura, se prevé que la cadena productiva de panela se pone en riesgo. Si no se mantiene el contenido de acrilamida por debajo del límite permitido, la panela podría pasar de ser un producto gourmet a un producto de segunda, originando la disminución de su precio y afectando a los productores drásticamente [13].



## **Capítulo 2**

### **Toma de datos y muestras durante el procesamiento de panela**

El desarrollo de la presente investigación se basa en la información obtenida de las visitas técnicas realizadas en los módulos paneleros objeto de estudio. Este capítulo incluye una descripción de las características de los módulos de estudio e identifica diferencias prácticas observadas en el proceso. Así mismo, se describe la metodología usada para la obtención de muestras y de los parámetros (temperaturas, pH y tiempos de procesamiento) bajo los que se elabora la panela granulada en la sierra de Piura.

#### **2.1. Módulos paneleros en estudio**

Los criterios que se tomaron en cuenta para elegir los módulos de producción para analizar fueron los siguientes:

- ✓ Variabilidad de la calidad de la panela según origen geográfico: en cada zona, los tiempos de maduración de la caña son diferentes según el tipo de caña y altitud.
- ✓ Grado de modernización de los módulos de producción: algunos módulos poseen mejoras en las hornillas paneleras, como en las pailas. Esto hace que algunos módulos sean más eficientes en la transferencia de calor, y que los jugos estén sometidos al calor por menos tiempo.
- ✓ Prácticas de procesamiento: la panela es un producto principalmente artesanal y no estandarizado. Por eso, el método que utilicen los productores puede causar que los jugos se expongan al calor más tiempo en ciertas etapas. Hay que tomar en cuenta que, en las etapas de concentración y punteo, los jugos alcanzan mayor temperatura, así que el tiempo de cocción es crítico para la formación de acrilamida.

Se planteó analizar las muestras de algunos módulos paneleros de los distritos de Huancabamba y Montero (provincia de Ayabaca), ubicados a 1920 msnm y 1062 msnm, respectivamente. Mediante esto, se buscaba analizar la posible influencia de la altitud (y presión atmosférica) en la temperatura de ebullición del jugo y por lo tanto, una posible variabilidad de la calidad de la panela. Sin embargo, debido a la presencia de lluvias intensas en la sierra de Piura, no se pudo viajar al módulo Carmen de la Frontera ubicado en el distrito de Huancabamba, así que la investigación se basó exclusivamente en las muestras de Montero.

En Montero, se ubican los módulos de producción Marmas Bajo y Taylin. Por su distribución geográfica no existe variabilidad significativa en el tipo de caña pues ambos están ubicados en el mismo distrito, pero se busca comprobar si existe diferencia en la panela debido al grado de modernización de las hornillas paneleras y a las prácticas de procesamiento que siguen en cada módulo.

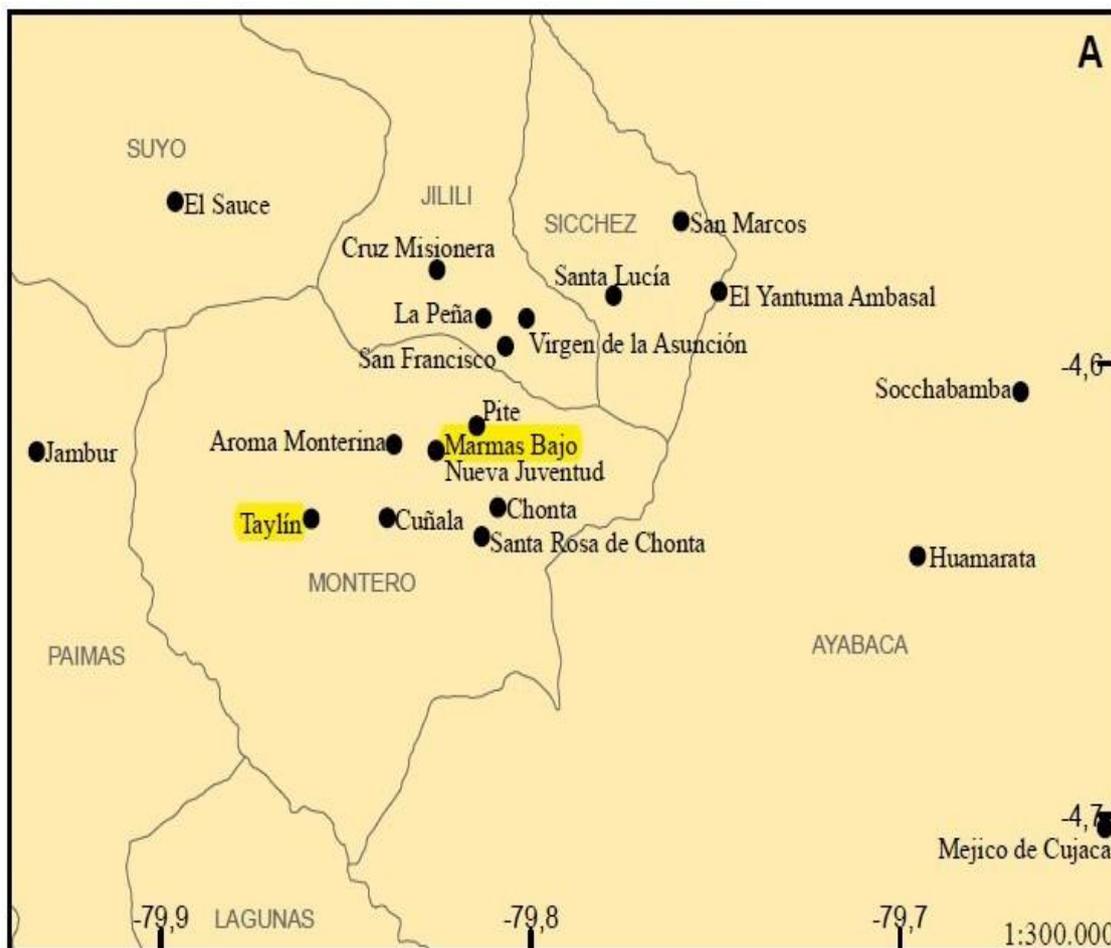


Figura 14. Mapa de localización de módulos de Taylin y Marmas Bajo.  
Fuente: Guevara, Sivel & Ipanaqué, Mayra (2018) [18]

## 2.2. Características de los módulos Marmas Bajo y Taylin

### Producción de panela

La Tabla 6 muestra la producción de panela desde el 2014 al 2016 del módulo de Taylin. La panela total corresponde a la suma de la panela granulada, que los productores de la sierra de Piura vendieron para exportación, más el confitillo (merma) obtenido. El mejor año de producción fue el 2016, con un ratio de 3.45 cocimientos por día.

Tabla 6. Producción del módulo de Taylin del 2014-2016.

Año	Meses	Kg Panela	Kg Confitillo	Kg Total Panela	Total de Cocimientos	Promedio Cocimientos por día
2014	Setiembre a Diciembre	46373	810	47183	235.92	3.32
2015	Setiembre a Diciembre	34008	1137	35145	175.73	3.25
2016	Setiembre a Diciembre	55587	2656	58243	223.13	3.45

Fuente: Asociación Promoción de la Gestión Rural Económica y Social. (2016) [13]

### Tecnología de pailas

Las pailas constan de dos partes: el fondo y las falcas (Figura 15). El fondo contiene el jugo y determina el nombre de la paila según su forma (plana, semiesférica, semicilíndrica). Las falcas aseguran que la espuma de los jugos producto de la ebullición no se derrame.

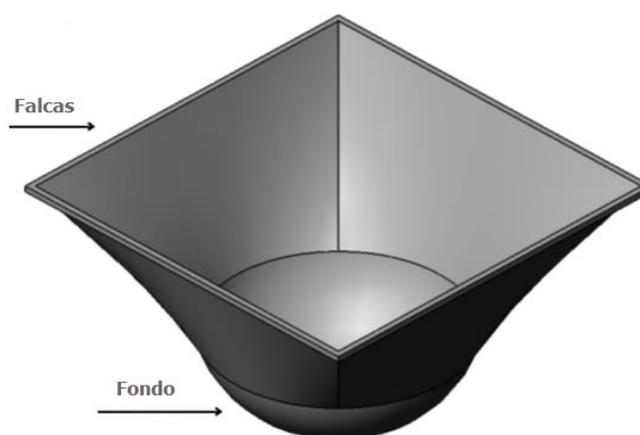


Figura 15. Paila semiesférica.

Fuente: Modificado de La Madrid, R. (2012) [11]

El tipo de pailas contribuye a mejorar la transferencia de energía. Tanto Taylin como Marmas Bajo usan los mismos tipos de pailas, excepto en la etapa de clarificación, en donde la paila pirotubular permite al módulo de Taylin mejorar la transferencia de energía en dicha etapa (Tabla 7).

Tabla 7. Tipos de pailas según etapas del proceso de elaboración de panela en Marmas Bajo y Taylin.

Pailas según etapa	Taylin	Marmas Bajo
Receptora	Plana	Plana
Clarificadora	Pirotubular	Plana aleteada
Evaporadora	Semicilíndrica	Semicilíndrica
Concentradoras	Semiesférica	Semiesférica

Fuente: Elaboración propia

La paila aleteada (Figura 16) y la pirotubular (Figura 17) son pailas planas con la incorporación de sistemas de aletas y tubos, respectivamente. Esto se hace con el objetivo de aumentar el área de contacto entre el jugo y los gases de combustión. Dado que estas pailas planas están ubicadas en la parte final de la hornilla panelera (donde circulan gases a menos temperatura), se requiere de estos mecanismos para favorecer el calentamiento. La paila pirotubular resulta más eficiente que la aleteada porque multiplica por cuatro el área de contacto.

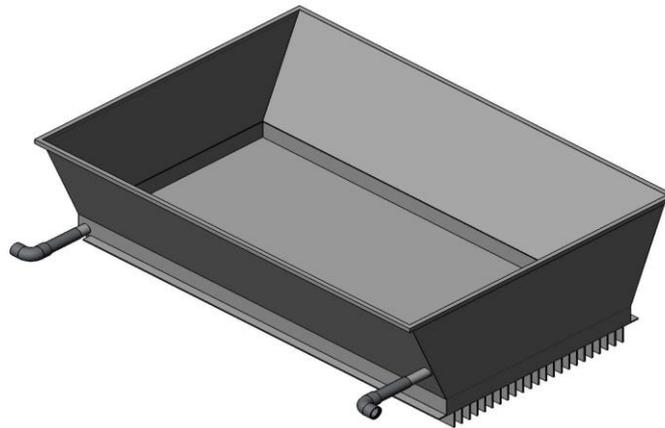


Figura 16. Paila plana aleteada.  
Fuente: La Madrid, R. (2012) [11]

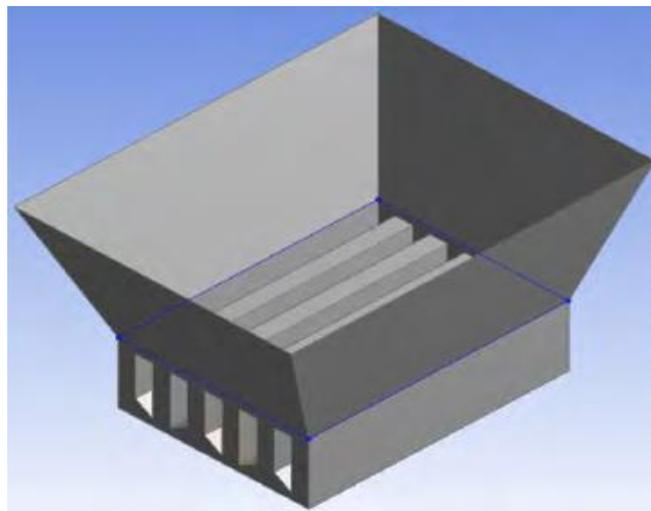


Figura 17. Paila plana pirotubular.  
Fuente: La Madrid, R. (2012) [11]

Vale mencionar que en un proyecto de la Universidad de Piura se desarrolló una paila que incorpora ambos sistemas (aletas y tubos) llamada “pirotubular aleteada” (Figura 18). Sin embargo, esta tecnología no es usada ni en Taylin ni Marmas Bajo.

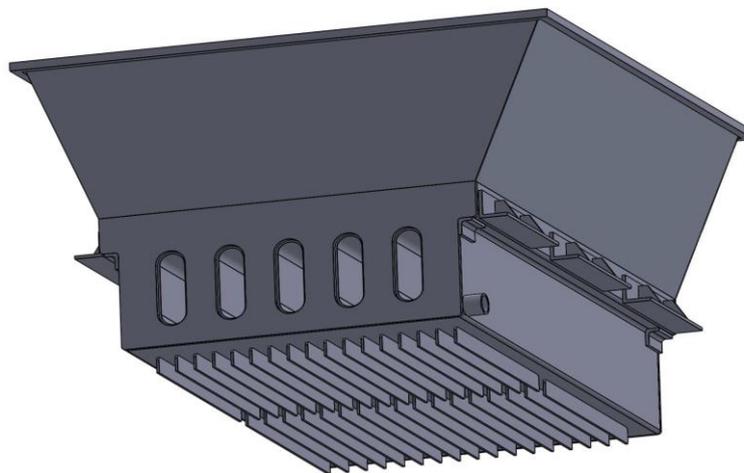


Figura 18. Paila pirrotubular aleteada.  
Fuente: La Madrid, R. (2012) [11]

### Distribución del módulo

Los módulos estudiados tienen la misma distribución de pailas que aprovecha el principio de funcionamiento de flujo mixto, el cual es una mezcla de los flujos paralelo<sup>4</sup> y contracorriente<sup>5</sup> (Figura 19).

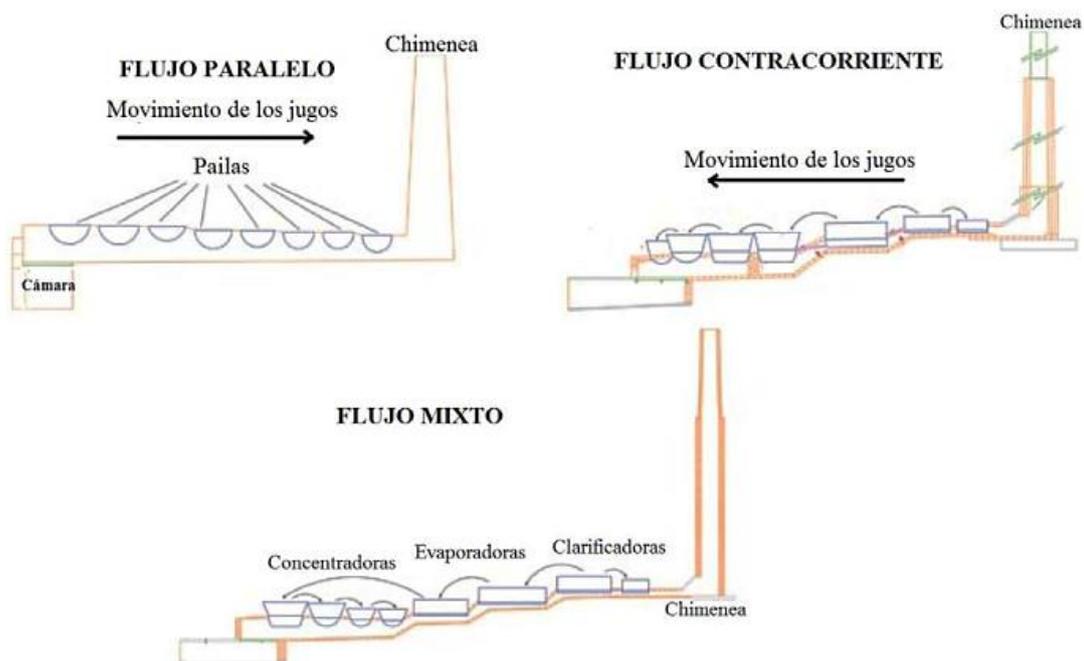


Figura 19. Tipos de flujo de circulación de gases y jugos en el proceso de elaboración de panela.  
Fuente: Modificado de Santamaría Chipana, H. R. (2012) [14]

El trasvase de los jugos desde la paila clarificadora a la evaporadora se hace a través de un flujo contracorriente, en donde hay mejor transferencia de energía pues existe mayor diferencia de temperatura entre los gases y los jugos. En cambio, el trasvase de los jugos de

<sup>4</sup> Flujo Paralelo: los gases de combustión circulan en la misma dirección que lo hacen los jugos. Fuente: [14]

<sup>5</sup> Flujo Contracorriente: los jugos y los gases de combustión circulan en dirección opuesta. Fuente: [14]

la evaporadora a las concentradoras se hace a través de un flujo en paralelo pues facilita un mejor control en la diferencia de temperatura entre los jugos y los gases, lo que minimiza el riesgo que la panela se quemé en esta última etapa, crítica para el proceso.

### Ubicación de pailas

La ubicación de las pailas contribuye en la eficiencia de la transferencia de energía (Figura 20). Aquellas pailas que se encuentran al inicio de la hornilla panelera (cerca de la cámara de combustión) reciben los gases de combustión con mayor temperatura. Por eso se ubica en esta zona la paila evaporadora, que requiere de más calor para convertir el jugo en miel concentrada en el menor tiempo.

En el otro extremo (cerca de la chimenea), donde circulan los gases a menor temperatura, se ubica la paila clarificadora ya que no necesita elevar la temperatura de los jugos a más de 82 °C.

En la parte media del ducto de gases de la hornilla, se ubican las pailas concentradoras de modo que se controla que las mieles alcancen el punto óptimo de concentración sin sufrir un alza abrupta de la temperatura.

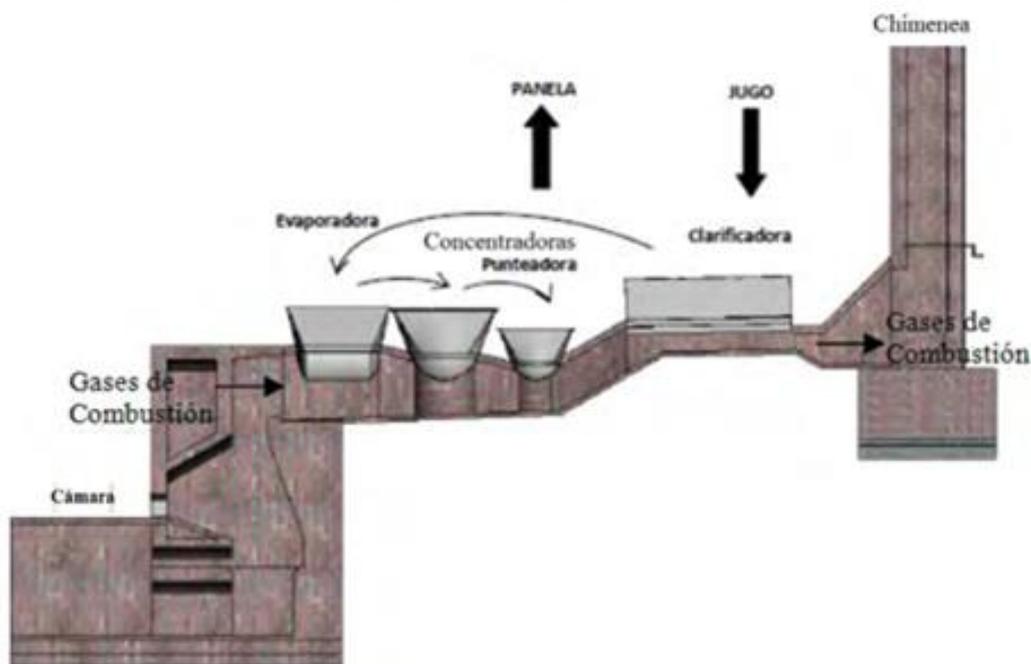


Figura 20. Ubicación de pailas en los módulos de Taylin y Marmas Bajo.  
Fuente: modificado de La Madrid, R. (2012) [11]

### 2.3. Diferencias prácticas en el procesamiento

Debido a que la panela es un producto que se elabora de forma artesanal, el método de trabajo de los productores en cada módulo varía según su experiencia. La metodología de trabajo en los módulos difiere principalmente por el uso que le dan a la paila concentradora.

En el módulo de Taylin, el jugo concentrado de esta paila es vertido a la punteadora para alcanzar el punto panela, es decir su jugo es usado para compensar la evaporación de agua que se produce en la punteadora.

En cambio, en Marmas Bajo, la concentradora no se usa para deshidratar jugo, sino para agregar regulador y retirar la cachaza, realizando la función de una clarificadora. El jugo de la concentradora de Marmas Bajo pasa, en determinado momento, a la evaporadora para seguir con el proceso.

Las principales funciones de la concentradora en Taylin son disminuir el tiempo entre puntos panela, ya que mantiene las mieles a mayor temperatura que la paila evaporadora; y aumentar la cantidad de punto panela que se batirá posteriormente, pues el volumen vertido compensa el volumen que la punteadora pierde por evaporación. En Marmas Bajo, su función es limpiar los jugos.

## 2.4. Materiales e instrumentos

### 2.4.1. pH-metro

Para la medida de la acidez en los jugos durante el procesamiento en los módulos paneleros, se utilizó un pH-metro marca Hanna, modelo HI99130. (Figura 21).



Figura 21. pH-metro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura.

### 2.4.2. Termómetro

Para la medida de la temperatura del jugo en las pailas del módulo panelero, se utilizó un termómetro portátil, que usa un sensor termopar tipo-K, marca Hanna, modelo HI935005. (Figura 22).



Figura 22. Termómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura.

### 2.4.3. Higrómetro

Para registrar las condiciones ambientales tales como temperatura y la humedad relativa, se utilizó un higrómetro de 20-90% HR, marca Control C y modelo 4040. (Figura 23).



Figura 23. Higrómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura.

### 2.4.4. Cronómetro

El cronómetro usado es un cronómetro digital reloj 24 hr/0.01s, marca Control C, modelo 1037.



Figura 24. Cronómetro usado para toma de datos en los módulos paneleros de la Sierra de Piura.

#### 2.4.5. Portamuestras

Se utilizó portamuestras de 100-150 ml de capacidad, esterilizados y de material de polipropileno para recoger las muestras de jugos, mieles y panela granulada.



Figura 25. Vaso portamuestras usado para mieles y panela

#### 2.4.6. Cooler

Para el transporte de las muestras desde Montero a Piura se utilizó un cooler de 45.5 L, con bolsas refrigerantes congeladas (*ice gel packs*)



Figura 26. Cooler usado para transporte de muestras

## 2.5. Metodología para la toma de datos y muestras

El levantamiento de la información y recojo de muestras se llevó a cabo en tres días de trabajo en Taylin y un día de trabajo en Marmas Bajo.

### 2.5.1. Temperatura

Las etapas del proceso seleccionadas para el análisis de temperatura fueron aquellas que se realizan sobre la hornilla panelera (clarificación, evaporación y concentración) ya que es donde existe la transferencia de calor.

Dado que la etapa de concentración dispone de dos pailas concentradoras (concentradora y punteadora), se requería de la colaboración de dos personas para analizar las temperaturas de las cuatro pailas. Las temperaturas en cada paila fueron tomadas después de un intervalo de 5 minutos entre mediciones, entonces cada persona estaba encargada de realizar el trabajo en dos pailas, alternando de una paila a otra. Con esta data se evaluó tiempos de concentración, clarificación, exposición al calor, etc.

### 2.5.2. Medida del pH

En los intervalos de tiempo entre mediciones de temperatura, se realizó el seguimiento del pH. Este procedimiento consistía en tomar con un recipiente (de plástico o metal) una pequeña muestra del jugo o miel de cada etapa (clarificación, evaporación, concentración) y dejarla enfriar. Una vez que la porción de jugo o miel se enfriaba, se introducía el pH-metro al recipiente para registrar la acidez. Luego de registrar el dato, se devolvía la muestra a la paila respectiva.

El seguimiento del pH se realizó por ciclos<sup>6</sup>. La molienda en el día es continua y el jugo inicial de la paila receptora va pasando progresivamente a la clarificadora, y de ésta a la evaporadora y concentradoras. Cada vez que la clarificadora está llena con jugo nuevo, se agrega la dosis (18 cucharadas cada 25 latas<sup>7</sup>) de bicarbonato de sodio, es decir inicia el ciclo.

---

<sup>6</sup> Un ciclo inicia con la paila clarificadora llena y termina cuando todo el jugo de dicha paila ha pasado a las siguientes etapas para ser convertida en panela. En cada ciclo, se agrega dosis de regulador.

<sup>7</sup> Una lata equivale a 18 litros.

El jugo que permanece en la paila receptora tiene un valor de pH que denominaremos “pH jugo inicial”. Cuando se agrega el regulador, el pH aumenta y se alcanza un “pH regulado”. Conforme el proceso sigue, el pH va disminuyendo en el tiempo. Las dos últimas mediciones de pH son en la etapa de evaporación (“pH evaporación”) y en la concentración cuando las mieles tienen entre 105-108 °C (“pH concentración”) (Figura 27). Los resultados de las medidas de pH se presentarán en el Capítulo 3.

### 2.5.3. Muestras

Cuando la temperatura (120 °C o más) en la etapa de punteo y la consistencia de la miel determinaban que se alcanzó el punto panela, el operario introducía el utensilio (el cucharón) en la punteadora para recoger la miel. Entonces, se tomaba una muestra de la miel de la primera cucharada y una muestra de la última.

Se hizo esto con la finalidad de analizar posteriormente si las mieles de las últimas cucharadas tienen un contenido de acrilamida más alto, que ocasionaría también un nivel más alto en el lote final de panela granulada, ya que se sabe que las mieles de las últimas cucharadas habrán estado sometidas al calor por más tiempo que aquellas de las primeras cucharadas, y alcanzan temperaturas más elevadas.

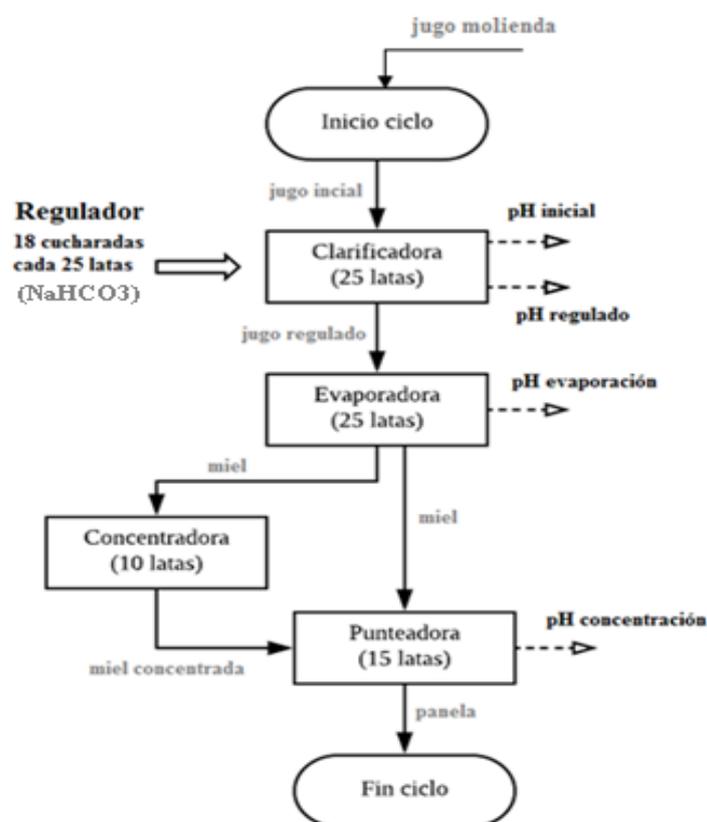


Figura 27. Esquema de ciclo del proceso de elaboración de panela granulada. Fuente: Elaboración propia.

A diferencia de las muestras de miel, que se tomaron individualmente de una cucharada, las muestras de panela granulada son las mezclas provenientes de todas las mieles concentradas "a punto de panela" del día de trabajo. Se recogió una muestra de producto final en cada día.

La tabla 8 muestra la cantidad de muestras tomadas para la investigación.

Tabla 8. Muestras tomadas en la sierra de Piura.

Jornada		Cantidad de muestras	
		Taylin	Marmas Bajo
<b>Día 1</b>	Miel de la primera cucharada	1	1
	Miel de la última cucharada	1	1
	Panela granulada	1	1
<b>Día 2</b>	Miel de la primera cucharada	1	
	Miel de la última cucharada	1	
	Panela granulada	1	
<b>Día 3</b>	Miel de la primera cucharada	1	
	Miel de la última cucharada	1	
	Panela granulada	1	

Fuente: Elaboración propia.

## Capítulo 3

### Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación, y se plantean relaciones entre las variables medidas (temperatura, tiempo, pH) y el contenido de acrilamida en las muestras de Taylin-1, Taylin-2, Taylin-3 y Marmas Bajo. Estas relaciones se discuten principalmente en el apartado 3.3, donde se muestran los resultados de acrilamida a partir del análisis por cromatografía.

#### 3.1. Muestras y parámetros medidos en las distintas etapas de proceso

##### 3.1.1. Temperatura y tiempo

##### Etapa de clarificación

##### Taylin

Una vez que la paila clarificadora se llena, se agrega el regulador y se deja actuar por un tiempo de clarificación (tcl), que es el tiempo que dura un ciclo. Los tiempos de clarificación de los ciclos por día se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Tiempos de clarificación por día de trabajo en Taylin.

Ciclo	Tiempo clarificación (min)		
	Taylin-1	Taylin-2	Taylin-3
1	55	95	65
2	100	65	65
3	95	75	85
4	95	105	85
5	80	40	65
<b>Tiempo promedio clarificación</b>	<b>85</b>	<b>76</b>	<b>73</b>

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 28 se muestra el comportamiento de la temperatura en la etapa de clarificación del módulo de Taylin, en cada ciclo de clarificación, durante los días 1, 2 y 3 en que se tomaron medidas.

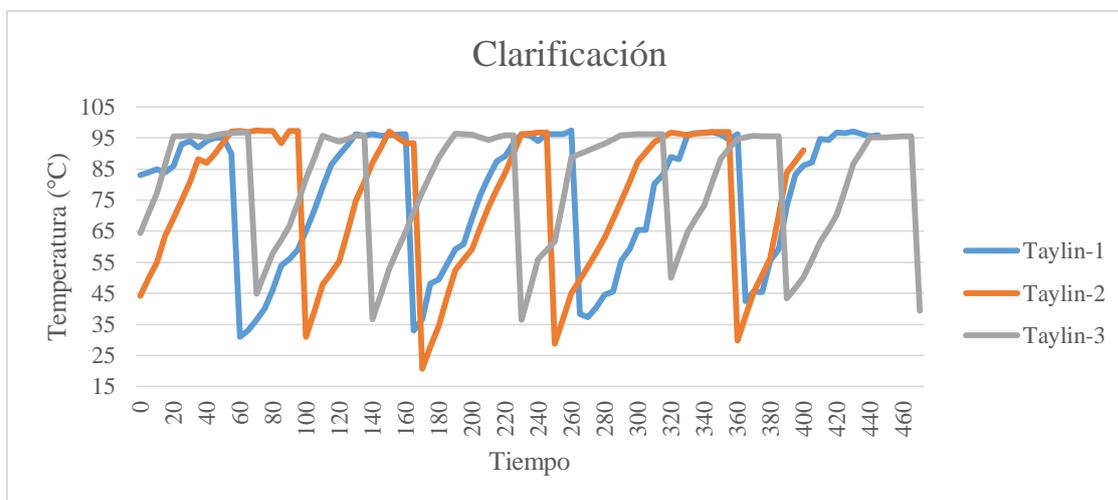


Figura 28. Comportamiento de temperaturas de clarificación por día de trabajo en Taylin.  
Fuente: Elaboración propia

La temperatura de clarificación ( $T_{cl}$ ) de Taylin-1, es decir la temperatura máxima alcanzada en los ciclos, fue  $95.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura permanece constante mientras se evapora parte del agua del jugo, antes de pasar a la paila evaporadora; a esto llamaremos tiempo de exposición ( $t_{ex}$ ), que para Taylin-1 es de 28 minutos.

En los ciclos Taylin-2, la  $T_{cl}$  aumenta hasta alcanzar los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Después, hay un  $t_{ex}$  de 23 min para ebullición.

En Taylin-3, la  $T_{cl}$  se eleva hasta los  $96.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A esa temperatura, se evapora agua por 30 minutos ( $t_{ex}$ ) a dicha temperatura de ebullición.

Los tiempos de exposición y las temperaturas de clarificación son distintos incluso en el mismo módulo, debido a que el proceso no es estandarizado. Cada productor opera de acuerdo a su criterio para procesar el jugo, su experiencia y a la capacidad que le permite la tecnología en los módulos.

### **Marmas Bajo**

Se observa en la Tabla 10 que el tiempo de clarificación en Marmas Bajo está por encima de los valores observados en Taylin.

Tabla 10. Tiempos de clarificación en Marmas Bajo.

Ciclo	Tiempo clarificación (min)
	<b>Día 1</b>
1	110
2	150
<b>Tiempo clarificación</b>	<b>130</b>

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 29 se muestra el comportamiento de la temperatura en la etapa de clarificación en Marmas Bajo, en donde hay dos ciclos incompletos debido a que el registro de datos se realizó solamente en el periodo mostrado.

El jugo alcanza los 100 °C en la clarificación, misma temperatura que Taylin-2.

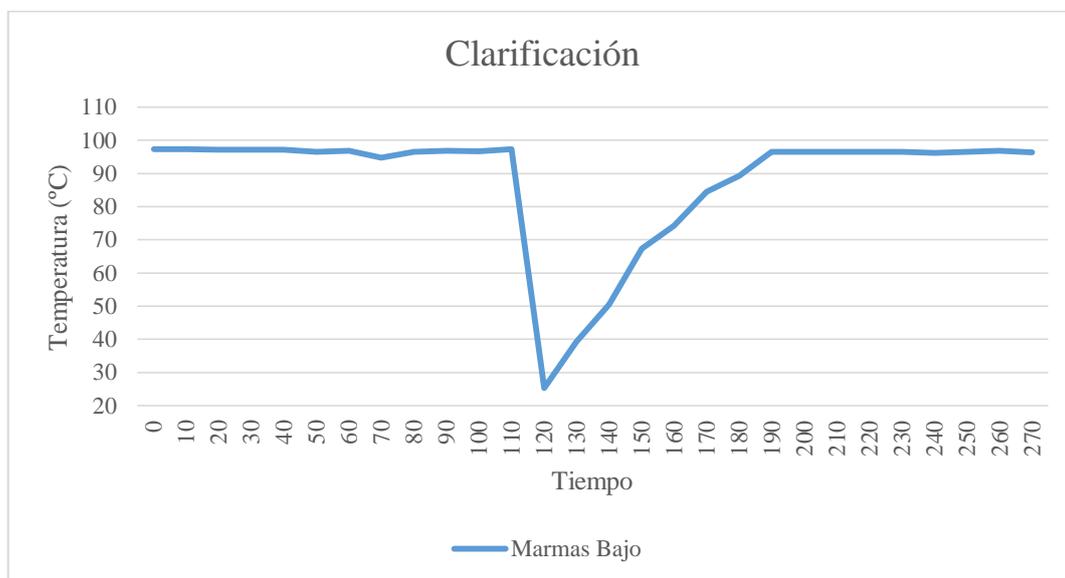


Figura 29. Comportamiento de temperaturas de clarificación por día de trabajo en Marmas Bajo.  
Fuente: Elaboración propia

## Etapa de evaporación

### Taylin

La Figura 30 muestra el comportamiento de la temperatura en la etapa de evaporación de los días analizados en el módulo de Taylin.

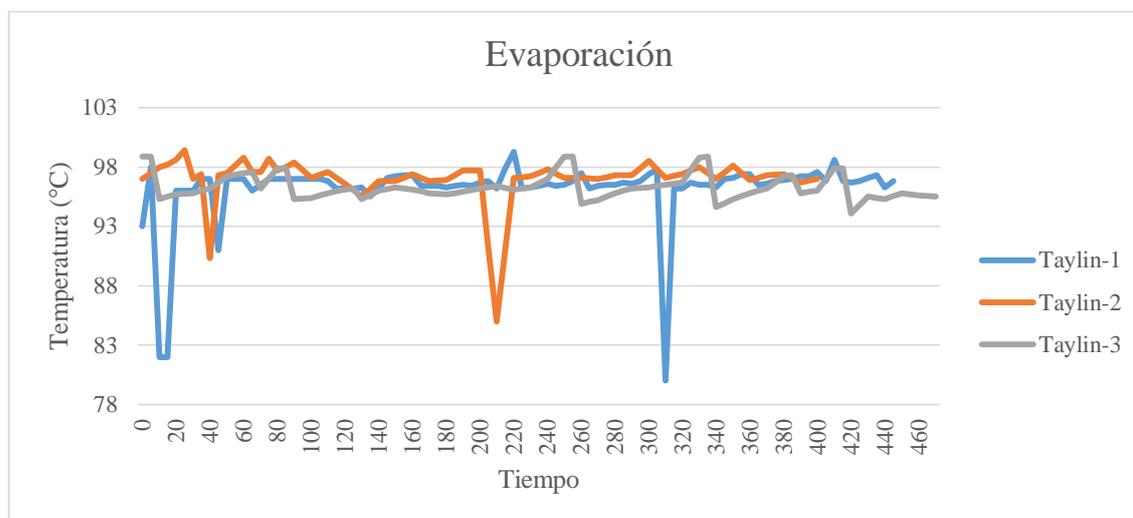


Figura 30. Comportamiento de temperatura de evaporación por día de trabajo en Taylin.  
Fuente: Elaboración propia

En Taylin-1, la paila evaporadora se rellenó con el jugo de la clarificación en dos momentos en donde la temperatura desciende (80 y 82 °C). Después el jugo se mantuvo a una temperatura de evaporación ( $T_e$ ) constante de 97 °C, y se fue distribuyendo progresivamente a las pailas concentradoras. La temperatura del jugo al final de la clarificación fue entre 97 y 100 °C, pero la temperatura de ingreso a la evaporación fue menor debido a que los jugos pierden calor en el trasvase (a través de una tubería).

La temperatura de la evaporación de Taylin-2 fue menos estable que Taylin-1 porque distribuía con más frecuencia sus jugos hacia las concentradoras. La evaporación se llevó a cabo en el rango de 97-99 °C, es decir mayor temperatura a la de Taylin-1.

Taylin-3 tuvo un rango de temperatura, donde se llevó a cabo la evaporación, más amplio que los demás días porque los jugos ingresan a esta etapa a 95 °C. Luego, la temperatura aumenta lentamente hasta los 96.7 °C aunque por momentos se eleva bruscamente hasta los 98 °C. Es decir, la temperatura de evaporación se define entre los 95-98 °C.

### **Marmas Bajo**

El proceso de evaporación de Marmas Bajo no muestra un comportamiento uniforme (Figura 31) en comparación con Taylin pues los operarios hacen el trasvase de jugos de la clarificación a la evaporación, abriendo la válvula de la tubería, con más frecuencia. Esto se aprecia en la gráfica por las alzas y bajas de la temperatura. La temperatura de evaporación se define dentro de un rango amplio entre 97-102 °C.

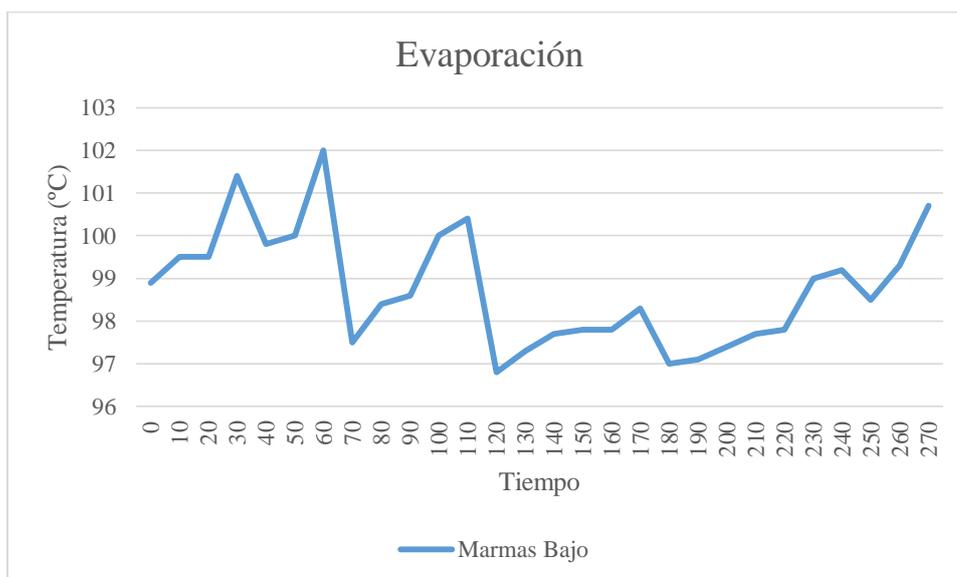


Figura 31. Comportamiento de la temperatura de evaporación en Marmas Bajo.  
Fuente: Elaboración propia

Luego de la etapa de evaporación, los jugos pasan a la etapa de concentración, la cual se divide en dos etapas: concentración propiamente dicha y punteo. La

división se debe a que la investigación incluye el análisis de las dos pailas concentradoras.

### **Etapa de concentración**

#### **Taylin**

La Figura 32 muestra el comportamiento de la temperatura de los jugos en la paila concentradora. En los tres días, el uso que se le da a esta paila es similar; la temperatura se mantiene en un rango entre 96 y 105 °C. Esto debido a que las mieles se concentran durante una etapa intermedia y luego son vertidas a la paila punteadora.

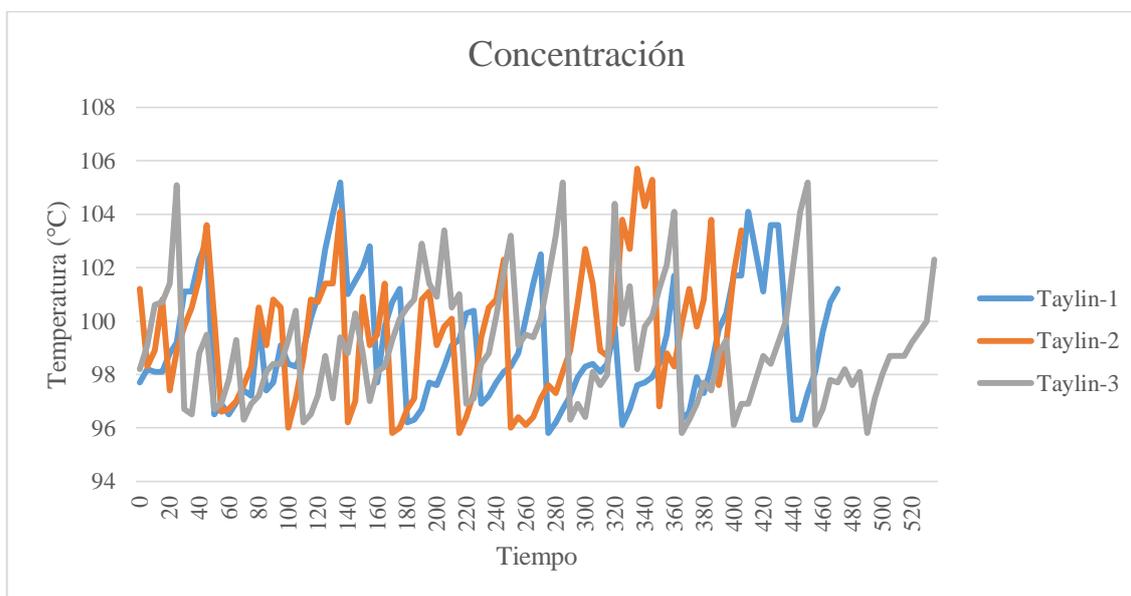


Figura 32. Comportamiento temperatura en etapa de concentración por día de trabajo en Taylin.  
Fuente: Elaboración propia

#### **Marmas Bajo**

El uso de la paila concentradora del módulo de Marmas Bajo es diferente a la de Taylin porque el productor de Marmas Bajo empleó la paila para realizar el proceso de limpieza, es decir, el proceso de clarificación se realizó en las pailas evaporadora y clarificadora. Por lo anterior, la temperatura tiene una tendencia a mantenerse constante en el tiempo (96.6 °C) (Figura 33), similar a la gráfica de una clarificadora (Figura 29).

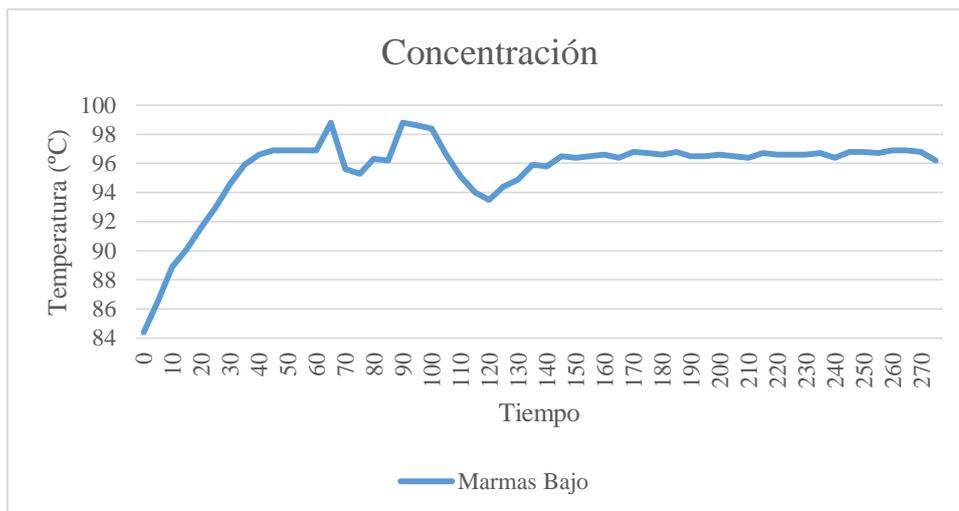


Figura 33. Comportamiento temperatura en la etapa de concentración en Marmas Bajo.  
Fuente: Elaboración propia

## Etapa de punteo

### Taylin

En la Figura 34 se muestran la cantidad de veces que se extraen las mieles a punto panela a lo largo del día, su tiempo de procesamiento y la temperatura final en la cual las mieles alcanzaron su punto óptimo de concentración.

Tabla 11. Mielles a "punto panela" producidas por día de trabajo en Taylin.

N° punto panela	Punteo					
	Taylin-1		Taylin-2		Taylin-3	
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	45	135		120	20	123.6
2	35	134.8	45	120.6	25	123.1
3	60	135.0	20	120.0	50	123.5
4	35	132.0	50	120.0	30	122.0
5	50	123.4	45	120.1	45	121.3
6	45	123.6	35	120.2	45	122.1
7	40	125.3	40	122.0	35	121.1
8	30	123.1	50	121.5	35	122.7
9	50	126.4	60	123.0	35	123.3
10	40	125.2	25	120.1	40	123.3
11	40	119.5	35	122.3	30	122.3
12					60	123.1
13					30	121.5
14					55	123.3
<b>Tiempos y temperaturas finales promedio de la etapa punteo</b>	<b>42.7</b>	<b>127.6</b>	<b>36.8</b>	<b>120.9</b>	<b>38.2</b>	<b>122.5</b>

Fuente: Elaboración propia

En Taylin-1, se procesaron 11 mieles a puntos de panela. El tiempo medio para producir un punto panela fue de 42.7 minutos a una temperatura promedio de 127.6 °C

En Taylin-2, se procesaron 11 mieles a punto de panela. La temperatura final promedio de las mieles, procesadas cada 36.8 minutos, fue 120.9 °C.

El Taylin-3, se produjo 14 mieles a punto de panela, cada 38.2 minutos, siendo la temperatura media 122.5 °C.

De acuerdo a las temperaturas del proceso de concentración, etapa de “punteo”, se observa en la Figura 34 que Taylin-1 alcanzó las mayores temperaturas del módulo.

Además, el tiempo de exposición al calor en la etapa de punteo, tiempo de concentración (tc), fue mayor también en Taylin-1, lo que indica que la panela granulada final de ese día podría tener un mayor contenido de acrilamida.

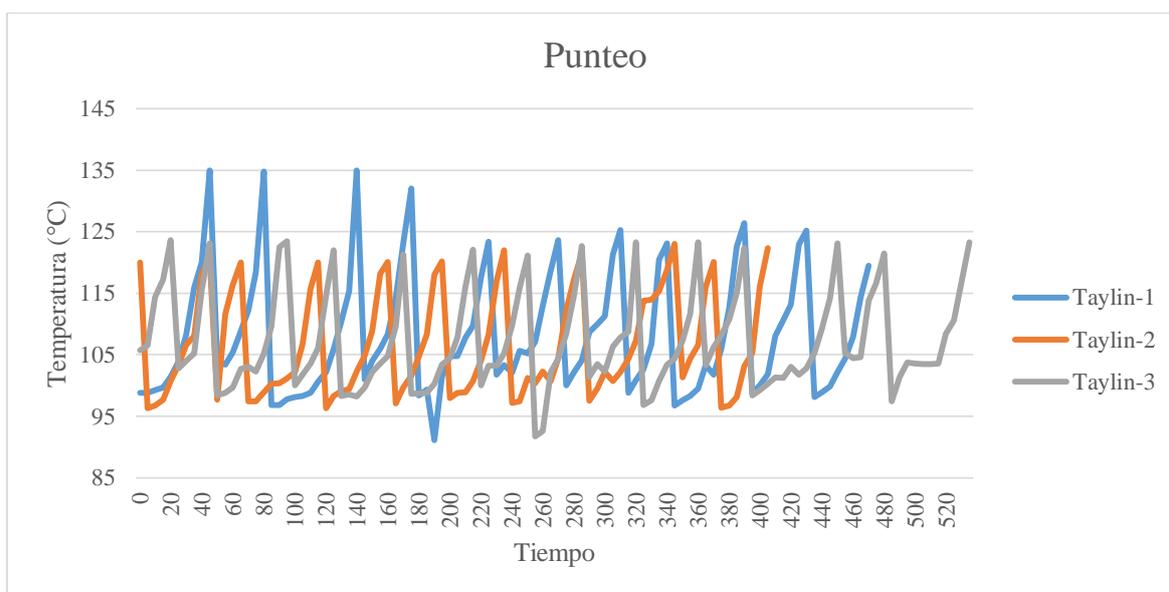


Figura 34. Comportamiento de temperatura en etapa de punteo por día de trabajo en Taylin.  
Fuente: Elaboración propia

### **Marmas Bajo**

En Marmas Bajo se produjo mieles a punto de panela cada 70 minutos, y la temperatura media fue 122.5 °C (Tabla 12).

Tabla 12. Mielles a "punto panela" producidas en Marmas Bajo.

Ciclo	Punteo	
	Marmas Bajo	
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	75	123.4
2	35	122.1
3	65	122.6
4	105	122.0
<b>Tiempos y temperaturas finales promedio de la etapa punteo</b>	<b>70</b>	<b>122.5</b>

Fuente: Elaboración propia

Marmas Bajo tuvo un tiempo de concentración de las mieles, en promedio, superior al de Taylin, lo que podría suponer mayor formación de acrilamida en Marmas bajo que Taylin.

La temperatura de las mieles a punto panela de Marmas Bajo (Figura 35) no fue superior a todas las reportadas en los días de producción de Taylin (Figura 34). La temperatura promedio de los puntos panela de Marmas Bajo (122.5 °C) fue igual a la de Taylin-3, aunque este último reportó menor tiempo de concentración de las mieles (38.2 min).

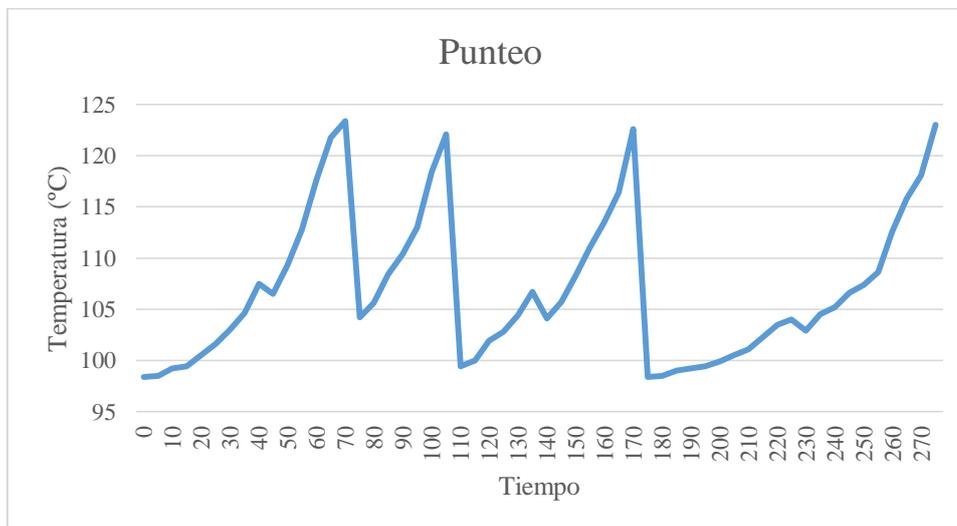


Figura 35. Comportamiento temperatura en etapa de punteo en Marmas Bajo.

Fuente: Elaboración propia

### 3.1.2. Valores de pH durante el proceso

#### Taylin

La Figura 36 muestra el pH promedio en cada etapa del proceso, por día de producción, en el módulo de Taylin.

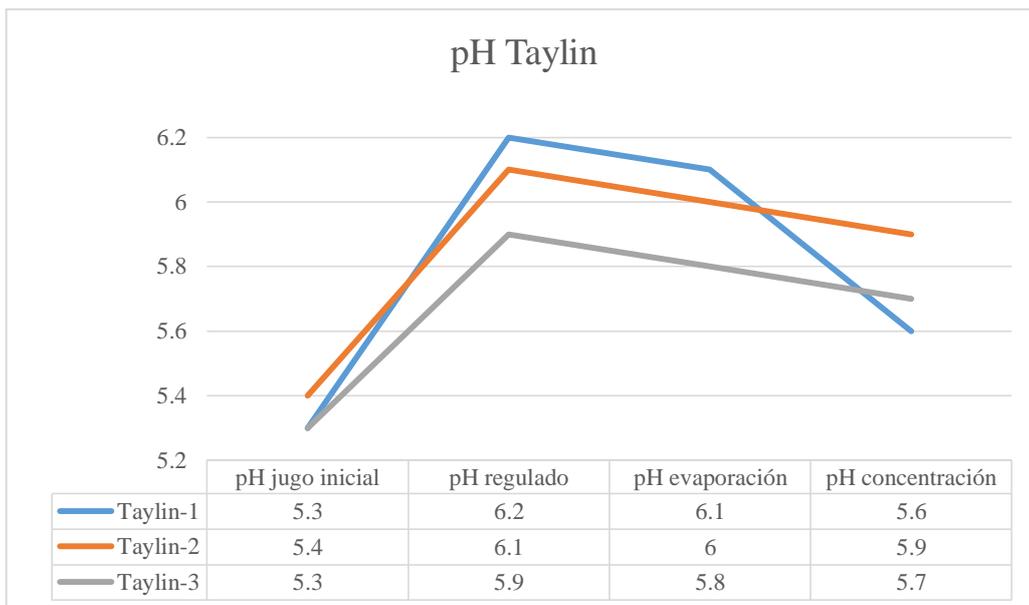


Figura 36. pH en cada etapa del proceso por día de trabajo en Taylin.

Fuente: Elaboración propia

### **Marmas Bajo**

La Figura 37 muestra el comportamiento del pH promedio del día de trabajo en Marmas Bajo. Su máximo valor fue 6.3 y fue disminuyendo a lo largo de las etapas del proceso.

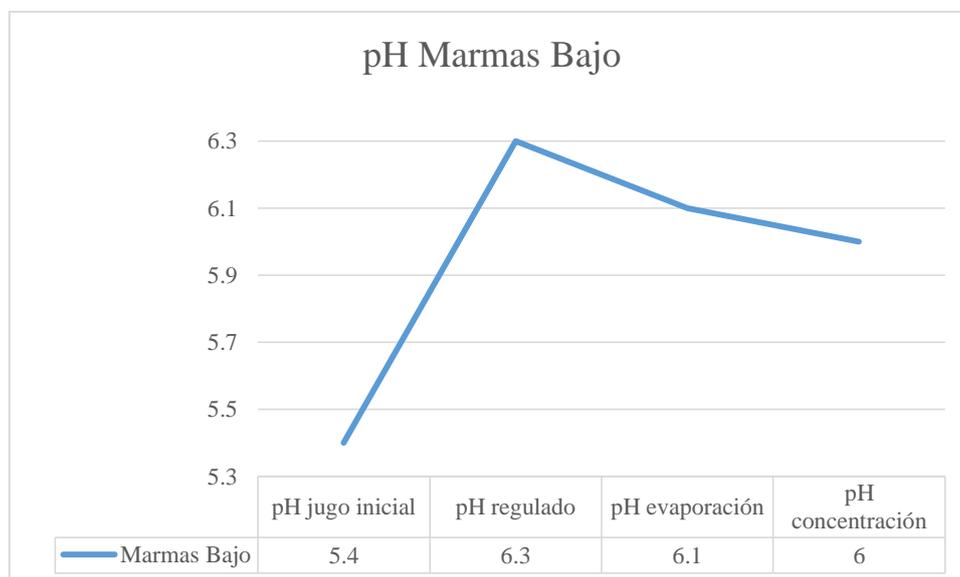


Figura 37. pH promedio en Marmas Bajo.

Fuente: Elaboración propia

### **Relación tiempo de clarificación vs pH**

$tcl(\text{Taylin-1}) > tcl(\text{Taylin-2}) > tcl(\text{Taylin-3}) \rightarrow pH \text{ "regulado"} (\text{Taylin-1}) > pH \text{ "regulado"} (\text{Taylin-2}) > pH \text{ "regulado"} (\text{Taylin-3})$

$tcl (MB) > tcl (Taylin) \rightarrow pH \text{ "regulado" } (MB) > pH \text{ "regulado" } (Taylin)$

Los tiempos de clarificación fueron mayores en Taylin-1, Taylin-2 y Taylin-3, en ese orden (Tabla 9). Y el tiempo de clarificación de Marmas Bajo fue mayor que todos los de Taylin (Tabla 9 y 10). Se aprecia una relación directamente proporcional entre el tiempo de clarificación y el pH.

Sabiendo que la formación de la acrilamida se ve favorecida en jugos alcalinos, sería interesante, a futuro, correlacionar el tiempo de clarificación con el pH del jugo. A mayor tiempo de clarificación, mayor valor de pH de los jugos, y podría haber una mayor formación posterior de acrilamida.

### **3.2. Pruebas preliminares para la determinación de acrilamida**

Inicialmente, el análisis de muestras se realizaría en colaboración con la Universidad Antenor Orrego (UPAO) Trujillo, a cargo del Dr. Kevin Wilkinson, en el Laboratorio de Investigaciones Múltiples (LABINM) que cuenta con un equipo de cromatografía líquida de ultra-performance acoplado a espectrometría de masas (UPLC-MS).

El principio de la UPLC es similar a la HPLC, pero el poder de separación es mejor y también el tiempo de corrido es menor. Para detectar los componentes que salen de la columna cromatográfica se utilizó un espectrómetro de masas.

Debido a la sensibilidad del método, era posible que la cantidad alta de azúcares presentes en la muestra pudiera causar problemas en el equipo y desviaciones en los resultados. Por eso, fue necesario hacer un desarrollo del método con un estándar de acrilamida para identificar el método de purificación de muestra, la cual podía ser un proceso simple como la filtración o uno más elaborado como extracción en fase sólida.

Con soluciones estándar de acrilamida (> 99 %, marca SIGMA) se hicieron diferentes corridas en el cromatógrafo UPLC y se elaboró una curva de calibración. Luego se preparó una solución de panela y con el método de matriz adicionada, se agregó varias concentraciones de una solución stock de acrilamida. Los resultados de la cromatografía en la solución de panela mostraron concentraciones de 11 ppm (11000 ug/kg) de acrilamida en panela, valores muy por encima de lo esperado, por lo cual se concluyó que podía haber habido una interferencia con otros componentes de la panela. Se requería más ensayos y probar con otras columnas cromatográficas, lo cual significaba una inversión económica y de tiempo que no estaba dentro de lo previsto en esta tesis. El procedimiento detallado y los resultados de estas pruebas preliminares por UPLC-MS se muestran en el anexo B.

Por esta razón, se buscó una segunda alternativa para el análisis de las muestras de panela de esta investigación.

### 3.3. Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en las muestras analizadas

El análisis de acrilamida de las muestras se realizó finalmente en los laboratorios del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España, gracias a la colaboración del Dr. Francisco Morales y su equipo.

En abril 2017 se envió a España un conjunto de muestras de mieles a punto panela y de panela granulada, que habían sido tomadas en los módulos paneleros en los meses de setiembre a diciembre del 2016 y mantenidas en congelación durante este período de espera. Las mieles a punto de panela al momento de su envío, se encontraban también cristalizadas

El método utilizado por el ICTAN para la determinación de acrilamida fue el de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con dilución isotópica.

#### Taylin

La Tabla 13 muestra los resultados de los análisis de acrilamida (ACR) e hidroximetilfurfural (HMF) en las muestras de Taylin. Además, se indica la temperatura alcanzada por las mieles concentradas (“a punto de panela”), así como el pH de las mieles procesadas en cada día en la etapa de concentración. Para la muestra de panela granulada, la temperatura indicada es a la cual se tomó la muestra, una vez que fuera enfriada en la batea.

Tabla 13. Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en las muestras de Taylin.

Taylin									
Muestra	Temperatura (°C)			Contenido ACR (µg/kg)			Contenido HMF (mg/kg)		
	Taylin-1	Taylin-2	Taylin-3	Taylin-1	Taylin-2	Taylin-3	Taylin-1	Taylin-2	Taylin-3
Primera cucharada	119.5	122.3	121.3	1392	2060	2027	0.7	0.4	0.5
Última cucharada	124.5	127.3	126.3	1757	2150	1351	1.2	0.4	0.4
Panela granulada	T amb	T amb	T amb	710	764	724	0.9	1.0	1.1

Fuente: Elaboración propia

Los resultados indican que las muestras de las últimas cucharadas, efectivamente, reportaron mayor contenido de acrilamida que las muestras de las primeras cucharadas. El aumento es entre los 90-365 µg/kg.

La temperatura guardaría relación con el contenido de acrilamida de las muestras de las primeras cucharadas pues Taylin-2, que tuvo el mayor contenido (2060 µg/kg) de los tres días, alcanzó la mayor temperatura (122.3 °C); mientras que Taylin-1 que tuvo el menor contenido (1392 µg/kg), la temperatura llegó a ser 119.5 °C.

### **Relación entre temperatura de clarificación y contenido de acrilamida**

$T_{cl}(\text{Taylin-2}) > T_{cl}(\text{Taylin-3}) > T_{cl}(\text{Taylin-1}) \rightarrow \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-2}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-3}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-1})$

Los resultados muestran que existiría una relación directa entre las temperaturas de clarificación y el contenido de acrilamida. Taylin-2 reportó el mayor contenido de acrilamida (764 µg/kg) con la mayor temperatura de clarificación (100 °C), seguidos por los días Taylin-3 y Taylin-1. Pese a no ser el único factor que afecta la formación de acrilamida, con este análisis de evidencia que las temperaturas de clarificación sobre los 82 °C pueden influir también en el contenido de acrilamida de los lotes finales de panela granulada.

### **Relación entre tiempo de exposición en la clarificación y el contenido de acrilamida**

$t_{ex}(\text{Taylin-3}) > t_{ex}(\text{Taylin-2}) \rightarrow \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-3}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-2})$

La muestra de Taylin-2 reportó mayor temperatura de clarificación, pero Taylin-3 tuvo el mayor tiempo de exposición al calor de los jugos. De manera preliminar, se podría descartar que el tiempo de exposición al calor sea más incidente que la temperatura.

Como el contenido de acrilamida de Taylin-3 (724 µg/kg) fue menor al de Taylin-2 (764 µg/kg), se afirma que la temperatura alcanzada es el factor que determina la formación de acrilamida y es más incidente que el tiempo de exposición.

### **Relación entre temperatura de evaporación y contenido de acrilamida**

$T_e(\text{Taylin-2}) > T_e(\text{Taylin-3}) > T_e(\text{Taylin-1}) \rightarrow \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-2}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-3}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-1})$

La temperatura de evaporación fue mayor en Taylin-2 y menor en el Taylin-1. Se podría decir que las temperaturas de evaporación son directamente proporcionales a la formación de acrilamida en la panela granulada, porque hubo mayor contenido de acrilamida en Taylin-2 (764 µg/kg) y menor contenido en Taylin-1 (710 µg/kg).

### **Relación entre temperatura de concentración y contenido de acrilamida**

$T_c(\text{Taylin-1}) > T_c(\text{Taylin-3}) > T_c(\text{Taylin-2}) \rightarrow \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-1}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-3}) > \text{ACR "panela granulada"}(\text{Taylin-2})$

A diferencia de las temperaturas de clarificación y evaporación, la temperatura de concentración fue más elevada en Taylin-1 (127.6 °C), seguido por Taylin-3 y Taylin-2 con 122.5 °C y 120.9 °C, respectivamente. Como consecuencia, se plantea que el día de proceso Taylin-1 debería haber tenido mayor contenido de acrilamida que el resto de días.

Sin embargo, los resultados de los análisis indican lo contrario: las muestras de panela granulada de Taylin-1 reportaron el menor contenido de acrilamida (710  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) respecto al resto de días, mientras que Taylin-2 tuvo mayor formación de acrilamida (764  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Con este análisis se entiende que pese a tener la temperatura de concentración más baja (120.9 °C), Taylin-2 reportó el mayor contenido de acrilamida debido a las demás variables explicadas previamente como: tiempos de clarificación, tiempos de exposición, tiempo de evaporación, etc. Se podría plantear que la temperatura de concentración es directamente proporcional a la formación de acrilamida, pero puede ser irrelevante si no hay un control adecuado desde etapas tempranas del proceso, lo cual contribuye a aumentos de acrilamida de 40-55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en la etapa final.

### **Relación entre tiempo de concentración y contenido de acrilamida**

$t_c$  (Taylin-1) >  $t_c$  (Taylin-3) >  $t_c$  (Taylin-2)  $\rightarrow$  ACR “panela granulada” (Taylin-1) > ACR “panela granulada” (Taylin-3) > ACR “panela granulada” (Taylin-2)

Los tiempos de concentración guardan relación con las temperaturas de concentración. Taylin-1 que alcanzó la mayor temperatura (127.6 °C), reportó el tiempo de concentración más prolongado (42.7 min), pero el contenido de acrilamida más bajo (710  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Esto se debería a la falta de control del resto de variables en etapas tempranas del proceso de elaboración de panela. Se podría plantear que el tiempo de concentración es directamente proporcional a la formación de acrilamida, pero no es el factor determinante si existen irregularidades en las etapas previas.

### **Relación entre pH en la concentración y contenido de acrilamida**

pH “concentración” (Taylin-2) > pH “concentración” (Taylin-3) > pH “concentración” (Taylin-1)  $\rightarrow$  ACR (Taylin-2) > ACR “panela granulada” (Taylin-3) > ACR “panela granulada” (Taylin-1)

Los resultados reportaron una relación directa entre los tiempos de clarificación y el pH. Al tener valores de pH más altos, los jugos tienden a transformarse en mieles con mayor contenido de acrilamida. Los jugos de Taylin-2, Taylin-3 y Taylin-1 tuvieron pH en la etapa de concentración de 5.9, 5.7, 5.6. Se observa que los contenidos de acrilamida fueron 764, 724, 710  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectivamente, es decir, existiría una relación directamente proporcional entre el pH del jugo en la etapa de concentración y el contenido de acrilamida.

## **Marmas Bajo**

Tabla 14. Contenido de acrilamida e hidroximetilfurfural en muestras de Marmas Bajo.

<b>Marmas Bajo</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Contenido ACR (µg/kg)</b>	<b>Contenido HMF (mg/kg)</b>
<b>Primera cucharada</b>	122.1	1544	0.1
<b>Última cucharada</b>	127.1	1991	0.1
<b>Panela granulada</b>		1257	1.6

Fuente: Elaboración propia

Los resultados mostrados en la Tabla 14 sustentan las diferencias entre los análisis de la primera y última cucharada de mieles en la etapa de “punteo”, pues al igual que en Taylin (Tabla 13), la muestra de la última cucharada de la miel a punto panela de Marmas Bajo reportó más contenido de acrilamida (1991 µg/kg) que su correspondiente primera cucharada (1544 µg/kg). El aumento es 447 µg/kg, 82 µg/kg superior al mayor aumento que hubo en las muestras de Taylin (Taylín-1).

### **Relación entre temperatura de clarificación y contenido de acrilamida**

$T_{cl} (MB) = T_{cl} (Taylin-2) \rightarrow ACR \text{ “panela granulada” (MB)} \approx ACR \text{ “panela granulada” (Taylin-2)}$

La temperatura de clarificación del módulo de Marmas Bajo fue igual a la de Taylin-2 (100 °C). Se esperaba que el contenido de acrilamida sea equivalente en las muestras de miel a punto panela de ambos módulos debido a la relación directa entre la temperatura de clarificación y la formación de acrilamida. Sin embargo, Marmas Bajo reportó 1257 µg/kg, muy superior al de Taylin-2 (764 µg/kg).

Una posible explicación a esto sería la diferencia de pH en los jugos regulados de ambos módulos, debido a la diferencia en sus tiempos de clarificación. Taylin-2 tuvo tiempo de clarificación 76 min y pH del jugo regulado 6.1; mientras que el pH del jugo regulado de Marmas Bajo fue mayor (valor de 6,3) debido a mayor tiempo de clarificación (130 min). Se podría plantear que, a iguales temperaturas de clarificación, los valores de pH del jugo (alcalinos) determinan el contenido de acrilamida.

### **Relación entre temperatura de evaporación y contenido de acrilamida**

$T_e (MB) > T_e (Taylin) \rightarrow ACR \text{ “panela granulada” (MB)} > ACR \text{ “panela granulada” (Taylin)}$

La temperatura de evaporación de Marmas Bajo (102 °C) fue superior a las de Taylin (97, 99, 98 °C), lo que generó mayor contenido de acrilamida en Marmas Bajo (1257 µg/kg) que en Taylin (mayor valor reportado 764 µg/kg correspondiente a Taylin-2). Esto corroboraría que la temperatura de evaporación es directamente proporcional al contenido de acrilamida.

### **Relación entre tiempo de concentración y contenido de acrilamida**

$t_c \text{ (MB)} > t_c \text{ (Taylin)} \rightarrow \text{ACR "panela granulada" (MB)} > \text{ACR "panela granulada" (Taylin)}$

El tiempo de concentración fue muy superior en Marmas Bajo (70 min) que los reportados en Taylin: 42.7 min; 36.8 min y 38.2 min para Taylin-1, Taylin-2 y Taylin-3, respectivamente. Si el tiempo de concentración es directamente proporcional al contenido de acrilamida formado, los resultados demostrarían que el contenido de acrilamida (1257 µg/kg) es superior al mayor reportado en Taylin (764 µg/kg de Taylin-2).

### **Relación entre temperatura de concentración y contenido de acrilamida**

$T_c \text{ (MB)} = T_c \text{ (Taylin-3)} \rightarrow \text{ACR "panela granulada" (MB)} \approx \text{ACR "panela granulada" (Taylin-3)}$

La temperatura de concentración de Marmas Bajo fue igual a la de Taylin-3 (122.5 °C). Sin embargo, los contenidos de acrilamida en Marmas Bajo (1257 µg/kg) y Taylin-3 (724 µg/kg) no fueron iguales. Esto tendría explicación en el tiempo de exposición al calor en la concentración de Marmas Bajo (70 min), que fue muy superior al de Taylin-3 (38.2 min).

Se podría plantear que, a iguales temperaturas de concentración, el tiempo de exposición al calor es el que determina la formación de acrilamida, en vez de la temperatura.

### **Relación entre pH en la concentración y contenido de acrilamida**

$\text{pH "concentración" (MB)} > \text{pH "concentración" (Taylin)} \rightarrow \text{ACR "panela granulada" (MB)} > \text{ACR "panela granulada" (MB)}$

Como las mieles fueron más alcalinas en el módulo de Marmas Bajo, se podría afirmar que el contenido de acrilamida en Marmas Bajo (1257 µg/kg) fue superior a todos los reportados en Taylin, donde el mayor fue 764 µg/kg correspondiente a Taylin-2. Esto soporta los resultados referidos a Taylin, es decir, el pH del jugo en la etapa de concentración sería directamente proporcional al contenido de acrilamida en el lote final de panela granulada.



## **Capítulo 4**

### **Propuestas para un mejor control del proceso**

Una de las recomendaciones formales para la mitigación de acrilamida en los alimentos propuesta en el Reglamento (UE) 2017/2158 es identificar una combinación eficaz de temperatura y tiempos de calentamiento para reducir al mínimo la formación de acrilamida sin comprometer el gusto, la textura, el color, la seguridad y vida útil del producto.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la investigación se propondrá los rangos de temperatura, tiempos de procesamiento, rangos de pH y alternativas sugeridas para las etapas del proceso de elaboración de panela.

#### **4.1. Clarificación**

La clarificación es la etapa que requiere de ajustes prioritarios ya que los resultados mostraron niveles de acrilamida sobre los 700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  debido principalmente a las temperaturas de clarificación sobre 95 °C.

Se propone reducir la temperatura de clarificación, y también el tiempo de clarificación para un control posterior en la acidez que evite pH de valores muy altos (jugos alcalinos). Se sugiere mantener la misma proporción entre la temperatura de clarificación y el tiempo de clarificación que Taylin-1, el cual reportó el menor contenido de acrilamida. Una vez controlada la temperatura, el tiempo de exposición de los jugos no es crítico, pero se procura que sea lo suficiente para que el regulador actúe efectivamente.

Para que el efecto combinado de la temperatura, tiempo de clarificación y el regulador de pH permitan una óptima aglutinación de las impurezas, es recomendable que la temperatura del jugo en esta etapa se eleve entre, 1.5 y 2.5 °C por minuto [4].

La temperatura máxima sugerida en la etapa de clarificación que asegure que no se forme acrilamida es 80 °C. Tomando como referencia que Taylin-1 tuvo temperatura de clarificación promedio de 95.6 °C y tiempo de clarificación 85 min, se calcula que, para conseguir una temperatura de clarificación propuesta de 80 °C, corresponde un tiempo de clarificación de 70 min. A razón de 2 °C por minuto, la clarificadora debe calentar el jugo por 40 min. Luego, la temperatura de clarificación debería permanecer constante por máximo 20 min (tiempo de exposición), menor tiempo que todos los reportados en Taylin

(28, 23, 30 min), y suficiente para la formación de la cachaza. En el tiempo restante, el jugo de la clarificadora pasa de manera progresiva a la siguiente etapa del proceso.

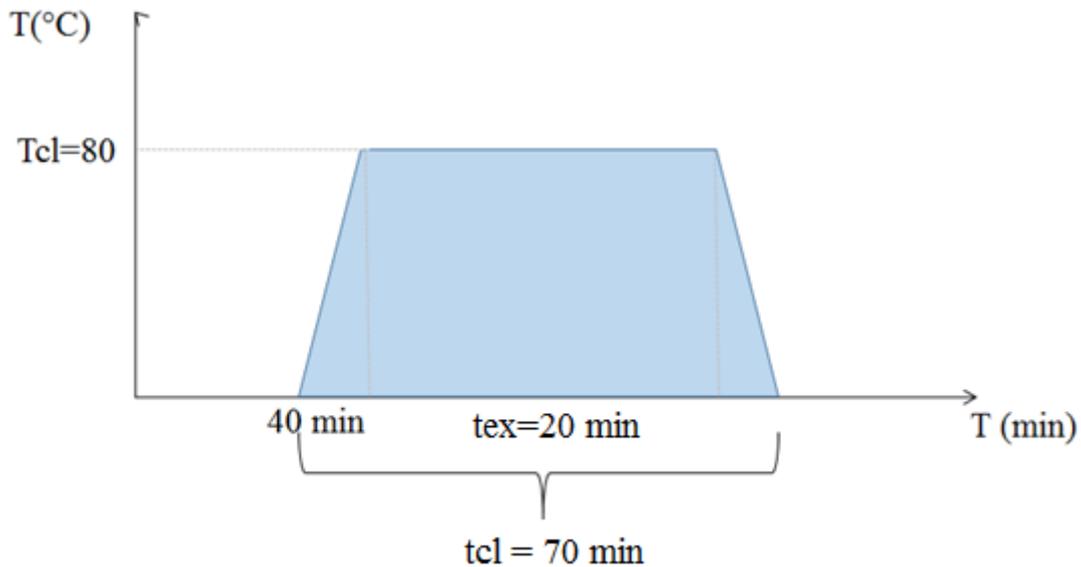


Figura 38. Propuesta con parámetros en etapa de clarificación para un mejor control del proceso.  
Fuente: Elaboración propia

## 4.2. Evaporación

Se propone que la evaporación reciba el jugo de la clarificación entre 80 y 82  $^{\circ}\text{C}$ . Considerando que la temperatura de evaporación es directamente proporcional a la formación de acrilamida, se propone una temperatura de evaporación de 97  $^{\circ}\text{C}$ , igual a la temperatura de evaporación de Taylin-1, donde se formó menor acrilamida. El rango concuerda con la literatura, que propone que la evaporación se realice en un rango 86-98  $^{\circ}\text{C}$  para conseguir una buena concentración en las mieles [15].

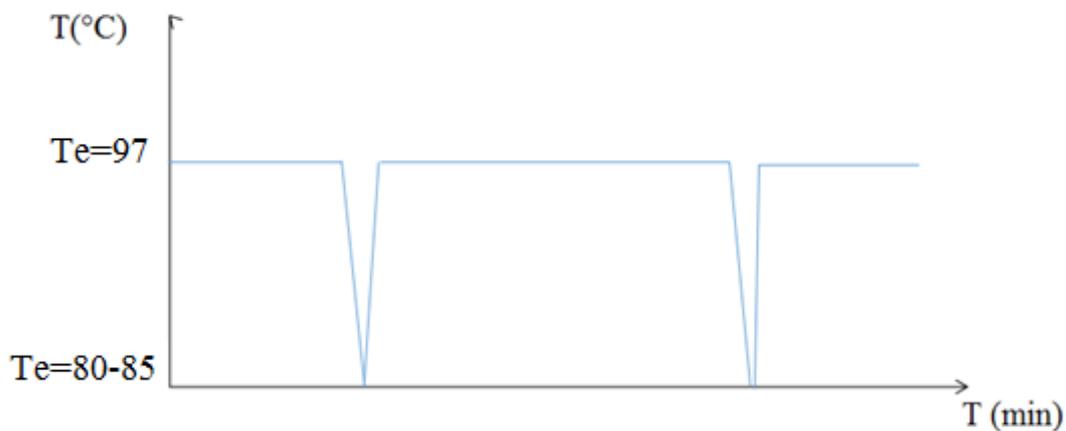


Figura 39. Propuesta con parámetros en etapa de evaporación para mejor control del proceso.  
Fuente: Elaboración propia



La propuesta para el mejor control del proceso de panela, incluye evitar el uso de la concentradora como clarificadora. En vez de eso, se sugiere el uso que le dan a la paila en Taylin, creando una etapa intermedia que agiliza la producción de mieles de “punto panela”. Los resultados de la investigación confirman que Taylin procesó a razón de 43.2 mieles/día; mientras que Marmas Bajo lo hizo a razón de 14.4 mieles/día.

El rango de temperatura propuesto para mantener las mieles en la concentradora es 97-105 ° C, el mismo utilizado en Taylin porque se considera una buena práctica.

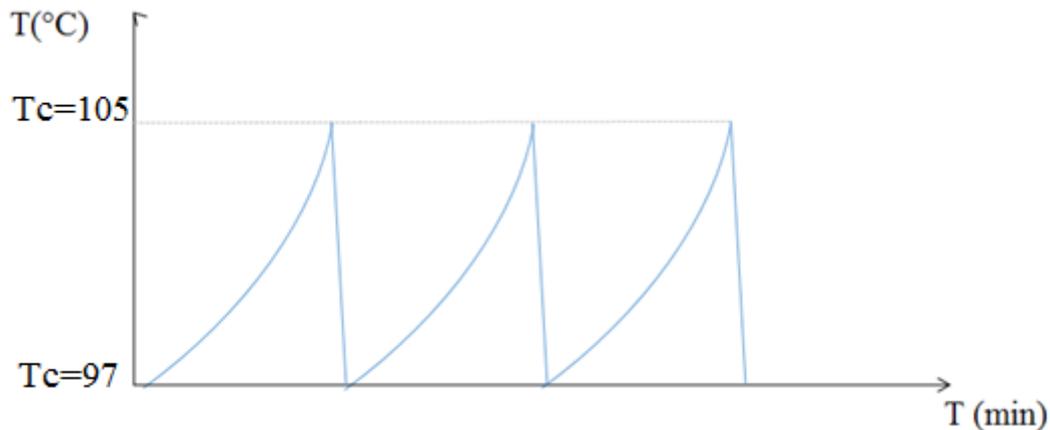


Figura 41. Propuesta con parámetros de la etapa de concentración para mejor control del proceso.  
Fuente: Elaboración propia.

#### 4.4. Otras recomendaciones

Aunque el alcance de esta investigación no incluye el control de los precursores de la formación de acrilamida, sería recomendable realizar estudios que registren los niveles de azúcares reductores y asparagina del jugo y su comportamiento en el proceso. El Reglamento (UE) 2017/2158 recomienda tomar las siguientes medidas en el cultivo (en este caso, de la caña de azúcar) para evitar un elevado nivel de asparagina:

- Seguir las buenas prácticas de fertilización, especialmente los que se refiere a mantener unos niveles equilibrados de azufre en el suelo y garantizar una aplicación de nitrógeno correcta.
- Seguir las buenas prácticas fitosanitarias para garantizar la aplicación de medidas para la protección de cultivos, a fin de evitar la infección fúngica.

## Conclusiones

1. La etapa crítica en la concentración es el momento en que se vierten las mieles “a punto de panela” a la batea de enfriamiento, porque se aprecia un aumento del contenido de acrilamida del orden de 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de la primera cucharada de miel concentrada a la última. La temperatura de concentración ( $T_c$ ) es el factor que determina esto porque es directamente proporcional al contenido de acrilamida formada. Los resultados de Taylin mostraron esto, pues aquellas primeras cucharadas de panela que alcanzaron temperatura más elevada, reportaron más acrilamida.
2. En esta investigación se resalta la importancia del pH para la formación de acrilamida, principalmente por los resultados en la etapa de concentración descritos previamente. La suposición inicial era que la formación de acrilamida dependiera únicamente de la etapa final del proceso, es decir el “punteo”. Sin embargo, los resultados mostraron que el día de proceso en que se alcanzó temperatura más baja en la concentración, reportó mayor contenido de acrilamida. La explicación de este comportamiento se basa en el control de la clarificación, ya que ese día se tuvo valor de pH más alto en la concentración. Es decir, por el efecto de un pH alto se obtuvo un lote de panela con mayor contenido de acrilamida pese a que su temperatura de concentración sea baja.
3. La clarificación pasa a ser una etapa crítica en la formación de acrilamida cuando las temperaturas de clarificación ( $T_{cl}$ ) son mayores a los 90 °C, como es el caso de las observaciones hechas en este trabajo. La temperatura de clarificación es directamente proporcional al contenido de acrilamida, ya que en la investigación mostró que los días con mayores temperaturas de clarificación tuvieron más acrilamida en las muestras. Además, para muestras con igual temperatura de clarificación, los días con valores de pH más altos en la concentración favorecieron la formación de acrilamida.
4. El valor del pH se controla desde la etapa de clarificación, y se ha demostrado que depende del tiempo de clarificación ( $t_{cl}$ ), que es el tiempo que dura un ciclo de la limpieza, es decir desde que el jugo entra a la paila clarificadora hasta que todo el contenido pasa a la siguiente etapa para ser procesado. A mayor tiempo de clarificación, se tiene valores de pH más altos (jugos alcalinos). El mayor valor de pH se alcanza al agregar el regulador en la etapa de clarificación, y luego va disminuyendo con el tiempo. El pH en la concentración, correspondiente a la última etapa, sería el que determina el contenido de acrilamida.

5. Existe un tiempo de exposición ( $t_{ex}$ ) de los jugos al calor en la etapa de clarificación, este es aquel periodo en el cual los jugos tienen la temperatura más alta de la etapa de limpieza ( $T_{cl}$ ). También es incidente en la formación de acrilamida, pero cuando se tiene una muestra con tiempo de clarificación mayor, aunque tenga el menor tiempo de exposición, dicha muestra reporta mayor contenido de acrilamida que una con menor temperatura y mayor tiempo de exposición.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Barón, W. (2016). Acrilamida – Estudio de Consumo en Alimentos Bogotanos. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- [2] Diario Oficial de la Unión Europea. (2017). Reglamento (UE) 2017/2158 de la Comisión de 20 de noviembre de 2017 por el que establecen medidas de mitigación y niveles de referencia para reducir la presencia de acrilamida en los alimentos.
- [3] Fei, X., Oruna Concha, M. J., & Elmore, J. (2016). The use of asparaginase to reduce acrylamide levels in cooked food. *Food Chemistry*, 210, 163-171. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.04.105
- [4] García, H., Albarracín, L., Toscano, A. [et al.]. (2007). Guía tecnológica para el manejo integral del sistema productivo de caña panelera. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria.
- [5] García-Lopez, A. & Alfaro-Macedo, M.D.P. (2007). Acrilamida en alimentos para consumo humano. *Revista de Sanidad Militar*, 61 (6), 384-388.
- [6] INACAL, C. d. (2013). Norma Técnica Peruana NTP 207.200. Lima.
- [7] Instituto Nacional de Salud, Unidad de Evaluación de Riesgos para la Inocuidad de los Alimentos - UERIA. (2012). Concepto Científico Acrilamida en Panela. Bogotá.
- [8] Instituto Nacional de Vigencia de Medicamentos y Alimentos-INVIMA (2016) Plan Nacional Subsectorial de Vigilancia y Control de Acrilamida en Alimentos Procesados para el año 2016. Bogotá, Colombia: Grupo del Sistema de Análisis de Riesgos Químicos en Alimentos y Bebidas Dirección de Alimentos y Bebidas.
- [9] Jaffé, W.R. (2012). Health Effects of Non-Centrifugal Sugar (NCS): A Review. *Sugar Tech*, 14 (2), 87-94. DOI: 10.1007/s12355-012-0145-1
- [10] Koo, Wilfredo. (2017). Azúcar de Caña – Chancaca Perú Exportación 2017 Septiembre. Obtenido de Agrodata Peru: <https://www.agrodataperu.com/2017/10/azucar-cana-chancaca-peru-exportacion-2017-septiembre.html>

- [11] La Madrid, R. (2012). Uso eficiente de la energía térmica producida por la combustión de biomasa. Tesis de maestría en Gestión y Auditorías Ambientales. Universidad de Piura. Piura, Perú.
- [12] Matthaus, B. & Haase, N.U. (2014). Acrylamide – Still a matter of concern for fried potato food. *Eur.J. Lipid Scl. Technol*, 116, 675-687. DOI: 10.1002/ejlt.201300281
- [13] PROGRESO Asociación Promoción de la Gestión Rural Económica y Social. (2016). Evaluación de la producción en módulo de Marmas Bajo meses setiembre a diciembre.
- [14] Santamaría Chipana, H. R. (2012). Evaluación mediante indicadores productivos y energéticos de tres módulos de producción de panela granulada. Tesis para optar el Título de Ingeniero Mecánico – Eléctrico. Universidad de Piura. Piura, Perú.
- [15] Silva Cardoza, K. (2013). Propuesta de norma técnica para la panela granulada y proceso para su elaboración y aprobación. Tesis para optar el Título de Ingeniero Industrial y de Sistemas. Universidad de Piura. Piura, Perú.
- [16] Valenzuela, R., & Ronco, A. M. (2007). Acrilamida en los alimentos. *Revista Chilena de Nutrición*, 8 - 16.
- [17] Vargas Lasso, J. J., Talero Pérez, Y. V., Trujillo Suárez, F. A., & Camelo Caballero, L. R. (2014). Determinación de acrilamida en el procesamiento de la panela por cromatografía líquida. Colombia: *Revista Ciencia en Desarrollo* Vol. 5 No. 2.
- [18] Guevara, Sivel & Ipanaqué, Mayra (2018). Diagnóstico productivo y de calidad de la panela granulada en Piura. Tesis de título de Ingeniero Industrial y de Sistemas. Universidad de Piura.
- [19] Wenzl, T., Lachenmeier, D.W., & Gökmen, V. (2007). Analysis of heat-induced contaminants (acrylamide, chloropropanols and furan) in carbohydrate-rich food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 119-137. DOI: 10.1007/s00216-007-1459-9

## **Anexos**



## Anexo A. Resultados de análisis del contenido de acrilamida en panela de clientes de Cooperativa Norandino



Pagina 1 di 1

Modena (Italy), li 31/05/2017

Data Inizio Analisi 24/05/2017  
Data di accettazione 24/05/2017

COMMITTENTE  
**ALCE NERO S.p.A.**  
Via Palazzetti n. 5/C  
40068 San Lazzaro di Savena BO

**RAPPORTO DI PROVA n° 17E18295-It-0**

CAMPIONE **17E18295**

Descrizione dichiarata: ZUCCHERO DI CANNA INTEGRALE BIO COOP, ORIGINE PERU' L070217 Lotto/Codice:: L070217  
Richiesta via Internet n° N0083/17 - 23/05/2017 14:57:08. - Data arrivo campione 24/05/2017 - Campionamento eseguito da:  
Committente - Trasporto effettuato da: Corriere  
Stato all'arrivo in Laboratorio: temperatura ambiente

DESCRIZIONE ANALISI	RISULTATO	U	REC %	UNITA' DI MISURA	LQ	LD	METODO	DATA RINNOVAMENTO
Acrilamide	490	+108	95	µg/kg	10		04/01/17 Rev.2 2017 - GC-MS	31/05/2017

**FINE RAPPORTO DI PROVA**

- File con Firma Digitale autorizzata dall'Ordine dei Chimici: 17E18295-It-0-DigitalSignature.pdf

U: L'incertezza riportata è l'incertezza estesa calcolata utilizzando un fattore di copertura pari a 2 che dà un livello di fiducia approssimativamente del 95%. Per le ricerche microbiologiche sono indicati il limite inferiore e superiore dell'intervallo di confidenza con livello di probabilità del 95% K=2, o l'intervallo di confidenza stesso. I risultati delle prove microbiologiche sono emessi in accordo a quanto previsto dalla norma ISO 7218:2007/Amd 1:2013. Quando i risultati sono espressi con <4 (UFC/ml) o <40 (UFC/g) i microrganismi sono presenti ma in numero inferiore a 4 (UFC/ml) o 40 (UFC/g) rispettivamente.

LQ: Limite di Quantificazione: è la più bassa concentrazione di analita nel campione che può essere rivelata con accettabile precisione (ripetibilità) e accuratezza in condizioni ben specificate. Si precisa che ogni risultato espresso come <LQ non indica, in ogni caso, l'assenza del parametro ricercato nel campione in esame.

LD: Limite di Rilevabilità: è la più bassa concentrazione di analita nel campione che può essere rivelata ma non necessariamente quantificata in condizioni ben specificate.

Pareri di conformità: valori conformi e non conformi a leggi, decreti, normative nazionali e comunitarie, specifiche fornite dal cliente sono valutati caso per caso anche tenuto conto dell'incertezza di misura delle singole prove e delle norme relative all'arrotondamento dei valori, e indicati quando sono ritenuti non conformi. >>> Rec%: Recupero% ">>" indica che il recupero è stato applicato al risultato. >>> I risultati numerici compresi tra parentesi (...) dopo l'espressione <LQ sono puramente indicativi di tracce non esattamente quantificabili.

RAPPORTO DI PROVA VALIDO A TUTTI GLI EFFETTI DI LEGGE ai sensi dell'art.16 R.D. 1-3-1928 n°842 - art.16 e 18 Legge 19-7-1957 n°1579 D.M. 25-3-1986.  
I dati espressi nel presente rapporto di prova si riferiscono al solo campione provato in laboratorio. La denominazione o qualsiasi altro riferimento del campione sono dichiarati dal cliente. La riproduzione parziale deve essere autorizzata con approvazione scritta dal ns. Laboratorio. ARCHIVIAZIONE DATI e CONSERVAZIONE CAMPIONI: Dai grezzi e traccati cromatografici sono archiviati per anni 5. Un controcampione è conservato per mesi 2.

RESPONSABILE DI LABORATORIO: IL CHIMICO DOTT. GIAN CARLO GATTI - N. 124 ORDINE DEI CHIMICI MODENA - MEMBER OF AOAC N. VM 90231001 - EURCHEM  
Approvato dal Responsabile analisi per la sezione GC-MICRO

**NEUTRON SPA**  
Stadio Reggiani, 19  
41038 MODENA - ITALY  
t. +39 059 811111 fax. +39 059 811177  
www.neutron.it - neutron@neutron.it

SWP Pharmaceutical Laboratories Authorized by the Italian Medicines Agency n° 01/16/2015  
Società autorizzata al n° 01/16/2015 A. 1 - 11/01/2017 per le attività analitiche e microbiologiche. N° 0083/17  
Società iscritta al Tribunale di Modena n° 0083/17  
R.N. Modena (Pr) - Via dei Vegetables Aparatos, Laboratorio  
Microbiology & GC-MS - Food and Vegetables Residues Laboratory

## Anexo B. Análisis preliminar de muestras de panela en Universidad Antenor Orrego

### B1. Afinación del equipo

El equipo fue afinado con la finalidad de detectar moléculas pequeñas. Se realizó una infusión de una solución de acrilamida estándar en 1:1 agua:acetonitrilo, 0.1% ácido fórmico. Con esto, se logró detectar un pico de 72.0445 m/z correspondiente al ion molecular (error teórico de 1.4 ppm). Por su energía de colisión, se encontró otro pico de 55.0168 m/z, el cual es característico de la pérdida de amonio ( $\text{NH}_3$ ) de la acrilamida (error de masa de 18.5 ppm).

En espectrometría de masas se usan estos picos para confirmar el contenido de acrilamida en una muestra. El resultado de esta prueba verificó que el equipo era capaz de detectar la acrilamida.

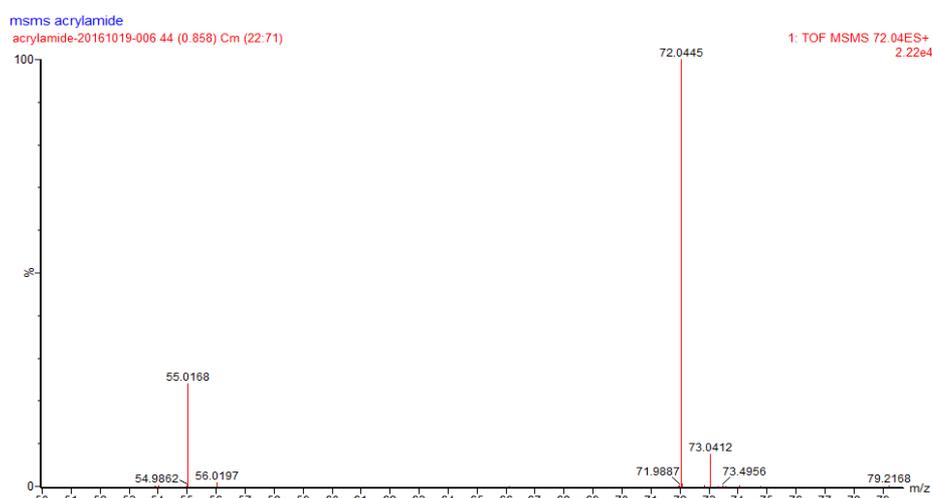


Figura B1.1. Cromatograma de ion molecular de acrilamida y pérdida de amonio

Además, se desarrolló un método por columna cromatográfica para la separación de la acrilamida en solución acuosa. Usando el método TOF-MS<sup>8</sup> y una columna "Acquity UPLC HSS T3 2.1x100 mm" con flujo de 98%  $\text{H}_2\text{O}$ , 2% acetonitrilo, 0.1% ácido fórmico, a 0.5 ml/min, y temperatura de columna de 30 °C, se determinó que la acrilamida eluye en 0.93 min. Luego de una serie de diluciones de acrilamida con medición de señal sobre ruido (S/N), se obtuvo unos límites preliminares de detección y cuantificación para la acrilamida. Inicialmente, el límite de cuantificación se midió en una solución inyectada de acrilamida de 2.5  $\mu\text{M}$ . Con ese valor, era necesario que la preparación de las muestras permita diluir la muestra de panela 10 veces o más, y aun así mantenga la concentración mayor a 2.5  $\mu\text{M}$  para que la acrilamida sea cuantificada por el equipo. Cabe mencionar que el equipo podía detectar acrilamida hasta en soluciones 0.1  $\mu\text{M}$ , pero la cuantificación era difícil en este rango.

<sup>8</sup> TOF-MS (por sus siglas en inglés "Time-of-Flight"): técnica de ionización de una muestra usada en espectrometría de masas.

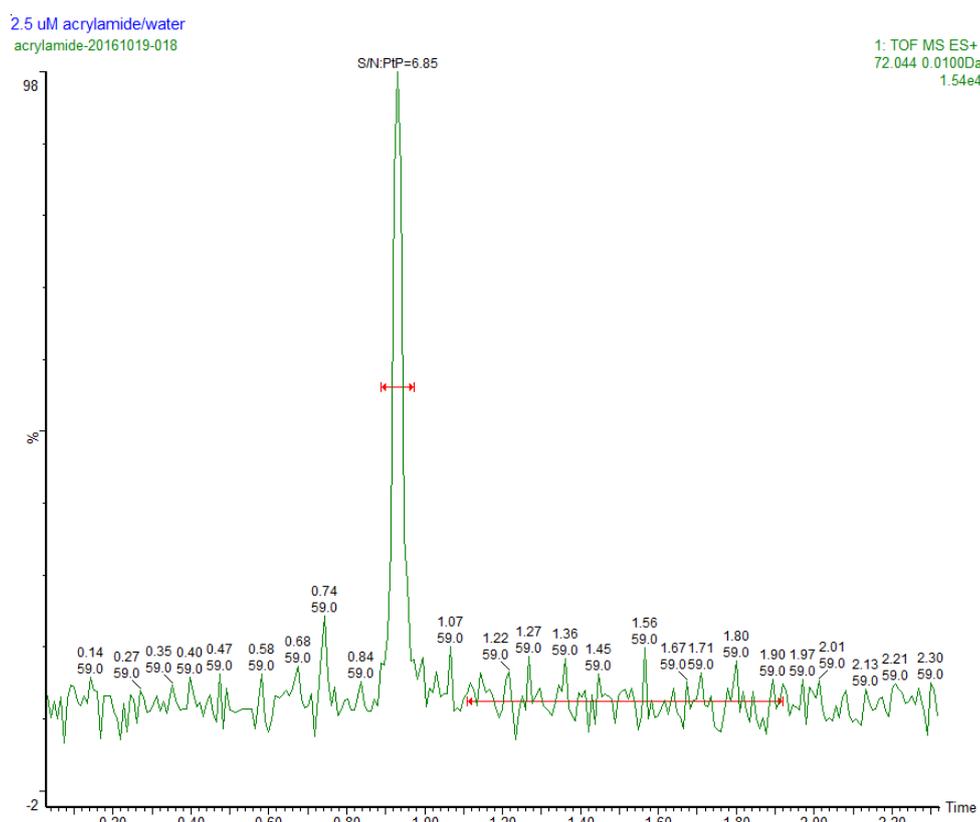


Figura B1.2. Cromatograma de límites iniciales de cuantificación de acrilamida

## B2. Ajuste de límite de cuantificación

Para poder medir concentraciones más bajas, se hizo un primer ajuste del equipo procesando los datos con algunas variaciones para obtener más señal sobre ruido (S/N). Los resultados mostraron que una solución de 2.5 uM daba una S/N de 12 y una solución de 1 uM daba una S/N de 7. Esto significaba que era posible cuantificar acrilamida en soluciones de 2 o 1 uM sin problema. Se pronosticaba que el límite de detección aún podía ajustarse de modo que se pudiera trabajar con soluciones de concentración de 0.5 uM, pero se debía validar la información. En conclusión, luego del día de trabajo, se obtuvo que:

Concentraciones  $< 0.5 \text{ uM}$   $\rightarrow$  Acrilamida no detectada con el equipo. No significaba que no haya, solamente no se podía detectar.

$0.5 \text{ uM} < \text{Concentraciones} < 2 \text{ uM}$   $\rightarrow$  Acrilamida detectada con estimación de concentración aproximada pues estaba por debajo del límite de cuantificación.

Concentraciones  $> 2 \text{ uM}$   $\rightarrow$  Concentración de acrilamida calculado en uM

Adicionalmente, se consideró que interferencias en la muestra, como azúcares, podrían alterar la eficacia de ionización y por lo tanto cambiar los límites de cuantificación. Por eso era necesario hacer muestras de matriz adicionadas, es decir añadir una cantidad conocida de acrilamida a una muestra de panela, para saber si había interferencias en la matriz que pudieran cambiar la respuesta del equipo.

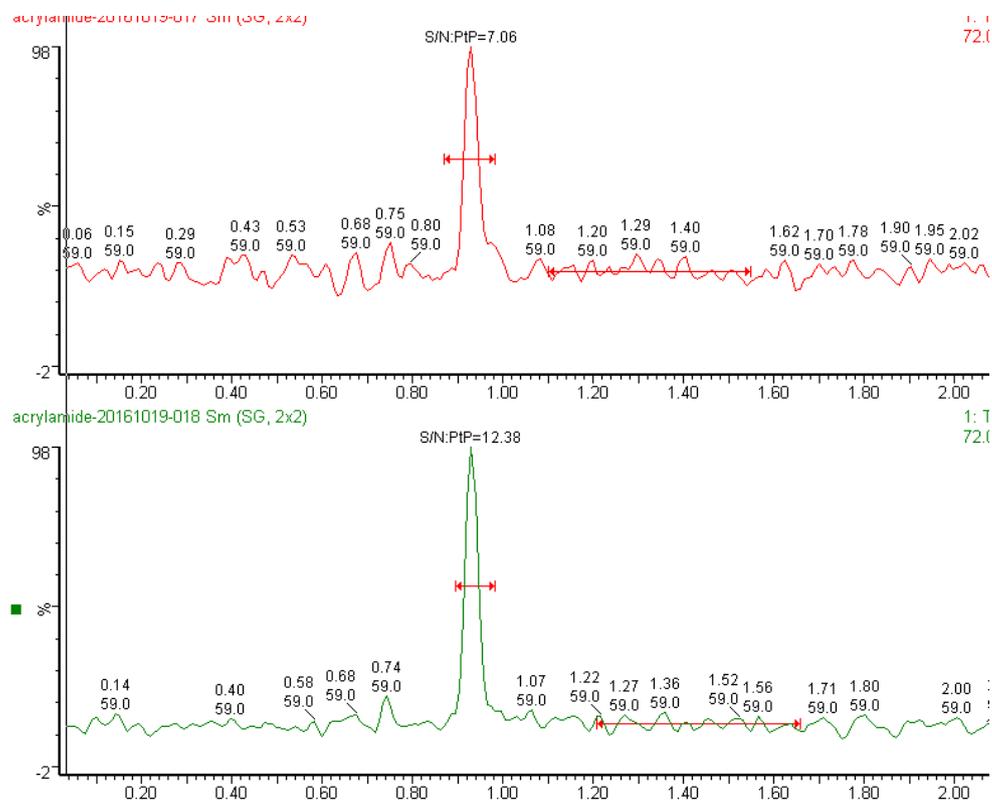


Figura B2.1. Cromatograma para ajuste de límites de cuantificación de acrilamida

En la validación del ajuste se comprobó que, efectivamente, el equipo podía medir acrilamida en soluciones de concentración de 0.5 uM, con una S/N de 3 aproximadamente. La acrilamida eluyó en 1 min con un tiempo de retención relativa de 2. El método fue TOF-MS con columna HSS-T3 2.1x100 mm y elución isocrática en 98% agua, 2% acetonitrilo y 0.1% ácido fórmico.

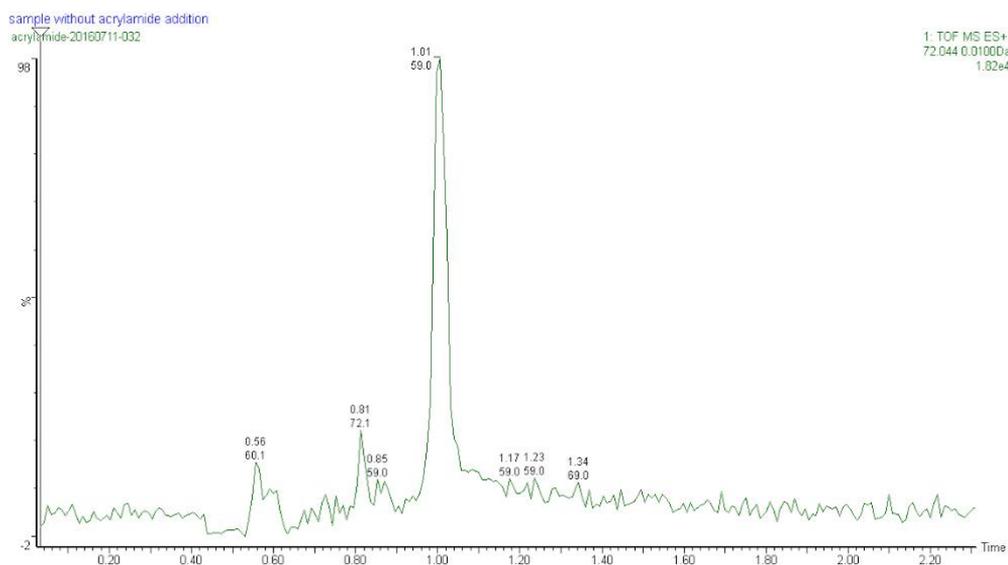


Figura B2.2. Cromatograma de validación de ajuste de límites de cuantificación de acrilamida

### B3. Estandarización de método

Se preparó una solución de stock de acrilamida para electroforesis  $\geq 99\%$  (HPLC) marca SIGMA, según la tabla:

Tabla B3.1. Características de stock de acrilamida

Stock	
Masa acrilamida agregada (g)	0.034850
volumen final (mL)	25.00
concentración de acrilamida (g/mL)	0.001394
[acrilamida], ppm	1394

En la preparación de muestra, se disolvió 2.50553 g de panela en suficiente fase móvil para hacer 25 mL de solución en una fiola. La solución fue filtrada dos veces utilizando un filtro de jeringa de 0.2  $\mu\text{m}$ . Luego, 500  $\mu\text{L}$  de solución de la panela filtrada fueron mezclados con 500  $\mu\text{L}$  de fase móvil para hacer la muestra de inyectado.

Se realizó una curva con 8 estándares desde 0.0142 a 2.56 ppm de acrilamida en fase móvil. Las áreas bajo los picos de los estándares se obtienen del cromatograma formado. La curva fue lineal con % CV de los estándares menor de 10%. La ecuación de la recta  $Y = mX_1 + b$  permite determinar los valores de  $X_2$  que describe la curva estándar.

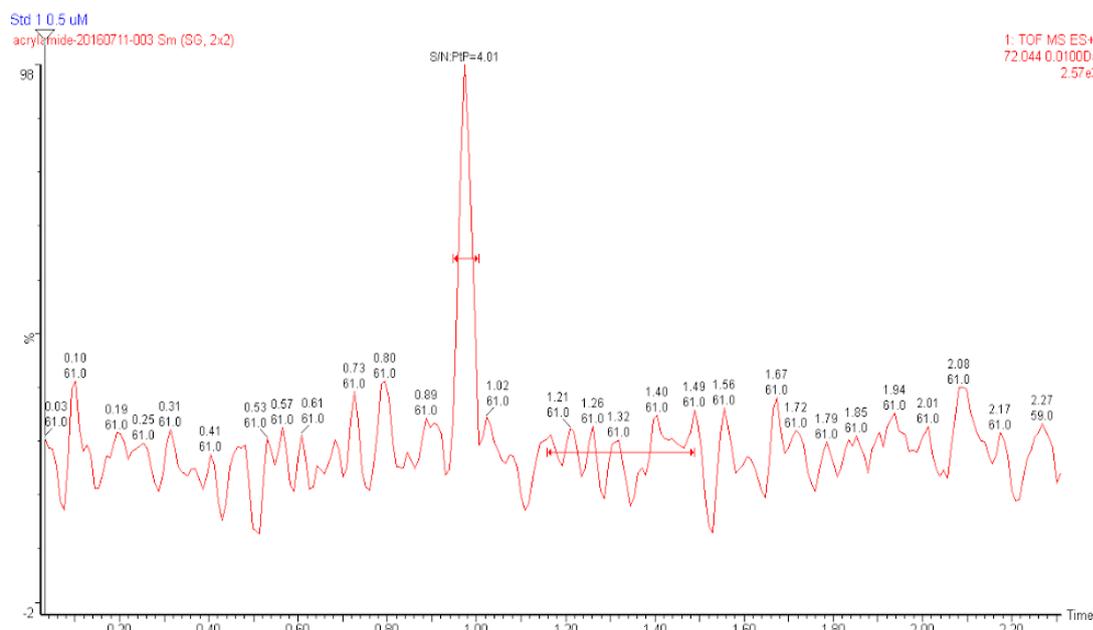


Figura B3.1. Cromatograma de estandarización del método

Tabla B3.2. Datos de curva estándar de acrilamida

Curva Estándar	Y	X1	X2	-
Nº	Conc mg/L	Área del Pico	[Acrilamida] calculada, ppm	%CV
1	0.142	323	<b>0.131</b>	-8.1
2	0.228	467	<b>0.206</b>	-9.3
3	0.356	729	<b>0.345</b>	-3.0
4	0.569	1194	<b>0.590</b>	3.8
5	0.910	1787	<b>0.904</b>	-0.7
6	1420	2711	<b>1.39</b>	-2.0
7	2130	4318	<b>2.24</b>	5.2
8	3559	6712	<b>3.51</b>	-1.5
QC	0.711	1424	<b>0.712</b>	0.1

<b>pendiente</b>	1893
<b>y-intercept</b>	75.9
<b>R</b>	0.998

Curva Estándar

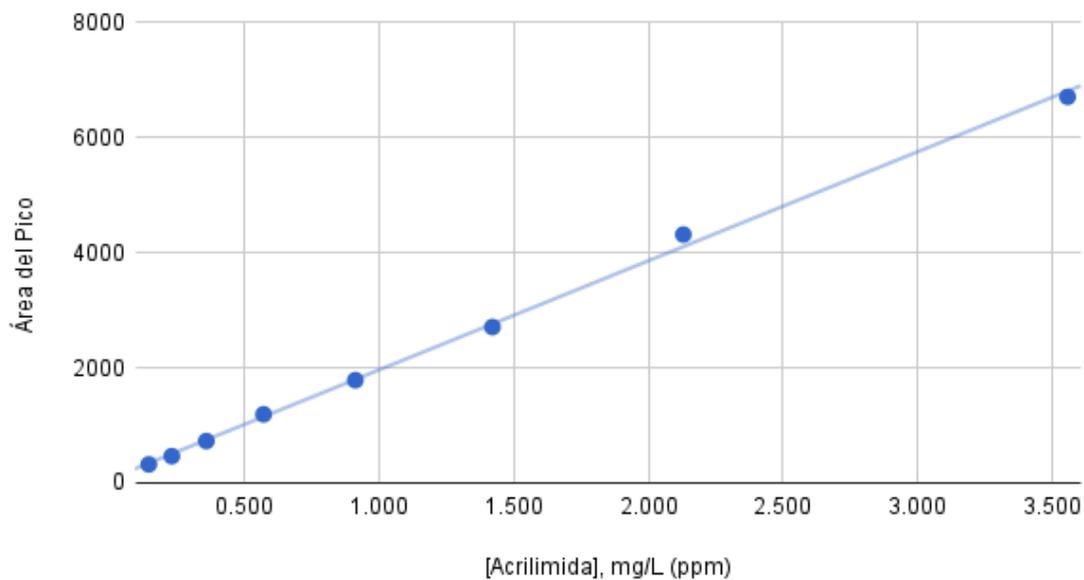


Figura B3.2. Curva estándar de acrilamida

Una vez definida la curva estándar, se hizo 3 muestras de matriz adicionadas, que son muestras de soluciones de panela con contenido conocido de stock de acrilamida.

Tabla B3.3. Preparación de solución de adición de acrilamida

<b>Preparación de soluciones de adición de acrilamida</b>			
Nombre	Volumen de stock agregado, uL	Volumen final, uL	Concentración, ppm
solución de adición 1	26.1	1000	36.4
solución de adición 2	100	958	146

Tabla B3.4. Preparación de muestras de matriz adicionadas

<b>Preparación de muestras de matriz adicionadas</b>							
Muestras de matriz adicionadas	Solución de adición, ppm acrilamida	uL de solución de adición agregado	uL de solución de panela agregado	volumen final, uL	Área del pico	Concentración de acrilamida calculado desde curva estándar, ppm	% recuperación
0	NA	0	500	1000	655	0.306	
1	36.4	10	500	1000	1037	0.508	55
2	146	10	500	1000	2248	1.150	58
3	146	15	500	1000	2823	1.450	52

Con los datos de agregado estándar, se pudo calcular una concentración de acrilamida con un ploteo del área del pico por cantidad de acrilamida agregada. La cantidad de acrilamida en la muestra es la raíz de la línea de regresión.

Finalmente, el resultado mostró una concentración de acrilamida en la muestra de panela alrededor de 11 ppm, que es 10 veces más que la que se encuentra en la literatura para otros alimentos, como papas fritas.

Tabla B3.5. Cálculo de acrilamida en panela utilizando curva estándar externo

<b>Cálculo de acrilamida en panela utilizando curva estándar externo</b>		
<b>mg en volumen de solución panela</b>	0.0153	
<b>ppm panela</b>	6.10	calculado
<b>Corregido por recuperación</b>	<b>11.0</b>	ppm (ug acrilamida/g panela)
<b>igual</b>	11050	ug acrilamida / kg panela

Los resultados mostraron un valor muy por encima de los valores reportados para panela de Piura (1375 ug/kg). Esto indicó que existía una interferencia de la panela que eluyó al mismo tiempo que la acrilamida, lo que causó que la concentración en la acrilamida en las muestras de panela sea 10 veces más alto que el análisis comercial.

Las medidas para reducir las interferencias eran aplicar extracción en fase sólida, o utilizar otras columnas cromatográficas. Ambas soluciones requerían un inversión significativa para la compra de columnas cromatográficas o colectores de vacío, y cartuchos para la extracción en fase sólida.