



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE CADMIO EN GRANOS Y
CASCARILLAS DE PLANTACIONES DE CACAO, NAPO-
ECUADOR**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICO

AUTOR: DAVID FERNANDO ESPIN GARCIA

DIRECTORA: Dra. MAGDY MILENI ECHEVERRIA GUADALUPE

Riobamba-Ecuador

2023

© 2023, David Fernando Espin García

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, David Fernando Espin García, declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 19 de abril del 2023

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'David Espin García', with a large, stylized flourish at the end.

David Fernando Espin García

CI: 020229010-2

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Proyecto de Investigación, **EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE CADMIO EN GRANOS Y CASCARILLAS DE PLANTACIONES DE CACAO, NAPO-ECUADOR**, realizado por el señor: David Fernando Espín García ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. María Rafaela Viteri Uzcategui PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2023-04-19
Dra. Magdy Mileny Echeverria Guadalupe, PhD DIRECTORA DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-04-19
Ing. Norma Soledad Erazo Sandoval, PhD ASESORA DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-04-19

DEDICATORIA

A Dios por bendecirme y por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. A mis padres por brindarme su apoyo incondicional y ser mi sostén durante mi vida universitaria. A mis hermanos Silvana y Shayr por compartir conmigo buenos y malos momentos. A mi familia en general, por sus palabras de aliento para seguir adelante a mis amigos Jefferson, Kathy, Michelle y Taxis por ser mi segunda familia en el transcurso de mi carrera universitaria y por último deseo dedicar este momento tan importante e inolvidable; a mí mismo, por no dejarme vencer en ningún momento. A todos ustedes con amor y cariño.

David

AGRADECIMIENTO

A Dios por bendecirme en todo momento. Gracias a mis padres por ser un pilar fundamental y grandes ejemplos de constancia y superación, por confiar y creer en mí. A los docentes de la Carrera de Química de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por compartir sus conocimientos a lo largo de mi carrera profesional y por formarme como futuro profesional con ética y moral. A la Dra. Magdy Echeveria y Dra, Norma Erazo por todo su apoyo en mi trabajo de investigación. Finalmente agradezco a todos mis amigos por apoyarme cuando más lo necesitaba, por extender sus manos en momentos difíciles de manera desinteresada, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

David

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	x
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xi
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	5
1.1. Antecedentes de la investigación.....	5
1.2. Marco Teórico.....	6
1.2.1. <i>Cacao</i>	6
1.2.1.1. <i>Estructura y variedades</i>	7
1.2.2. <i>Cacao fino de aroma</i>	9
1.2.3. <i>Composición química del Cacao</i>	10
1.2.4. <i>Cultivo y cosecha</i>	10
1.2.5. <i>Fermentación</i>	11
1.2.6. <i>Lavado</i>	11
1.2.7. <i>Secado</i>	11
1.2.8. <i>Empacado</i>	12
1.2.9. <i>Mercado y comercialización del cacao</i>	12
1.2.10. <i>Producción de cacao en Ecuador</i>	13
1.2.10.1. <i>Industria del chocolate en Ecuador</i>	15
1.2.11. <i>Cascarilla de cacao</i>	17
1.2.12. <i>Toxicidad de cadmio</i>	19
1.2.13. <i>Contaminación de cacao con cadmio</i>	19
1.3. Presencia de Cadmio en el cacao ecuatoriano.....	20
1.3.1. <i>Movilización de metales pesados en el suelo</i>	22
1.3.2. <i>Principios de la Espectrometría de Absorción Atómica</i>	22
1.4. Base Legal.....	22

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	24
2.1.	Diseño experimental	24
2.1.1.	<i>Tipo de Investigación</i>	24
2.2.	Metodología	25
2.2.1.	<i>Localización de estudio</i>	25
2.2.2.	<i>Población de estudio</i>	26
2.2.3.	<i>Tamaño de la muestra</i>	26
2.2.4.	<i>Método de muestreo</i>	26
2.3.	Técnicas	27
2.3.1.	<i>Materiales y Reactivos</i>	27
2.3.1.1.	<i>Reactivos</i>	27
2.3.1.2.	<i>Materiales</i>	27
2.3.1.3.	<i>Equipos</i>	27
2.4.1.	<i>Obtención de la muestra</i>	27

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1.	Contenido de Cadmio en granos de las plantaciones de Cacao	29
3.2.	Análisis univariado de varianza	31
3.3.	Análisis de homogeneidad de varianzas	33
3.4.	Contenido de Cadmio en cascarillas de las plantaciones de cacao	34
3.5.	Análisis univariado de varianza	35
3.5.1.	<i>Granos Vs Cascarillas</i>	37

CAPÍTULO IV

4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
4.1.	Conclusiones	39
4.2.	Recomendaciones	40

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Constituyentes por cada 100g de cacao en base seca ⁷	10
Tabla 1-2:	Principal producción de Ecuador.....	14
Tabla 1-3:	Principales productos de exportación en Ecuador.....	15
Tabla 1-4:	Principales productos y biocomponentes obtenidos biomasa residual del cacao 17	
Tabla 1-5:	Composición química de la cascarilla de cacao.	18
Tabla 3-1:	Contenido de Cadmio en granos de Cacao (mg/L).....	29
Tabla 3-2:	Contenido de Cadmio en Granos de Cacao (mg/mg).....	29
Tabla 3-3:	Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/L).....	29
Tabla 3-4:	Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/Kg)	29
Tabla 3-5:	Factores inter-sujetos.....	31
Tabla 3-6:	Análisis de la varianza.....	31
Tabla 3-7:	Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)	32
Tabla 3-8:	Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,49803 Error: 0,0363 gl: 8.....	32
Tabla 3-9:	Factores inter-sujetos.....	33
Tabla 3-10:	Prueba de igualdad de Levene de varianzas de error.....	33
Tabla 3-11:	Pruebas de efectos inter-sujetos (ANOVA)	34
Tabla 3-12:	Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/L).....	34
Tabla 3-13:	Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/Kg)	34
Tabla 3-14:	Factores inter-sujetos.....	35
Tabla 3-15:	Análisis de varianza.....	35
Tabla 3-16:	Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)	35
Tabla 3-17:	Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,54344 Error: 0,0432 gl: 8.....	35
Tabla 3-18:	Prueba de igualdad de Levene de varianzas de error.....	36
Tabla 3-19:	Pruebas de efectos inter-sujetos (Anova)	37
Tabla 3-20:	Prueba T cascarillas Vs semillas	37

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-1:	Estructura del fruto de cacao.....	7
Ilustración 1-2:	Tipo de cacao ecuatoriano, Criollo, forastero amazonico, trinitario.	8
Ilustración 1-3:	Tipo de cacao ecuatoriano: Nacional de Ecuador y Clones	8
Ilustración 1-4:	Etapas de procesamiento para granos de cacao en la plantación.....	9
Ilustración 1-5:	Producción de cacao en grano por país (promedio 2010-2019).	12
Ilustración 1-6:	Mayores exportadores de cacao en el mundo.....	13
Ilustración 1-7:	Producción de cacao en grano y generación de biomasa residual.	17
Ilustración 2-1:	Localización del estudio Realizado por: Espín, D. 2022 (GIDAC)	25
Ilustración 2-2:	Coordenadas de los puntos de estudio. Finca Estrella Oriente-Napo-Ecuador 28	
Ilustración 3-1:	Provincia de Napo	30
Ilustración 3-2:	Contenido de cadmio en semillas de plantas de cacao de cada zona.	32
Ilustración 3-3:	Cascarillas	36
Ilustración 3-4:	Cascarilla vs granos.....	38

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: MUESTREO DE PLANTACIONES DE CACAO FINO DE AROMA.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

INIAP	Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias de México
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
OMS	Organización Mundial de la Salud
UE	Unión Europea
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
Cd	Cadmio
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
ICCO	Organización Internacional del Cacao

RESUMEN

En el 2019, el Ecuador enfrentó una problemática que afectó a miles de productores de cacao debido al establecimiento del Reglamento (UE) No 488/2014 de la Unión Europea, en el que se especifican los contenidos máximos de cadmio (Cd) en los derivados del cacao, esto trajo como consecuencia un impacto negativo en las exportaciones de cacao de los pequeños y medianos agricultores ecuatoriano. En el presente estudio se determinó la presencia de cadmio en granos y cascarilla en plantaciones de cacao fino de aroma (*Theobroma Cacao* L.) por el método de espectroscopia de absorción atómica (AAS) a partir de digestión acida, en la finca “Estrella del oriente” en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola, Napo, Ecuador. Para la parte experimental del análisis de contenido de (Cd), se dividió el terreno en 4 zonas, del cual se obtuvo 2 muestras de frutos por cada una de las zonas, para posteriormente procesar la semilla y obtener una muestra compuesta de granos y cascarilla de cada zona. Los resultados indican que los granos de cacao tienen una concentración promedio de 0.1347 ppm estas se encuentran por debajo del límite permisible de acuerdo a la normativa de la Unión Europea (UE) la cual establece un límite máximo de 0.6ppm mientras que la cascarilla de 0.6456 ppm que por otro lado, supera la misma, además las concentraciones tanto en cascarilla como en grano superan los límites permisibles de 0.1ppm de las normas reguladoras: FAO/OMS y la Comisión Codex Alimentario, en conclusión en muestras de cascarillas existe mayor contenido de cadmio en comparación con las muestras de semilla con valores medios de 1,24 mg/Kg y 0,40 mg/Kg, así la zona con mayor presencia de Cd en la cascarilla es la zona 2 mientras que en el grano de cacao en la zona 1.

Palabras clave: <PLANTACIONES DE CACAO>, <CACAO FINO DE AROMA>, <CONCENTRACIÓN DE CADMIO>, <GRANOS>, <CASCARILLA>.

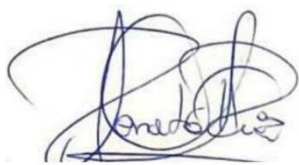
1597-DBRA-UPT-2023



ABSTRACT

In 2019, Ecuador faced a problem that affected thousands of cocoa producers due to the establishment of Regulation (EU) No 488/2014 of the European Union, which specifies the maximum levels of cadmium (Cd) in cocoa derivatives, this resulted in a negative impact on cocoa exports of small and medium Ecuadorian farmers. In the present study, the presence of cadmium in beans and husks in plantations of fine-aroma cocoa (*Theobroma Cacao L.*) determines by the method of atomic absorption spectroscopy (AAS) from acid digestion in the farm "Estrella del oriente" in the canton Carlos Julio Arosemena Tola, Napo, Ecuador. For the experimental part of the content analysis (Cd), the land divides into four zones, from which two samples of fruits were obtained for each zone to process the seed later and get a piece composed of grains and husks of each site. The results indicate that cocoa beans have an average concentration of 0.1347 ppm, below the permissible limit according to the European Union (EU) regulations, which establishes a maximum limit of 0.6 ppm, while the husk is 0.6456 ppm. On the other hand, it exceeds the same. In addition, the concentrations both in husk and grain exceed the permissible limits of 0.1ppm of the regulatory standards: FAO/WHO and the Codex Food Commission, in conclusion in samples of husks, there is a higher content of cadmium compared to seed samples with average values of 1.24 mg / Kg and 0.40 mg / Kg, so the area with the most elevated presence of Cd in the husk is zone 2 while in the cocoa bean in zone 1.

Keywords: COCOA PLANTATIONS, FINE AROMA COCOA, CADMIUM CONCENTRATION, BEANS, HUSK.



Lic. Edison Renato Ruiz

CI: 0603957044

INTRODUCCIÓN

Planteamiento del problema

La producción de cacao en América del norte en el 2018 fue de 748 mil toneladas lo que representa un 16,3 % de la producción mundial y 1.700 millones de dólares, en Latinoamérica el cacao es cultivado en países como Ecuador, Perú, Brasil, México, El Salvador y Venezuela, sin embargo, a causa de las regulaciones efectuadas el 1 de enero de 2019 por la Unión Europea donde se hace énfasis de las concentraciones permitidas de cadmio (Cd) en el chocolate y productos derivados de cacao, las exportaciones al mercado europeo estarían afectadas gravemente. En cuanto a exportaciones, la comunidad europea es la región que importa más cacao y sus derivados en el mundo, con cantidades aproximadas de 6.000.000 de toneladas por año (Nieves, Y., et al. 2019: p. 100-103).

A nivel nacional y mundial la problemática de contaminación por metales pesados, especialmente de cadmio en los cultivos de cacao, podría comprometer la salud, seguridad alimentaria y medioambiental, esto refleja la necesidad de entender la relación que existe entre el cadmio y sus efectos en la planta de cacao, en los ecosistemas, en el agua, suelos, en la salud humana, generando conflictos socioeconómicos y ambientales (Chancay, L., et al. 2022: p. 102-105).

El cadmio es un metal pesado que no cumple ninguna función metabólica tanto en la planta de cacao como en humanos por lo que es considerado un metal tóxico debido a que puede ocasionar disfunción y cálculos renales, alteración del metabolismo del calcio y esquelético, defectos endocrinos, reproductivos y respiratorios (Benavides, M., et al. 2005: p. 25).

La amenaza por altos rangos de Cd presentes en las almendras de cacao causados por factores antropogénicos y naturales, especialmente en la variedad fino de aroma que por sus cualidades en aroma y sabor es muy apetecido en el mercado europeo, genera interés de estudio, considerando que el Cd es un metal tóxico y exhibe efectos adversos en todos los procesos biológicos, lo que repercute en impactos nocivos sobre el medio ambiente, calidad de alimentos y salud, el límite máximo de concentración de Cd en cacao en polvo es de 0,60 mg/kg, determinado por la Unión Europea en el Reglamento UE de la Comisión No. 488 / 2014 (Jiménez, C. 2015: p. 90-103).

En el caso específico de la industria cacaotera se utiliza primordialmente la almendra de cacao, lo que genera un 90% de residuos con respecto al peso total del fruto, para la industrialización de los granos de cacao se aprovecha aproximadamente el 85% y el 15% es considerado desecho (Bernal, M. 2021. p. 14).

La cascarilla de cacao es la porción exterior de los granos que recubren las semillas y son un producto de desecho del proceso de tostado durante la producción del chocolate, este subproducto es rico en fibras, antioxidantes y es un tipo de desecho alimentario que generalmente contiene diversos compuestos bioactivos que podrían ser empleados en el sector biotecnológico (Bernal, M. 2021. p. 14). Nuevos estudios indican el potencial de la cascarilla de cacao para la obtención de antioxidantes, los mismos que aportan a la evidencia química, bioquímica, clínica y epidemiológica, en donde los antioxidantes resultan adecuados para la prevención o la aparición tardía del cáncer y las enfermedades cardiovasculares, además se considera que los antioxidantes ejercen sus efectos atenuando los eventos oxidativos que contribuyen a la generación de estas enfermedades (Evans, C., et al. 1995: p. 152; Sridhar, K., et al. 2019: p. 3).

Enunciado del problema

¿Difiere el contenido de Cadmio en cascarilla y grano de plantaciones de cacao de la variedad fino de aroma (*Theobroma Cacao* L.) del cantón Arosemena Tola-Tena- Ecuador?

Cabe destacar que la mayoría de los artículos de investigación revelan niveles de cadmio en semilla y mucilago de plantas de cacao, que en ciertas zonas ecuatorianas superan ampliamente los límites máximos establecidos por la Comisión Europea, poniéndose poca atención a la cascarilla de la semilla de cacao según (Vanderschueren, R., et al. 2020: p. 20).

Para el país el cultivo de cacao no sólo representa una de las principales actividades agrícolas como fuente de ingresos, sino también una forma de vida y oportunidades para mejorar la calidad de vida del núcleo familiar, supliendo necesidades básicas en alimentación, salud, vestuario y educación; por esto, la presencia de metales pesados en cascarilla y granos de cacao, debe fortalecer al gremio cacaotero, aunando esfuerzos técnicos y prácticos, generando nuevas alternativas para el manejo del cultivo, y así continuar escalando y posicionando el producto insignia de la región como el cacao fino de sabor y aroma, en los selectos mercados internacionales, dándole un aprovechamiento máximo a la materia prima como la cascarilla del grano de cacao que es considerada como un desecho en el tostado para la producción del chocolate (Vanderschueren, R., et al. 2020: p. 20).

Justificación

El cadmio es considerado por la OMS como un contaminante altamente peligroso, no solo para la salud humana, sino también para las propias plantas y animales, por ser un elemento biológico no esencial y por tanto no apto para el crecimiento de plantas y animales. Presente en bajas concentraciones, es potencialmente tóxico para el medio ambiente (Aguilar, L., et al. 2020: p. 3).

La presencia de metales pesados en frutos está directamente relacionada con la composición del suelo, la disponibilidad de estos elementos y los procesos metabólicos intrínsecos de las plantas (Araujo, L. 2016: p. 12).

El cacao es más sensible a la absorción de cadmio (Cd^{2+}), el cual es movilizado por el jugo y la pulpa hacia el fruto del cacao, este suele concentrarse en las almendras del mismo, ocasionando problemas en procesos de exportación para las empresas cacaoteras (Reinoso, K. 2021: p. 1).

De hecho, el cacao es el producto de exportación tradicional de Ecuador y tiene la historia más larga en la economía del país, involucrando a casi 100.000 hogares. En 2008, la producción de cacao en grano alcanzó las 117.000 toneladas, con un valor de mercado de más de \$ 309 millones, ingresos generados en 2001-2003. La producción de cacao fino y de aroma en nuestra región se está convirtiendo en una muy buena oportunidad económica para los pequeños agricultores, micro empresas y pequeños productores, que debe ser aprovechada para asegurar una producción eficiente y sostenible. La NTE INEN 621:2010 establece requisitos para el chocolate, pero establece niveles máximos permisibles de ciertos metales en presencia de cadmio. No existen niveles establecidos en nuestro país (Jiménez, C. 2015: p. 97-98)

El propósito de este estudio fue medir y comparar las concentraciones de Cd^{2+} en muestras de cascarilla y granos de cacao mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados obtenidos se comparan de acuerdo con la normativa de la UE para brindar información precisa sobre la calidad de los granos de cacao (*Theobroma cacao* L.) en el área de estudio, determinando así si existe un riesgo potencial por exposición a Cd^{2+} , estudio realizado con el aval del proyecto "Medios de vida como estrategias para la planificación y gestión en la adaptación basada en ecosistemas - PACHA", guiado y supervisado por el Grupo de Investigación Desarrollo para el Ambiente y Cambio Climático (GIDAC) y la Universidad de Santiago de Compostela, España.

Objetivos de la investigación

Objetivo general

Evaluar la concentración de cadmio en granos y cascarilla de plantas de cacao de la variedad cacao fino de aroma (*Theobroma Cacao L.*) del cantón Carlos Julio Arosemena Tola, Napo, Ecuador.

Objetivos Específicos

- Cuantificar las concentraciones de cadmio en las muestras de grano y cascarilla de las plantas de cacao de la variedad fino de aroma por medio de espectrofotometría de absorción atómica.
- Evaluar y comparar el contenido de Cd de la cascarilla y grano de cacao en muestras compuestas.
- Determinar la zona con mayor concentración de Cd en muestras de granos y cascarilla de las plantas de cacao de la variedad fino de aroma recolectadas en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola Napo-Ecuador.

Hipótesis

Ho= No existe diferencia en el contenido de cadmio en granos y cascarillas de plantas de cacao de la variedad fino de aroma (*Theobroma Cacao L.*) del cantón Carlos Julio Arosemena Tola-Napo-Ecuador.

Ha= Existe diferencia en el contenido de cadmio en granos y cascarillas de plantas de cacao de la variedad fino de aroma (*Theobroma Cacao L.*) del cantón Carlos Julio Arosemena Tola-Napo-Ecuador.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la investigación

Por su ubicación geográfica y riqueza en recursos biológicos, Ecuador es productor de variedades de cacao nacional y fino de aroma de alta calidad (63% de la producción mundial), cuyo sabor es reconocido en el mercado internacional, este tipo de grano se utiliza en todos los chocolates finos, se estima que el 75% de las exportaciones totales de Ecuador son de cacao fino de aroma premium, siendo el 25% restante de otras variedades como CCN51, lo que convierte al país en uno de los más competitivos de América Latina seguido de Venezuela y Panamá para la producción de cacao fino de aroma en esta región. (Laínez, A. 2019: p. 3-4).

Según el informe del Banco Central del Ecuador (2007), Ecuador fue el primer país del mundo en producir cacao fino de aroma (que produce más del 60% de la producción mundial), y se utiliza para producir chocolate gourmet de alta calidad, actualmente es el tercer producto económico más importante después del banano y las flores, creando empleos para más de 100.000 pequeños agricultores en Ecuador y los 20.000 hogares restantes en la cadena de valor. Esto beneficia directamente a 600.000 personas.

Por sus cualidades de aroma y sabor, el cacao fino de aroma de Ecuador se exporta a mercados europeos, que se ven amenazados por señales de contaminación por metales pesados como el Cd en los granos de cacao que son regulados por el reglamento de la Comunidad Europea (NACE). Se cree que las fuentes de contaminación por Cd ocurren naturalmente a través de erupciones volcánicas, mineralización o causas antropogénicas, las más notables son la extracción de minerales, la quema de desechos municipales y la agricultura, la quema de combustibles fósiles, poscosecha de almendra (cuando el cacao se seca en la calle) contaminación por derivados del petróleo, etc (Jiménez, C. 2015: p. 100)

El Instituto Alemán BfR (para la valoración y análisis de riesgos) sugiere que el contenido máximo permitido de cadmio sea de 0,1 – 0,3 mg por kg (de chocolate), independientemente del porcentaje de cacao que este posea, teniendo conocimiento de las posibles consecuencias por su consumo en la salud humana. Frente a este tipo de medidas los pequeños productores, que serían los afectados por posibles restricciones junto al INIAP, CORPEI, y de la Asociación de

Exportadores de Cacao-ANECACAO iniciaron un estudio aplicado para establecer las áreas que tienen problemas de acumulación de Cd^{2+} y así definir medidas de prevención y remediación, mediante una aplicación de técnicas de ingeniería, que tienen la finalidad de mitigar la incidencia económica y social por inconvenientes en la comercialización del cacao ecuatoriano (fino de aroma) por los altos índices de contenido de Cd en la almendra (Mite, F., et al. 2010: p. 1).

El INIAP-PROMSA (2003), destalla la presencia de Cd^{2+} en niveles tóxicos en suelo cacaotero de la Provincia de El Oro en las almendras de cacao con cantidades superiores a 1 mg kg⁻¹ de Cd, en las provincias de El Oro, Guayas, Zamora, Los Ríos, Francisco de Orellana, Napo, Esmeraldas y la parte tropical de Pichincha; además, se indicó como principales posibles fuentes de contaminación, la quema de fundas plásticas usadas en el agro, la cercanía a las carreteras y uso de aguas cuyos afluentes provienen de las zonas mineras. Ecuador al ser un país productor y exportador de cacao fino y de aroma, proveniente de los lugares contaminados, podría poner en riesgo la adquisición de este producto en los mercados internacionales.

Varios estudios exploraron el potencial industrial de la cascarilla de cacao para: reemplazar una parte de la dieta animal habitual, la generación de biocombustibles, usos como adsorbente y colorante, en la industria alimentaria en snacks de maíz enriquecidos con cáscarilla de cacao, y para suprimir las malezas en cultivos de frutas perennes, jardines, paisajes urbanos (Vásquez, Z., et al. 2019: p. 76-78), debido al interés de un aprovechamiento de los derivados del cacao es fundamental realizar más estudios para que los productores de chocolate y cacao puedan evaluar la posibilidad de industrializar sus subproductos y mejorar la sostenibilidad ambiental (Recanati, F., et al. 2018: p. 1022).

1.2. Marco Teórico

1.2.1. Cacao

El árbol *Theobroma cacao*, o comúnmente conocido como el árbol del cacao, es originario de América Central y del Sur, pero ahora se cultiva en áreas que tienen temperaturas medias altas durante todo el año (≥ 27 °C) y están constantemente húmedas debido a las altas precipitaciones. Desde tiempos inmemoriales, los granos de cacao han sido preciados y utilizados como dinero (moneda) y como ingrediente de la bebida llamada chocolate. Cristóbal Colón trajo los granos de cacao a Europa, pero Hernán Cortés los introdujo en España en la década de 1520 después de que España conquistara México. Francia en 1606 y 1657. Debido a que la bebida era muy costosa y estaba destinada principalmente a los aristócratas, su popularidad a menudo vino a través de conexiones entre familias poderosas

(Beckett, S. 2008: p. 16). Tiene una gran importancia como materia prima, especialmente en las industrias de confitería, cosmética y farmacéutica. La calidad del cacao depende de cómo se manipulen los granos de cacao (Gómez, R., et al. 2019. p. 216).

1.2.1.1. Estructura y variedades

El fruto del árbol del cacao consiste en una cáscara rugosa o exterior de unos 4 cm de espesor, con una pulpa aromática, pegajosa, dulce y comestible llamada mucílago en su interior, abundante en azúcares que encierra de 30 a 50 granos de cacao en cada mazorca. Estas semillas tienen apariencia de guisante y están protegidas por una cubierta fibrosa llamada cáscara (Fig. 1) (Beckett, S. 2008. p. 16).

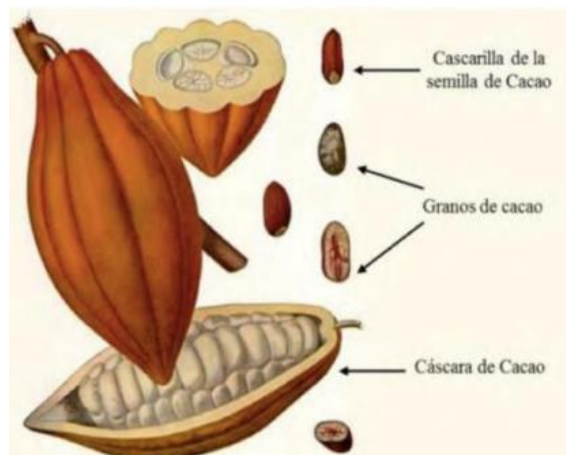


Ilustración 1-1: Estructura del fruto de cacao

Fuente: Beckett, S. 2008. p. 16

El cacao es originario de la cuenca del Amazonas, que se extiende a lo largo de Colombia, Ecuador, Perú y Brasil, donde se encuentran especies más diversas. Por origen y genética, el cacao se divide en cuatro tipos: Trinitario, Criollo, Forastero Amazónico, y ecuatoriano nacional (Fig. 2). Además, existen clones de cacao (Fig. 3) (Beckett, S. 2008: p 17).



Ilustración 1-2: Tipo de cacao ecuatoriano, Criollo, forastero amazonico, trinitario

Fuente: INIAP. 2009: p. 4

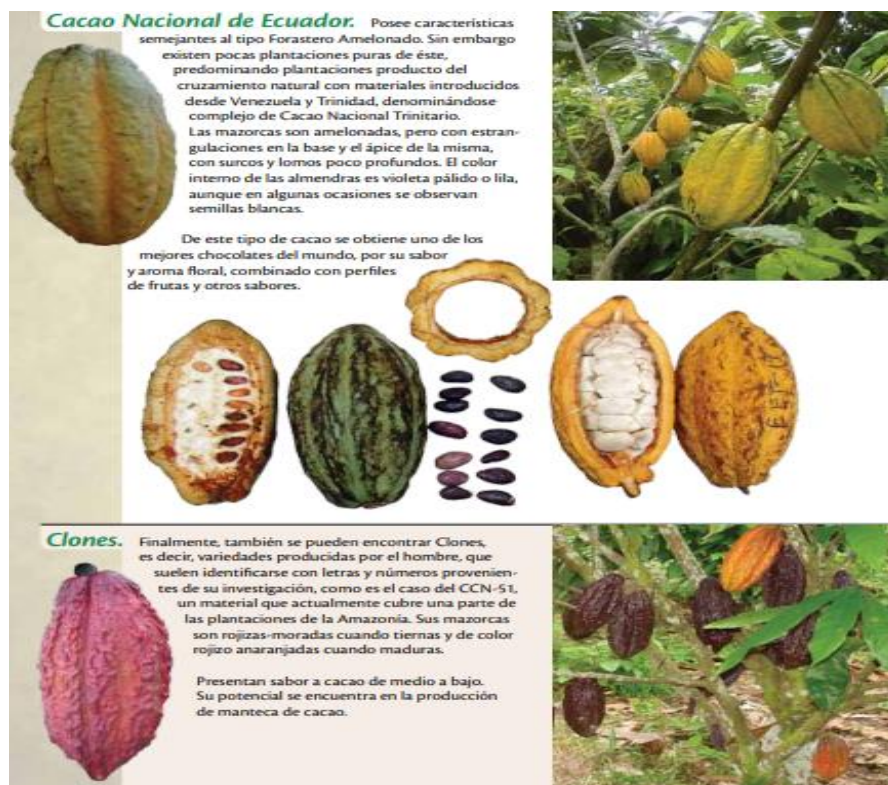


Ilustración 1-3: Tipo de cacao ecuatoriano: Nacional de Ecuador y Clones

Fuente: INIAP. 2009: p. 6

1.2.2. Cacao fino de aroma

El cacao fino de aroma o ecuatoriano es reconocido a nivel mundial ya que forma parte de la flora endémica del país (Ecuador). En la década de 1940 innovaron plantando nuevos huertos. Los cacaoteros nacionales constantemente combaten enfermedades, y también han creado híbridos entre cacaoteros nacionales y los genotipos Forasteros, Trinitario y Criollo de la Amazonía y el Orinoco. Entre las características físicas que presenta la mazorca se destaca la forma ovalada, cascara gruesa de color verde y a medida que madura se torna amarilla, en su interior contiene almendras que varían de tamaño acorde a la mazorca con un color característico morado. (Sosa, A. 2019: p. 18-20). Este Cacao fino o de aroma, tiene mayor importancia a nivel mundial ya que es el fruto de mayor demanda en exportación por sus múltiples usos en la industria alimentaria debido a su delicioso sabor, especialmente en la fabricación de chocolate de alta calidad.

La Figura 4 representa las etapas a seguir para la producción de granos de cacao desde su cultivo hasta la exportación o transporte para su posterior procesamiento industrial (Bernal, M. 2021: p. 18).



Ilustración 1-4: Etapas de procesamiento para granos de cacao en la plantación.

Fuente: (Bernal, M. 2021: p. 18)

1.2.3. Composición química del Cacao

La composición química permite determinar los componentes que se encuentran en el Cacao, proporcionando información sobre sus contenidos. En la presente Tabla 2 se observa la composición química que tiene el cacao por cada 100g del mismo (Salazar, J. 2016. p. 16).

Tabla 1-1: Constituyentes por cada 100g de cacao en base seca⁷

Bioelemento	Contenido	Unidades	Bioelemento	Contenido	Unidades
Calorías	456	Cal	Fósforo	537	mg
Agua	3,6	MI	Calcio	106	mg
Proteína	12	G	Tiamina	0,17 - 0,24	mg
Grasa	46,3	G	Riboflamina	0,14 - 0,41	mg
H. carbono	34,7	G	Niacina	1,7	mg
Fibra	8,6	G	Á. Ascórbico	3	mg
Glucosa	ago-13	G	Piridina	0,9	mg
Sucrosa	0,4 - 0,9	G	Hierro	3,6	mg

Realizado por: Espin, David, 2023.

1.2.4. Cultivo y cosecha

El fruto de cacao se desarrolla a partir de flores polinizadas y crece fuera de los troncos y las ramas inferiores del árbol. Como se desarrolla mejor a la sombra, el árbol de cacao generalmente crece debajo de una copa de árboles más altos, y se tarda aproximadamente 180 días en pasar de la polinización a la maduración de las vainas (Hartel, W., et al., 2018: p. 430).

Los frutos se cortan en su momento óptimo de madurez, lo que se determina por el color y el sonido del fruto al ser golpeado. El proceso de transformación del cacao recolectado en campo hasta convertirlo en un producto comercializable recibe el nombre de beneficiado del cacao y es fundamental para la obtención de un grano de buena calidad y permitir su comercialización correcta, lográndose conservar el sabor y aroma inconfundible del cacao, que determinará su calidad (Oliveras, J. 2007: p. 47).

Los frutos de cacao se dan a partir de flores polinizadas y crecen en los troncos arbóreas y ramas inferiores. Al crecer mejor a la sombra, los árboles de cacao a menudo crecen bajo el dosel de árboles altos y tardan unos 180 días desde la polinización hasta la madurez de la fruta (Hartel, W., et al., 2018: p. 454). Las frutas se cortan en la madurez óptima, determinada por el color y el sonido de la fruta que se golpea. El proceso de transformación del cacao cosechado en un subproducto comercializable, depende del tratamiento de la materia prima y la calidad de la misma (cacao), es fundamental para obtener granos de cacao de buena calidad,

garantizar una comercialización adecuada que busquen conservar el sabor y el aroma únicos del cacao fino de aroma (Oliveras, J. 2007: p. 50).

1.2.5. Fermentación

La fermentación es uno de los pasos más importantes del proceso, ya que aquí el grano de cacao obtiene un sabor final agradable. Los granos frescos se almacenan en un cajón durante aproximadamente 7 días para promover los cambios bioquímicos dentro y fuera del cacao, por efectos de microorganismos, el aire y la temperatura se obtienen granos en condiciones óptimas de sabor y aroma. En este proceso, los granos se apilan y se cubren con hojas de plátano o se guardan en cajones, permitiendo que el mucílago que los recubre fermente. Durante este proceso, los azúcares se hidrolizan a alcoholes y luego a ácido acético, y en el proceso suelen alcanzar un pH de 4-5 a 40°C. Los granos sin fermentar se pueden prensar para producir manteca de cacao, pero los sólidos de cacao restantes normalmente no se usan para hacer chocolate (Oliveras, J. 2007: p. 47).

1.2.6. Lavado

Se realiza un proceso de limpieza para eliminar por completo cualquier residuo generalmente en la pulpa. Este paso puede realizarse o no según el tipo de producción y el producto resultante (Oliveras, J. 2007: p. 47).

1.2.7. Secado

Los granos deben ser secados para evitar el crecimiento de los mohos. Estos dan al chocolate un sabor fuerte, desagradable y por lo tanto impiden que se puedan utilizar en la fabricación. No se debe secar en exceso, ya que si el contenido de humedad es menor al 6% los granos se vuelven frágiles, lo que hace que el manejo y procesamiento posterior sea mucho más difícil. Cuando el clima lo permite, los granos pueden secarse al sol, extendiéndose durante el día en capas de aproximadamente 100 mm de grosor sobre esterillas, bandejas o en terrazas; se rastrillan a intervalos de tiempo, se apilan y se cubren por la noche o cuando llueve. Un problema importante del secado al sol es el riesgo de contaminación tanto del entorno, como de la granja y/o animales que son atraídos por los granos, lo que significa que deben tomarse precauciones al manejarlas cuando lleguen a la planta de procesamiento (Chang, Y. 2017: p. 20).

Los granos de cacao deben secarse para evitar el desarrollo de moho. Estos le dan al chocolate un sabor fuerte y desagradable y por ende no se pueden usar en la producción. Si el contenido de

humedad es inferior al 6%, no se recomienda un secado excesivo ya que las semillas se vuelven quebradizas y mucho más difíciles de manipular y procesar. Si los factores climáticos lo permiten, los granos se secan al sol y se extienden en una capa de unos 100 mm de espesor sobre esteras, bandejas o terrazas durante el día. Se rastrillan, amontonan y cubren regularmente por la noche o cuando llueve. El principal problema de la exposición al sol es el riesgo de contaminación por el medio ambiente de la finca, y/o el peligro de que los animales se sientan atraídos por los granos (Chang, Y. 2017: p.20).

1.2.8. Empacado

El empacado se realiza en sacos de yute o papel de aproximadamente sesenta kilos y se almacena en condiciones controladas de temperatura y humedad, para evitar el desarrollo de mohos, levaduras e insectos como las polillas; los parámetros de almacenamiento son: la humedad de los granos debe ser 7%, la humedad relativa del aire debe ser menor al 70%, y las pilas de sacos deben estar separadas entre sí por pasillos de un metro de ancho (Bernal, M. 2021: p. 21).

El empaque se realiza en sacos de yute o papel con un peso aproximado de 60 kg y se almacenan en condiciones de temperatura y humedad controladas para evitar el crecimiento de moho, levaduras, polillas y otros insectos. Los factores que deben ser tomados en cuenta para su almacenamiento sugieren que la humedad del grano debe ser del 7 %, la humedad relativa debe ser inferior al 70 % y los sacos apilados deben estar separados entre sí por pasillos de almacén de por lo menos un metro de ancho (Bernal, M. 2021: p. 21).

1.2.9. Mercado y comercialización del cacao

Según la Organización Internacional del Cacao (ICCO), 50 millones de personas en todo el mundo dependen del cultivo del cacao, que genera más de \$200 mil millones en ingresos anuales, lo que lo convierte en uno de los seis más rentables del mundo (Bernal, M. 2021: p. 21).

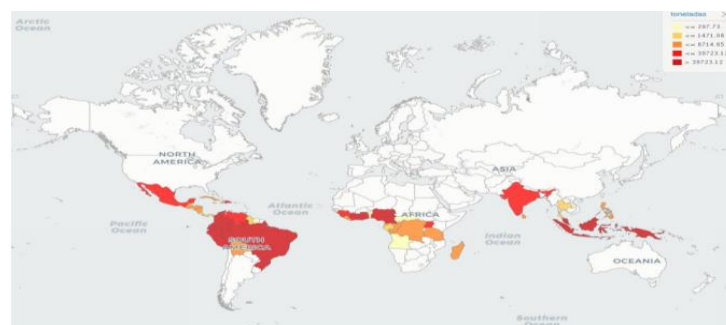


Ilustración 1-5: Producción de cacao en grano por país (promedio 2010-2019).

Fuente: (Bernal, M. 2021: p. 21).

1.2.10. Producción de cacao en Ecuador

Según las estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, los países africanos lideran el mundo en producción de cacao, ocupando el segundo lugar con un 68% por encima del promedio de 2010 a 2019. Asia es el 15% y finalmente Oceanía es el 1%. Mientras tanto, alrededor del 90% de la producción se exporta como granos de cacao o productos semiacabados. Además, la mayoría de las importaciones de cacao, productos de cacao de Europa (1,2 millones de toneladas) y Estados Unidos (0,4 millones de toneladas o más). El consumo de productos de chocolate aumenta continuamente con la aparición de nuevos mercados en Europa del Este y Asia (Bernal, M. 2021: p. 22).

La producción de cacao en Ecuador se debe a su geografía ecuatorial, donde los árboles de cacao reciben más sol que en otros países, y otros fenómenos climáticos como las corrientes oceánicas: el frío Humboldt y el cálido de el Niño influyen en el cultivo del cacao, de esa forma el ambiente es el mas favorable en la produccion tanto del el cacao y el café, tambien influyen en la lenta maduración y desarrollo de azúcares, aromas y sabores en el fruto. Además, la producción de cacao se da en el contexto de la biodiversidad del país, dando como resultado sabores complejos y exóticos (Bernal, M. 2021: p. 23).

Si bien los granos de cacao ecuatoriano se pueden utilizar para la producción en otras latitudes, existe evidencia científica de que no pueden reproducir el sabor y el aroma del cacao ecuatoriano. En Ecuador, el cacao es conocido como la semilla de oro. 10° en cuanto a producción agrícola nacional, con una producción total de 283.680 toneladas en 2019 (Cuadro 1), de las cuales se produjeron 270.943 toneladas, lo que lo convierte en el quinto exportador. El mayor exportador de cacao del mundo (Figura 6) (Bernal, M. 2021: p. 33).

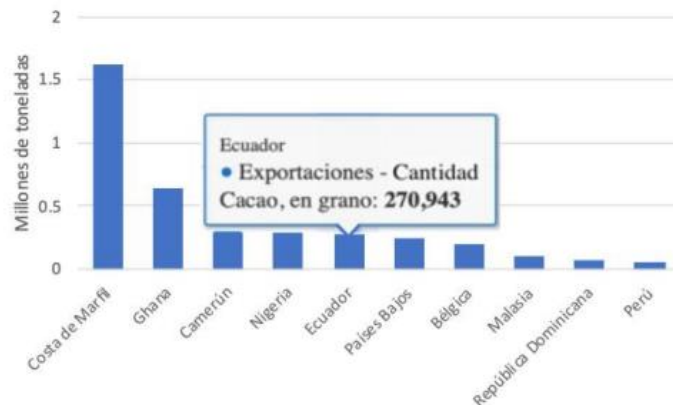


Ilustración 1-6: Mayores exportadores de cacao en el mundo

Fuente: (Bernal, M. 2021: p. 33).

Tabla 1-2: Principal producción de Ecuador

	Producto	Cantidad (toneladas)
1	Azúcar, caña	9'257,700
2	Bananos	6'583,477
3	Leche, entera fresca, vaca	2'400,000
4	Aceite, nuez de palma	2'275,948
5	Maíz	1'479,770
6	Arroz, cascara	1'099,686
7	Plátanos y otros	749,450
8	Arroz, cascara (arroz elaborado equivalente)	733,491
9	Carne, pollo	310,155
10	Cacao, en grano	283,680
11	Papas, patatas	275,346
12	Carne, cerdo	240,772
13	Fruta, fresca	233,923
14	Carne, ganado vacuno	229,441
15	Coliflor y brócoli	144,032
16	Naranjas	133,688
17	Huevos de gallina	133,114
18	Mangos, mangostanes y guayabas	105,585
19	Cebollas, chalotes, verdes	96,430
20	Sandías	84,239

Fuente: (Bernal, M. 2021: p. 23).

El cacao es un producto importante económicamente, por ejemplo, en el año 2017 se exportó cacao y sus derivados por un monto equivalente a 689 millones de dólares (USD), lo que posicionó al cacao como el quinto producto de exportación no petrolero (Banco Central del Ecuador, 2019). Por otra parte, en 2019 se exportó cacao en grano equivalente a 657,272 miles de dólares, cacao en pasta en 46,638 miles de dólares y manteca de cacao en 28,501 miles de dólares (Tabla 2). El cacao es un producto económicamente importante. Por ejemplo, en 2017 se exportó cacao y sus derivados por un valor de USD 689 millones, convirtiendo al cacao en el quinto producto de exportación no petrolero (Banco Central del Ecuador, 2019). En tanto, en 2019 se exportaron cacao en grano por \$657.272 mil, cacao en polvo por \$46.638 mil y manteca de cacao por \$28.501 mil (Bernal, M. 2021: p. 24).

Tabla 1-3: Principales productos de exportación en Ecuador

Producto	Cantidad (1000 USD)
Bananos	3'185,474
Productos orgánicos en bruto	893,355
Cacao, en grano	657,272
Fruta, preparada	190,572
Hortalizas, congeladas	147,394
Aceite, palma	126,848
Plátanos y otros	125,114
Tabaco bruto	77,244
Café, extractos	70,930
Fruta, fresca	48,177
Cacao, pasta	46,638
Mangos, mangostanes y guayabas	42,703
Piña tropical	42,694
Cacao, manteca	28,501
Fibras, cultivos	28,015
Azúcar, dulces, confitería	27,101
Jugo, frutas	24,935
Caquis	21,064
Azúcar, refinada	19,077

Fuente: (Bernal, M. 2021: p. 21).

Según la Organización Internacional del Cacao de Ecuador (2016), las variedades de cacao fino de aroma nacional y clones representan el 75% de la producción nacional, diferencia comparable a las variedades de cacao convencionales. También se encuentra el CCN-51 (Colección Castro Naranjal - 51), cultivo desarrollado por el agrónomo Homero Castro (Bernal, M. 2021: p. 26).

1.2.10.1. *Industria del chocolate en Ecuador*

El aroma del cacao ecuatoriano varía mucho dependiendo del contenido del ácido linoleico, su aroma floral al ser único lo convierte en materia prima irremplazable para la industria del chocolate. Además su sabor excepcional lo hace incomparable frente a cualquier otra mezcla de chocolate. Actualmente, la demanda de cacao se dirige hacia productos orgánicos que no contengan metales pesados. Los niveles de toxicidad de los metales pesados afecta la economía del país, al mismo tiempo que daña la salud de los consumidores, lo que conlleva a la reducción de exportaciones del mismo a nivel mundial, América Latina representa el 80% de la producción de cacao. Ecuador se destaca como el cuarto mayor exportador, representando el 54% del total (Bernal, M. 2015. p: 32).

Hay registros que, en 1883, muy pocas personas se dedicaban a la elaboración de productos de chocolate, empleando entre 3 a 7 personas por empresa. Debido a la falta de costumbre de comer

chocolate y posiblemente al calor, este negocio, especialmente en Guayaquil, no prosperaba (Bernal, M. 2015. p: 32).

Por otra parte, las ventas en 2013 de este producto alcanzaron los \$ 21.8 millones, 17 millones más que lo alcanzado hace 5 años (\$ 4.4 millones). No obstante, pese al crecimiento, su aporte en las exportaciones no petroleras se ubica en tan solo 0.20 %. En el país existen aproximadamente 10 empresas grandes que se dedican a la producción de torta, licor, manteca, polvo y elaborados de cacao, las mismas que destinan sus productos mayoritariamente al mercado internacional. Mientras que, las industrias medianas y pequeñas se dedican a producir chocolates, caramelos y bombones (Bernal, M. 2015. p: 32).

En 1883, muy pocas personas estaban empleadas en la fabricación de productos de chocolate y cada empresa empleaba entre 3 y 7 personas sobre todo en Guayaquil a estas microempresas no les fue bien por la falta de costumbre de comer chocolate y quizás por el calor. En tanto, en 2013 las ventas de este producto alcanzaron los \$21,8 millones, \$17 millones más que hace cinco años (\$4,4 millones). Sin embargo, a pesar del crecimiento, la contribución del sector a las exportaciones no petroleras es sólo del 0,20%. Existen alrededor de 10 grandes empresas en el país que se especializan en la elaboración de tortas, licores, mantecas, harinas y productos derivados del cacao, apuntando principalmente al mercado internacional con sus productos. Las PYMES se dedican a la producción de chocolate, dulces y confitería (Bernal, M. 2015. p: 32).

Las industrias más conocidas en estos rubros se encuentran en Guayaquil y Quito, entre las cuales se tiene: BIOS, La Perla, Casita de Chocolate, Cocoa Chocolatier, Choco lateca, Choco break, Rualdos, Merelitt, SKS Farms, Gustaff, ChokoDell, por otra parte las firmas Incacao, Edeca, Colcacao son las mas grandes y se localizan en Guayaquil (González, L., et al. 2012: p. 64).

Por otra parte, las principales industrias son: La Universal S.A., Nestlé Ecuador S.A., Transmar Ecuador, Ecuacoffee S.A., Ecuacocoa, Indexa, Casa Luker del Ecuador, Triairi S.A., Askley Delgado, Plustelco, Tulicorp, Corporación Grupo Salinas y FEPP (González, L., et al. 2012: p. 55).

Varias marcas como Pacari, Hoja Verde, Kallari, Choco Art y Ecuartesanal han trabajado en desarrollar una amplia carta gourmet que además emplea distintas especias como ají, hierbaluisa, jengibre, mortiño, uvilla y otros confites que mezclan sabores con frutas tropicales como maracuyá, piña o mango (Lainez, A. 2020: p. 10).

1.2.11. Cascarilla de cacao

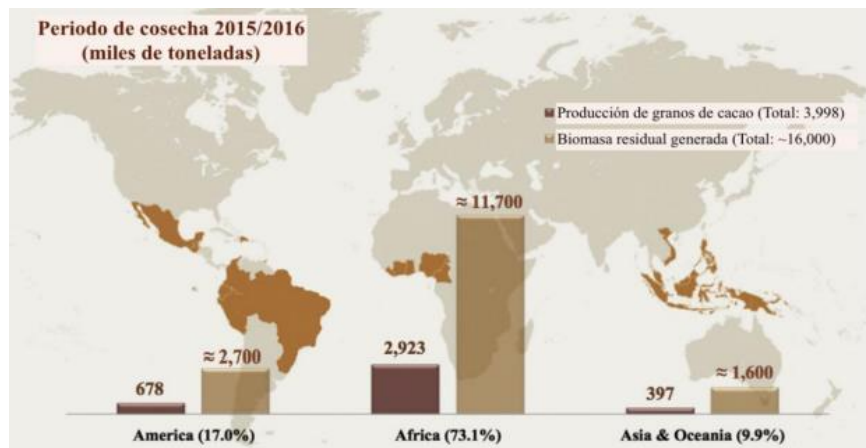





Ilustración 1-7: Producción de cacao en grano y generación de biomasa residual

Fuente: Vázquez, Z., et al., 2019: p. 73.

La biomasa residual generada por la industrialización del cacao principalmente producido por industria chocolatera es cuatro veces más que la producción de cacao en grano para el periodo de cosecha 2015/2016 según Vázquez, Z., et al. (2019)(Figura 7). Estos residuos de la industria de cacao – chocolate son la cáscara o vaina, mucílago y cascarilla. De acuerdo con el procesamiento que se pueda dar a esta biomasa se pueden obtener varios productos de interés industrial como los enlistados en la tabla 3.

Tabla 1-4: Principales productos y biocomponentes obtenidos de la biomasa residual del cacao

Extracción Química	<ul style="list-style-type: none"> • Extractos con actividad antimicrobiana y antiglicosil-transferasa. • Precursor de los monolitos de carbono sin aglutinantes. • Fibra dietética • Extractos para aplicaciones dentales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fibra dietética 	<ul style="list-style-type: none"> • Gel en forma de pectina altamente acetilado. • Fibra dietética con actividad antioxidante. • Fertilizante potásico • Captador antiviral, antibacteriano y de radicales. • Extractos con potencial antioxidante. • Adsorbente para descontaminación ambiental. • Teobromina y cafeína
Biomasa Residual			
	Cascarilla de cacao residual	Pulpa de cacao fermentada residual	Vaina de cacao residual
Bioconversión		<ul style="list-style-type: none"> • Lipasas • Vino de cacao • Vino de frutas • Bebidas de cacao • Bebidas alcohólicas 	<ul style="list-style-type: none"> • Piensos para ganado • Goma Xantana • Fructosiltransferasa

Fuente: Vázquez, Z., et al., 2019: p. 75.

Para la cascarilla se pueden calcular en aproximadamente 700 mil toneladas al año (International Cocoa Organization, 2016). La cascarilla del cacao se retira del grano antes o después del tostado de las semillas y es considerada un subproducto de la industria del cacao que generalmente se desecha como desperdicio (Okiyama, D., et al., 2017: p. 103-104).

Se estima que la cascarilla representa un 12% del volumen total de pasta de cacao generada por día de producción en una industria chocolatera. La composición en la cascarilla de cacao es bastante variable, así como en los granos de cacao, y dependerá de su origen y del procesamiento al cual se haya sometido, entre otros factores. La Tabla 4 resume la composición química de la cascarilla (Bernal, M. 2021. p. 35)

En la economía circular, la cascarilla de cacao ha cobrado un creciente interés biotecnológico e industrial debido a su alto valor nutricional ocasionado por la presencia de una variedad de biocompuestos, como fibras dietéticas, teobromina y compuestos fenólicos, un perfil lipídico similar al de la manteca de cacao, además de su color y sabor a chocolate (Okiyama, D., et al., 2017: p. 104).

Tabla 1-5: Composición química de la cascarilla de cacao.

Compuesto	Valor (% residuo seco)
Carbohidratos	17.8 - 23.17
Celulosa	15.1
Lignina	32.41
Proteínas totales	15.79 - 18.1
Lípidos	2.02 - 6.87
Pectina	4.7 - 6.0
Cenizas	5.96 - 11.42
Fibra dietética total	18.6 - 60.6
Teobromina	1.3
Cafeína	0.1
Fenoles totales*	1.32 - 5.78
Antocianinas**	0.4
Taninos	3.3 - 4.46
Flavonoles	1.5

* (g Ácido Gálico Equivalente/100g).

** (μg quercetina/100g de cascarilla de cacao).

Fuente: Vázquez, Z., et al., 2019: p. 76.

Por esta razón, la cascarilla de cacao se puede transformar en un subproducto potencial para la fabricación de jabón blando, abono orgánico y fertilizantes orgánicos (Adomako, D. 2006: p. 5).

Existen estudios donde se utiliza este residuo como materia prima para la obtención de carbón activado (Vázquez, Z., et al. 2019: p. 78), sustrato en diferentes bioprocesos, suplemento alimenticio por su alto contenido de fibra, producción de biocombustibles, entre otros. Así también, Amim, I.,

& Yee, L. (2006) lograron determinar los efectos antioxidantes de los extractos de la cascarilla de cacao. Donde se analizaro el extracto liofilizado etanólico de la cascarilla con el uso de antioxidantes sintéticos como BHT y b-tocoferol aplicado sobre la oxidación de lípidos de carne de res cocida almacenada a 4 °C por 14 días. Este análisis desvelo que la oxidación de lípidos fue significativamente menor en la carne de res cocida que contenía extracto de cáscara de cacao en comparación con los antioxidantes sintéticos, y fue posible así inferir que los compuestos fenólicos presentes en el extracto etanólico de cascarilla de cacao pueden reducir potencialmente la oxidación de lípidos (cocido-refrigerado), además de evidenciar una excelente estabilidad oxidativa (Okiyama, D., et al., 2017: p. 107-109).

1.2.12. Toxicidad de cadmio

El cadmio en el cuerpo humano es altamente tóxico donde los principales órganos afectados son: Los riñones y el hígado, donde suele acumularse las concentraciones más altas de cadmio, lo que representa aproximadamente el 50 % de la carga de Cd del cuerpo. Las concentraciones de Cd en la corteza renal son aproximadamente 15 veces más altas que las del hígado antes de que comience el daño renal por este metal. Estos datos sugieren que el Cd, en su forma de ion disperso en el medio ambiente, que se encuentra en productos químicos comunes utilizados en la agricultura como fertilizantes, podrían dañar la salud humana debido a sus efectos tóxicos (Gunnar, N. 2012: p.11).

La absorción de cadmio por parte de las plantas en suelos contaminados y su incorporación a la cadena alimentaria son importantes. Esto se debe a que el cadmio altera el metabolismo humano y compite con el hierro, el cobre, el zinc, el manganeso y el selenio por los sitios de unión en los sistemas biológicos (Martínez, G., et al. 2010: p. 28).

1.2.13. Contaminación de cacao con cadmio

Aunque por muchos años se pensó que el cadmio, no tenía una función biológica, en los últimos tiempos se ha encontrado que el Cadmio desencadena una serie de reacciones metabólicas que promueven un gran número de cambios en las plantas, como lo es inducirla a diferentes tipos de expresión génica e incrementa la actividad de enzimas antioxidantes como por ejemplo las peroxidasas (III) y las súper oxido dismutasa (SOD) las cuales les ayudan a hacer frente al estrés oxidativo ocasionado por los radicales libres, ayudando a prolongar su vida. Sin embargo, una acumulación de cadmio en exceso, conlleva a cambios morfológicos, estructurales, fisiológicos, bioquímicos y moleculares como lo son la desorganización de cloroplastos (alterando la tasa

fotosintética), cambios en el número de granos en la almendra y deformación en el núcleo de las células de la raíz (Chancay, L. et al. 2022: p. 94).

Aunque durante muchos años se llegó a pensar que el Cd no tenía ninguna función biológica, este puede dar paso a una serie de reacciones metabólicas que provocan muchos cambios en las plantas, entre ellas inducir la expresión de diferentes tipos de genes y aumentar su actividad, puede también eliminar enzimas antioxidantes como la peroxidasa (III) y la superóxido dismutasa(SOD) que ayudan a combatir el estrés oxidativo provocado por los radicales libres, prolongando así su vida útil. Sin embargo, la acumulación excesiva de cadmio puede conducir a cambios morfológicos, estructurales, fisiológicos, bioquímicos y moleculares que pueden alterar la tasa fotosintética y producir un colapso de los cloroplastos así como cambios en el número de núcleos de los almendros y deformación nuclear (Chancay, L. et al. 2022: p. 94).

El cacao puede contaminarse durante el cultivo, la producción y el procesamiento. Los árboles de cacao toman una pequeña cantidad de cadmio del suelo y lo concentran en semillas oleaginosas. A nivel de laboratorio, el análisis de cadmio en alimentos y suelos incluye muestreo, preparación de muestras, extracción de metales, remoción de interferencias 7, detección y cuantificación por análisis instrumental (Chancay, L. et al. 2022: p. 97).

Así las concentraciones elevadas de cadmio en los granos de cacao han generado serias preocupaciones sobre el consumo de chocolate principalmente en la salud humana. La acumulación de Cd en el grano de cacao en la amazonia y zonas sur de Ecuador se ha relacionado con la contaminación del suelo. En un Estudio realizado por Chavez, E. (2016) se utilizó el enfoque de fraccionamiento del suelo para identificar depósitos de Cd disponibles en los suelos y para correlacionar estos depósitos de Cd con la concentración de Cd en los granos de cacao y los índices de análisis del suelo.

1.3. Presencia de Cadmio en el cacao ecuatoriano.

El cadmio en el suelo puede tener origen natural o antrópico, pero independientemente de ello las plantas lo absorben y pueden acumularlo en distintas estructuras y propiedades. Esta situación se presenta en el cacao con acumulación importante en sus almendras y hojas. El cadmio en el fruto se constituye de manera desigual, en estudios realizados en suelos Ecuatorianos se ha encontrado que la mayor cantidad de cadmio tiende acumularse en el jugo y la pulpa (mucílago) del cacao. Este Cd suele movilizarse hacia la testa la almendra y el grano del cacao y terminar finalmente en el chocolate. Estrategias sencillas tales como lavar la pulpa más grano antes del proceso de

fermentación, puede eliminar cantidades importantes de contaminación sin afectar la calidad del grano (Cedeño, W. 2020: p.12-13).

El cadmio en el suelo puede ser de origen antropico o natural, pero las plantas pueden absorberlo y acumularlo en una variedad de estructuras y propiedades y con gran afinidad el cacao. En el Ecuador se descubrió que la cantidad máxima de cadmio se acumula en el jugo y la pulpa (moco) del cacao, este se mueve a la cascarilla y el grano, mismo que finalmente termina en la producción del chocolate. Métodos simples como enjuagar la pulpa y las semillas antes de la fermentación pueden eliminar cantidades significativas de contaminación sin afectar la calidad del grano (Cedeño, W. 2020: p.12-13).

Por lo general el Cd suele ser absorbido del suelo por las plantas y, en el caso del cacao, generalmente suele concentrarse en las almendras o semillas, lo que genera la afectación de la salud en los consumidores, convirtiéndose en una limitante para la producción y comercialización. Experimentos impulsados por el INIAP en Ecuador desvelan que la contaminación por Cd es más evidente en los primeros 5 cm del suelo. Generalmente la hojarasca presente en grandes cantidades es un factor que suele favorecer la presencia o el aporte del metal en la capa superior. En la época seca hay mayor concentración de Cd en el suelo, con respecto a las épocas lluviosas, por el contrario en la almendra (Grano y Cascarilla) la mayor cantidad de Cd concentrado ocurre en época lluviosa. Se ha encontrado en estudios que la mayor cantidad de Cd está en el mucílago, por lo cual se debe tomar medidas en poscosecha. Se estima que el mucílago tiene 4 - 5 veces más cadmio que la cascarilla y 5 - 7 veces más que en el grano (Arvelo, M., et al. 2017: p. 103).

La Comisión Reguladora de la UE en el 2000 sugirió un valor límite de 0,8 mg/kg al contenido de Cd en el chocolate, valor que significa un problema para países productores de cacao en América Latina. Un estudio realizado en diferentes muestras compuestas demostró que el cacao proveniente de latinoamerica presenta una alta contaminación con metales pesados, en el caso de Ecuador se observaron valores de entre 0,18 – 1,76 ppm de Cd. Investigaciones realizadas en nuestro país han reportado la presencia de Cd en niveles tóxicos, tanto en suelos cacaoteros como en almendras de cacao con cantidades superiores a 1 mg/kg de Cd: en las provincias con climas tropicales como El Oro, Guayas, Zamora, Los Ríos, Francisco de Orellana, Esmeraldas y parte una tropical de Pichincha. Aparentemente las principales fuentes de contaminación, pudieren ser la quema de fundas plásticas usadas en la agricultura, la cercanía a las carreteras y el uso de aguas provenientes de minas (Díaz, L., et al. 2018: p. 82-83)

1.3.1. Movilización de metales pesados en el suelo

La movilidad relativa de los metales pesados es de primordial importancia debido a su disponibilidad y potencial de lixiviación en el suelo. Los metales pesados contenidos en el suelo se redistribuyen lentamente entre los constituyentes de la fase sólida del suelo. Esta redistribución se caracteriza por una rápida retención inicial seguida de una lenta reacción, dependiendo del tipo de metal, grado de contenido, duración y propiedades del suelo. (Mendoza, L. 2017: p. 19).

1.3.2. Principios de la Espectrometría de Absorción Atómica

Esta técnica utiliza la espectroscopia de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra, también se basa en la ley de Beer-Lambert, es decir, los electrones de los átomos dentro del atomizador tienen un contenido de energía de absorción específico (es decir, luz de una longitud de onda particular) (Sanmiguel, J., 2017: p. 20). La cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere a las transiciones electrónicas de un elemento en particular, y generalmente cada longitud de onda corresponde a un elemento. Esto se debe a que se conoce la cantidad de energía introducida en la llama y se conoce la cantidad que permanece en la llama. El otro lado (el detector) puede medir a partir de la ley de Beer-Lambert para calcular en qué medida se produce esta transición y obtener una señal proporcional a la concentración del elemento que se está midiendo (Sanmiguel, J., 2017: p. 20).

1.4. Base Legal

En Ecuador, la norma NTE INEN 621:2010 solo establece máximos permisibles en derivados de cacao (chocolate) para tres metales pesados: As, Cu y Pb cuyas referencias máximas son 0,5 mg/kg , 15 mg/kg y 1 mg/kg respectivamente (NTE INEN, 621:2010).

La norma establecida por Unión Europea No 488/2014 por la comisión europea de 12 de mayo de 2014, modifica el Reglamento (CE) no 1881/2006 y establece distintos niveles máximos de Cd para los productos de cacao con diferente porcentaje de este. Así para las exportaciones se toma en cuenta un valor <0,5 ppm de cadmio en los granos de cacao, por otra parte, de acuerdo a la norma para regulación para Cd que se aplica en Alemania detalla concentraciones menores a 0,3 ppm hasta 0.8 ppm en el chocolate. Los fabricantes de chocolate que sobrepasen los valores de 1ppm deben mezclar el cacao con otro que contenga valores menores de concentración de Cd (Comisión de la Unión Europea. 2014: p. 75-79)

En niveles máximos permisibles tanto la FAO como la OMS presentan datos aproximados de la ingestión alimentaria de Cd en varios países del mundo; para lograr estas estimaciones se usaron diferentes métodos de análisis. Los niveles máximos permisibles del Cd para el cacao generalmente en polvo vendido al consumidor final son de 1.5 ppm (Bernal, I. 2015: p. 21).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Diseño experimental

2.1.1. Tipo de Investigación

El trabajo empieza con la búsqueda recurrente de información bibliográfica sobre temas acorde a la investigación, donde se tomó en cuenta fuentes confiables como artículos científicos, tratados y sitios web de bases de datos científicas. Dichos métodos se conceptualizan como medios ordenados que posibilitan a los investigadores cumplir con los objetivos planteados y, en consecuencia, alcanzar los resultados esperados. Esta investigación es de tipo cuantitativa debido a que se van a plantear hipótesis tomando en cuenta datos numéricos de trabajos de investigación que fueron realizados previamente que permiten definir una relación de causa-efecto, para comparar el contenido de cadmio en cascarilla y granos de las plantas de cacao, es de tipo aplicada debido a que se va a evaluar el contenido de cadmio en cascarilla y granos de las plantas de cacao de la variedad fino de aroma con el fin de registrar datos para conocer la cantidad biodisponible de este metal, es considerada explicativa debido a que se va a comprobar que cantidad de cadmio está presente en cascarilla y granos mediante un proceso de espectroscopia de absorción atómica adicionalmente se determinara la zona con mayor contenido de Cd de las mismas, considerando que por la manipulación de variables es cuasiexperimental.

En este trabajo han sido identificadas variables dependientes (cascarilla, granos y zonas) e independiente (concentración de cadmio). La variable independiente está sujeta a la decisión del investigador, por lo cual este no sigue el principio de aleatoriedad, por ello se lo considera como una investigación cuasiexperimental, es de tipo deductiva debido a que se plantea el problema de estudio y se utilizan métodos inductivos para plantear la hipótesis, partiendo de las variables, después en la resolución del problema llegando a una conclusión mediante la deducción e interpretación los datos obtenidos considerando que si la investigación es de carácter Cuantitativa es deductiva.

Esta investigación es de tipo transversal debido a que el periodo de tiempo con el que se determina el cambio de las variables se encuentra previamente establecido y no depende de la variable tiempo, es de laboratorio debido a que la concentración de cadmio en cascarilla y granos de cacao se determinará por espectroscopia de absorción atómica tomando estándares de concentraciones

de Cd como un referente para su análisis, además de la preparación de las muestras y la identificación de la zona con mayor concentración de Cd.

La Unidad de análisis para este trabajo concierne a muestras compuestas de granos t cascarillas de plantaciones de caco de la variedad fino de aroma (*Theobrama cacao* L.) tomadas en la finca estrella del Oriente en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola, en la provincia de Napo-Ecuador, en este trabajo han sido identificadas variables dependientes (cascarilla, granos y zonas) e independiente (concentración de cadmio). Donde la variable independiente está sujeta a la decisión del investigador, por lo cual esta no sigue el principio de aleatoriedad, por ello se lo considera como una investigación cuasiexperimental.

2.2. Metodología

2.2.1. Localización de estudio

Provincia de Napo



Ilustración 2-1: Localización del estudio Realizado por: Espín, D. 2022 (GIDAC)

Realizado por: Espin, David, 2023.

En diciembre de 2019, un grupo de biólogos ecuatorianos y brasileños publicó una investigación que revelaba que en los afluentes de la cuenca alta del río Napo, en la provincia amazónica de Napo, los niveles de algunos metales pesados como el cadmio, aluminio, hierro, cobre, zinc, níquel y plomo son 500 veces más altos de lo permitido por normativas ecuatorianas y norteamericanas. Además, los sitios ubicados cerca de la minería de oro a pequeña escala y rellenos sanitarios presentaron concentraciones de 100 a 1000 veces más altas que los sitios clasificados como “poco amenazados”, resultados de la investigación de la Universidad Ikiam, la

Pontificia Universidad Católica y la Universidad San Francisco de Quito muestran que las altas concentraciones de MP observadas en el agua se deben, a la cercanía de la minería de oro a pequeña escala y rellenos sanitarios, pero también, al uso intensivo de agroquímicos tóxicos principalmente fosfatados y disposición de residuos sólidos municipales, comunidades indígenas de la provincia han presentado denuncias y quejas ante el Ministerio de Ambiente y la Fiscalía (Castro, M. 2020).

Esta investigación es realizada con muestras de cascarilla y granos de plantas de cacao fino de aroma que fueron recolectadas en la finca “Estrella del Oriente” la cual se encuentra ubicada en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola en la provincia de Napo- Ecuador con coordenadas 1°10'00"S 77°51'00"O. Cada muestra fue identificada por zona la parte práctica se realizó en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo Ambiental (GIDAC) y los Laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), ubicada en la Panamericana Sur Km 1 1/2 vía a la Costa en la ciudad de Riobamba, Chimborazo- Ecuador.

2.2.2. Población de estudio

La población es finita ya que corresponde a la extensión del terreno de estudio que posee aproximadamente 2 hectáreas donde se encuentran las plantaciones de cacao fino de aroma.

2.2.3. Tamaño de la muestra

Para la realización de la parte experimental del análisis de contenido de cadmio, se dividió el terreno en 4 zonas, del cual se obtuvo 2 muestras de frutos por cada una de las zonas, para posteriormente procesar la semilla y obtener una muestra compuesta de granos y cascarilla de cada zona.

2.2.4. Método de muestreo

Al método de muestreo se lo definió como probabilístico, ya que la zona de muestreo se la dividió en 4, considerando una selección de unos pocos criterios como la fruta madura además se eligió al azar dos frutos de cada zona.

2.3. Técnicas

2.3.1. *Materiales y Reactivos*

2.3.1.1. *Reactivos*

- 100 ml HNO₃ con.
- 120 ml solución 1:1 HNO₃
- 1 ml estándar de Cd
- Agua destilada
- Agua ultrapura

2.3.1.2. *Materiales*

- Balón de aforo 25 ml, 50ml, 100ml
- Bomba para pipeta
- Frascos de plástico 100 ml
- Frascos Ámbar de 30 ml
- Micropipeta de 200 µL
- Papel filtro
- Fundas ziplo
- Pipeta 1ml, 5ml, 10 ml
- Pipeta volumétrica de 2 ml
- Pizeta
- Termómetro digital
- Vaso de precipitación 50 ml, 100 ml
- Vidrio reloj
- Crisol

2.3.1.3. *Equipos*

- Plancha de calentamiento
- Balanza analítica
- Sorbona
- Equipo de Espectroscopia de absorción atómica

2.4. Determinación del contenido de Cadmio en granos y cascarillas de plantaciones de cacao

2.4.1. *Obtención de la muestra*

El muestreo se realizó en el mes de junio del 2022, bajo el criterio de la toma de 2 muestras de mazorca de (*Theobroma cacao* L.), formadas por 3 submuestras cada una, esto con el propósito de obtener ejemplares representativos de las 4 zonas de estudio, estas muestras de granos y cascarillas fueron obtenidas de la finca Estrella del Oriente, ubicada en el cantón Calor Julio

Arosemena Tola en la provincia de Napo- Ecuador, como se observa en la figura 1-3. El total de muestras recolectadas para granos y cascarillas fue de 8 muestras. Para trasladar las muestras al laboratorio se utilizó fundas Ziploc evitando que se queden con aire en su interior con el fin de que las mismas no se contaminen con moho o con algún microorganismo.

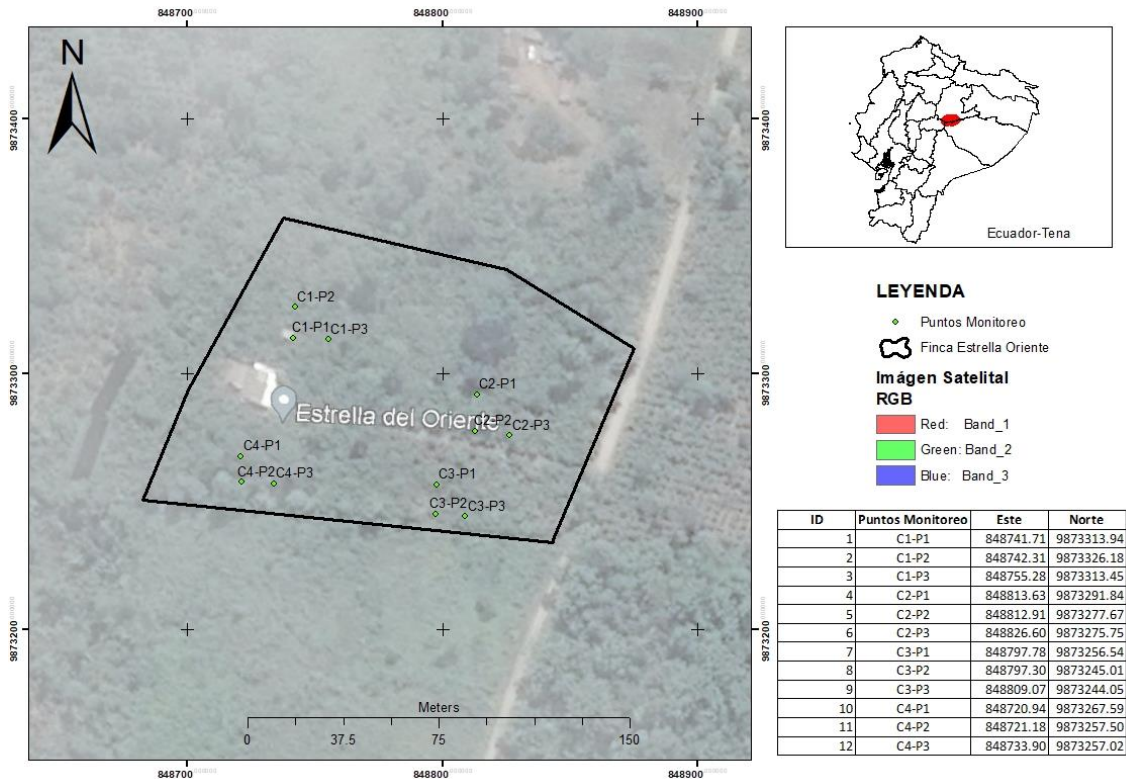


Ilustración 2-2: Coordenadas de los puntos de estudio. Finca Estrella del Oriente- Napo-Ecuador
Fuente: Espin, D. 2022 (GIDAC)

Según Zubieta, A. (1995) para realizar la digestión ácida para cascarillas y almendra de cacao se debe pesar muestra seca de las mismas (3g), se coloca en crisoles tarados, posteriormente se adiciona diez mililitros de HNO₃ concentrado seguidamente se cubre con un vidrio de reloj para que exista reflujo, seguidamente, las muestras aciduladas se deben colocar en una plancha calefactora de 80-90°C durante 4 h, cuidando que la muestra se encuentre en continuo reflujo con el ácido. El producto obtenido se filtra.

y se agrega un mililitro de HNO₃ al 1% para finalmente llevar aforo a 25 ml. Para la cuantificación se llevan las muestras filtradas a lectura en el equipo de EAA, donde se prepara una solución de trabajo (100ml), de esta se toma 1 ml y se lo lleva a dilución en un balón de 100ml, tomando de este 1, 2, 3, 5, 10 ml en 100 ml de agua ultrapura cada uno para la curva de calibración.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Contenido de Cadmio en granos de las plantaciones de Cacao

Tabla 3-1: Contenido de Cadmio en granos de Cacao (mg/L)

Zona	Granos		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	0,1234	0,0487	0,1282
2	0,0489	0,0517	0,0357
3	0,0226	0,0143	0,0141
4	0,0266	0,029	0,0315

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-2: Contenido de Cadmio en Granos de Cacao (mg/mg)

Zona	Granos		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	1,0283	0,4058	1,0683
2	0,4075	0,4308	0,2975
3	0,1883	0,1192	0,1175
4	0,2217	0,2417	0,2625

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-3: Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/L)

Zona	Cascarillas		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	0,1945	0,2039	0,2276
2	0,2873	0,2674	0,2007
3	0,0931	0,071	0,075
4	0,0547	0,0528	0,0544

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-4: Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/Kg)

Zona	Cascarillas		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	1,6208	1,6992	1,8967
2	2,3942	2,2283	1,6725
3	0,7758	0,5917	0,6250
4	0,4558	0,4400	0,4533

Realizado por: Espin, David, 2023.

La diferencia de concentraciones de Cd entre las 4 zonas se debe a que estas zonas se encuentran más cerca del río Anzu que es afluente del río Jatunyacu, estudios en este río desvelan presencia de metales debido a la minería y el alto interés en la explotación del material aurífero a pesar de que existen comunidades nativas que resisten al ingreso de la actividad minera, a las maquinarias y a todo el impacto socio ambiental que provocan, porque van ampliando su zona de destrucción río arriba. En el siguiente mapa, se evidencia los puntos de contaminación del río Jatunjak en la región del río Yutupino estos se pueden ver con imágenes satelitales obtenidas de Google Mymaps, que muestran severos impactos territoriales en las riberas y vías fluviales que alimentan y desembocan en el río Jatunjak (Colectivo de Geografía Crítica de Ecuador. 2021: p. 1)

Las autoridades públicas y los ministerios pertinentes han dicho que realizarán inspecciones en 2021, pero estas actividades solo están aumentando. Algunas comunidades se niegan a ser explotadas y no quieren experimentar el impacto o daño ambiental o la invasión de sus territorios. Las comunidades quieren experimentar la tranquilidad en relación con la naturaleza fresca (Colectivo de Geografía Crítica de Ecuador. 2021: p. 1)

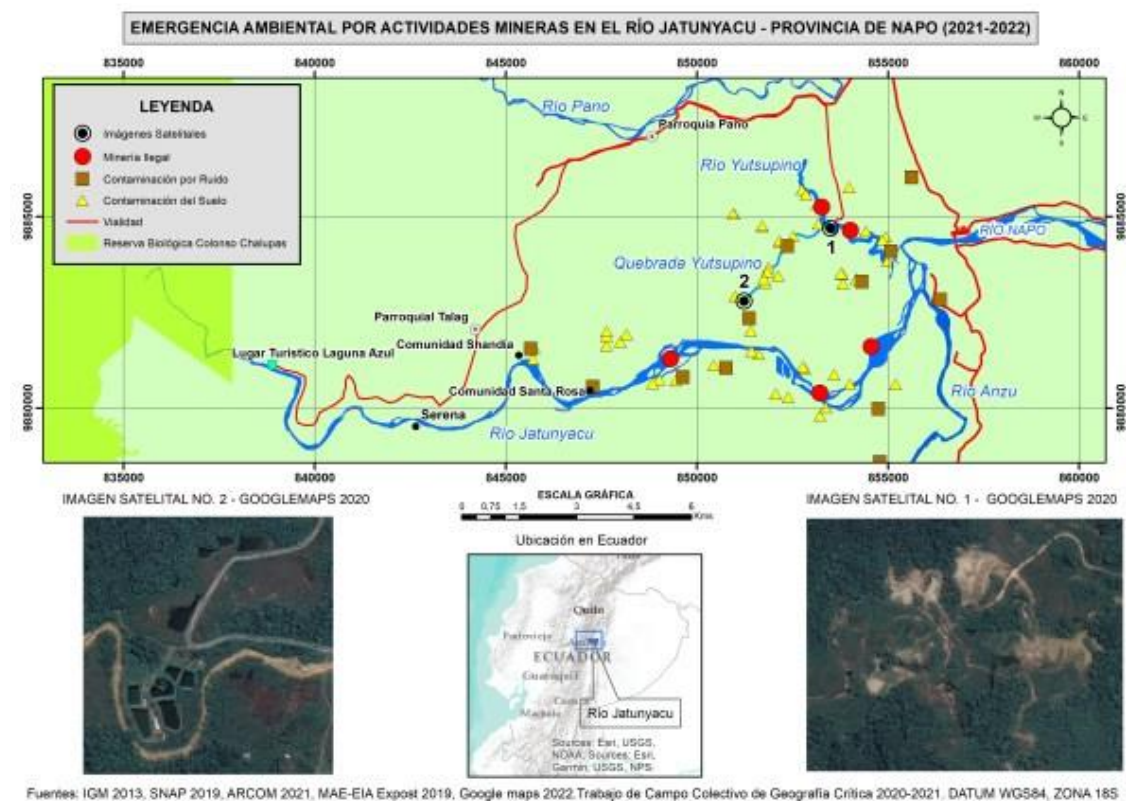


Ilustración 3-1: Provincia de Napo

Realizado por: Espin, David, 2023.

La empresa minera que tiene operaciones en las zona reflejan que la contaminación es causada por los mineros artesanales, que presumiblemente el agua del río como recurso principal de riego

para las plantaciones de Cacao, la zona 3 y 4 que se encuentra más alejada del río aproximadamente 4 kilómetros y es poco frecuente el uso del agua, por tal razón contiene una concentración menor de este metal. Sin embargo, existe una diferencia mínima de concentración de Cd entre zonas Cabe mencionar que por las lluvias de la temporada, fue menor el riego que se dio a las plantaciones de Cacao con agua del Río. Por lo tanto, los niveles de Cd en grano y cascarilla de cacao no superan los límites permisibles del reglamento de la Unión Europea (UE) (Castro, M. 2020: p. 1)

En comparación con la investigación realizada por Sofía Acosta y Pablo Pozo en 2013, para la determinación de Cd en almendras de cacao, se encontraron niveles de 0,35 mg/Kg (ppm) en diferentes zonas de fincas ubicadas a lo largo de la vía Santo Domingo, obteniendo un 97.8 % de recuperación el cual difiere con el encontrado en la presente investigación lo cual se debe a que estos autores desarrollaron un método distinto de Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Así mismo, en el Cantón Vinces de la provincia de los Ríos por en una investigación realizada por Lauro E. Díaz en 2018, para la cuantificación de cadmio en almendra de cacao, se obtuvo un promedio de concentración de 0.455 mg/Kg (ppm) de Cd superando a los datos obtenidos en la presente investigación, esto se debe a las constantes actividades antropogénicas del hombre en estos sectores. Es importante recalcar que las investigaciones citadas anteriormente fueron realizadas por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica en hornos de grafito, mientras que el presente estudio se realizó mediante la técnica espectroscopia de absorción atómica sin horno de grafito.

3.2. Análisis univariado de varianza

Tabla 3-5: Factores inter-sujetos

		Etiqueta de valor	N
ZONA	1	Z1	3
	2	Z2	3
	3	Z3	3
	4	Z4	3

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-6: Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
SEMILLAS	12	0,74	0,65	47,73

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-7: Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	0,84	3	0,28	7,74	0,0095
ZONA	0,84	3	0,28	7,74	0,0095
Error	0,29	8	0,04		
Total	1,13	11			

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-8: Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,49803 Error: 0,0363 gl: 8

ZONA	Medias	n	E.E.		
1	0,83	3	0,11	A	
2	0,38	3	0,11	A	B
4	0,24	3	0,11		B
3	0,14	3	0,11		B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Realizado por: Espin, David, 2023.

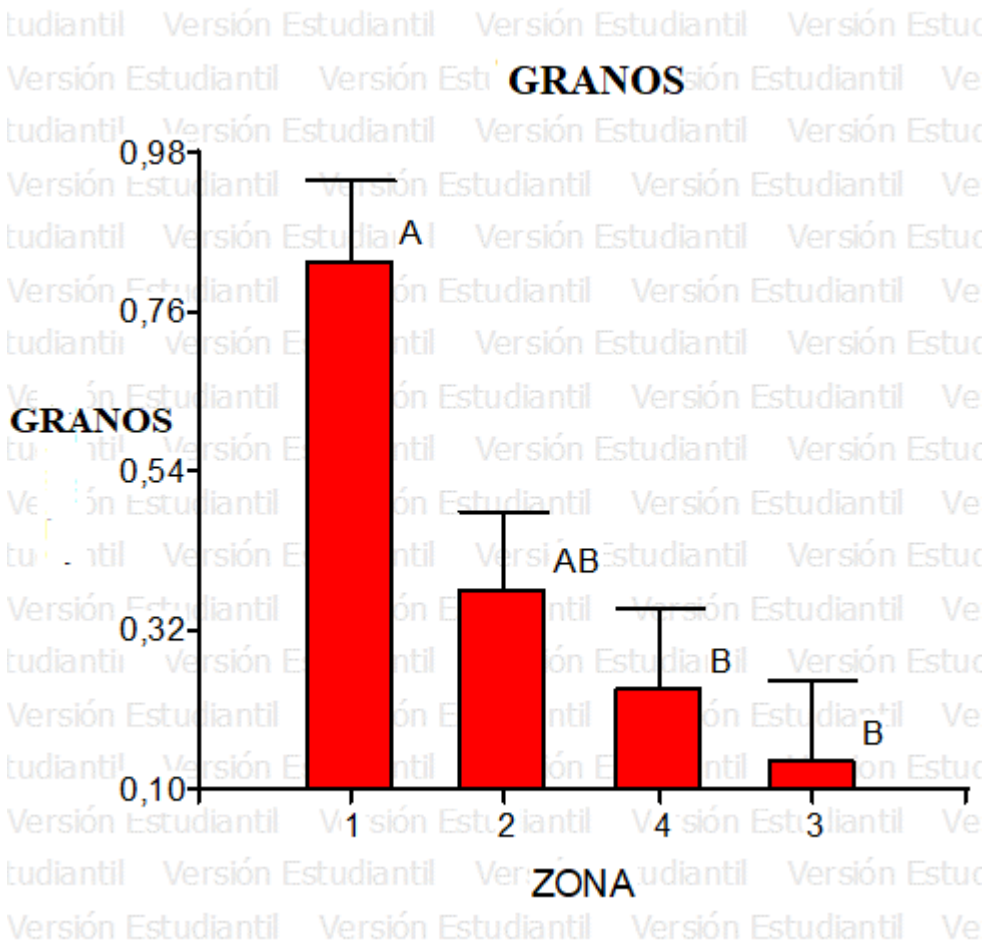


Ilustración 3-2: Contenido de cadmio en semillas de plantas de cacao de cada zona.

Realizado por: Espín, D.. 2022 (GIDAC)

El análisis fue realizado en el software estadístico InfoStat, donde se obtuvo un cuadro ANOVA (**tabla 5-3**), el cual determino la existencia de una diferencia en el contenido de cadmio de las zonas 1, 2, 3 y 4 de grano de cacao fino de aroma, aceptándose la hipótesis alternativa, y su coeficiente de variación de 47,73% (**tabla 4-3**). También se realizó la prueba de Tukey donde se estableció que la zona 1 presenta mayor contenido de cadmio con 0,83 ppm, mientras que la zona 3 desvela un menor contenido de cadmio con 0,14 ppm (**Tabla 6-3, Gráfico 1-3**).

3.3. Análisis de homogeneidad de varianzas

Tabla 3-9: Factores inter-sujetos

		Etiqueta de valor	N
ZONA	1	Z1	3
	2	Z2	3
	3	Z3	3
	4	Z4	3

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-10: Prueba de igualdad de Levene de varianzas de error

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
SEMILLAS	Se basa en la media	11,666	3	8	,003
	Se basa en la mediana	,905	3	8	,480
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	,905	3	2,168	,556
	Se basa en la media recortada	9,458	3	8	,005

Prueba la hipótesis nula de que la varianza de error de la variable dependiente es igual entre grupos.

a. Variable dependiente: SEMILLAS

b. Diseño: Intersección + ZONA

Realizado por: Espin, David, 2023.

Para determinar la igualdad de varianzas se realizó la prueba del estadístico de Levene tomando a la media como el valor principal el cual es 11.666 el mismo que da una significancia de 0,003, siendo $< 0,05$ indicando que se rechaza la hipótesis nula, demostrando que existe una diferencia significativa de las varianzas muestrales, como se indica en la Tabla 3.1.3.1.

Tabla 3-11: Pruebas de efectos inter-sujetos (ANOVA)

Variable dependiente: Grano

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	GI	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	,842 ^a	3	,281	7,735	,009
Intersección	1,911	1	1,911	52,682	,000
ZONA	,842	3	,281	7,735	,009
Error	,290	8	,036		
Total	3,043	12			
<u>Total corregido</u>	1,132	11			

a. R al cuadrado = ,744 (R al cuadrado ajustada = ,648)

Para evaluar si las medias de las muestras son iguales se realizó un análisis de varianza ANOVA obteniendo el valor de estadístico de prueba $F = 7.735$ mismo que es significativamente distinto de 1, y está acompañado de su nivel de significancia el cual es $< 0,05$ por ello se rechaza la hipótesis nula la cual se basa en la igualdad de las medias descrita en la Tabla 3.1.3.2 indicando que las concentraciones de Cd en el grano son distintas para cada ZONA de cacao, tabla 3.1.3

Realizado por: Espin, David, 2023.

3.4. Contenido de Cadmio en cascarillas de las plantaciones de cacao

Tabla 3-12: Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/L)

Zona	cascarillas		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	0,1945	0,2039	0,2276
2	0,2873	0,2674	0,2007
3	0,0931	0,071	0,075
4	0,0547	0,0528	0,0544

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-13: Contenido de Cadmio en Cascarillas de Cacao (mg/Kg)

Zona	cascarillas		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
1	1,6208	1,6992	1,8967
2	2,3942	2,2283	1,6725
3	0,7758	0,5917	0,6250
4	0,4558	0,4400	0,4533

Realizado por: Espin, David, 2023.

Hipótesis Nula:

No existe diferencia entre el contenido de cadmio de las zonas 1, 2, 3 y 4 de las muestras cascarillas de las plantas de cacao de la variedad fino de aroma.

Hipótesis Alternativa:

Existe diferencia entre el contenido de cadmio de las zonas 1, 2, 3 y 4 de las muestras cascarillas de las plantas de cacao de la variedad fino de aroma

3.5. Análisis univariado de varianza

Tabla 3-14: Factores inter-sujetos

		Etiqueta de valor	N
ZONA	1	Z1	3
	2	Z2	3
	3	Z3	3
	4	Z4	3

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-15: Análisis de varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
CASCARILL AS	12	0,94	0,92	16,79

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-16: Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	5,83	3	1,94	44,95	<0,0001
ZONA	5,83	3	1,94	44,95	<0,0001
Error	0,35	8	0,04		
Total	6,17	11			

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-17: Test: Tukey Alfa=0,05 DMS=0,54344 Error: 0,0432 gl: 8

ZONA	Medias	n	E.E.		
2	2,1	3	0,12	A	
1	1,74	3	0,12	A	
3	0,66	3	0,12		B
4	0,45	3	0,12		B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Realizado por: Espin, David, 2023.

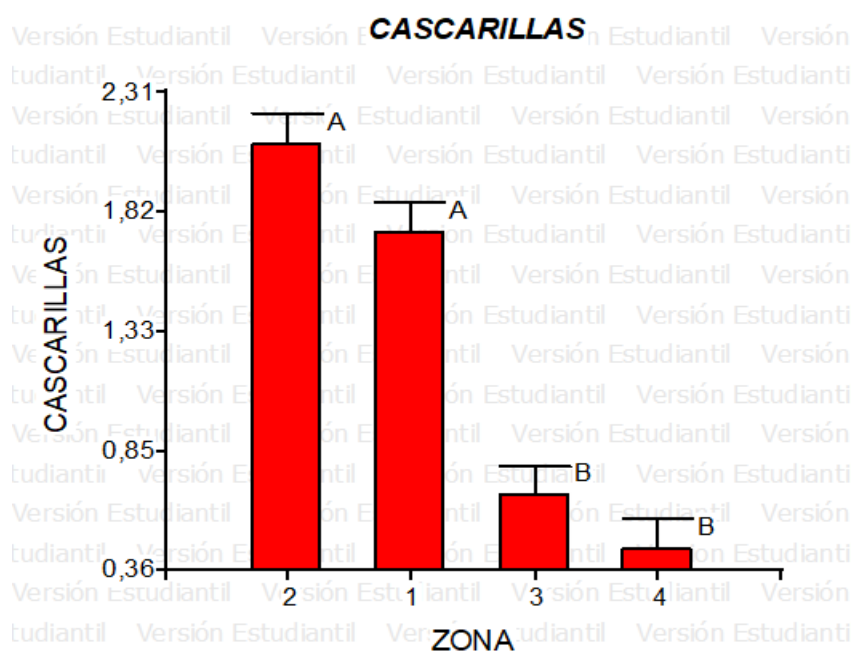


Ilustración 3-3: Cascarillas

Realizado por: Espin, David, 2023.

El análisis fue realizado en el software estadístico InfoStat, donde se obtuvo un cuadro ANOVA (tabla 11-3), el cual determinó la existencia de una variación en el contenido de cadmio de las zonas 1, 2, 3 y 4 de las muestras cascarillas de cacao de la variedad fino de aroma, aceptándose la hipótesis alternativa, y su coeficiente de variación de 16,79% (tabla 10-3). En la prueba de Tukey se estableció que la zona 2 presenta mayor contenido de cadmio con 2,1 ppm mientras que en la zona 4 existe una menor presencia de Cd con 0,45 ppm (Tabla 12-3, Gráfico 2-3.)

Tabla 3-18: Prueba de igualdad de Levene de varianzas de error

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
CASCARILLAS	Se basa en la media	6,242	3	8	,017
	Se basa en la mediana	1,241	3	8	,357
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	1,241	3	2,818	,438
	Se basa en la media recortada	5,611	3	8	,023

Prueba la hipótesis nula de que la varianza de error de la variable dependiente es igual entre grupos.

a. Variable dependiente: CASCARILLAS

b. Diseño: Intersección + ZONA

Para determinar la igualdad de varianzas se realizó la prueba del estadístico de Levene tomando a la media como el valor principal el cual es 6.242 el mismo que da una significancia de 0,017, siendo $\leq 0,05$ indicando que se rechaza la hipótesis nula, demostrando que existe una diferencia significativa de las varianzas muestrales, como se indica en la Tabla 3.1.5.1.1

Realizado por: Espin, David, 2023.

Tabla 3-19: Pruebas de efectos inter-sujetos (Anova)

Variable dependiente: CASCARILLAS

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	GI	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	<u>5,825^a</u>	3	1,942	44,951	,000
Intersección	18,385	1	18,385	425,606	,000
ZONA	5,825	3	1,942	44,951	,000
Error	,346	8	,043		
Total	24,556	12			
<u>Total</u> corregido	6,171	11			

a. R al cuadrado = ,944 (R al cuadrado ajustada = ,923)

Realizado por: Espin, David, 2023.

Para evaluar si las medias de las muestras son iguales se realizó un análisis de varianza ANOVA obteniendo el valor de estadístico de prueba $F= 44.951$ mismo que es significativamente distinto de 1, y está acompañado de su nivel de significancia el cual es $< 0,05$ por ello se rechaza la hipótesis nula la cual se basa en la igualdad de las medias descrita en la Tabla 3.1.5.2 indicando que las concentraciones de Cd en la cascarilla son distintas para cada ZONA de cacao, tabla 3.1.

3.5.1. Granos Vs Cascarillas

Hipótesis Nula:

H_0 = No existe diferencia entre el contenido de cadmio de las muestras de granos y cascarillas de las plantaciones de cacao de la variedad fino de aroma.

Hipótesis Alternativa:

H_a = Existe diferencia entre el contenido de cadmio de las muestras de granos y cascarillas de las plantaciones de cacao de la variedad fino de aroma.

Tabla 3-20: Prueba T cascarillas Vs semillas

	Obs(1)	Obs(2)
	Cascarilla	Semilla
N		12
media(dif)		0,84
Media(1)		1,24
Media(2)		0,40

DE(dif)	0,62
LI(95%)	0,44
LS(95%)	1,24
T	4,65
Bilateral	0,0007

Realizado por: Espin, David, 2023.

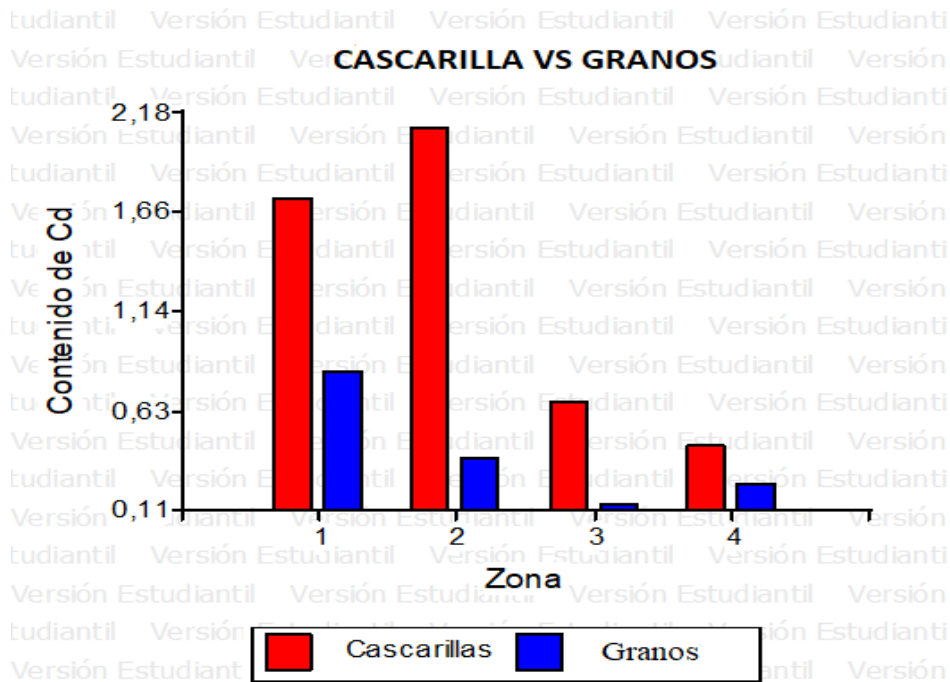


Ilustración 3-4: Cascarilla vs granos

Realizado por: Espin, David, 2023.

El resultado obtenido al realizar la prueba T (**Tabla 13-3**) en el software estadístico Infostat desvelo que las muestras de cascarillas tienen un mayor contenido de Cd en contraste con las muestras de granos de cacao fino de aroma presentando valores medios de 1,24 mg/Kg y 0,40 mg/Kg (**Grafico 3-3**).

La bioacumulación del cadmio en las cascarillas se concentra en mayor cantidad que en las semillas (Mite, F., et al., 2010: p. 10), esto se debe a la biodisponibilidad de este metal en el suelo y a sus diferentes propiedades, lo cual la planta por su sensibilidad al mismo lo absorbe desde las raicillas, pasando por el tallo, hojas, flores, fruto y a los derivados del mismo (Cascarilla > Nib - Placenta – Cáscara < Mucílago) (Vanderschueren, R., et al. 2021: p. 5)

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

La cuantificación de cadmio (Cd) se realizó por espectroscopia de absorción atómica, el grano de cacao tiene una concentración promedio de 0.1347 ppm mientras que la cascarilla 06456 ppm así las concentraciones de grano de cacao se encuentran por debajo del límite permisibles de acuerdo a la normativa de la Unión Europea (UE) la cual establece un límite máximo de 0.6ppm, por otro lado, la cascarilla supera la misma, además las concentraciones tanto en cascarilla como en grano superan los límites permisibles de 0.1ppm de las normas reguladoras: FAO/OMS y la Comisión Codex Alimentario.

Se determinó que en las muestras de cascarillas existe mayor contenido de cadmio en comparación con las muestras de semillas con valores medios de 1,24 mg/Kg y 0,40 mg/Kg. Debido a que el cadmio tiende a bioacumularse en mayor medida en la cascarilla de la semilla de cacao.

Se determinó que la zona con mayor presencia de Cd en la cascarilla es la zona 2 mientras que en el grano de caco en la zona 1, estas son las zonas con mayor presencia de Cd del lugar de muestreo, la presencia de este metal pesado se lo atribuye a los contaminantes fluviales y factores antropogénicos.

4.2. Recomendaciones

Ampliar los estudios realizados en zonas cercanas al río Anzu para saber el impacto de los contaminantes del mismo e utilizar para la detección de cadmio espectroscopia de absorción atómica acoplada a hornos de grafito para obtener mayor sensibilidad en la lectura del Cd.

Desarrollar investigaciones MACRO para la determinación y cuantificación de cadmio es decir en la planta completa (Raíces, tallo, hojas, fruto, musilago, almendra) suelos y fuentes hídricas para conocer con exactitud la biodisponibilidad del mismo

Para un mejor desarrollo académico se recomienda realizar vínculos universitarios, permitiendo el acceso a equipos e instrumentos que permitan un mejor desarrollo de las investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, S., & POZO, P. Determinación de cadmio en la almendra de cacao (*Theobroma cacao*) de cinco fincas ubicadas en la vía Santo Domingo - Esmeraldas, mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. *Revista InfoANALÍTICA* [En línea]. 2013. (). Vol. 1, Num. 1. pp. 69-82. [Consulta 05-12-2022]. ISSN: 2477-8788. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8382679>

ADOMAKO, D. Project on pilot plants to process cocoa by-products. *Summary report on a pilot project in Ghana* [En línea], 2006 Vol. 24, pp. 1-131 [Consulta: 22-06-2022]. Disponible en: <https://www.icco.org/wpcontent/uploads/2019/07/EX-131-7-Add-1-Ghna-Cocoa-By-Products-1.pdf>

AGUILAR, L., JAIMEZ, R., & LÓPEZ, M. Cadmio en el cultivo de cacao. *Caja de herramientas para la prevención y mitigación de la contaminación de cadmio en la cadena de cacao-Ecuador* [En línea], 2021, (Quito-Ecuador), Vol. 1, pp. 1-20 [Consulta: 22-06-2022]. ISBN: 978-9942-22-514-6. Disponible en: https://cefaecuador.org/wp-content/uploads/2022/05/Guia_1.pdf

AMIM, I., & YEE, C. Antioxidative Effects of Extracts of Cocoa Shell, Roselle Seeds and a Combination of Both Extracts on the Susceptibility of Cooked Beef to Lipid Oxidation. *Journal of Food Technology* [En línea], 2006, (Malasia), Vol. 4, Num. 1, pp. 10-15 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 2577-4182. Disponible en: <https://docsdrive.com/pdfs/medwelljournals/jftech/2006/10-15.pdf>

ARAUJO, L. Verificación del método analítico de espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito para la cuantificación de cadmio en almendra de cacao (*Theobroma cacao L.*) [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Politécnica Salesiana Sede Quito, Carrera de ingeniería en Biotecnología de los Recursos Naturales. Quito-Ecuador. 2016. pp. 1-114 [Consulta: 16-08-2022]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/13242/1/UPS-QT10804.pdf>

ARAUJO, L., TAPIA, W., & VILLAMARÍN, A. Verificación del método analítico de espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito para la cuantificación de cadmio en almendra de cacao (*Theobroma cacao L.*). *La Granja. Revista de Ciencias de la Vida* [En línea], 2020, (Quito-Ecuador), Vol. 31, Núm. 1, pp. 56-75 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 1390-3799; 1390-8596. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169926831006>

ARVELO, M., GONZÁLEZ, D., MAROTO, S., DELGADO, T., & MONTOYA, P. *Manual técnico del cultivo de cacao. Prácticas Latinoamericanas* [En línea]. San José-Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). 2017. [Consulta: 15-06-2022]. Disponible en: <https://repositorio.iica.int/handle/11324/6181>

BANCO CENTRAL DEL ECUADOR. Sectores claves de la economía a través de la matriz Insumo Producto [Blog]. 2019. Disponible en: <https://www.bce.fin.ec/index.php/boletines-de-prensaarchivo/item/1145-bce-presenta-los-sectores-claves-de-la-economia-a-traves-de-lamatriz-insumo-producto>

BECKETT, S. The science of chocolate. In *Journal of Chemical Education* [En línea], 2008, (Estados Unidos), Vol. 79, Num. 2, pp. 167 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 0021-9584. Diponible en: <https://doi.org/10.1021/ed079p167.2>

BENAVIDES, M., GALLEGOS, S., & TOMARO, M. Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* [En línea], 2005, (Buenos Aires-Argentina), Vol. 17, Num. 1, pp. 21-34 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 1677-9452. Disponible en: <https://www.scielo.br/j/bjpp/a/KRtkQXVYDs4rxRK83gR97p/>

BERNAL, I. Cuantificación de cadmio en cacao proveniente del occidente de Boyacá por la técnica analítica de voltamperometría [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Facultad de Ciencias, Escuela de Ciencias Químicas, Programa Química de Alimentos. Tunja. 2015. pp 1-70 [Consulta: 25-06-2033]. Disponible en: <https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/handle/001/1425/TGT174.pdf;jsessionid=5A85EF5147D81AA739D30AC36464F274?sequence=2>

BERNAL, M. Revalorización de residuos de la Industria de Chocolate para la obtención de biomoléculas de interés industrial a partir de la cascarilla de cacao [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad de Cuenca, Facultad de Ciencias Químicas, Carrera de Ingeniería Química. Cuenca-Ecuador. 2021. pp. 1-68 [Consulta: 25-06-2033]. Disponible en: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/36135/1/Trabajo%20de%20Titulacion.pdf>

CALVA, C., & ESPINOSA, J. Efecto de la aplicación de cuatro materiales de encalado en control de la acidez de un suelo de Loreto, Orellana. *Revista Siembra* [En línea], 2017, (Quito-Ecuador), Vol. 4, Num. 1, pp. 001-011 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 1390-8928; 2477-8850. Disponible en: <https://revistadigital.uce.edu.ec/index.php/SIEMBRA/article/view/505/493>

CHANCAZ, L., DELGADO, M., & SALAS, C. Cadmio en el cultivo de cacao (*Theobroma cacao* L.) y sus efectos ambientales. *Revista de las Agrociencias* [En línea], 2022, (Manabí-Ecuador), pp. 91-110 [Consulta: 25-06-2033]. ISSN: 2477-8982. Disponible en: https://pdfs.semanticscholar.org/2101/8f14f362966b0b525fb247eb1f8ab1bfa0c7.pdf?_ga=2.181301347.537030996.1663453652-2015951728.1661531224

CHANG, Y. Importancia del proceso de temperado en la elaboración del chocolate a nivel industrial [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Agraria La Molina, Facultad de Industrias Alimentarias. Lima-Perú. 2017. pp. 1-37 [Consulta: 25-06-2033]. Disponible en: <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12996/3026/Q02-Y5-T.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

CHAVEZ, E., HE, Z., STOFFELLA, P., MYLAVARAPU, R., LI, Y., & BALIGAR, V. Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plantavailable cadmium in ecuadorian soils under cacao production. *Revista Chemosphere* [En línea], 2016, (United Kingdom.), Vol. 150, pp.57-62 [Consulta: 25-06-2033]. ISSN: 0045-6535. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/295078370_Chemical_speciation_of_cadmium_An_approach_to_evaluate_plant-available_cadmium_in_Ecuadorian_soils_under_cacao_production

CASTRO, M. *Ecuador: contaminación en afluentes del río Napo apunta a la minería* [Blog]. 10 de Marzo 2020. Disponible en: <https://es.mongabay.com/2020/03/mineria-de-rio-afecta-afluentes-rio-tena-en-ecuador/#:~:text=En%20diciembre%20de%202019%2C%20un,veces%20m%C3%A1s%20altos%20de%20lo>

CEDEÑO, W. Remoción de cadmio en almendras de cacao en proceso poscosecha con agentes quelantes, medios ácidos, lavado y presecado [En línea] (Trabajo de Titulación). Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí. Calceta-Ecuador. 2020. pp. 1-44. [Consulta: 228-07-2022]. Disponible en: <https://repositorio.espam.edu.ec/bitstream/42000/1344/1/TTMAI02D.pdf>

COLECTIVO DE GEOGRAFÍA CRÍTICA DE ECUADOR. Informe geográfico sobre la situación territorial en la provincia de Napo sobre algunas zonas donde se está explotando minería metálica [En línea], 2021. [Consulta: 22-06-2022]. Disponible en: <https://geografiacriticaecuador.org/2023/05/10/habra-consulta-popular-del-yasuni/>

COMISIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA. REGLAMENTO (UE) 488/2014 DE LA COMISIÓN de 12 de mayo de 2014 que modifica el Reglamento (CE) 1881/2006 por lo que

respecta al contenido máximo de cadmio en determinados. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2014/488/oj>

DÍAZ, L.; MENDOZA, E.; BRAVO, M.; DOMÍNGUEZ, N. Determinación de Cadmio y Plomo en almendras de cacao (*Theobroma cacao*), proveniente de fincas de productores orgánicos del cantón Vinces. *Revista multidisciplinaria de investigación* [En línea], 2018, (Guayaquil-Ecuador), Vol. 2, Num. 15. pp. 77- 92 [Consulta: 22-06-2022]. ISSN: 2550-6862. Disponible en: <https://www.revistaespirales.com/index.php/es/article/view/213/159>

EVANS, C., MILLER, N., & PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci* [En línea], 1997, (Países Bajos), Vol. 2, Num. 4, pp. 152-159 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 2152-2159. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1360138597010182>

GOBIERNO PROVINCIAL DE ORELLANA. Laboratorio de Análisis Ambiental del Gobierno Provincial de Orellana [Blog] 2015. [Consulta: 22-07-2020.]. Disponible en: <https://www.gporellana.gob.ec/laboratorio-de-analisis-ambiental-del-gobierno-provincial-deorellana/>

GÓMEZ, R., HENRÍQUEZ, M., & VILLANUEVA, S. Tendencia mundial en la elaboración de productos derivados del cacao. *Revista Ingeniería UC* [En línea]. 2019, (Caracas-Venezuela), Vol. 26, Num. 2, pp. 213-222. [Consulta 05-12-2022]. ISSN: 1316-6832; 2610-8240. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=70760276010>

GUNNAR, N. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo [En línea]. Madrid- España. Metales: propiedades químicas y toxicidad, Editorial Chantal Dufresne, BA, Cap 63. 2012 [Consulta 13-07-2022]. Disponible en: <https://www.insst.es/documents/94886/162520/Cap%C3%ADtulo+63.+Metales+propiedades+qu%C3%ADmicas+y+toxicidad>

HARTEL, W., VON ELBE, H., & HOFBERGER, R. Confectionery Science and Technology. *Revista Springer International Publishing* [En línea], 2018, (Berlín), Vol. 10, pp. 423-484. [Consulta: 20-06-2022]. ISBN: 978-3-319-61742-8. Disponible en: https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8_15

INIAP. Manual de cultivo de cacao para la amazonia ecuatoriana. *Boletín* [En línea], 2009, (Ecuador), Vol. 76, pp. 1-48 [Consulta: 20-06-2022]. Código: *EC-INIAP-BEECA-NM. Joya de

los Sachas (INIAP/M-76). Disponible en:
<https://repositorio.iniap.gob.ec/bitstream/41000/4786/7/iniapeecam76.pdf>

INIAP - PROMSA. Determinación de metales contaminantes en cultivos de exportación y su repercusión sobre la calidad de los mismos [En línea]. 2019, (Los Rios-Ecuador), Informe Técnico 2003, pp. 60 [Consulta 05-12-2022]. Disponible en:
<https://repositorio.iniap.gob.ec/handle/41000/3902>

JIMÉNEZ, C. Estado legal mundial del cadmio en cacao (*Theobroma cacao*): fantasía o realidad. *Revista Producción + Limpia* [En línea], 2015, (Colombia), Vol. 10, Núm. 1, pp: 89-104. [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 1909-0455. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552015000100009

JIPA, L. Aplicación de modelos de simulación en sistemas agrícolas en el cultivo de cacao (*Theobroma cacao*) en la franja de diversidad y vida [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Estatal Amazónica, Facultad de Ciencias de la Tierra, Carrera le Ingeniería Agropecuaria. Pastaza-Ecuador. 2018. pp. 1-42 [Consultado: 06-01-2021.]. Disponible en: <https://repositorio.uea.edu.ec/bitstream/123456789/349/1/T.AGROP.B.UEA.1088.pdf>.

LAINEZ, A. ANECACAO tradición e innovación. *Revista Asociación Nacional de Exportadores de Cacao-Ecuador* [En línea], 2019, (Ecuador), Vol. 18, pp. 1-38 [Consulta: 22-06-2022]. Disponible en: <https://anecacao.com/wp-content/uploads/2023/07/18.-REVISTA-ANECACAO-ED.-18.pdf>

MARTÍNEZ, G., & PALACIO, C. Determinación de metales pesados Cd y Pb en suelos y granos de cacao frescos y fermentados mediante espectroscopia de absorción atómica de llama [En línea] (Trabajo de titulación). (Tesis Pregrado) Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de Química. Bucaramanga-Colombia. 2010. pp. 1-98 [Consulta: 07-07-2022]. Disponible en: <https://silo.tips/download/genny-rocio-martinez-carolina-palacio#>

MENDOZA, L., RODRIGO, J., & VILLALOBOS, K. Determinación de metales pesados cadmio, níquel, plomo y zinc en la zona de influencia del relleno sanitario de Sonsonate, El Salvador [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad de El Salvador, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos. Sonsonate-El Salvador. 2017. pp. 1-153 [Consultado: 23 de Julio de 2020.]. Disponible en: <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/12786/>

MITE, F., CARRILLO, M., & DURANDO, W. Avances del monitoreo de presencia de cadmio en almendras de cacao, suelos y aguas de Ecuador [En línea] (Trabajo de Titulación). Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). Santo Domingo-Ecuador. 2010. pp. 1-21 [Consulta: 15-06-2022]. Disponible en: www.cbi.eu/marketinformation/cocoa/buyer-requirements/

NIEVES, Y., PARRA, N., VILLANUEVA, S., & HENRÍQUEZ, M. Tech note: bioremediation, enemy of cadmium. *Revista INGENIERÍA UC* [En línea], 2019, (Caracas-Venezuela), Vol. 26, Num. 1, pp. 96-104 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 2610-8240. Disponible en: https://www.redalyc.org/journal/707/70758484010/html/#redalyc_70758484010_ref11.

NTE INEN 621:2010. *Chocolates. Requisitos.* Disponible en: <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/621.pdf>

OKIYAMA, D., NAVARRO, S., & RODRIGUES, C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Revista Trends in Food Science & Technology* [En línea], 2017, (Sao Paulo-Brazil), Vol. 63, pp. 103-112 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 09242244 Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224416302540>

OLIVERAS, J. *La elaboración del chocolate, una técnica dulce y ecológica* [En línea]. Cartagena-Colombia. Técnica Industrial 268. pp. 46-51. 2007 [Consulta: 20-06-2022]. Disponible en: <https://www.tecnicaindustrial.es/wp-content/uploads/Numeros/28/37/a37.pdf>

REINOSO, K. Determinación de la Concentración de Cadmio en Tres Tipos de Suelos y en Almendras de Cacao (*Theobroma Cacao L.*) de la Variedad Súper Árbol de la Provincia de Orellana [En línea] (Trabajo de Titulación). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias. Riobamba-Ecuador. 2021. pp. 1-65 [Consulta: 22-06-2022]. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/14775>

RECANATI, F., MARVEGGIO, D., & DOTELLI, G. From beans to bar: A life cycle assessment towards sustainable chocolate supply chain. *Revista Science of the Total Environment* [En línea], 2018, (Millano-Italia), Vol. 737, Num. 52, pp. 1013-1023 [Consulta: 22-07-2022]. ISSN: 0048-9697. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28946374/>

GONZALES, L., & RODRIGUEZ, R. Producción de chocolatería en Ecuador: Propuesta para incrementar el potencial productor y exportador [En línea] (Trabajo de Titulación) (Maestría). Universidad Politécnica Salesiana, Unidad de Postgrado. Guayaquil-Ecuador. 2012. pp. 1-187

[Consulta: 228-07-2022]. Disponible en:
<https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/2653/14/UPS-GT000302.pdf>

SALAZAR, J. Rendimiento de biomasa y valoración nutrimental de residuos pos cosecha de cacao (*Theobroma cacao* L) [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Carrera de ingeniería Agropecuaria. Ambato- Ecuador. 2016. pp. 1-46 [Consulta: 228-07-2022]. Disponible en:
<https://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/23699/1/tesis%20001%20Ingenier%C3%ADa%20Agropecuaria%20-%20Alberto%20Salazar-%20cd%20001.pdf>

SANMIGUEL, J., & GUERRERO, S. Validación del método para determinar Pb, Cd, Ni por espectrometría de absorción atómica de llama en agua y suelo [En línea] (Trabajo de Titulación). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Ciencias Químicas. Riobamba-Ecuador. 2017. pp. 1-81 [Consultado: 22 de Julio de 2020.]. Disponible en:
<http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/7019/1/236T0275.pdf>.

SRIDHAR, K., & CHARLES, A. In vitro antioxidant activity of Kyoho grape extracts in DPPH [rad] and ABTS [rad] assays: Estimation methods for EC 50 using advanced statistical programs. *Food Chemistry* [En línea], 2018, (China), Vol. 1, Num. 275, pp. 41-49. Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 0308-8146. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.040>

SOSA, A. Estudio del cacao fino de aroma. Facultad de Artes y Humanidades [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad de los Hemisferios, Facultad Artes y Humanidades, Carrera de Gastronomía. Quito-Ecuador. 2019. pp. 1-48 [Consulta: 22-06-2022]. Disponible en:
<http://dspace.uhemisferios.edu.ec:8080/jspui/bitstream/123456789/818/1/ESTUDIO%20DEL%20CACAO%20FINO%20DE%20AROMA.pdf>

TORRES, L. Manual de producción de cacao fino de aroma a través de manejo ecológico [En línea] (Trabajo de Titulación). Universidad de Cuenca, Facultad de Ciencias Agropecuarias. Cuenca, Ecuador. 2012. pp. 1-141 [Consulta: 15-06-2022]. Disponible en:
<https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/3250/1/TESIS.pdf>

VANDERSCHUEREN, R., & PULLEMAN, M. Cadmio en cacao: de dónde viene, cómo se regula y por qué preocupa a los productores. *Revista Science of the Total Environment* [En línea], 2021, (Cali-Colombia), Políticas en Síntesis de Clima-LoCa No. 1. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Vol. 781, 146779. pp. 10 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 1879-1026; 0048-9697. Disponible en: <https://hdl.handle.net/10568/117850>

VANDERSCHUEREN, R., MESMAEKER, V., MOUNICOU, S., et. al. The impact of fermentation on the distribution of cadmium in cacao beans. *Food Research International* [En línea], 2019, (Países Bajos), Vol. 127, Num. 9, pp. 1-41 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 0963-9969. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996919306295#:~:text=Extensive%20fermentation%20can%20reduce%20the%20Cd%20concentration%20in%20the%20final%20product.&text=Nib%20pH%20controls%20Cd%20migration%20to%20outer%20tissues%20during%20cacao%20fermentation.>

VÁSQUEZ, Z., DE CARVALHO NETO, D., PEREIRA, G., et. al. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Revista Waste Management* [En línea], 2019, (Brazil), Vol. 90, pp. 72-83 [Consulta: 20-06-2022]. ISSN: 0956-053X. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X19302454?via%3Dihub>

ZUBIETA, A. Estudio de métodos analíticos para la determinación de metales en suelos y vegetación. Influencia del tráfico rodado [En línea]. Coruña-España: Universidade da Coruña. *Journal of Chemical Information and Modeling*, pp. 1-419. 1995. [Consulta: 16-06-2022]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/61896669.pdf>



ANEXOS

ANEXO A: MUESTREO DE PLANTACIONES DE CACAO FINO DE AROMA



FIGURA 2A. Fruto de cacao de la variedad fino de aroma.
Elaborado por: Torres, J. & Palacios, G. 2023 (GIDAC)



FIGURA 2B. Fruto de cacao de la variedad fino de aroma.
Elaborado por: Torres, J. & Palacios, G. 2023 (GIDAC)



FIGURA 3A. Muestreo de suelo de plantaciones de cacao fino de aroma.
Elaborado por: Espin, D. 2023 (GIDAC)



FIGURA 4A. Fruto de cacao de la variedad fino de aroma.
Elaborado por: Espin, D. & Palacios, G. 2023 (GIDAC)



epoch

Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 04 / 08 / 2023

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: David Fernando Espín García
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Química
Título a optar: Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Rafael Inty Salto Hidalgo

1597-DBRA-UPT-2023

