



**UNIVERSIDAD TÉCNICA ESTATAL DE QUEVEDO**

**UNIDAD DE POSGRADO**

**MAESTRÍA EN GESTIÓN AMBIENTAL**

Proyecto de Investigación previo la  
obtención del Grado Académico de  
Magister en Gestión Ambiental

**TEMA**

**CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE *Theobroma cacao* L. (CACAO)  
CONSIDERANDO VARIETADES, CONDICIONES AGROECOLÓGICAS Y  
MANEJO INDUSTRIAL EN LAS PROVINCIAS DE LOS RIOS Y COTOPAXI  
AÑO 2018.**

**AUTOR**

**ING. EDGAR BARAJA PALOMO**

**DIRECTOR**

**ING. JUAN ALEJANDRO NEIRA MOSQUERA PhD**

**QUEVEDO – ECUADOR**

**2019**

## CERTIFICACIÓN

**DR. JUAN ALEJANDRO NEIRA MOSQUERA**, Director de Proyecto previo a la obtención del grado académico de Magister en Gestión Ambiental.

### CERTIFICA

Que el Ing. ING. EDGAR BARAJA PALOMO, ha cumplido con la elaboración del proyecto de investigación titulado: **CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE *Theobroma cacao* l. (CACAO) CONSIDERANDO VARIEDADES, CONDICIONES AGROECOLÓGICAS Y MANEJO INDUSTRIAL EN LAS PROVINCIAS DE LOS RIOS Y COTOPAXI AÑO 2019**. Ha sido revisado en todos sus componentes además ha incorporado las sugerencias realizadas el mismo que se encuentra apto para la presentación y sustentación formal ante el tribunal respectivo.

Quevedo, 29 de Junio del 2019

---

**DR. JUAN ALEJANDRO NEIRA MOSQUERA**  
**DIRECTOR**

## AUTORÍA

Yo, ING. EDGAR BARAJA PALOMO, autor del presente proyecto de investigación denominado **“CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE *Theobroma cacao* l. (CACAO) CONSIDERANDO VARIEDADES, CONDICIONES AGROECOLÓGICAS Y MANEJO INDUSTRIAL EN LAS PROVINCIAS DE LOS RÍOS Y COTOPAXI AÑO 2019”**. Declaro que los datos contenidos en el mismo, son de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Quevedo, Junio 19 del 2019

---

**Ing. Edgar Baraja Palomo**

## **DEDICATORIA**

Al finalizar mi carrera profesional he logrado uno de mis objetivos en mi vida y quiero darles las gracias de manera especial a las personas que me apoyaron superando todos los obstáculos para lograrlo, con todo respeto y amor dedico este triunfo:

### **A DIOS TODO PODEROSO.**

Por sus bendiciones e iluminar mi camino, darme la inteligencia y brindarme la fuerza necesaria, para poder lograr uno de mis grandes propósitos en mi vida profesional.

### **A MIS PADRES.**

Rosa Palomo y Esteban Baraja quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento. Depositando su entera confianza en cada reto que se me presentaba sin dudar ni un solo momento en mi inteligencia y capacidad.

## **AGRADECIMIENTO**

A la Universidad Técnica Estatal de Quevedo, por haberme dado la oportunidad de prepararme en el cuarto nivel de educación superior.

A la Unidad de posgrado de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo, por su valiosa ayuda en pos de maestrante de calidad.

Al Dr. Eduardo Díaz Ocampo Rector de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo por la apertura brindada

Al Ing. Roque Vivas Moreira, MsC., Director de Posgrado de la UTEQ

A los catedráticos eficientes y abnegados guías, además al Dr. Juan Alejandro Neira Mosquera quien fue el Director del presente trabajo.

A mi familia por el enorme apoyo que me ha brindado diariamente en el transcurso de la maestría.

A mis compañeros de aula con quienes hemos formado una linda amistad que seguramente perdurará para toda la vida, y finalmente a mis amigos que he conocido durante el camino de la vida quienes han confiado en mí.

## PRÓLOGO

Este proyecto presenta el tema “Contenido de cadmio en almendras de (cacao) *theobroma cacao l.* considerando variedades, condiciones agroecológicas y manejo industrial en las provincias de Los Ríos y Cotopaxi año 2018”.

Al revisar los capítulos se encuentra una breve descripción de la ubicación del lugar de investigación la situación de la problemática, los problemas planteados, así como un marco teórico que abarca los conceptos de la temática del cacao, y las fuentes de contaminación como el cadmio.

La investigación se basó en una problemática ambiental detectada en las provincias de Los Ríos y Cotopaxi, por causa de un manejo indiscriminado de fertilizantes fosfatados. El proceso de investigación ha sido minucioso, pero realizar este estudio ha permitido responder a la pregunta formulada al inicio de la investigación.

La excelente orientación y soporte durante todo el proceso de realización del trabajo permitió conocer el lugar de la contaminación por este metal pesado Cd.

Es seguro que el estudio representa un aporte para corregir las prácticas de un buen manejo de suelo dedicado al cultivo de cacao.

---

**Ing. Jaime Morán Carriel, PhD**

**DOCENTE**

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como finalidad determinar los niveles de cadmio (Cd) en el suelo, almendras y hojas del cultivo de cacao CCN51 y Nacional, en las provincias de los Ríos y Cotopaxi. En Ecuador se han reportado contenidos de este elemento en almendras de cacao, superiores a los niveles máximos permitidos por la normativa internacional en productos transformados, lo cual genera alertas de monitoreo a fin de garantizar la inocuidad del producto. Las plantas absorben el cadmio a partir de formas disponibles de este elemento en el suelo llevando hasta el fruto. La investigación se desarrolló en las dos provincias, la misma que consistió en recolectar las muestras de distintos puntos de las dos provincias del suelo y almendras y foliar para determinar la transferencia de cadmio (Cd) en suelo y almendras y foliar analizados en el laboratorio, de acuerdo a los niveles permisibles que establece la Unión Europea es de 0,20mg/kg, el contenido de cadmio de los diferentes lugares evaluados, en cuanto al suelo se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Quevedo (0,35 mg/kg). En la parte foliar de cacao se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Pangua (3,12 mg/kg). En el polvo obtenido del grano de cacao, se presentó mayor contenido de cadmio en el cantón Pangua (1,34 mg/kg), se observó que en la parte de subtropico de Cotopaxi se encuentra por encima de los límites permisibles establecidas por la normativa ambiental vigente.

Palabras claves: cadmio, niveles máximos, cacao, absorción, suelo, almendra y foliar

## **ABSTRACT**

The purpose of this work is to determine the levels of cadmium (Cd) in the soil, almonds and leads of the CCN51 and National cocoa crop, in the provinces of Ríos and Cotopaxi. In Ecuador, contents of this element have been reported in cocoa almonds, exceeding the maximum levels allowed by international regulations on processed products, which generates monitoring alerts in order to guarantee product safety. Plants absorb cadmium from available forms of this element in the soil leading to the fruit. The investigation was carried out in the two provinces, which consisted of collecting samples from different points of the two provinces of the soil and almonds and foliar to determine the transfer of cadmium (Cd) in soil and almonds and foliar analyzed in the laboratory, according to the permissible levels established by the European Union is 0.20mg / kg, the cadmium content of the different sites evaluated, as for the soil, a higher content of cadmium was presented in the Quevedo canton (0.35 mg / kg) In the foliar part of cocoa there was a higher content of cadmium in the Pangua canton (3.12 mg / kg). In the powder obtained from the cocoa bean, there was a higher content of cadmium in the Pangua canton (1.34 mg / kg), it was observed that in the subtropical part of Cotopaxi it is above the permissible limits established by the regulations current environmental.

**Keywords:** cadmium, maximum levels, cocoa, absorption, soil and almonds

## ÍNDICE DE CONTENIDO

PORTADA.....	i
CERTIFICACIÓN .....	ii
AUTORÍA .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
PRÓLOGO.....	vi
RESUMEN .....	vii
ABSTRACT.....	viii
INTRODUCCIÓN .....	xv
CAPÍTULO I. MARCO CONTEXTUAL DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
1.1. CONTEXTUALIZACIÓN UBICACIÓN DE LA PROBLEMÁTICA.....	2
1.2. SITUACIÓN ACTUAL DE LA PROBLEMÁTICA.....	4
1.2.1. Origen, historia e importancia del cultivo de cacao .....	4
1.2.2. Tipos de cacao .....	6
1.2.3. Características de la planta de cacao .....	7
1.2.4. Plagas y enfermedades del cacao.....	8
1.2.5. Condiciones físicas y químicas para el cultivo de cacao .....	8
1.2.6. Cadmio en el cacao.....	9
1.2.7. Legislación.....	10
1.3. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN .....	12
1.3.1. Problema General .....	12
1.3.2. Problemas Derivados .....	13
1.4. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA.....	13
1.5. OBJETIVOS.....	14

1.5.1.	General.....	14
1.5.2.	Específicos.....	14
1.6.	JUSTIFICACIÓN.....	15
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN.....		17
2.1.	FUNDAMENTACIÓN CONCEPTUAL.....	18
2.1.1.	El Cadmio en el cacao.....	18
2.1.2.	Principales fuentes de contaminación por cadmio.....	19
2.1.3.	Investigaciones acerca del contenido de cadmio en alimentos.....	20
2.1.4.	Método de determinación de cadmio en muestras biológicas (almendras de cacao).....	23
2.1.4.1.	<i>Digestión acida</i> .....	23
2.1.4.2.	<i>Procedimiento por vía seca (AOAC 999.11)</i> .....	24
2.2.	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	25
2.2.1.	Cacao Nacional.....	25
2.2.2.	CCN-51.....	26
2.2.3.	Composición química del cacao.....	26
2.2.4.	Acidez y potencial de hidrogeno (pH).....	28
2.2.5.	Proteína y aminoácidos.....	28
2.2.6.	Manejo Postcosecha.....	29
2.2.6.1.	<i>Fermentación</i> .....	29
2.2.6.2.	<i>Secado Natural o Tradicional</i> .....	29
2.2.6.3.	<i>Causas de contaminación en el secado tradicional</i> .....	30
2.3.	FUNDAMENTACIÓN LEGAL.....	30
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....		35
3.1.	TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	36
3.1.1.	Demostrativo.....	36

3.2.	MÉTODOS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN. ....	36
3.1.2	Exploratorio. ....	36
3.1.3	Analítico.....	37
3.3.	CONSTRUCCIÓN METODOLÓGICA DEL OBJETO DE INVESTIGACIÓN .....	37
3.3.1.	Muestreo. ....	37
3.4.	INSTRUMENTOS DE INVESTIGACIÓN.....	39
3.5.	Recolección de información .....	39
3.6.	Procesamiento y análisis.....	39
3.7.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	40
3.7.1.	Factores a probar .....	40
3.7.2.	Tratamientos a comparar .....	40
3.7.3.	Tipo de diseño Experimental.....	41
3.7.4.	Repeticiones.....	41
3.7.5.	Esquema de análisis de varianza .....	41
3.7.6.	Análisis Funcional .....	41
3.8.	VARIABLES A MEDIR .....	42
3.8.1.	Determinación de pH.....	42
3.8.2.	Determinación de acidez .....	42
3.8.3.	Determinación de humedad .....	43
3.8.4.	Determinación de cenizas .....	43
3.8.4.1.	<i>Determinación de cadmio</i> .....	44
3.8.5.	Determinación de grasa .....	46
3.9.	INSTRUMENTO DE INVESTIGACIÓN .....	47
3.9.1.	Cuaderno de notas o diario de campo.....	47
3.9.2.	Laboratorios certificados .....	47

3.10.	RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.....	47
3.11.	PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN.....	48
	CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	49
4.1.	RESULTADOS OBTENIDOS DE PH, ACIDES, HUMEDAD, CENIZA Y GRASA.....	50
4.1.1.	Prueba de significación de Tukey del Factor B .....	51
4.1.2.	Prueba de significación de Tukey de la interacción A*B.....	53
4.2.	CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE CACAO PROVENIENTES DE LAS PROVINCIAS DE LOS REOS Y COTOPAXI. 56	
4.2.1.	Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor B .....	58
4.2.2.	Prueba de significación de Tukey para cadmio de A*B.....	59
4.3.	CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS MÉTODO VECINO MÁS PRÓXIMO EN CADMIO SUELO .....	61
4.3.1.	Conglomerados Jerárquicos en suelo .....	61
4.3.2.	Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio hojas ....	62
4.3.3.	Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio polvo ...	63
	CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
5.1.	CONCLUSIONES .....	67
5.2.	RECOMENDACIONES .....	69
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación taxonómica del cacao.....	7
Tabla 2. Propuestas de niveles máximos para el cadmio en el chocolate y productos derivados de cacao para observaciones en el trámite 3 .....	20
Tabla 3. La Unión Europea a partir del 01 de enero de 2019 aplicará los siguientes límites de cadmio para productos de cacao y chocolate. ....	22
Tabla 4. Composición química del cacao. ....	27
Tabla 5. Factores y niveles a probar para las variables de estudios.....	40
Tabla 6. Tratamientos a comparar para las variables de estudios.....	40
Tabla 7. Análisis de varianza.....	41
Tabla 8. Prueba de significación de Tukey para proximales del Factor A .....	50
Tabla 9. Prueba de significación de Tukey del Factor B .....	51
Tabla 10. Prueba de significación de Tukey de la interacción A*B.....	53
Tabla 11. Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor A .....	56
Tabla 12. Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor B .....	58
Tabla 13. Prueba de significación de Tukey para cadmio A*B.....	59
Tabla 14. Matriz de componentes.....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de ubicación de las investigaciones.....	2
Figura 2. Mapa de ubicación de propietarios.....	3
Figura 3. Mapa de ubicación de las variedades de cacao .....	3
Figura 4. Prueba de significación de Tukey para proximales del Factor A.....	51
Figura 5. Prueba de significación de Tukey para proximales del Factor B .....	52
Figura 6. . Resumen de los resultados de las variables que presentaron diferencia significativa en la interacción AB (Lugar * Variedades). .....	55
Figura 7. Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor A.....	57
Figura 8. Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor B .....	58
Figura 9. Prueba de significación de Tukey para cadmio de A*B .....	59
Figura 10. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio Suelo.	61
Figura 11. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio hojas.	62
Figura 12. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio polvo.	63
Figura 13. Gráfico de sedimentación.....	64
Figura 14. Gráfico de componentes.....	65

## INTRODUCCIÓN

El cacao es un cultivo de mucha importancia económica para el país, por cuanto en la actualidad existen 243.059 hectáreas cultivadas de cacao, gran parte de las cuales se han desarrollado por los finqueros y agricultores progresistas que ven una alternativa de este cultivo y su producto final, para la agro exportación. Tanto de cacao orgánico, como el convencional, que es el caso del nacional y CNN51.

El cacao ecuatoriano es mundialmente apreciado por su sabor y aroma, ya que son claves para la producción de los más finos chocolates. Actualmente, la cadena agroalimentaria del cacao es la tercera más relevante después del banano y las flores, colocando al Ecuador como el primer país productor y exportador de cacao fino y de aroma con un 75% de la producción mundial, según la Organización Internacional del Cacao (Sayet, 2013).

A lo largo de los años, este fruto se ha sometido a diferentes tipos de controles de calidad, el 16 de septiembre de 2013, la Unión Europea notificó al Comité de Medidas Sanitarias y Fitosanitarias de la Organización Mundial del Comercio (OMC) la Enmienda al Reglamento Europeo No. 1881/2006, en la cual se establecen niveles máximos (NM) de metales pesados como el cadmio para el Cacao, chocolate y productos derivados del cacao, que entró en vigor a partir del 1 de enero del 2019. (FAO/OMS, 2015).

Actualmente conforme a criterio de calidad del suelo. Acuerdo Ministerial 097 – Anexo 2 de Norma de Calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, el valor normal es 0.5 mg/kg de cadmio (FAO/OMS, 2015).

La actividad agrícola dedicada al cultivo de cacao, tiene una historia relevante en la economía nacional; este producto conocido además como la pepa de oro ha sido desde siempre, la base de la economía familiar campesina de la costa ecuatoriana y de las estribaciones de la Cordillera de los Andes con temperaturas de trópico. Es el producto que genera el mayor ingreso, pues un 60% del ingreso de las familias campesinas proviene de la comercialización de este producto; además de ser un rubro importante dentro de la balanza comercial del Ecuador. Sin embargo, lo más importante del sector es sin duda el “capital social”, el cual representa la mayoría de las huertas, fincas y parcelas campesinas en el país (Lopez O. , 2015).

Existe una gran preocupación en toda la cadena de comercio del cacao a nivel mundial; productores, exportadores, importadores y consumidores; debido a la presencia de Cadmio en las semillas del cacao y en su transmisión directa al chocolate de consumo humano; pues este metal pesado, se acumula en el organismo y es responsable de enfermedades por su carácter tóxico, acumulativo de alta permanencia y se moviliza a través del agua y aire. Varios investigadores sostienen que tanto el manejo de suelo, como el genotipo del cacao podrían ser factores vinculantes en la presencia de este metal pesado en el cultivo y por ende en la almendra, por tal motivo es importante determinar la presencia de cadmio en cacao ecuatoriano, sobre todo en niveles que podrían afectar la comercialización y el consumo para lo cual deberá identificar las

posibles causantes para proponer sistemas de mitigación si fuera el caso, a fin de contrarrestar esta alarma alimentaria que pone en riesgo la producción (INIAP, 2015).

La presente investigación se realizó en las provincias de los Ríos y Cotopaxi tomando muestras al azar de varias fincas del suelo y almendras para su respectivo análisis del contenido de cadmio, que se encuentra segmentada capítulos, siendo los siguientes:

En el primer capítulo, consta de la investigación el efecto del contenido de cadmio en (*theobroma cacao* L.) cacao considerando las variedades y condiciones agroecológicas y el manejo industrial en las almendras en las provincias de Los Ríos y Cotopaxi año 2019.

En el segundo capítulo el marco teórico de la investigación consta de dos partes: marco conceptual donde se enlista las principales definiciones referentes al tema de investigación; en el marco teórico y marco legal se encuentra las teorías sobre el efecto del contaminante de cadmio en el suelo y almendras de cacao (*theobroma cacao* L.)

En el tercer capítulo se describe la metodología, tipo de investigación, técnicas, de análisis del suelo para la obtención de resultados, análisis de almendras, así como las fuentes y herramientas para la recopilación de información pertinente.

El cuarto capítulo se detalla los resultados y discusión.

El Quinto capítulo se detalla las conclusiones y recomendaciones

# **CAPÍTULO I.**

## **MARCO CONTEXTUAL DE LA INVESTIGACIÓN**

“La tierra proporciona lo suficiente para satisfacer las necesidades de cada hombre, pero no la codicia de cada hombre”

**Gandhi**

## 1.1.CONTEXTUALIZACIÓN UBICACIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

El estudio se desarrolló en las provincias de Cotopaxi y los Ríos en las que el cultivo de cacao representa una fuente de economía para los agricultores progresistas.

Los datos climáticos del cantón La Maná provincia de Cotopaxi son descritas a continuación.

**Temperatura:** 24° C

**Humedad Relativa:** Entre 95 – 98 %

**Altura:** 205 msnm

**Precipitación:** 2694 mm/año

Los datos climáticos más importantes de la provincia de Los Ríos son:

Temperatura Medio 26° C Max. 35° C Min. 19 °C

Humedad Relativa: 74,7

Altura: 30msnm.

Precipitación: 2162mm.

**Figura 1. Mapa de ubicación de las investigaciones**

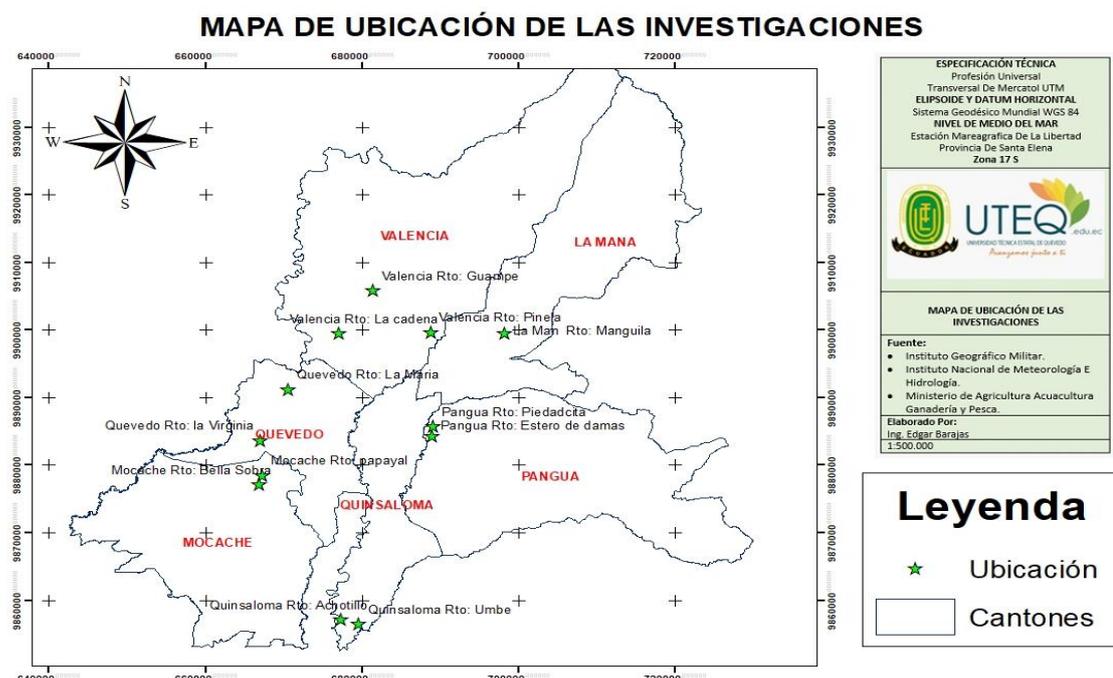


Figura 2. Mapa de ubicación de propietarios

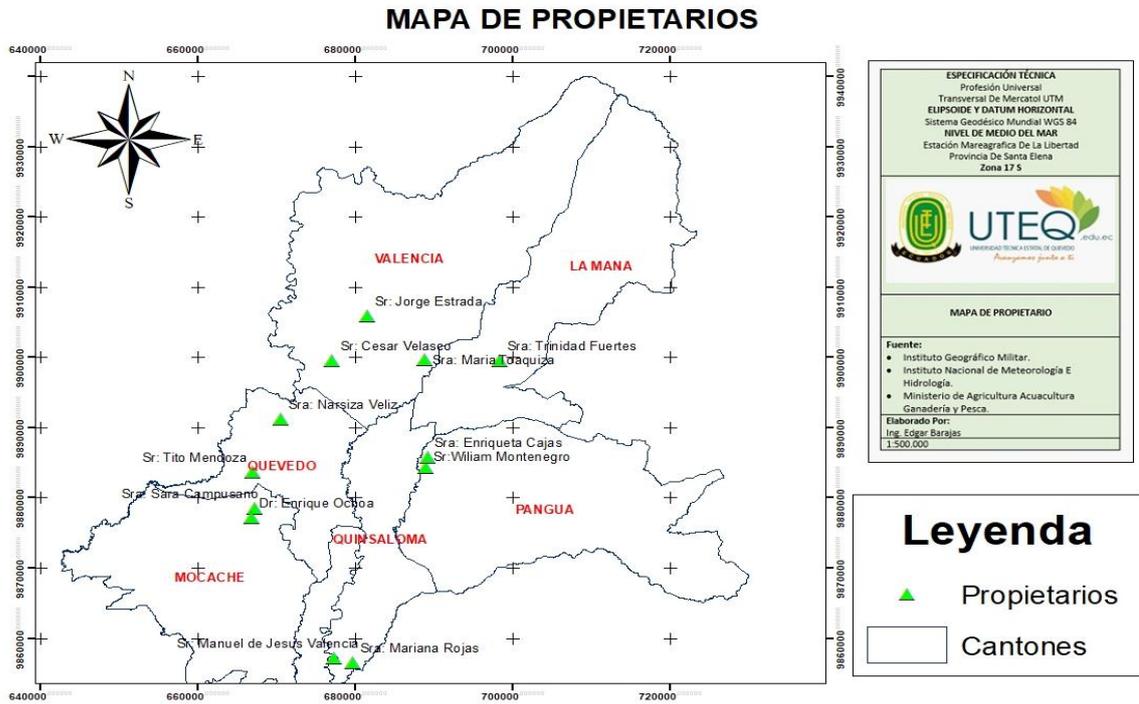
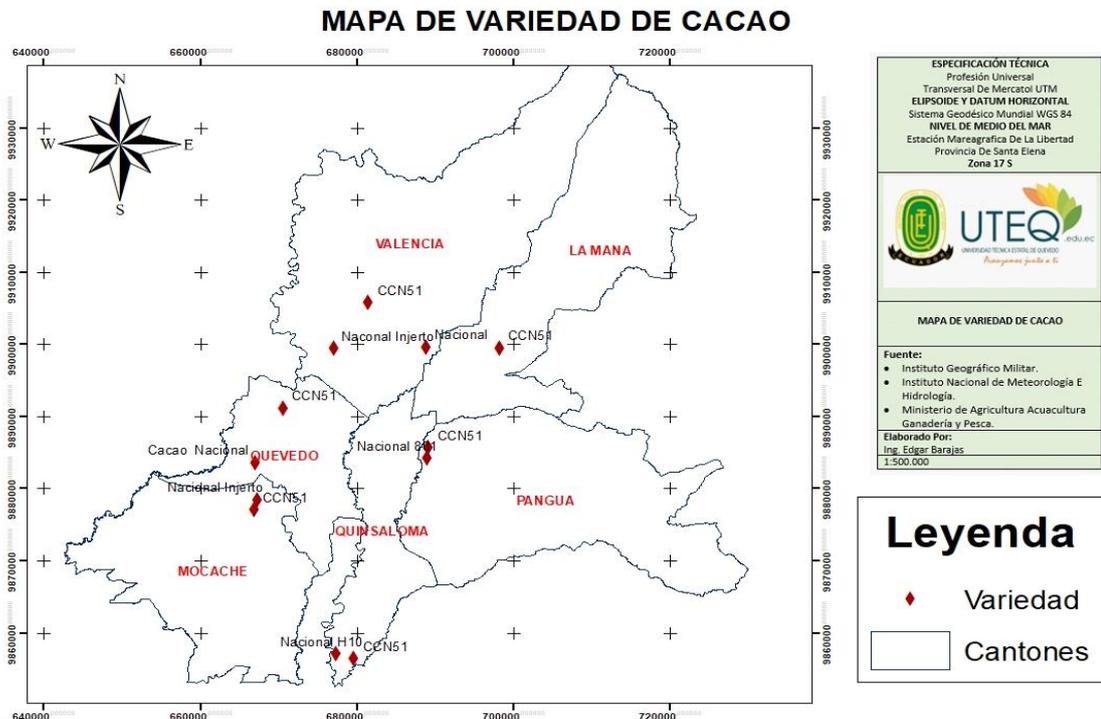


Figura 3. Mapa de ubicación de las variedades de cacao



## **1.2.SITUACIÓN ACTUAL DE LA PROBLEMÁTICA**

### **1.2.1. Origen, historia e importancia del cultivo de cacao**

Los indígenas toltecas, aztecas y mayas en México y Centroamérica domesticaron y cultivaron para su consumo al cacao, mucho tiempo antes de la llegada de los españoles a América. Preparaban una bebida llamada xocoatl; sin embargo, recientes investigaciones revelan el origen del cacao en la amazonia de al menos una variedad (PROECUADOR, 2015).

Cuando los españoles llegaron a América, los granos de cacao eran usados como moneda y alimento. Cien años después, las semillas fueron llevadas a Europa. El cultivo y exportación de cacao fueron concedidos para México, Centroamérica y Países del Caribe. A finales del siglo XVI era tan rentable el negocio del cacao, que atrajo el interés de empresarios guayaquileños, a pesar de las prohibiciones de las Cédulas Reales. En 1623, el Corregidor de Guayaquil, don Diego de Portugal, informó a la Corte de España que en esta ciudad existían plantaciones de cacao y que su producto era comercializado furtivamente desde Guayaquil, pasando por Acapulco hacia España. A la postre, salía por puertos de Nicaragua y Guatemala.

La producción y comercio clandestino desde Guayaquil se incrementó, a través de puertos peruanos, lo que generó protestas en el Cabildo de Caracas entre 1593 a 1778 para detener la producción y el negocio de cacao en Guayaquil, pero sin éxito. Por último, en 1789, el Rey Carlos IV concedió la Cédula Real para el cultivo y exportación de cacao desde el Ecuador. Cuenta la historia que en 1600 ya existían plantaciones de

cacao en las orillas del río Guayas que se extendieron a las riveras del Daule y el Babahoyo, ríos arriba, por lo que se le conoce como “cacao arriba” en el mercado internacional, nombre ligado a su denominación de origen, la variedad se llama “nacional” y botánicamente corresponde a los “forasteros amazónicos”, es reconocido a nivel mundial por su aroma floral y producido exclusivamente por Ecuador (Soria, 2001).

La producción de cacao produjo la mayoría de los recursos para el financiamiento de las guerras de independencia (1800-1822). Para esa época, el cacao constituía hasta el 60% de las exportaciones nacionales y hasta el 68% de los impuestos al Estado. Con el advenimiento de la República, aparecieron los latifundios llamados Grandes Cacaos en Los Ríos, Guayas y El Oro. Entre 1880 a 1890, el Ecuador fue el mayor exportador mundial de cacao. Hacia finales del siglo 19, Ghana tomó ese puesto (Gonzales, 2007). Con las divisas generadas por el cacao, se crearon los primeros bancos ecuatorianos y además se sostuvieron la administración política y financiera. Al finalizar 1915, el país cae en una crisis social y económica; de igual forma llegan las enfermedades de la Monilla (*Moniliophthora roreri*) y la escoba de bruja (*Crinipellis pernicioso*) las cuales destruyeron el 70% de la producción del cacao ecuatoriano, provocando que los agricultores siembren otros cultivos, como banano, café y arroz (CACAO ECUADOR, 2012).

El ambateño Homero Castro realizó varias investigaciones acerca del grano del cacao y el resultado fue el cacao tipo 51, tolerante a las enfermedades, con alta producción y calidad. Luego de varias pruebas, obtuvo el tipo CCN51 (Colección Castro Naranjal).

Con esta variedad, en la década de los 1980s la producción llegó a 85 000 TM (vasco, 2000). Su procedencia genética es el cruzamiento entre cacao IMC-67 (Amazónico) con cacao ICS-95 (Trinitario), y su descendencia cruzada con otro cacao del Oriente colectado por Castro al que denominó canelos por su lugar de origen. En el año 2005, el tipo CCN51 es declarado por el Ministerio de Agricultura como grano de alta calidad y productividad, muy cotizado por los países extranjeros por su aroma y diversos sabores, logrando así que las exportaciones del Ecuador sigan en aumento (Estrada, 2011).

El análisis estadístico de la producción de cacao en el Ecuador realizado en el año 2007 expone que el cultivo, producción, comercialización, industrialización y exportación del cacao, sobre todo del cacao fino y de aroma, constituyen un sector relevante de la economía de nuestro país. En el mercado mundial el Ecuador ocupa el sexto puesto (Ramirez L. &., 2007).

### **1.2.2. Tipos de cacao**

Existen variedades de cacao dependiendo de sus características y aromas (Paredes, 2009), entre las más conocidas están las siguientes:

- **Cacao criollo:** árboles de estatura baja, el chocolate fabricado con este cacao tiene un buen sabor a fruta y nueces por lo que se cataloga como un producto fino.
- **Cacaos forasteros amazónicos:** también llamado cacao ordinario, su fruto es verde cuando está en fase inmadura y amarillo en fase madura.
- **Cacao trinitario:** mezcla entre los anteriores, su calidad de grano es intermedia.
- **Cacao nacional del Ecuador:** resultado de varios cruces entre otros cacaos por lo

que su grano es de alta calidad, y tanto su sabor como aroma floral hace que el chocolate sea muy cotizado.

### 1.2.3. Características de la planta de cacao

El cacao es una planta que requiere sombra para su crecimiento. Su sistema radicular posee una raíz principal pivotante que puede ingresar a una profundidad de 1,20 a 2,00 m. La altura promedio de la planta es de 20 m; sus hojas son enteras de color verdoso y de forma simple; las flores son pequeñas; sus frutos son de variable forma, color y tamaño; las semillas están recubiertas por una sustancia ácida azucarada; posee entre 20 a 50 unidades de semillas, el color y la forma pueden variar dependiendo de la especie del cacao (Paredes, 2009).

**Tabla 1. Clasificación taxonómica del cacao**

<b>Familia</b>	Sterculiaceae
<b>Género</b>	<i>Theobroma</i>
<b>Especie</b>	<i>cacao</i>
<b>Nombre científico</b>	<i>Theobroma cacao</i> L.
<b>Nombre vulgar</b>	Cacao

(G (Green, 1929)

En el Ecuador, la superficie plantada de cacao es de 521093 ha aproximadamente, aunque se ha visto que, al pasar los años, las plantaciones han ido aumentando en un 10%. Las pérdidas por sequías, heladas, plagas, enfermedades e inundaciones, entre otras causas, fueron aproximadamente de 40150 ha (Mendez, 2009).

#### **1.2.4. Plagas y enfermedades del cacao**

Entre las plagas se tienen las hormigas arrieras que afectan principalmente a las hojas tiernas de la planta, también los pulgones que pueden ser vectores virales de otras enfermedades graves, las chinches de cacao pueden dañar al fruto maduro atacando las mazorcas y los trips que afectan las flores, hojas y las mazorcas (Estrada C. &., 2011).

En cuanto a las enfermedades, las más severas son: la escoba de bruja que causa deformaciones a las hojas, ramas, flores y frutos reduciendo la fotosíntesis con una baja producción de la planta, la monilla también afecta el interior de los frutos de cacao; el mal de machete que afecta a las plantas jóvenes dañando el sistema vascular y dejando a la planta expuesta a enfermedades fúngicas severas; mazorca negra, enfermedad que puede afectar a plantas jóvenes y a la vez a diferentes partes pero en especial a las mazorcas generando una pudrición (Benites, 2008)

#### **1.2.5. Condiciones físicas y químicas para el cultivo de cacao**

Las condiciones climáticas ideales para que se produzca el cacao en el Ecuador corresponden a la zona tropical cálida en donde las precipitaciones están entre 1600 a 2500 mm, y la temperatura de 23 a 32 °C, ideal para dar frutos. Los vientos no deben ser fuertes para evitar caída prematura de hojas y frutos, la luminosidad en 50% hasta que alcance un buen crecimiento, la humedad en un rango del 70-80%, ya que fuera de este parámetro, el cultivo es propenso a enfermedades. La altitud debe ser entre 250 a 900 msnm (Andia, 1997).

Enríquez, en 2004, indica que las condiciones óptimas del suelo para el desarrollo de este cultivo deben cumplir con lo siguiente: profundidad adecuada, no rocoso, buen drenaje y poca pendiente. El cacao se adapta a muchos tipos de suelo, inclusive a aquellos con contenidos bajos de minerales. Los suelos considerados óptimos para cacao son de texturas francas, franco arcillosas y franco arenosas, con pH entre 6,5 – 6,8. La altura máxima sobre el nivel del mar a la que crece está entre 1000 m y 1200 m; y la óptima entre 600 y 800 msnm (Paredes, 2009).

El cultivo de cacao puede requerir algún nutriente limitante de su desarrollo normal, la fertilización es necesaria y debe ser aplicada en paralelo con reducción de sombra, control de malezas, riego control de enfermedades, plagas y otras. La cantidad o dosis de fertilizantes es variable y depende del tipo del suelo, el material sombreado, el estado de desarrollo de la planta, la intensidad de la sombra y otras. La cantidad exacta de nutrientes removida por un cultivo en particular depende del estado nutricional de la plantación, pero, en promedio, 1000 kg de semilla de cacao extraen 30 kg de N, 8 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 40 kg de K<sub>2</sub>O, 13 kg de CaO y 10 kg de MgO. Además, también se remueven nutrientes en la cáscara de la mazorca que es rica en K y se requieren nutrientes para construir el cuerpo del árbol. Todos los macros y micro nutrientes deben ser considerados al diseñar una recomendación de fertilización en una plantación de cacao base a análisis fisicoquímicos del suelo para la fertilización, control del cultivo y determinación de elementos tóxicos (Estrada R. C., 2011).

#### **1.2.6. Cadmio en el cacao**

La presencia de concentraciones altas de metales en el suelo es tóxica para los seres vivos, ya que bloquean grupos funcionales de moléculas, sustituyen iones esenciales

para las células, desnaturalizan enzimas y afectan la integridad de las membranas y orgánulos citoplasmático, el cadmio es un metal pesado que en determinadas concentraciones es dañino para los riñones y puede producir cáncer (Akesson, 2009).

La absorción de cadmio por las plantas en suelos que lo contienen naturalmente o que están contaminados y su incorporación en la cadena alimenticia es un tema científico y de salud que preocupa actualmente a la comunidad internacional (Galán, 2000).

Del Ecuador se tienen reportes citados por Sánchez- Dubón (1994), de que los suelos contienen de 0.20 – 0.27 mg/kg de cadmio. Así mismo, Mite (s/a) observó en suelos del Litoral Ecuatoriano cantidades de cadmio en forma total y biodisponible, mayores a las permitidas por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario TULAS; sin embargo, califica al suelo y al agua como óptimos para uso agrícola (Dubón, 1994).

### **1.2.7. Legislación**

La legislación alimentaria se fundamenta en el análisis de riesgos mediante pruebas científicas disponibles. El principio de precaución cuando una evaluación expone la probabilidad de efectos negativos en la salud. Si persiste la incertidumbre científica, los Estados miembros y la Comisión Europea están capacitados para adoptar medidas de gestión provisionales para luego sentar formalmente una legislación internacional.

No se debe comercializar ningún alimento si es peligroso, es decir, si es perjudicial para la salud o no es apto para el consumo humano o animal. En todas las etapas de la cadena

alimentaria, las empresas deben velar porque los alimentos o los piensos cumplan los requisitos de la legislación alimentaria y verifiquen su observancia, así como apliquen las medidas y sanciones en caso de incumplimiento. La trazabilidad de los alimentos y de cualquier otra sustancia que se incorpore a los alimentos debe estar establecida en todas las etapas de la producción, transformación y distribución; por tanto, todos los involucrados están en la obligación de contar con procesos para este fin (Norvell, 2000). Sobre la inocuidad de los alimentos, existe legislación a nivel mundial que establece requisitos a ser cumplidos en todas las etapas de la cadena alimentaria, por ejemplo, el Reglamento de la Comunidad Europea (CE) No. 178/2002. Para que los alimentos importados a la Unión Europea (UE) sean comercializados dentro de ella deberán cumplir los requisitos pertinentes de la legislación alimentaria o las condiciones que la Comunidad Europea (CE) reconozca. La UE adoptó el Reglamento (CE) No. 178/2002 en el que se constituyen los requisitos generales de la legislación alimentaria para la protección de la salud y funcionamiento efectivo del mercado interno.

Según las normas revisadas en 2014 por la Unión Europea, los contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios determinan que los productos específicos de cacao y chocolate enumerados a continuación deberán cumplir desde el año 2019 con límites de concentraciones de cadmio como sigue:

1. Chocolate con leche con un contenido en materia seca total de cacao < 30% y cadmio de 0,10 mg/kg a partir 01-01-2019.
2. Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao < 50%; chocolate con leche con un contenido en materia seca total de cacao  $\geq$  30% y cadmio 0,30 mg/kg,

a partir 01-01-2019.

3. Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao  $\geq 50\%$  y cadmio de 0,80 mg/kg a partir 01-01-2019.
4. Cacao en polvo vendido al consumidor final o como ingrediente en cacao en polvo edulcorado vendido al consumidor final (chocolate para beber) con 0,60 mg/kg, a partir 01-01-2019.

La presente investigación consiste en determinar el contenido de cadmio (Cd) en el suelo y almendras en las variedades de (*theobroma cacao* l.) cacao Para ello intervienen los siguientes factores de estudio que son:

- a) En el Factor A, se estudió el contenido de cadmio (Cd) considerando las variedades de (*theobroma cacao* l.) cacao en diferentes tratamientos del suelo según los resultados del laboratorio.
- b) En el Factor B, se estudió diferentes métodos de manejo del cultivo y aplicaciones de fertilizantes fosfatados considerando su afectación en el porcentaje de cadmio (Cd) en las almendras de las variedades de (*theobroma cacao* l.) cacao.
- c) En el Factor C se estudió los conglomerados jerárquicos método vecinos más próximos en cadmio suelo.

### **1.3.PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

#### **1.3.1. Problema General**

¿Cómo afecta los metales pesados en particular el cadmio en la producción del cacao ccn51 y nacional?

### **1.3.2. Problemas Derivados**

- a. ¿Cuál es el grado de contaminación en el suelo y almendras en el cultivo de cacao ccn51 y nacional (*theobroma cacao* L.)?
- b. ¿Qué método aplicar para remediar la contaminación de cadmio en el cultivo de cacao (*theobroma cacao* L.)?
- c. ¿Cómo afecta el cadmio en las almendras de las variedades de cacao (*theobroma cacao* L.)?

### **1.4. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA**

Al ser el cacao una materia prima de consumo humano “lujoso”, las exigencias de calidad e inocuidad del grano son ahora más estrictas. En este sentido, las concentraciones de metales pesados como el cadmio (Cd) en el cacao se han convertido en tema de salud pública (Lopez, 2012) Los metales pesados como el Cadmio se encuentran de manera natural en la corteza terrestre en forma de minerales, de donde pueden ser absorbidos por las plantas y tomadas de ellas por el ser humano, lo que constituye un riesgo potencial para la salud (Prieto, González, & Román, 2009). Por lo expuesto se podría suponer que, altos contenidos de cadmio en cacao (niveles que superen las normas establecidas) pueden poner en riesgo el consumo de cacao ecuatoriano en el mundo, con graves consecuencias en la exportación debido a los altos estándares de calidad que rigen este mercado.

Para el Estudio se tomará en cuenta el historial del suelo que el agricultor utilizó para ciclo corto utilizando fertilizantes fosfatados y que actualmente posee cultivo de cacao esta investigación se realizará en dos provincias Los Ríos y Cotopaxi.

**Campo:** Ciencias ambientales

**Área:** Agricultura

**Aspecto:** Contaminación de Cadmio en suelo y almendras.

**Línea:** desarrollo del sistema de producción que promueva el uso ejericiente de los recursos ambientales

**Tiempo:** agosto 2018- julio 2019.

## **1.5.OBJETIVOS**

### **1.5.1. General**

Evaluar el contenido de cadmio en almendras *theobroma cacao* l. (cacao) considerando las variedades y características del manejo industrial en las provincias de Los Ríos y Cotopaxi.

### **1.5.2. Específicos**

- Determinar características físicas químicas pH, acides, humedad, ceniza y grasa en almendras de cacao nacional y CCN 51.
- Establecer el contenido de cadmio en almendras de cacao provenientes de las provincias Los Ríos y Cotopaxi.
- Analizar mediante análisis estadísticos de conglomerados jerárquicos métodos vecinos más próximos de cadmio en el suelo.

## **1.6.JUSTIFICACIÓN**

Más del 50% de la producción mundial de cacao fino y de aroma utilizado en la fabricación de chocolates de alta calidad es producido en Ecuador, constituyéndolo a este como el primer productor.

En los últimos años, la presencia de cadmio en el cacao y sus derivados, ha generado gran preocupación tanto en los países productores como en los países importadores, así como también en los organismos de Regulación Internacional como la OMS y la FAO. La Unión Europea (UE) pide limitar los restos de cadmio en el cacao. El 16 de septiembre de 2013, la Unión Europea notificó al Comité de Medidas Sanitarias y Fitosanitarias de la Organización Mundial del Comercio (OMC) la Enmienda al Reglamento Europeo No. 1881/2006, en la cual se establecen niveles máximos (NM) de cadmio para el chocolate y productos derivados del cacao, que entrarán en vigor a partir del 1 de enero del 2019, considerando como contenidos máximos de cadmio en diversos productos de cacao en un rango de 0.10 a 0.80 mg/kg.

Esta investigación se realizará dentro de las dos provincias Los Ríos y Cotopaxi que servirá de base para los productores y exportadores en pro de mitigar o remediar el problema tomando en cuenta los principios de la agricultura sostenible con el medio ambiente.

Al ser el cacao uno de los principales productos de exportación del Ecuador, se vuelve indispensable la evaluación de los factores que puedan alterar su calidad. Existen varios trabajos reportados en los que se analiza la presencia de cadmio en distintas partes de

las plantas de cacao, incluidos los granos su acumulación puede tener serias implicaciones para los países productores de cacao. El contenido de cadmio en el cacao puede desencadenar restricción comercial que afectaría directamente a la exportación y, por ende, a los ingresos económicos de las familias ecuatorianas que viven del cultivo.

## **CAPÍTULO II.**

### **MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN**

“El gran desafío de hoy en día es salvar el medio ambiente y las condiciones para que se mantenga la vida en la Tierra; para ello necesitamos a los filósofos y a la filosofía”

**Jostein Gaarder**

## **2.1. FUNDAMENTACIÓN CONCEPTUAL**

### **2.1.1. El Cadmio en el cacao**

Los metales pesados se conocen desde hace mucho tiempo como contaminantes de difícil solución que una vez que ingresan en los suelos agrícolas y a la cadena alimenticia permanecen por mucho tiempo en el sistema. Los valores tolerables en presencia de metales pesados varían entre pocos miligramos hasta solamente microgramos en el producto final comercial, estos rangos extremadamente bajos vuelven todavía más complicada la comercialización. El cadmio (Cd) es tal vez el metal pesado con más atención por su relación con una serie de trastornos incluidos el cáncer, y por su extremadamente bajo valor de toleración en productos derivados del cacao, investigaciones por parte de la Unión Europea establecieron un rango entre 0,2-0,5 mg/kg de este metal en productos de chocolate y cacao en polvo (INIAP, 2015).

El rango tolerable de Cd según la organización mundial de la salud es de 7 mg por kg de peso corporal/semana, es decir, 60-70 mg por día para un adulto, el cacao tiene aparentemente mayor predisposición para absorber cadmio, pues los estudios y muestreos consistentemente encuentran mayor concentración en el chocolate terminado en comparación con otros alimentos y bebidas. (Lopez O. , 2015).

El cadmio en el fruto del cacao se distribuye de manera desigual, la investigación en Ecuador ha encontrado que la mayor cantidad de cadmio se acumula en el jugo y la pulpa (mucilago) del cacao. Este cadmio puede moverse hacia la testa y almendra del cacao y terminar finalmente en el chocolate. Estrategias sencillas tales como lavar la pulpa del grano antes del proceso de fermentación, pueden eliminar cantidades

importantes de contaminantes sin afectar la calidad del grano fermentado y secado (INIAP, 2015).

### **2.1.2. Principales fuentes de contaminación por cadmio**

En lo ambiental, el cadmio es un elemento relativamente raro en la litosfera. Por afinidad química, se le encuentra junto al zinc, en proporción muy variable. Las principales fuentes de contaminación son:

- La minería metalúrgica de metales no ferrosos
- La metalurgia del hierro y acero
- La fabricación de fertilizantes fosfatados
- La incineración de residuos de madera, carbón o “plásticos”
- La combustión de aceite y gasolina
- Las aplicaciones industriales de cadmio

La concentración de cadmio en aire de áreas industriales varía de 9,1 a 26,7 mg/m<sup>3</sup> frente a 0,1 a 6 mg/ m<sup>3</sup> en el aire de áreas rurales. El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90% permanece sin transformarse (Ramirez, 2002).

El cadmio llega al suelo de los terrenos agrícolas por deposición aérea (41%), con los fertilizantes fosfatados (54%), por aplicación de abono de estiércol (5%), y frecuentemente por efluentes que contienen residuos líquidos y sólidos de plantas hidrometalúrgicas de cadmio. Se ha encontrado que, en suelos contaminados, los niveles de cadmio alcanzan valores de hasta 1 mg de Cd/g y el agua de ríos contaminados puede contener hasta 0,14 mg de Cd por l.

De menor importancia en contaminación ambiental por cadmio son las partículas de polvo de caucho provenientes de las ruedas de automóvil, de la galvanización con zinc de tuberías, de plásticos que contienen pigmentos coloreados de cadmio y de la industria de cerámica glaseada (Ramirez, 2002).

### **2.1.3. Investigaciones acerca del contenido de cadmio en alimentos**

Debido a que la preocupación sobre contaminación de cadmio en el cacao y productos de cacao alcanzó dimensiones internacionales, varios países exportadores e importadores realizaron varios estudios a fin de determinar la presencia de este metal en esos productos.

En su octava reunión el Comité acordó iniciar un nuevo trabajo sobre el establecimiento de niveles máximos (NM) para el cadmio en el chocolate y los productos derivados de cacao. El Comité acordó establecer un grupo electrónico de trabajo dirigido por Ecuador, copresidido por Ghana y Brasil<sup>3</sup> a fin de preparar las propuestas sobre los NM para comentarios en el Trámite 3 y su consideración en el próximo período de sesiones del Comité (FAO/OMS, 2015).

**Tabla 2. Propuestas de niveles máximos para el cadmio en el chocolate y productos derivados de cacao para observaciones en el trámite 3**

<b>Productos</b>	<b>Nivel máximo de cadmio mg/kg</b>
Chocolate con leche con un contenido de materia seca	0,20
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao <50%; chocolate con leche con un contenido de	0,60

materia seca total de cacao >30%	
Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao > 50 %	2,0
Cacao en polvo vendido al consumidor final como ingrediente en cacao en polvo edulcorado vendido al consumidor final (chocolate para beber)	1,5

**Elaborado por:** el grupo de trabajo electrónico liderado por Ecuador y copresidido por Ghana y Brasil, Trámite 3 sobre el anteproyecto de niveles máximos de cadmio en el chocolate y productos derivados de cacao.

En el 37.º período de sesiones de la Comisión del Codex Alimentarius (CAC), en 2014, se aprobó el nuevo trabajo propuesto por el CCCF sobre el establecimiento de niveles máximos para el cadmio en el cacao y los productos de cacao. Una vez que se ha recabado información disponible y analizado la misma, el GTE se permite recomendar que se tome en consideración los NM descritos en la tabla, debido a que sintetiza los diferentes estudios realizados por varios países y organismos internacionales sobre el contenido de cadmio en el chocolate y productos derivados del cacao, así como la exposición en la dieta del ser humano (FAO/OMS, 2015).

En el caso de Ecuador, durante el período 2011-2012, se llevó a cabo un estudio con 144 muestras de barras de chocolate elaboradas con cacao de diferentes orígenes y comercializadas a nivel mundial para analizar niveles de cadmio en éstas. El método de análisis utilizado fue ICP-MS. La concentración de sólidos de cacao en estas muestras varió entre el 40% al 100%, con un promedio del 69,59%, siendo que para un chocolate con un contenido de materia seca total de cacao  $\geq$  50% (n=133) y un rango de 0,03 a 1,56 mg/kg de cadmio y un promedio de 0,38 mg/kg de cadmio y para el caso de un

chocolate con un contenido de materia seca total  $> 50\%$  y  $< 30\%$  (n=11) y un rango de 0,02 a 0,12 mg/kg de cadmio y un promedio de 0,06 mg/kg. (Amores, 2012)

**Tabla 3. La Unión Europea a partir del 01 de enero de 2019 aplicará los siguientes límites de cadmio para productos de cacao y chocolate.**

Producto	mg/kg
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao $<30\%$ ;	0,1
Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao $<50\%$ ; chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 30\%$ ,	0,3
Chocolate con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 50\%$ ;	0,8
Cacao en polvo vendido al consumidor final o como ingrediente en cacao en polvo edulcorado vendido al consumidor final (chocolate para beber);	0,6

**Fuente:** Reglamento (CE) n° 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios (DO L 364 de 20.12.2006, p. 5).

#### **2.1.4. Método de determinación de cadmio en muestras biológicas (almendras de cacao).**

##### *2.1.4.1. Digestión acida*

La digestión acida es el método tradicional utilizado en la preparación de varios tipos de muestras a fin de transferir por completo los analitos en solución para que puedan ser analizados en forma líquida mediante técnicas analíticas como la espectrometría de absorción atómica y la paleografía. En esencia, el objetivo de todo proceso de digestión acida por lo tanto es la solución completa de analitos y la descomposición total de la muestra evitando la pérdida o contaminación de la sustancia de interés. Los métodos de digestión se usan para reducir interferencias debido a la presencia de materia orgánica y convertir los metales a una manera en que se puedan analizar (generalmente el metal puro) (Sayet, 2013)

En la mayoría de casos la digestión es llevada a cabo con ácido nítrico, ya que es adecuado para la extracción de diversos metales, además de que los nitratos proporcionan una buena matriz para las determinaciones mediante espectrometría de absorción atómica, sin embargo algunas muestras necesitan de la adición de diferentes ácidos fuertes tales como el ácido perclórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para producir una digestión ácida lo suficientemente agresiva para lograr una digestión completa. Aunque en algunos casos estos ácidos pueden interferir en el análisis de algunos metales, y todos ellos proporcionan una matriz más pobre para realizar un análisis espectro métrico (Sayet, 2013).

Este método hace necesario reducir al máximo la manipulación y los tiempos de proceso a fin de asegurar una digestión simple, reproducible y segura, además de la

intervención de factores como la presión y la temperatura, siendo este último el determinante de la calidad en el proceso de digestión. También se hace conveniente llevar a cabo la digestión en un sistema cerrado, ya que, al contrario de un sistema abierto, éste no está limitado por el punto de ebullición de la solución de ácido. Una de las técnicas analíticas más empleadas para el análisis de muestras previamente preparadas mediante digestión ácida es la espectrometría de absorción atómica (AA), la cual es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra y se basa en la propiedad de los elementos para absorber longitudes de onda únicas.

La preparación de muestras mediante digestión ácida no sólo está limitada al análisis dentro del laboratorio, sino que se aplica también en muchos otros casos como por ejemplo en la determinación de la toxicidad en las muestras de suelos, en el campo de la minería, en el análisis de muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, de alimentos y del medio ambiente, convirtiéndose así en un método fundamental y práctico de análisis (Sayet, 2013).

#### *2.1.4.2. Procedimiento por vía seca (AOAC 999.11).*

Este procedimiento se lleva a cabo según dos procedimientos:

**a. Elevadas temperaturas:** Se realiza en un horno mufla y en varias etapas. La primera consiste en un secado a temperaturas que oscilan entre 105 y 150°C, luego una pre calcinación entre 200 y 400°C para finalmente proceder al calcinado principal entre 450 y 550°C.

Si no se desean determinar elementos volátiles, el calcinado principal se puede realizar a temperaturas próximas a los 800°C. Se debe poner especial cuidado en no elevar la temperatura en demasía puesto que se pueden formar compuestos refractarios difíciles de disolver posteriormente por los métodos tradicionales. Las cenizas resultantes se pueden disolver en ácidos o mezclas de ellos. Se emplean habitualmente HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cuando la muestra tiene cantidades importantes de fosfatos y uratos, es recomendable el empleo final de agua regia como disolvente (Vega, Calvo, & Pérez, 2010).

La principal ventaja de este método es su simplicidad y las desventajas están relacionadas con las pérdidas por volatilización, largos tiempos de calcinación y contaminación causada por las impurezas introducidas por el aire y el container empleado para la calcinación como es el caso del vidriado con óxido de Ti y Zn en los crisoles de porcelana.

**b. Bajas temperaturas:** Las temperaturas empleadas son de 100 a 200°C y se calcinan entre 1 y 5 g de muestra en una atmósfera de oxígeno generada por un campo magnético de alta frecuencia. Es útil para aquellos casos en que se desea evitar pérdidas de elementos volátiles como Pb y Cd (Vega, Calvo, & Pérez, 2010).

## **2.2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

### **2.2.1. Cacao Nacional**

El cacao fino y de aroma tiene características distintivas de aroma y sabor buscadas por los fabricantes de chocolate. Representa únicamente 5% de la producción mundial de cacao. Ecuador, por sus condiciones geográficas y su riqueza en recursos biológicos, es

el productor por excelencia de Cacao Arriba fino y de aroma (63% de la producción mundial) proveniente de la variedad Nacional cuyo sabor ha sido reconocido durante siglos en el mercado internacional. Este tipo de grano es utilizado en todos los chocolates refinados. Sin embargo, los que muchos no saben que el chocolate fino se distingue por su pureza, específicamente, el sabor y fragancia que el cacao tiene.

Del total de la exportación ecuatoriana se estima que un 75% es cacao fino de aroma mientras que el restante 25% pertenece a otras variedades como el CCN51. Ecuador se posiciona como el país más competitivo de América Latina en este campo, seguido de lejos por Venezuela, Panamá y México, que son países que poco a poco han incrementado su participación en el mercado mundial del cacao fino en grano (ANECACAO, 2015)

### **2.2.2. CCN-51**

Los frutos tienen una coloración rojiza en su estado de desarrollo y en su madurez. Contienen grandes cantidades de grasa, por lo que define sus propios nichos de mercados.

Es una variedad que se caracteriza por su capacidad productiva, siendo esta cuatro veces mayor a las clásicas producciones y a su vez por ser resistente a las enfermedades (ANECACAO, 2015).

### **2.2.3. Composición química del cacao**

La composición química de los granos de cacao depende de varios factores entre los que se puede citar: Tipo de cacao, origen geográfico, grado de madurez, calidad de la fermentación y el secado y además el subsiguiente procesamiento de los granos. Los

principales constituyentes químicos del cacao son: agua, grasa, compuestos fenólicos, materia nitrogenada (proteínas y purinas, incluyendo teobromina y cafeína, almidón y otros carbohidratos además de materia orgánica (Wakao, 2002).

**Tabla 4. Composición química del cacao.**

Componentes	Fermentado y seco (%)	Germen o radícula (%)	
		Cascara (%)	
Agua	5,00	4,50	8,50
Grasa	54,00	1,50	3,50
Proteína	0,20		
Teobromina	1,20	1,40	
Polihidroxifenoles	6,00		
Proteína bruta	11,50	1,90	25,10
Mono oligosacáridos	1,00	0,10	2,30
Almidón	6,00		
Pentosanos	1,50	7,00	
Celulosa	9,00	26,50	4,30
Ácidos carboxílicos	1,50		
otras sustancias	0,50		
Cenizas	2,60	8,00	6,30

**Fuente:** Laboratorio de calidad de cacao de la E. Pichilinge.2000.

#### **2.2.4. Acidez y potencial de hidrogeno (pH)**

El contenido de ácidos orgánicos, compuestos que aportan a la acidez del perfil sensorial del cacao, varía entre el 1,2% y 1.6%. Algunos, entre ellos el acético, cítrico y oxálico, se forman durante la fermentación.

La escala del pH (rango 0-14) permite cuantificar la acidez o la basicidad de un producto a partir de mediciones en disoluciones acuosas. La acidez de una sustancia también se determina por métodos volumétricos, por ejemplo, mediante la titulación, que implica tres agentes: el titulante, el titulado e indicador. Si un ácido y una base se ponen en contacto, surge una reacción observable indirectamente a través de la fenolftaleína (C<sub>20</sub> H<sub>14</sub> O<sub>4</sub>), indicador que cambia a pH básico de un color rosado a incoloro en medio ácido.

El agente titulante es la base fuerte y el agente titulado es el ácido (sustancia que contiene el ácido), y que en el cacao es la solución producida una vez que se ha realizado un procedimiento previo para ello obtenida a partir de los cotiledones triturados (Atlas del cacao, 2006).

#### **2.2.5. Proteína y aminoácidos**

Cerca del 60% del nitrógeno total de los granos fermentados se encuentran en forma de proteína pura. En la fracción no proteica se hallan aminoácidos y escasa cantidad de nitrógeno amídico y amoniaco. En los granos frescos se han identificado numerosas enzimas, que su mayoría se inactivan durante el tratamiento del grano (Wakao, 2002).

## **2.2.6. Manejo Postcosecha**

### *2.2.6.1. Fermentación*

La fermentación es un proceso bioquímico y microbiológico que se lleva a cabo dentro como fuera de la semilla en la que ocurren cambios en la estructura y se forman compuestos precursores del color, sabor y aroma del cacao (Wacher, 2011). Los microorganismos se encargan de descomponer el mucilago (pulpa blanca y azucarada que envuelve los granos), luego por efecto de compuestos aromáticos aumenta la temperatura y se produce la muerte del embrión y se dé inicio a los cambios bioquímicos y enzimáticos dentro de la almendra que van a ser los responsables de la formación de los compuestos precursores del sabor a chocolate (Cubillos, Merizalde , & Correa, 2008).

### *2.2.6.2. Secado Natural o Tradicional*

Es el procedimiento más común empleado por los agricultores mediante la utilización de tendales, pero su uso depende de la época y la zona, (puede variar entre cinco y seis días). Los tendales pueden ser de cemento los cuales deben tener una ligera pendiente para facilitar el drenaje, el otro tipo es de caña picada sobre montículos de arena para lo cual se utilizala caña de bambú que resulta económico para el productor del cultivo de cacao. En el primer día de secado se aconseja extender los granos en una capa gruesa de unos 8 cm de espesor, para ir disminuyendo su espesor los días siguientes (Cubillos, Merizalde , & Correa, 2008).

Otro tipo de tendal son las denominadas marquesinas que son de madera o de caña con un caballete sobre el cual se despliega una lámina plástica térmica transparente para evitar las lluvias y bajas temperaturas.

#### *2.2.6.3. Causas de contaminación en el secado tradicional*

Una práctica que se debe erradicar es el uso de las carreteras asfaltadas para el secado de cacao, puesto que el asfalto contiene metales pesados que dañan la calidad, así mismo el humo de los escapes de los automotores contaminan el cacao, los cuales se adhieren trastornando los sabores y adquiriendo un olor indeseable. Por otro lado, la presencia de cadmio puede darse más frecuentemente cuando se trabaja cerca de áreas urbanas en las que aumenta la posibilidad de contaminación con residuos de combustible y otros materiales contaminantes. La primera posibilidad para disminuir la contaminación con cadmio es por tanto usar lotes limpios, alejados de carreteras, basurales y ciudades (INIAP, 2015).

### **2.3. FUNDAMENTACIÓN LEGAL**

Ley del Sistema Ecuatoriano de la Calidad, establece en su Art 8 y 9

**Art. 8.-** El sistema ecuatoriano de la calidad se encuentra estructurado por:

- a) Comité Interministerial de la Calidad;
- b) El Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN;
- c) El Organismo de Acreditación Ecuatoriano, OAE; y,
- d) Las entidades e instituciones públicas que, en función de sus competencias, tienen la capacidad de expedir normas, reglamentos técnicos y procedimientos de evaluación de la conformidad.

e) Ministerio de Industrias y Productividad (MIPRO).

El Ministerio de Industrias y Productividad (MIPRO), será la institución rectora del Sistema Ecuatoriano de la Calidad. (Congreso, Ley del Sistema Ecuatoriano de la Calidad. N°76, 2007, pág. 3)

El Comité Interministerial de la Calidad tiene la finalidad de coordinar y articular la Política de Calidad Intersectorial del país. La ley en el Art. 9, señala los Ministerios que conforman este Comité, presidido por el Ministerio de Industrias: [...] MCPEC: Ministerio Coordinador de la Producción, Empleo y Competitividad.

MIPRO, Ministerio de Industrias y Productividad, quien lo presidirá.

MAE. Ministerio del Ambiente o su delegado permanente.

MINTUR. Ministerio de Turismo o su delegado permanente.

MAGAP. Ministerio de Agricultura, Acuicultura, Ganadería y pesca

MSP. Ministerio de Salud Pública.

MTOP. Ministerio de Transporte y Obras Pública.

MEER. Ministerio de Electricidad y Energía Renovable (Congreso, Ley del Sistema Ecuatoriano de la Calidad. N°76, 2007, pág. 4)

El Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN, entidad normalizadora nacional, ha emitido algunas normas específicamente para la evaluación de la conformidad de los productos del cacao.

Además, es el Laboratorio Nacional de Metrología que ofrece trazabilidad al sector industrial y regulador, con la finalidad de asegurar que los equipos utilizados en la medición cumplen con especificaciones de forma que sus mediciones sean comparables.

El Organismo de Acreditación Ecuatoriano OAE es la entidad oficial de la acreditación, de la evaluación de la conformidad en el Ecuador. Para que los certificados de conformidad ofrezcan al mercado evidencia de la competencia técnica e independencia con que fueron emitidos, el OAE es signatarios de los acuerdos de reconocimiento regional con el IAAC y global con el ILAC y el IAF.

Agrocalidad, como autoridad reguladora en el mercado nacional conforme la estructura jerárquica administrativa del gobierno central, es la entidad encargada de implementar leyes o reglamentación técnica para diferentes productos agrícolas y pecuarios, entre otras leyes relacionadas con el cacao ha emitido el “Protocolo para el Proceso de Inspección y Certificación Fitosanitaria de los productos vegetales que se exportan” (AGROCALIDAD, 2012).

En los requisitos para el 2012 están contemplados los siguientes documentos:

Documentos 2012:

- Decisión 515 CAN
- Ley de Sanidad Vegetal
- NIMF 2
- NIMF 11
- Resolución 025 CAN

Todos estos documentos se refieren al “Análisis de Riesgo de Plagas para plagas cuarentenarias, incluido el análisis de riesgos ambientales y organismos vivos modificados”. Y también están publicadas en las Resoluciones 2011 de Agrocalidad:

- Aprobar manual registro y certificación de viveros

- Establecer el control y manejo de plantaciones ACBR.
- Normativa, medidas y requisitos fitosanitarios
- Procedimiento fumigación de los lotes de cacao en grano
- Procedimiento técnico y administrativo Cacao
- Procedimiento para el registro de productores y comercializadores
- Requisitos fitosanitarios para la importación de semillas

Estas Resoluciones 2011 de Agrocalidad se relacionan con la Certificación Fitosanitaria, que no es un tema de evaluación de la conformidad, más bien es un tema de registro por parte de la autoridad, reconocida por las autoridades mundiales para este tipo de certificación.

El Ecuador es signatario de la Organización Mundial del Comercio (OMC) y de la Comunidad Andina de Naciones (CAN), y debe cumplir y hacer cumplir las normas fitosanitarias para el cacao y sus productos derivados, emitidas desde estos y otros organismos similares.

La Organización Mundial del Comercio. A través del Comité de Obstáculos Técnicos al Comercio OMC-OTC, ha emitido las siguientes directrices respecto a la aceptación de los certificados de evaluación de la conformidad:

15 Decisiones y Recomendaciones adoptadas por el Comité de Obstáculos Técnicos al Comercio.

Lista indicativa de enfoques que pueden facilitar la aceptación de los resultados de la evaluación de la conformidad. Acuerdos de reconocimiento mutuo de la evaluación de

la conformidad de reglamentos específicos (Organización Mundial del Comercio OMC, 2008).

La Unión Europea, en el sitio web “Export Helpdesk” (Europea, 2012), punto único de información para las exportaciones a Europa. En la información respecto a Requisitos y Gravámenes, en la Sección IV, “Productos de las industrias alimentarias; bebidas, líquidos alcohólicos y vinagre; tabaco y sucedáneos del tabaco y elaborados”, está listado en el Capítulo 18 los siguientes requisitos de evaluación de la conformidad para exportar el cacao y sus preparaciones:

1. Control sanitario de los productos alimenticios de origen no animal
2. Etiquetado de productos alimenticios
3. Voluntario – Productos de producción ecológica

En Estados Unidos, los requisitos oficiales y obligatorios de evaluación de la conformidad requeridos por las autoridades para el acceso de los diferentes productos en los destinos de exportación, son establecidos por:

- Food and Drug Administration (FDA): Administración de Alimentos y Medicinas
- United States Department of Agriculture (USDA): Departamento de Agricultura
- Animal and Plant Health Inspection Service (APHIS): Servicio de Inspección de Animales y Plantas Requisitos de Importación (ICESI, 2013)

Japón ha establecido como requisitos para Arancelarios:

- Requisitos Sanitarios/Fitosanitarios
- Requisitos Técnicos (HACCP, inocuidad, etc.)
- Requisitos de empaque, embalaje y etiquetado

## **CAPÍTULO III.**

# **METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

“Una nación que destruye su suelo se destruye a sí misma. Los bosques que son los pulmones de la tierra purifican el aire y dan fuerza pura a nuestra gente”

**Franklin D. Roosavelt**

### **3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN**

#### **3.1.1. Demostrativo**

Sirve para la demostración del marco teórico, el contenido de cadmio en las variedades de cacao y su afectación en las almendras de acuerdo a los resultados que arroge los análisis del laboratorio.

### **3.2. MÉTODOS UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN.**

En el presente trabajo de investigación, se desarrolló bajo un modelo estadístico mediante ANOVA, DBCA, con arreglo factorial A x B y tres replicas, este nos permitirá determinar los niveles que tienen mayor influencia en la presencia de este contaminante, además mediante análisis de datos se pretende establecer la relación de las variables y su posible implicación en la presencia de este contaminante en las variedades de cacao más cultivadas en Ecuador-.

#### **3.2.1. De observación**

Mediante observaciones se pretendió identificar, variedades y zonas a estudiar, pH, esto de acuerdo a los resultados estudiados en el campo, además podría tener relación con un buen proceso de fermentación los aspectos cualitativos como color que podría estar relacionado con la variedad.

#### **3.1.2 Exploratorio.**

Se realizaron inducciones , en todo el proceso investigativo, en cada tratamiento, desde la identificación de muestras de suelo a fin de obtener cantidades representativas en todos los aspectos para poder obtener mediante muestras homogéneas valores reales,

en el trabajo de laboratorio, se procedió a calibrar los equipos de acuerdo a valores referenciales expresados en varios trabajos publicados, para luego conocer rangos adecuados en la cuantificación de Cadmio y proceder a calibrar los equipos.

### **3.1.3 Analítico**

Cada una de las partes que caracterizaran al fenómeno a investigar se identificarán y se analizarán, que permita establecer una relación causa – efecto entre los elementos de estudio.

## **3.3. CONSTRUCCIÓN METODOLÓGICA DEL OBJETO DE INVESTIGACIÓN**

### **3.3.1. Muestreo.**

- **Muestras de suelo**

Para obtener las muestras para el presente estudio se procedió a tomar 12 muestras y 12 submuestras a una profundidad de 20cm una planificación al azar considerado los 100 m adentro de las posibles fuentes contaminantes carreteros y botaderos de basura.

El número de muestra necesaria para un error aceptable se puede calcular por una de las siguientes formulas:

$$E=\pm t(V)^{0.5}$$

Donde  $V=S^2/n$ ;

t=valor t-test, V=varianza,  $S^2$ =suma de los cuadrados de los valores y

n=número de muestras.

$$n=4\hat{O}/E^2(1) \text{ Ó } n=t^2S^2/E^2(2)$$

Siendo  $\hat{O}$ =desviación estándar

La ecuación (2) es preferible porque tiene en cuenta el valor t, o sea el valor de probabilidad. La desviación estándar se calcula por la fórmula:

$$Ó = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Y la suma de los cuadrados  $S^2$  se obtiene como:

$$S^2 = \sum(x_i - \bar{x})^2 / n-1$$

Con estas ecuaciones se puede determinar el número de muestras que se puede tomar en una planificación al azar de acuerdo con los límites de error aceptables.

- **Muestra de hoja**

Se tomaron 12 muestras en material plástico (bolsas perforadas) tomando en cuenta la cuarta hoja del ápice hacia abajo, para el muestro se tomó las siguientes precauciones:

- A una distancia de 200m de la carretera.
- No dañado por los insectos o factores mecánicos.
- No infestado por enfermedades.
- Plantas sembradas en los bordes.

- **Muestras de almendras**

Se procedió a tomar muestras las fincas seleccionadas aleatoriamente de pequeños agricultores en sectores productivos de los Cantones: Quevedo, Valencia, Mocache, Quinsaloma La Mana y Pangua., La almendra se cosecho en mazorca a fin de certificar su variedad, luego de proceder al proceso de fermentación y secado en las mismas condiciones que realizan los agricultores de las zonas en estudio, se consideró 12 unidades experimentales, con muestras de 2kg por cada tratamiento las mismas fueron sometidas a un proceso de conversión a polvo de cacao, dando como resultado 1kg en polvo para sus respectivos análisis: Cadmio, Ph, Acides, Humedad, y Ceniza.

### **3.4. INSTRUMENTOS DE INVESTIGACIÓN**

- **Cuaderno de investigación o diario de campo**

En este se registró todas las actividades que se realizaron a nivel de campo como es, identificación de la parcela, variedad, características de la mazorca, zona de muestreo de suelo, cantidad, además procedimientos y resultados de laboratorio, tanto en análisis proximales como concentración de cadmio.

- **Cámara fotográfica**

Se usó para el registro fotográfico de todas las actividades que se efectuó en la investigación.

- **Sistema de Posicionamiento Global (GPS)**

Para determinar con exactitud la ubicación geográfica de cada lote de cultivo de cacao de los 12 agricultores a investigar.

### **3.5. Recolección de información**

Las fuentes primarias, correspondientes para el muestreo se tomó a 12 Agricultores dentro de las dos Provincias Los Ríos: Quevedo, Mocache, Valencia, Quinsaloma. Cotopaxi: La Maná y Pangua. Las fuentes secundarias correspondientes a textos, libros, base de datos científica de internet y normativas correspondientes al tema de estudio.

### **3.6. Procesamiento y análisis**

El procedimiento investigativo para el cumplimiento de los objetivos específicos se realizó mediante el análisis estadístico de los datos obtenidos en cuanto a los análisis proximales realizados y la determinación del contenido de cadmio del suelo, de la hoja y del polvo obtenido del cacao nacional y CCN-51 de diferentes lugares.

El análisis de los datos fue realizado por los softwares estadísticos statgraphics y SPSS representado mediante gráficos y tablas de resultados de los análisis realizados.

### 3.7. DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 3.7.1. Factores a probar

**Tabla 5. Factores y niveles a probar para las variables de estudios.**

Factores	Niveles
<i>A: Lugares</i>	<i>a0: Quevedo</i> <i>a1: Valencia</i> <i>a2: Mocache</i> <i>a3: Quinsaloma</i> <i>a4: La Maná</i> <i>a5: Pangua</i>
<i>B: Variedades de cacao</i>	<i>b0: Nacional</i> <i>b1: CCN-51</i>

#### 3.7.2. Tratamientos a comparar

**Tabla 6. Tratamientos a comparar para las variables de estudios**

Símbolo	Código	Tratamiento
T1	a0b0	<i>Quevedo + Nacional</i>
T2	a0b1	<i>Quevedo + CCN-51</i>
T3	a1b0	<i>Valencia + Nacional</i>
T4	a1b1	<i>Valencia + CCN-51</i>
T5	a2b0	<i>Mocache + Nacional</i>
T6	a2b1	<i>Mocache + CCN-51</i>
T7	a3b0	<i>Quinsaloma + Nacional</i>
T8	a3b1	<i>Quinsaloma + CCN-51</i>
T9	a4b0	<i>La Maná + Nacional</i>
T10	a4b1	<i>La Maná + CCN-51</i>
T11	a5b0	<i>Pangua + Nacional</i>
T12	a5b1	<i>Pangua + CCN-51</i>

### 3.7.3. Tipo de diseño Experimental

La investigación se estableció, mediante la aplicación de un ANOVA multifactorial de bloques completamente al azar con arreglo factorial A\*B para establecer grupos independientes en la separación de medias de los tratamientos y la interacción se aplicó la rueda de TUKEY ( $p < 0,5$ ), además mediante análisis de datos se procedió a estudiar las variables para establecer relación y explicar de mejor manera aspectos que podrían influir en la presencia de este contaminante.

### 3.7.4. Repeticiones

Considerando un nivel adecuado de confiabilidad de este estudio se realizaron tres repeticiones.

### 3.7.5. Esquema de análisis de varianza

**Tabla 7. Análisis de varianza**

Símbolo	Grados de Libertad	
Factor A	a-1	5
Factor B	b-1	1
Repeticiones	r-1	2
A*B	(a-1)(b-1)	5
Error experimental	(a*b-1)(r-1)	22
Total	(a*b*r)-1	35

### 3.7.6. Análisis Funcional

Para la prueba de significancia se utilizará la de Tukey al 0,05 %.

### **3.8. VARIABLES A MEDIR**

#### **3.8.1. Determinación de pH**

Procedimiento para la determinación de pH:

Se tomó el método (Atlas del cacao, 2006), como referencia. En un vaso de precipitación de 250 ml, se pesa cerca de 5 g de polvo de cacao seguido se añade 45 ml de agua destilada hirviendo, se dejó enfriar y se filtró por un papel de 9 µm. En el filtrado se sumerge el electrodo previamente calibrado el pH metro. Al observar estabilidad en la lectura del pH se anota el resultado. Se repite este proceso tres veces.

#### **3.8.2. Determinación de acidez**

Procedimiento para la determinación de acidez:

Utilizando la metodología anterior (Atlas del cacao, 2006) de preparación de muestra.

Titulación:

- Se procede a armar el equipo titulador, el cual está constituido por: bureta, soporte universal, para posteriormente aforar la bureta con 25 ml de NaOH al 0.1 N.
- Se procede a colocar las muestras diluidas en un matraz y se agrega 3-5 gotas de fenolftaleína.
- Se realiza la titulación hasta que la muestra cambie de tonalidad, la cual debe ser palo rosa, para posteriormente registrar el valor del Hidróxido consumido.

**Cálculos:**

$$AT = (Vg \cdot N) / m \cdot 100$$

$$AT = \text{Acidez tituable (meq/100)}$$

Vg: Volumen gastado de hidróxido de sodio (ml).

N: Normalidad de las soluciones de hidróxido de sodio

m: Peso de la muestra.

### 3.8.3. Determinación de humedad

Procedimiento para la determinación de humedad:

- Tomar el peso de la capsula vacía y registrar como m.
- Pesar 1g a 1.5g de muestra en la capsula previamente tarada, con aproximación de 0,1mg, y registrar como m1.
- Colocar la muestra en la estufa al vacío a 100°C durante 5 horas.
- Sacar las muestras con cuidado, y llevarlas al desecador durante 30 min, pesar y registrar como m2.
- Calcular el porcentaje de peso perdido como humedad. Según (INEN299, 2013)

$$H = (m1 - m2) / m1 - m * 100\%$$

### 3.8.4. Determinación de cenizas

Procedimiento para la determinación de cenizas:

- Tomar el peso de la capsula vacía, y registrar como m.
- Pesar aproximadamente 2 gr de muestra y registrar como m2.
- Colocar las muestras en la estufa ajustada a 102°C +- 1°C por 30 min. Hasta evaporar sequedad, y luego pasar a la mufla calentada 530°C +- 20°C, por un tiempo adicional, hasta que las cenizas queden libres de carbón. Sacar las muestras, llevar al desecador hasta que enfríen, y procedemos a tomar los pesos, los cuales se registran como m1.

- Calculamos la cantidad de ceniza de acuerdo a (INEN302, 1977)

$$\text{Ceniza} = (m_1 - m) / m_2 - m * 100$$

#### 3.8.4.1. *Determinación de cadmio*

Mineralización por vía seca:

El pretratamiento de las muestras por vía seca se lleva a cabo según el método descrito por Moreno Rojas y col. (1994). El peso de muestra es de 10 g (5 g en materia seca aproximadamente) que se depositan en crisoles de porcelana previamente tarados. Las muestras se desecan en estufa a 105 °C durante 24 horas, calculándose la humedad a partir del peso final e inicial de la muestra. Las muestras desecadas se incineran en mufla de acuerdo con el siguiente programa de tiempos/temperaturas, al objeto de evitar pérdidas por volatilización:

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>90 ° - 250°</b>	<b>450°</b>	<b>450° - 100°</b>
<b>Tiempo (min)</b>	400	460	300
<b>Velocidad (°C/h)</b>	38	50	70

Tras el enfriado de los crisoles se procede a añadir una alícuota (2 ml) de ácido nítrico 2N para proceder al blanqueo de las cenizas. Se deseca la mezcla acida en placas termostáticas, evitándose una ebullición violenta para no provocar pérdidas de analítico por salpicadura. Una vez desecados, los crisoles se introducen en un horno-microondas donde se alcanzaron de forma rápida los 450°C, manteniéndose esta temperatura durante 1 hora (Moreno Rojas, 1994).

La recuperación de las cenizas blancas se realiza mediante la adición de una alícuota de 5 ml de ácido nítrico 2N para disolver las cenizas, calentándose los crisoles (80° - 90°C) para facilitar la disolución de estas en la mezcla acida. Posteriormente, se añaden alícuotas de 5 y 10 ml de ácido nítrico 0.1 N, procurando siempre humedecer la mayor parte de la superficie interna del mismo. Las soluciones finales se transfieren volumétricamente a un matraz aforado de 25 ml, enrasado con ácido nítrico 0.1 N, y tras su homogenización, se almacenan en recipientes de polipropileno con cierre hermético en condiciones de refrigeración hasta su análisis (Moreno Rojas, 1994).

#### **Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS):**

Esta técnica se aplica en la detección de metales en cantidades traza, como por ejemplo fármacos, alimentos (peces y carne), productos industriales, como también en aguas de bebida y de acuíferos, para la determinación de la presencia de Cu, Cd, Pb, As, Hg, etc.. La espectrometría de absorción atómica por horno de grafito utiliza un tubo de grafito calentado mediante electricidad para vaporizar y atomizar en analítico a temperaturas de hasta 3000 °C, antes de su detección. Se pueden analizar muestras de volúmenes de 10-50 µl. Como la totalidad de la muestra se atomiza en un volumen pequeño, se obtiene una alta densidad de átomos. Esto hace que este tipo de espectrometría sea sumamente sensible (Barrueta, 2013).

Se han desarrollado métodos que permiten medir concentraciones por debajo de 0,1 µg/dl, sin embargo, en la práctica habitual el límite de detección es de alrededor de 1-2 µg/dl. Actualmente, la espectrometría de absorción atómica por horno de grafito es uno de los métodos más utilizados para determinar las concentraciones de metales pesados en alimentos (Barrueta, 2013).

### 3.8.5. Determinación de grasa

#### Procedimiento para la determinación de grasa

- Las muestras para el ensayo deben estar acondicionadas en recipientes herméticos, limpios secos (vidrio, plástico u otro material inoxidable), completamente llenos para evitar que se formen espacios de aire. La cantidad de muestra extraída dentro de un lote debe ser representativa y no debe exponerse al aire.
- Se homogenizo la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que lo contiene.
- Secamos los vasos beakers en la estufa a  $1000 \pm C$ , por el tiempo de una hora. Transferimos al desecador y pesamos con aproximación al 0,1 mg, cuando haya alcanzado la temperatura ambiente.
- Se pesó aproximadamente 1gr de muestra sobre un papel filtro y lo colocamos en el interior del dedal, se procede a tapar con suficiente algodón hidrófilo y luego se lo introduce en el portadedal.
- Colocamos el dedal y su contenido en el vaso beaker, llevamos a los ganchos metálicos del aparato de golfish.
- Se adiciono en el vaso beaker 50 ml de solvente, al mismo tiempo abrir el reflujo de agua.
- Se colocó el anillo en el vaso y llevamos a la hornilla del aparato golfish, ajustamos al tubo refrigerante del extractor. Levantamos las hornillas y graduamos la temperatura a 5,5 (550 C).
- Cuando existe sobre presión abrir las válvulas de seguridad tres veces. El tiempo óptimo para la extracción de grasa es de cuatro horas, mientras tanto se observó que éter no se evapore caso contrario se colocará más solvente.

- Terminado la extracción, bajamos con cuidado los calentadores, retiramos momentáneamente el vaso con el anillo, sacamos el portadedal con el dedal y colocamos el vaso para recuperar del solvente.
- Se levantó los calentadores, dejamos hervir hasta que el solvente este casi todo en el vaso de recuperación, cuidando de no quemar la muestra.
- Bajar los calentadores, retiramos los beaker, con el residuo de la grasa, el solvente transferir al frasco original.
- El vaso con la grasa llevamos a la estufa a 105°C hasta completa evaporación del solvente por 30 minutos.
- Se Colocó los vasos beaker que contiene la grasa, durante 30 min, en la estufa calentada a 100 ±50 C, enfriar hasta temperatura ambiente en desecador, luego pesamos y registramos los valores (Badui, 2006).

### **3.9. INSTRUMENTO DE INVESTIGACIÓN**

#### **3.9.1. Cuaderno de notas o diario de campo**

En el cual se registrará todas las actividades que se realicen a nivel de campo.

#### **3.9.2. Laboratorios certificados**

Se usarán todos los equipos necesarios para determinar los análisis del suelo y de almendras de cada tratamiento de investigación.

### **3.10. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN**

Las fuentes primarias, correspondientes para el estudio será hacer visitas a las empresas exportadoras de cacao y a los agricultores.

Las fuentes secundarias correspondientes a textos, libros, páginas de internet y análisis del laboratorio.

### **3.11. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN**

Como procedimiento investigativo y con base en el alcance de los objetivos específicos, se considerará la siguiente secuencia: Se realizará la toma de muestras del suelo y almendras para el análisis en el laboratorio.

El procesamiento consistirá en un estadístico para análisis de cada uno de los objetivos, interpretados en gráficos para análisis y conclusiones. El software a utilizar será Statgraphics.

**CAPÍTULO IV.**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

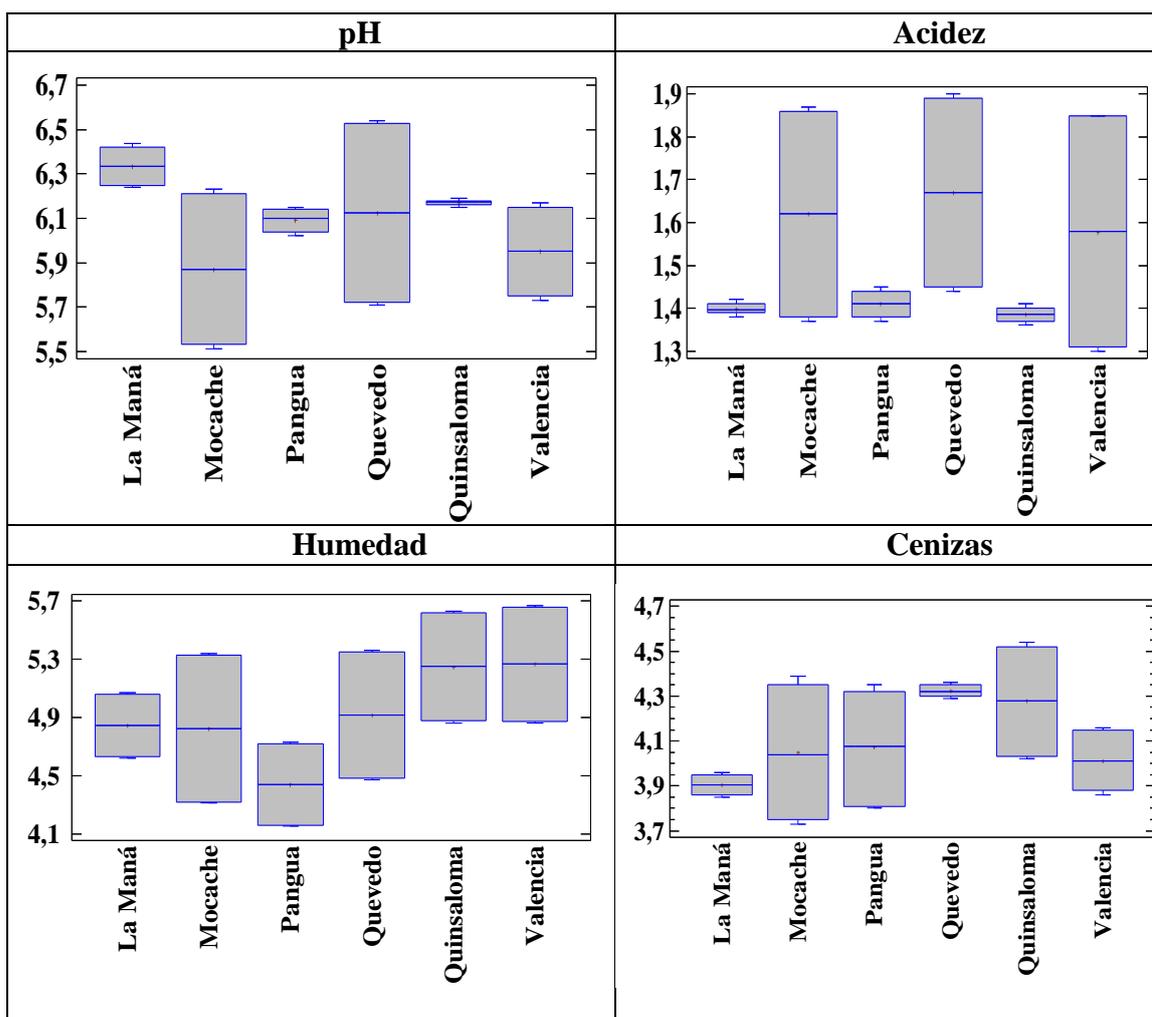
“Las futuras generaciones no nos perdonarán por haber malgastado su última oportunidad y su última oportunidad es hoy”

**Jacques Yves Cousteau**

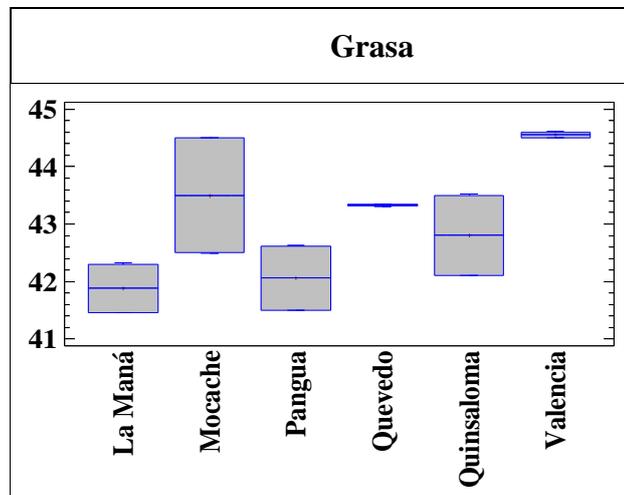
#### 4.1. RESULTADOS OBTENIDOS DE PH, ACIDES, HUMEDAD, CENIZA Y GRASA

En la tabla 8 se presentan los valores para los cinco variables analizados, en función de los cantones de origen del cacao para proximales del Factor A

Factor A	pH	Acidez	Humedad	Cenizas	Grasa
A0: Quevedo	6,13 D	1,67 E	4,92 D	4,32 E	43,33 D
A1: Valencia	5,95 B	1,58 C	5,27 F	4,01 B	44,56 F
A2: Mocache	5,87 A	1,62 D	4,83 B	4,05 C	43,50 E
A3: Quinsaloma	6,17 E	1,39 A	5,25 E	4,28 D	42,81 C
A4: La Maná	6,34 F	1,40 AB	4,85 C	3,91 A	41,88 A
A5: Pangua	6,09 C	1,41 B	4,44 A	4,07 B	42,06 B



**Figura 4a. Promedio de valores para pH, Acides, Humedad y Ceniza en el factor A**



**Figura 4b. Promedio de valores para grasa en el facto A (Valencia)**

Se muestra que: En el pH se encontró el valor más alto en A4(La Maná) (6,34%), para la acidez el valor más alto se presentó en A0 (Quevedo) (1,67%), el valor más alto de humedad se presentó en A1(Valencia) (5,27%), para la variable cenizas se determinó que el mayor porcentaje de cenizas se presentó en A0(Quevedo) (4,32%), en cuanto a grasa el mayor valor se obtuvo en A1 (Valencia) (44,56 %) , ( *Figura 4*).

#### 4.1.1. Prueba de significación del Factor B

**Tabla 8. Promedio de pH, Acides, Humedad, Ceniza y Grasa del factor B**

Factor B	pH	Acidez	Humedad	Cenizas	Grasa
B0: Nacional	6,19 B	1,49 A	5,16 B	4,27 B	43,13 B
B1: CCN-51	5,99 A	1,53 B	4,69 A	3,95 A	42,92 A

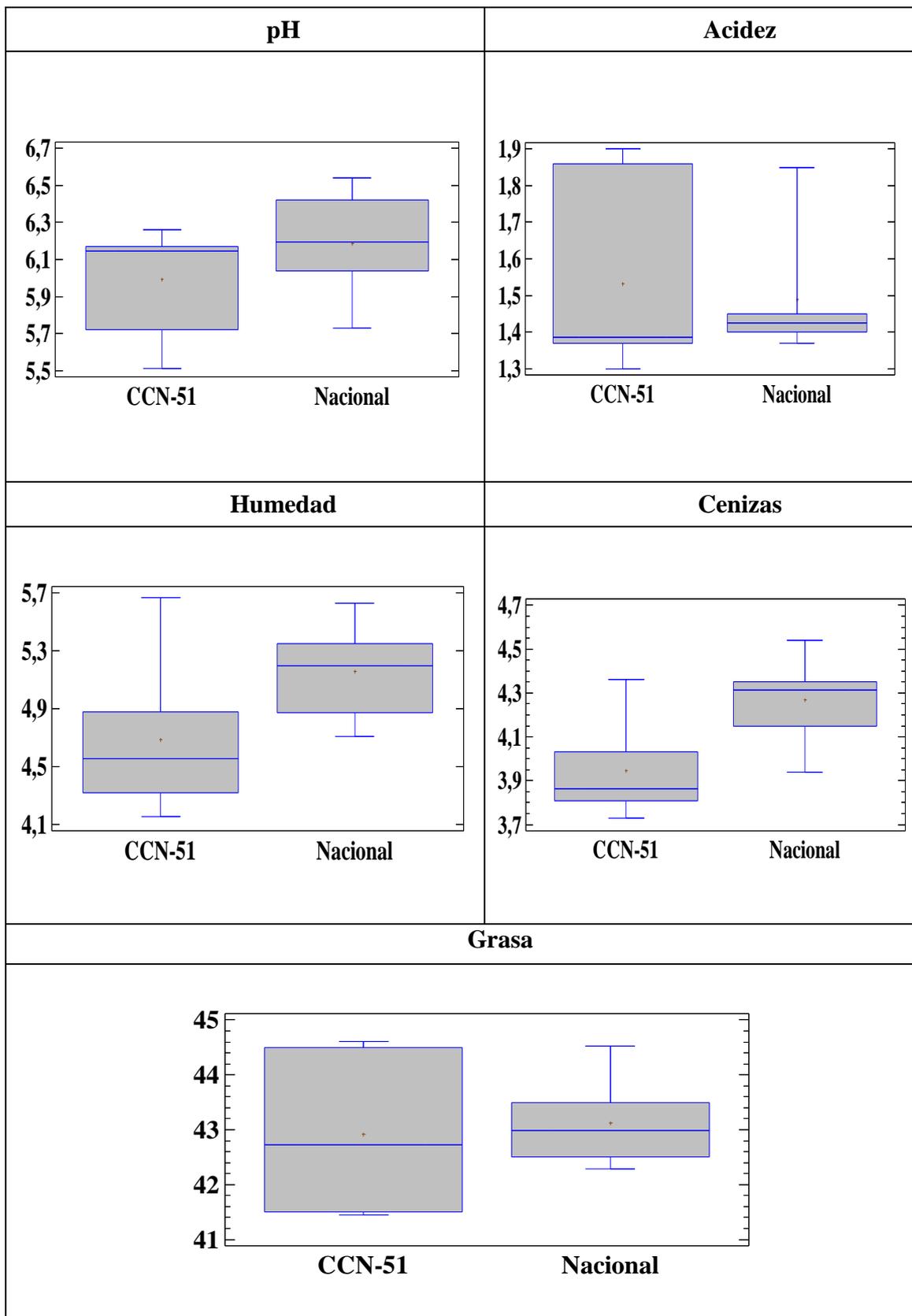


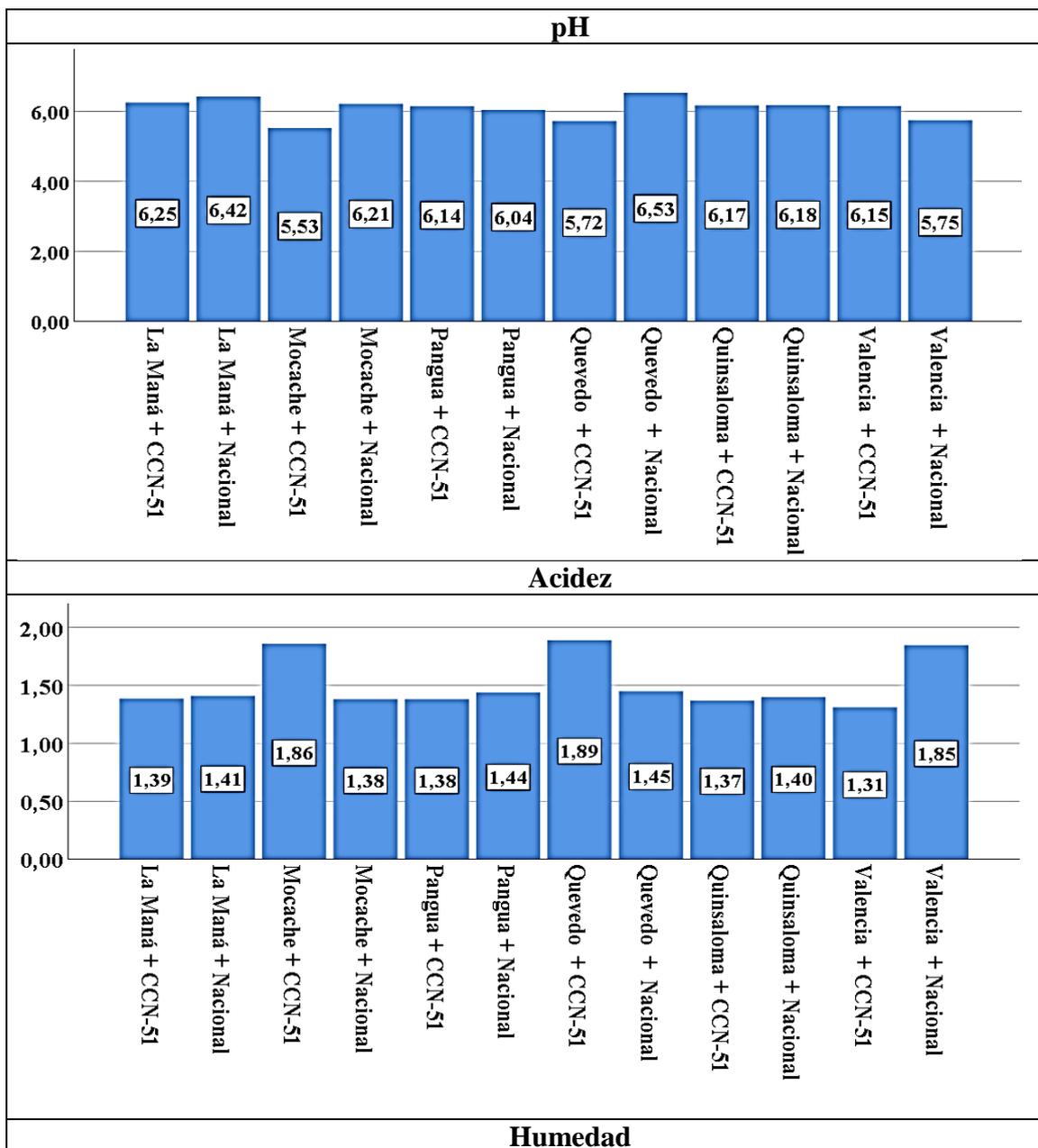
Figura 5. Prueba de significación para proximales del Factor B

La figura 5 resume valores de Tukey ( $p < 0,05$ ). Para lo cual se determinó diferencia significativa en: el contenido de cadmio siendo el mayor valor el presentado en B0 (Nacional) (0,88 mg/kg), pH se encontró el valor más alto en B0(Nacional) (6,19%), para la acidez el valor más alto se presentó en B1 (CCN-51) (1,53%), el valor más alto de humedad se presentó en B0(Nacional) (5,16%), para la variable cenizas se determinó que el mayor porcentaje de cenizas se presentó en B0(Nacional) (4,27%), en cuanto a grasa el mayor valor se obtuvo en B1 (CCN-51) (42,92 %).

#### 4.1.2. Prueba de significación de la interacción A\*B

**Tabla 9. Promedio de valores para la interacción A\*B**

Factor A	Factor A	pH	Acidez	Humedad	Cenizas	Grasa
0Quevedo	0Nacional	6,53 H	1,45 E	5,35 H	4,30 G	43,34 G
0Quevedo	1CCN-51	5,72 B	1,89 G	4,48 C	4,35 H	43,32 G
1Valencia	0Nacional	5,72 B	1,85 F	4,87 F	4,15 F	44,51 I
1Valencia	1CCN-51	6,15 D	1,31 A	5,66 J	3,88 C	44,60 J
2Mocache	0Nacional	6,21 EF	1,38 BC	5,33 H	4,36 H	42,50 E
2Mocache	1CCN-51	5,53 A	1,86 F	4,32 B	3,74 A	44,50 I
3Quinsaloma	0Nacional	6,18 DE	1,40 CD	5,62 I	4,52 I	43,50 H
3Quinsaloma	1CCN-51	6,17 D	1,37 B	4,88 F	4,03 E	42,11 C
4La Maná	0Nacional	6,42 G	1,41 D	5,06 G	3,95 D	42,30 D
4La Maná	1CCN-51	6,25 F	1,39 BCD	4,63 D	3,86 C	41,46 A
5Pangua	0Nacional	6,04 C	1,44 E	4,72 E	4,33 GH	42,62 F
5Pangua	1CCN-51	6,14 D	1,38 BC	4,16 A	3,81 B	41,50 B



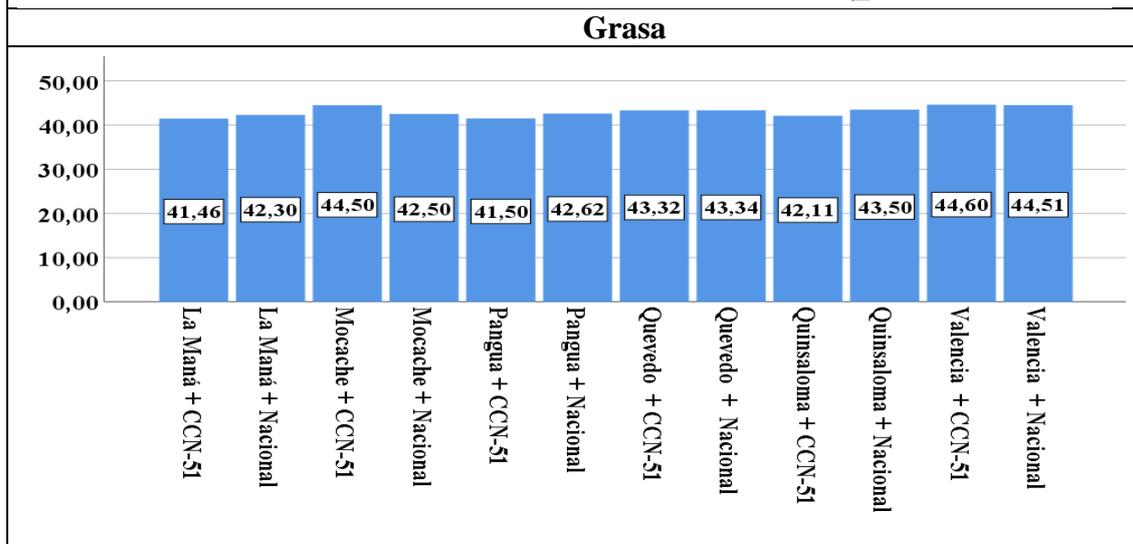
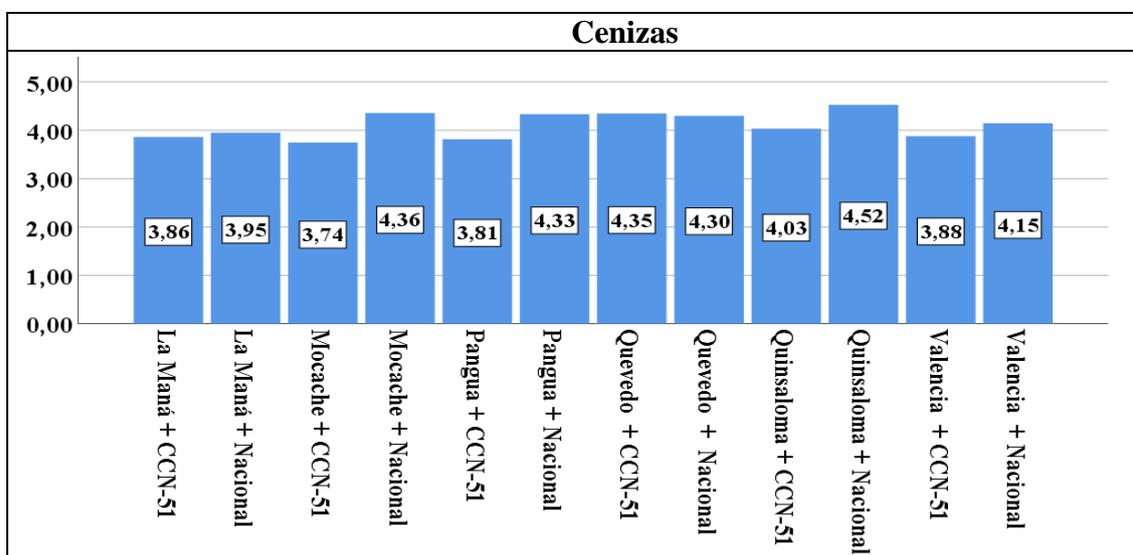
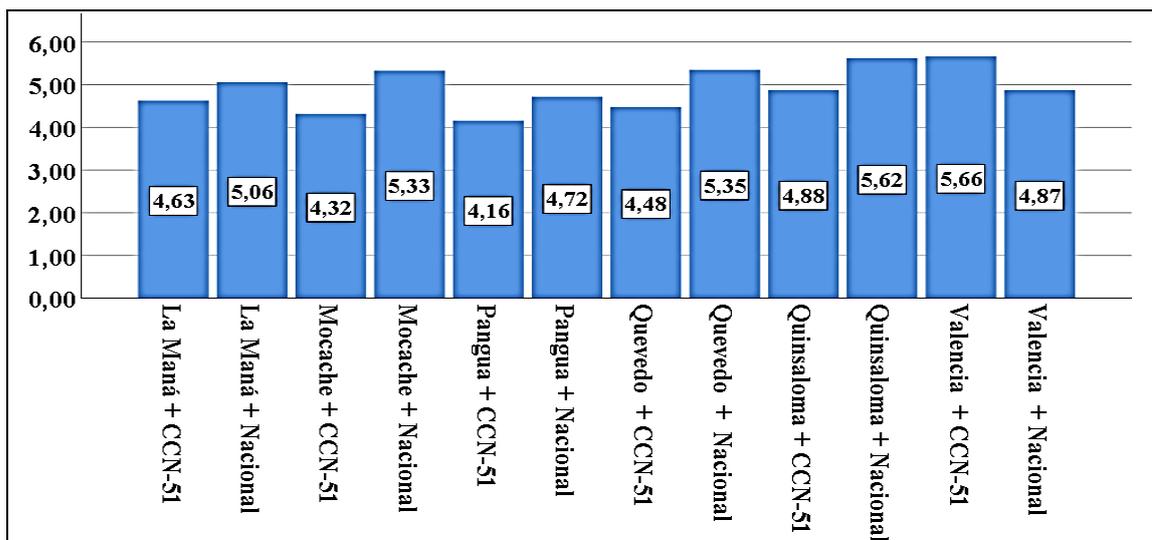


Figura 6. Resumen de los resultados de las variables que presentaron diferencia significativa en la interacción AB (Lugar \* Variedades).

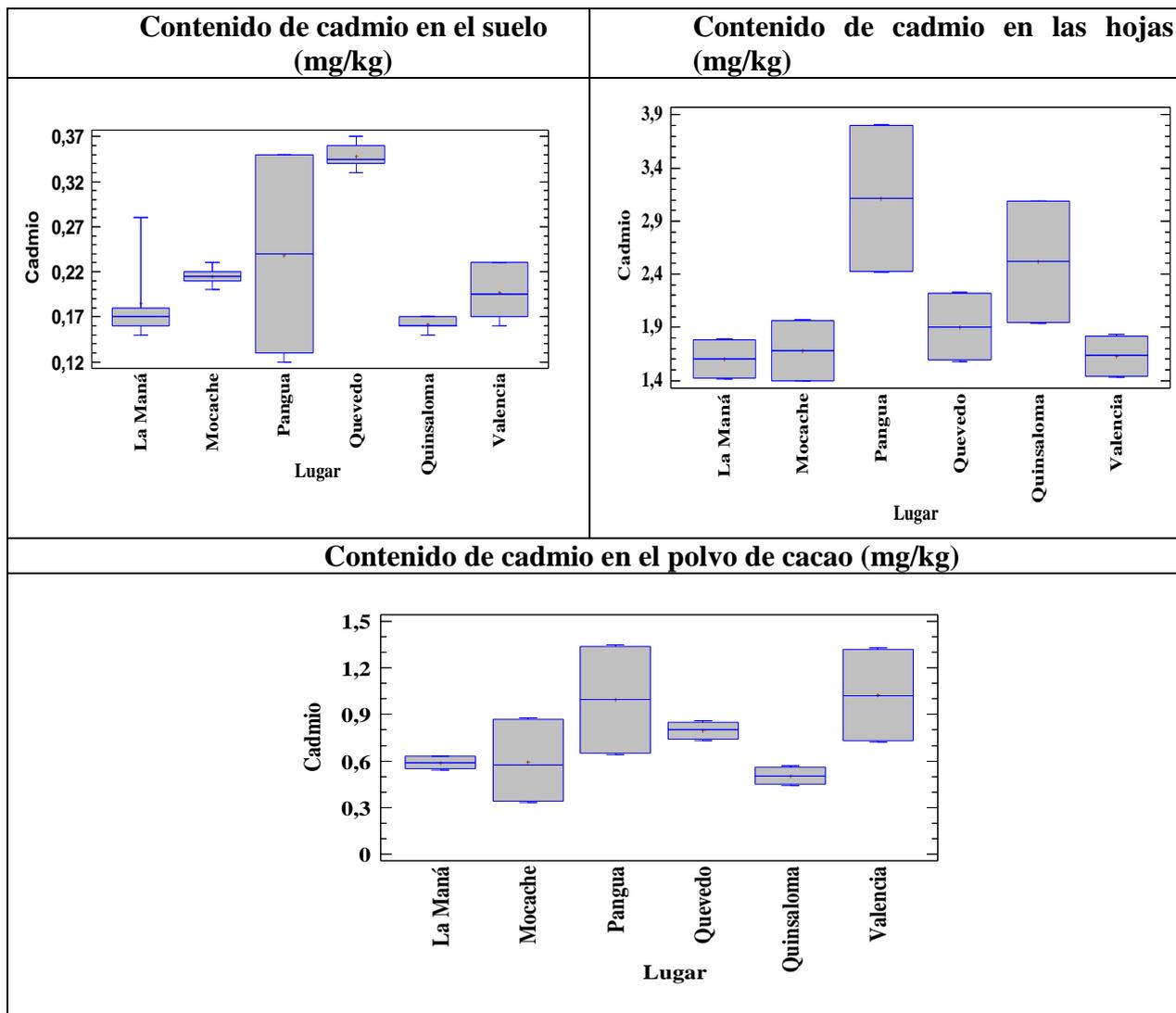
Se observó diferencia significativa (figura 6) y se puede determinar que en: pH se encontró el valor más alto en A0B0(Quevedo + Nacional) (6,53), para la acidez el valor más alto se presentó en A0B1 (Quevedo + CCN-51) (1,89%), el valor más alto de humedad se presentó en A1B1(Valencia + CCN-51) (5,66 %), para la variable cenizas se determinó que el mayor porcentaje se presentó en A3B0(Quinsaloma + Nacional) (4,52%), en cuanto a grasa el mayor valor se obtuvo en A1B1 (Valencia + CCN-51) (44,60 %).

#### **4.2. CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE CACAO PROVENIENTES DE LAS PROVINCIAS DE LOS RÍOS Y COTOPAXI.**

**Tabla 10. Promedio de valores para cadmio del Factor A**

<b>Factor A</b>	<b>Cadmio (suelo)</b>	<b>Cadmio (hojas)</b>	<b>Cadmio (polvo)</b>
A0: Quevedo	0,35 D	1,90 D	1,67 E
A1: Valencia	0,20 B	1,63 B	1,58 C
A2: Mocache	0,22 BC	1,68 C	1,62 D
A3: Quinsaloma	0,16 A	2,51 E	1,39 A
A4: La Maná	0,19 AB	1,6 A	1,40 AB
A5: Pangua	0,24 C	3,12 F	1,41 B

**Figura 7. Prueba de significación para cadmio del Factor A**



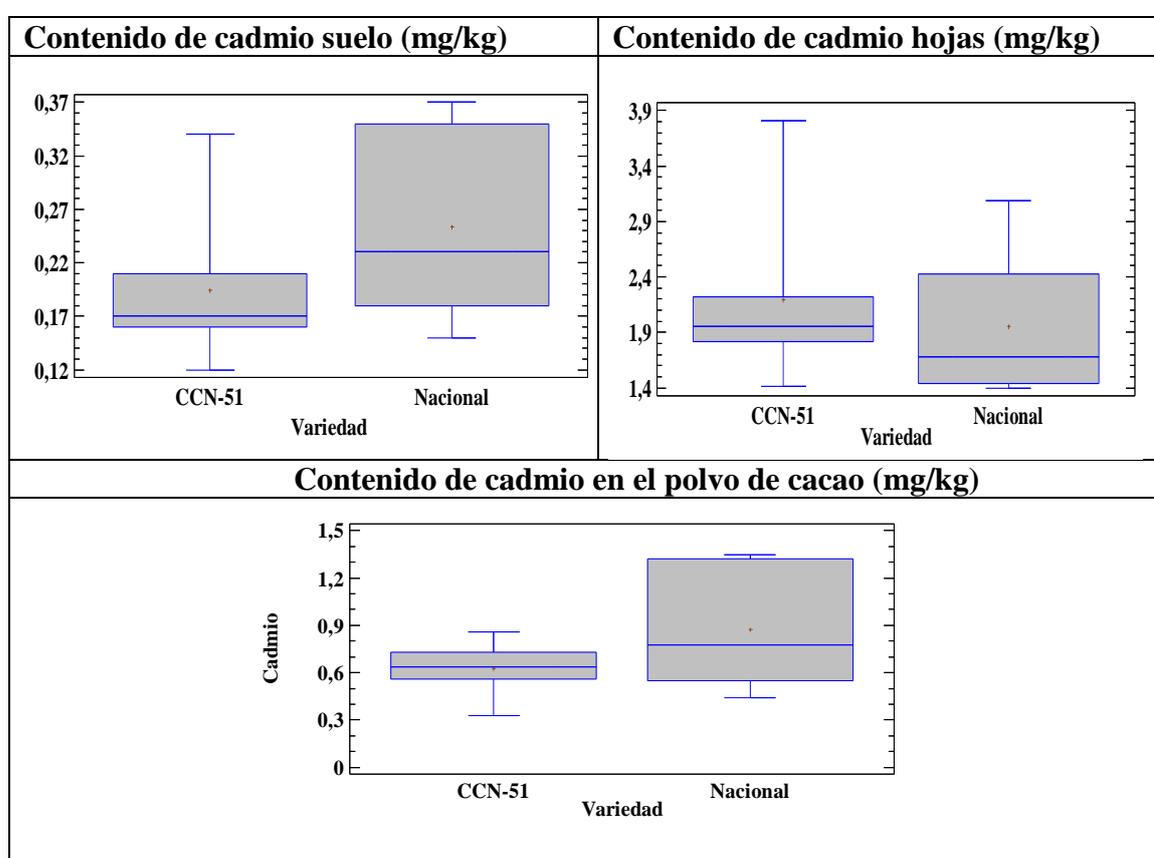
La figura 7 muestra los valores de Tukey ( $p < 0,05$ ). Para lo cual se determinó diferencia significativa y se pudo determinar que en: el contenido de cadmio de los diferentes lugares evaluados, en cuanto al suelo se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Quevedo (0,35 mg/kg). En la hoja de la mata de cacao se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Pangua (3,12 mg/kg). En el polvo obtenido del grano de cacao, se presentó mayor contenido de cadmio en el cantón Quevedo (1,67 mg/kg).

#### 4.2.1. Prueba de significación para cadmio del Factor B

**Tabla 11. Promedio de valores para cadmio del Factor B**

Factor B	Cadmio (suelo)	Cadmio (hojas)	Cadmio (polvo)
B0: Nacional	0,25 B	1,95 A	0,87 B
B1: CCN-51	0,19 A	2,20 B	0,63 A

**Figura 8. Prueba de significación de Tukey para cadmio del Factor B**



La figura 8 muestra los valores de Tukey ( $p < 0,05$ ) resumidos de la variable evaluada.

Para lo cual se determinó diferencia significativa y se puede determinar que: en cuanto al suelo se presentó un mayor contenido de cadmio en el cacao Nacional (0,25 mg/kg).

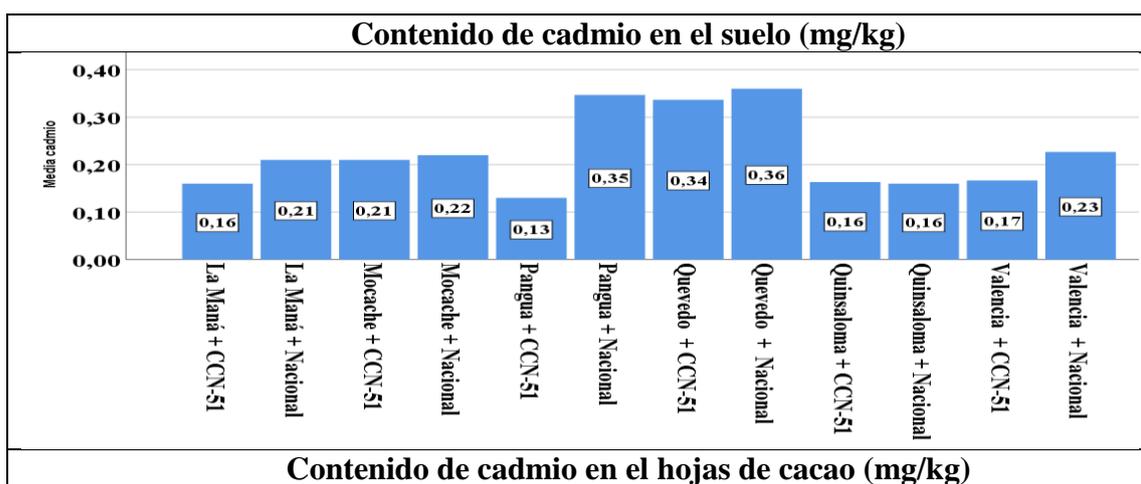
En la hoja de la mata de cacao se presentó un mayor contenido de cadmio en el cacao CCN-51 (2,20 mg/kg). En el polvo obtenido del grano de cacao, se presentó mayor contenido de cadmio en el cacao Nacional (0,87 mg/kg).

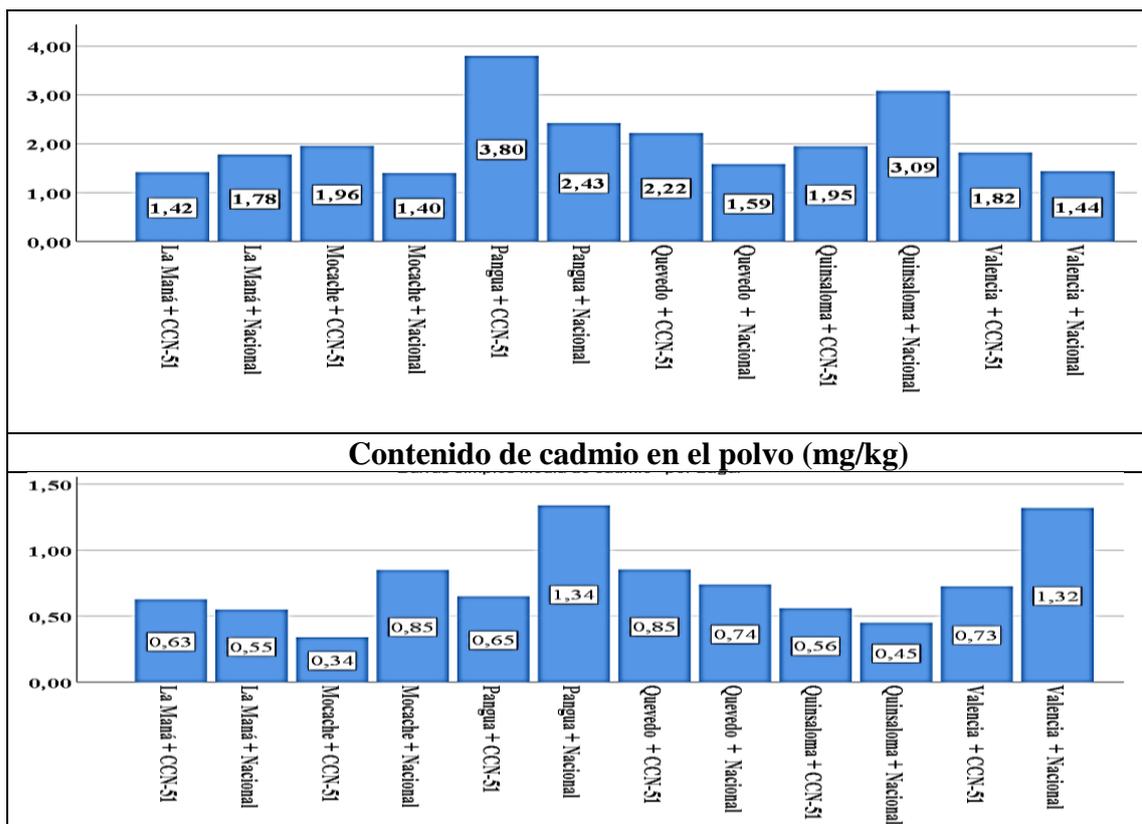
#### 4.2.2. Prueba de significación para cadmio de A\*B

**Tabla 12. Promedio de valores para cadmio A\*B**

Factor A	Factor A	Cadmio (suelo)	Cadmio (hojas)	Cadmio (polvo)
0Quevedo	0Nacional	0,36 E	1,59 C	0,74 E
0Quevedo	1CCN-51	0,34 E	2,22 G	0,85 F
1Valencia	0Nacional	0,23 D	1,44 B	1,32 G
1Valencia	1CCN-51	0,17 ABC	1,82 E	0,73 E
2Mocache	0Nacional	0,22 CD	1,40 A	0,85 F
2Mocache	1CCN-51	0,21 BCD	1,96 F	0,34 A
3Quinsaloma	0Nacional	0,16 AB	3,09 I	0,45 B
3Quinsaloma	1CCN-51	0,16 ABC	1,95 F	0,56 C
4La Maná	0Nacional	0,21 BCD	1,78 D	0,55 C
4La Maná	1CCN-51	0,16 AB	1,42 AB	0,63 D
5Pangua	0Nacional	0,35 E	2,43 H	1,34 G
5Pangua	1CCN-51	0,13 A	3,80 J	0,65 D

**Figura 9. Prueba de significación de Tukey para cadmio de A\*B**





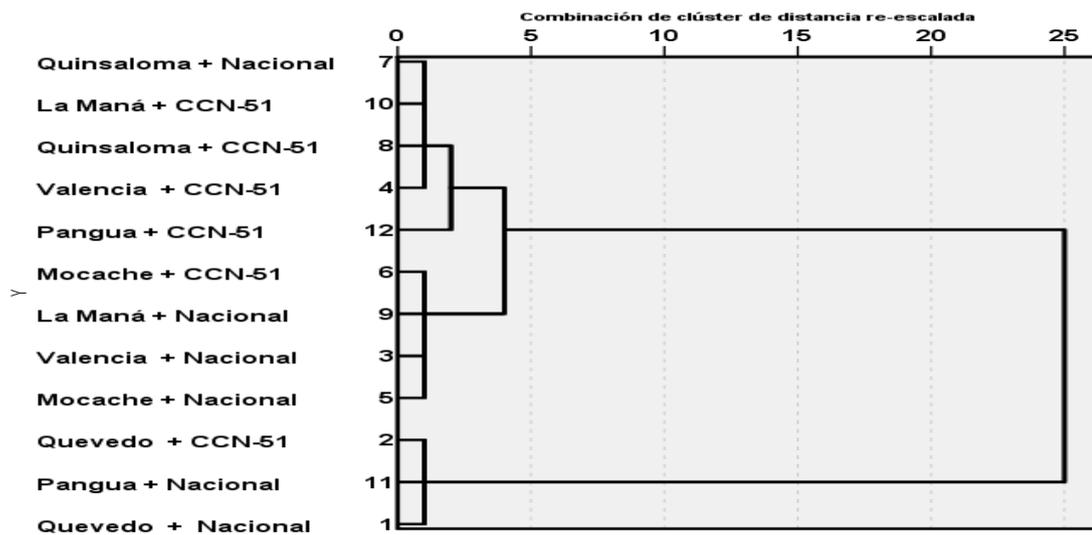
La figura 9 muestra los valores de Tukey ( $p < 0,05$ ) resumidos de las variables evaluada.

Para lo cual se determinó diferencia significativa en la interacción A\*B mostrándose, que en cuanto al suelo se presentó un mayor contenido de cadmio en: (Pangua + Nacional 0,35 mg/kg; Quevedo + CCN-51 0,34 mg/kg y Quevedo + Nacional 0,36 mg/kg). En la hoja de la mata de cacao se presentó un mayor contenido de cadmio en: (Pangua + CCN-51 3,80 mg/kg) y en el polvo obtenido del grano de cacao, se presentó mayor contenido de cadmio en: (Pangua + Nacional 1,34 mg/kg) y (Valencia + Nacional 1,32 mg/kg).

### 4.3. CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS MÉTODO VECINO MÁS PRÓXIMO EN CADMIO SUELO

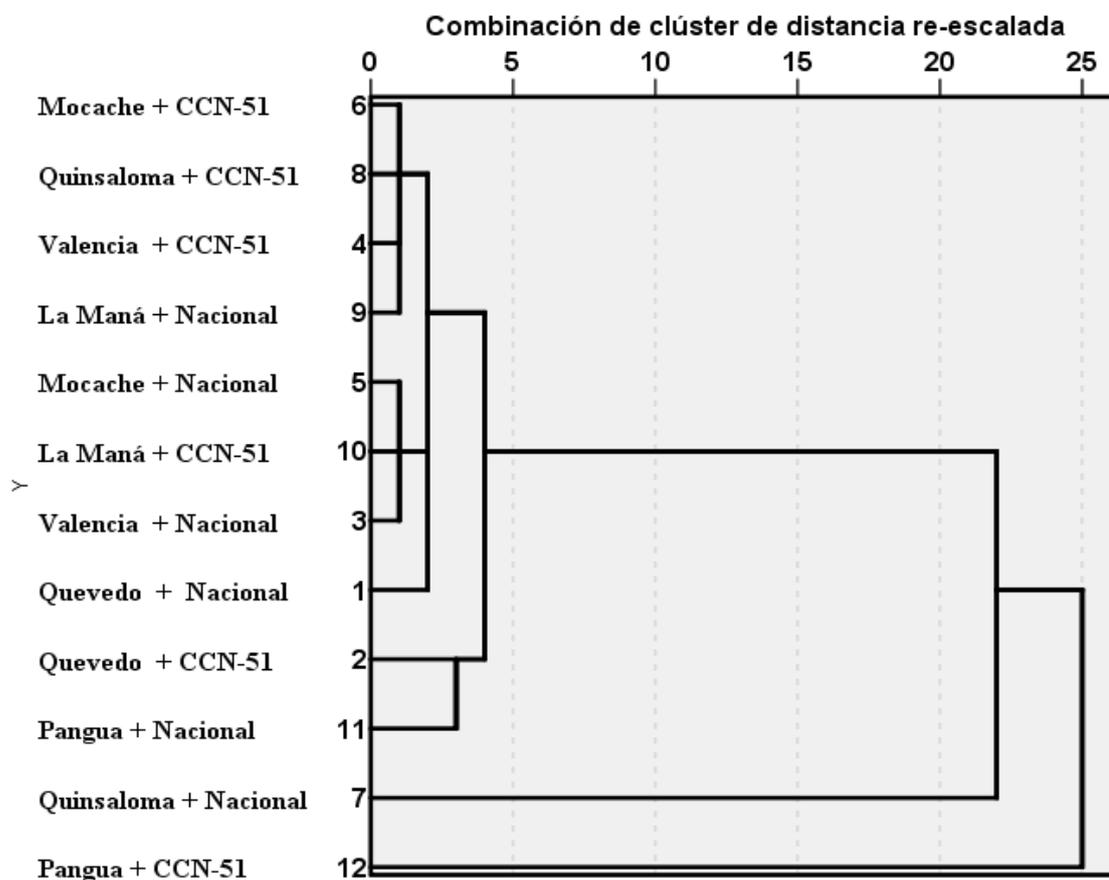
#### 4.3.1. Conglomerados Jerárquicos en suelo

Figura 10. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio.



La figura expresa que el primer conglomerado jerárquico por el vecino más próximo está conformado por: T7 0,16(Quinsaloma + Nacional); T10 0,16(La Maná + CCN-51); T8 0,16(Quinsaloma + CCN-51) y T4 0,17 (Valencia + CCN-51). El segundo conglomerado jerárquico se compone por: T8 0,13(Quinsaloma + CCN-51) y T12 0,16(Pangua + CCN-51). El tercer conglomerado jerárquico se compone por: T6 0,21(Mocache + CCN-51); T9 0,18(La Maná + Nacional); T3 0,23(Valencia + Nacional) y T5 0,22 (Mocache + Nacional).

### 4.3.2. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio hojas

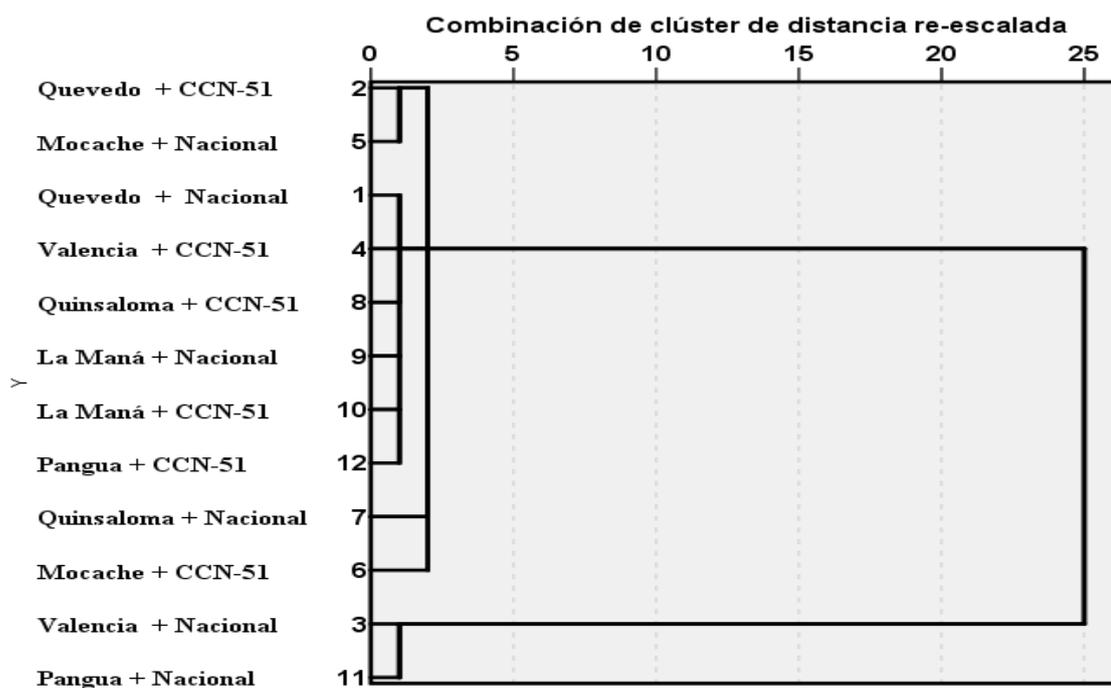


**Figura 11. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio hojas.**

La figura expresa que el primer conglomerado jerárquico por el vecino más próximo está conformado por: T6 1,96 (Mocache + CCN-51); T8 1,95(Quinsaloma + CCN-51); T4 1,82(Valencia + CCN-51) y T9 1,78 (La Maná + Nacional). El segundo conglomerado jerárquico se compone por: T5 1,40 (Mocache + Nacional) y T10 1,42 (La Maná + CCN-51); T3 1,44 (Valencia + Nacional) y T1 1,59 (Quevedo + Nacional). El tercer conglomerado jerárquico se compone por: T2 2,22 (Quevedo + CCN-51) y

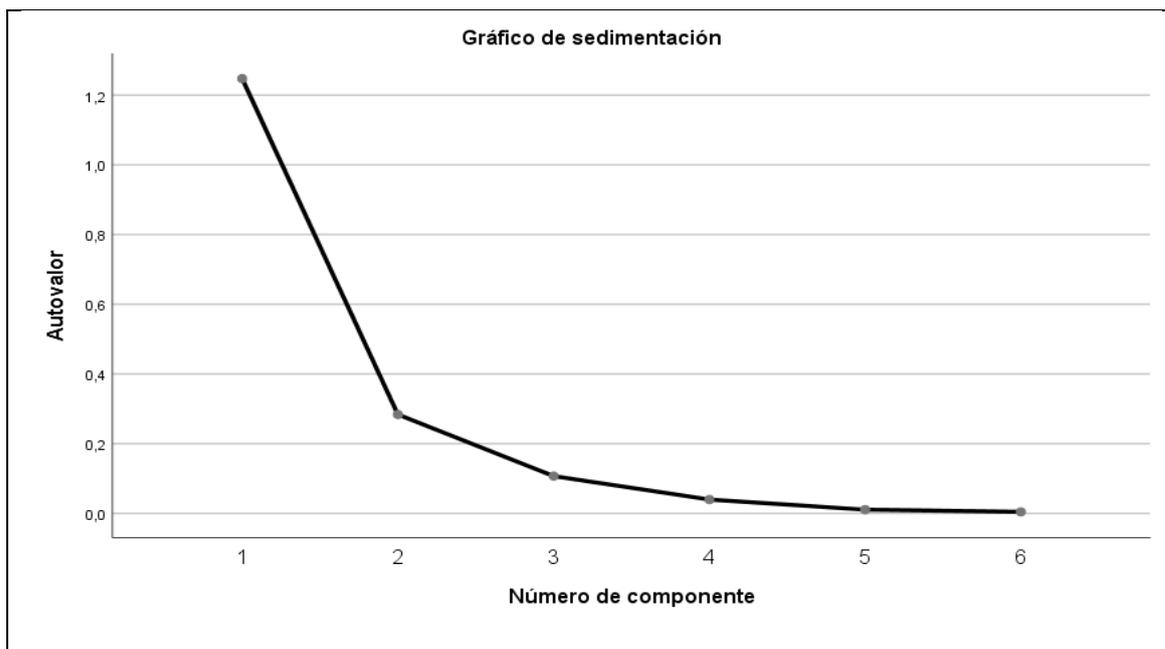
T11 2,43 (Pangua + Nacional). El cuarto conglomerado jerárquico se compone por: T7 3,09 (Quinsaloma + Nacional) y T12 3,80 (Pangua + CCN-51).

### 4.3.3. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio polvo



**Figura 12. Conglomerados Jerárquicos método vecino más próximo en cadmio polvo.**

La figura expresa que el primer conglomerado jerárquico por el vecino más próximo está conformado por: T6 1,96 (Mocache + CCN-51); T8 1,95(Quinsaloma + CCN-51); T4 1,82(Valencia + CCN-51) y T9 1,78 (La Maná + Nacional). El segundo conglomerado jerárquico se compone por: T5 1,40 (Mocache + Nacional) y T10 1,42 (La Maná + CCN-51); T3 1,44 (Valencia + Nacional) y T1 1,59 (Quevedo + Nacional). El tercer conglomerado jerárquico se compone por: T2 2,22 (Quevedo + CCN-51) y T11 2,43 (Pangua + Nacional). El cuarto conglomerado jerárquico se compone por: T7 3,09 (Quinsaloma + Nacional) y T12 3,80 (Pangua + CCN-51).



**Figura 13. Gráfico de sedimentación.**

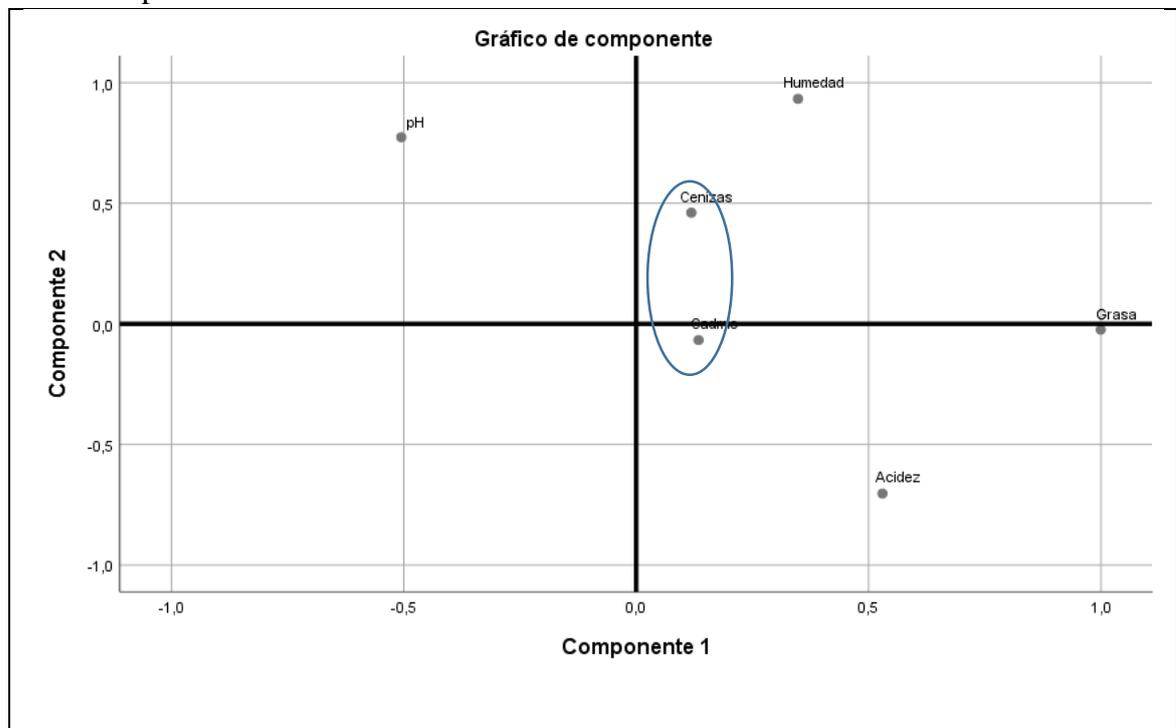
En estos resultados, los dos primeros componentes principales tienen valores propios mayores que 0,2. Estos componentes explican 90,39% de la variación en los datos. La gráfica de sedimentación muestra que los valores propios comienzan a formar una línea recta después del segundo componente principal. Esto explica que mayor incidencia en este estudio marcan los componentes Cadmio y Ph (figura 13).

**Tabla 13. Matriz de componentes.**

	Puro Componente		Reescalado Componente	
	1	2	1	2
Cadmio	,040	-,020	,134	-,067
pH	-,143	,219	-,506	,774
Acidez	,112	-,149	,530	-,704
Humedad	,166	,446	,348	,933
Cenizas	,030	,117	,119	,461
Grasa	1,088	-,026	,999	-,024

Método de extracción: análisis de componentes principales.

a. 2 componentes extraídos.



**Figura 14. Gráfico de componentes.**

La gráfica de influencias muestra visualmente los resultados de los dos primeros componentes. Cenizas y cadmio tienen influencias positivas grandes en el componente 1. Esto indica su relación de la cantidad de ceniza con la lectura de cadmio, pero no admite relación estrecha de otros factores como: Humedad, grasa y acidez con esta variable.

## **CAPÍTULO V.**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

“Si realmente crees que el medio ambiente es menos importante que la economía, intenta aguantar la respiración mientras cuentas tu dinero.

**Guy R. McPherson.**

## 5.1. CONCLUSIONES

- Los contenidos de Cd disponible y total en suelo hojas y en el polvo de cacao se encuentran espacialmente sectorizados, mostrando valores altos hacia la parte del subtropico de Cotopaxi Cantón Pangua.
- El contenido de cadmio de los diferentes lugares evaluados, en cuanto al suelo se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Quevedo (0,35 mg/kg). En la parte foliar de cacao se presentó un mayor contenido de cadmio en el cantón Pangua (3,12 mg/kg). En el polvo obtenido del grano de cacao, se presentó mayor contenido de cadmio en el cantón Pangua (1,34 mg/kg).
- Para los siguientes análisis se observó diferencia significativa y se pudo determinar que en: pH se encontró el valor más alto en (Quevedo + Nacional) (6,53), para la acidez el valor más alto se presentó en (Quevedo + CCN-51) (1,89%), el valor más alto de humedad se presentó en (Valencia + CCN-51) (5,66 %), para la variable cenizas se determinó que el mayor porcentaje se presentó en (Quinsaloma + Nacional) (4,52%), en cuanto a grasa el mayor valor se obtuvo en (Valencia + CCN-51) (44,60 %).
- Con respecto al análisis de conglomerados considerando las variables estudiadas, se pudo establecer que: Quinsaloma cacao Nacional, La Maná CCN-51, Quinsaloma CCN-51) y Valencia CCN-51, presentan estrecha relación con respecto al contenido de cadmio en suelo.

- Con respecto a la presencia de cadmio en hojas: Mocache CCN-51; Quinsaloma CCN-51; Valencia CCN-51 y La Maná cacao Nacional presentaron valores similares.
- Además, se concluye que en el polvo de Cacao del área de estudio ubicada en el cantón Pangua es de 1,34 mg/kg, se encuentra por encima de los límites máximos permisibles establecidos por la normativa ambiental vigente, No.1881/2006 en diversos productos de cacao en un rango de 0.10 a 0.80mg/kg.
- El análisis de componentes principales sitúa a los componentes Cadmio y pH con mayor representatividad, y una relación estrecha en el contenido de ceniza y grasa, mas no advierte incidencia de contenido de grasa, Ph, acidez o humedad.

## 5.2. RECOMENDACIONES

- Considerando incidencia de cadmio en cantidades si bien es cierto sobre niveles que la UE, considera altos por lo que se concluye que el cacao ecuatoriano en las localidades estudiadas no representa peligro para el consumidor, con la diferencia del cantón Pangua que debería ser profundizada la investigación, considerando que la industria además fabrica derivados de este producto con un máximo 75% de cacao.
- Es importante realizar un estudio para determinar el origen de este contaminante a fin de prevenir posible incremento, mediante un estudio del manejo de productos químicos que podrían afectar por su contenido.
- Se recomienda si es posible adoptar labores culturales mediante procedimientos orgánicos de cultivo, para mitigar la contaminación de los suelos debido a que podría existir relación de los ingredientes activos con la presencia de este metal.
- Se recomienda a los agricultores que deben solicitar a los exportadores e institutos de investigación capacitación sobre técnicas de manejo de agroquímicos fertilizantes fosfatados para una productividad ambientalmente sostenibles.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Akesson, J. &. (2009). *Current status of cadmium as an environmental health problem*,  
*Toxicol. ee.uu.*
- Amores, F. (2012). *Cadmio en suelos, almendras de chocolates;Implicaciones para exportacion de cacao.*
- Andia, C. (1997). *Cultivo y beneficio del cacao CCN51 (Vol. 1a edición)*. . Quito.
- ANECACAO. (2015). *Cacao nacional un producto emblematico del Ecuador.*  
Recuperado el 10 de Agosto de 2016, de <http://www.anecacao.com/es/quienes-somos/cacao-nacional.html>
- Atlas del cacao. (2006). *Foundation of the German Cocoa and Chocolate Industry.*  
Cocoa Statics 2005/2006.
- Badui, S. (2006). *Química de los Alimentos* . Mexico: D.F.: Pearson Education.  
Recuperado el 14 de Julio de 2016
- Benites, A. (2008). *Manejo integrado de Monilias en el cultivo de Cacaomediante el uso de fungicidas combinado con labores culturales.* Guayaquil.
- Cubillos, G., Merizalde , G. J., & Correa, E. (2008). *Manual de beneficio del cacao.*  
Medellin: Chocolates.com.
- Dubón, S. &. (1994). *Establecimiento y manejo de cacao con sombra: guía técnica para el extensionista forestal* . Ecuador.

- Estrada, C. &. (2011). *Guía técnica del cultivo de cacao manejado con técnicas agroecológicas*. El Salvador.
- Estrada, R. C. (2011). *Guía técnica del cultivo de cacao manejado con técnicas agroecológicas*. El Salvador.
- Estrada, R. C. (2011). *Guía técnica del cultivo de cacao manejado con técnicas agroecológicas*. El Salvador.
- FAO/OMS. (16 de Marzo de 2015). *PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS COMITÉ DEL CODEX SOBRE CONTAMINANTES DE LOS ALIMENTOS* . Recuperado el 12 de Noviembre de 2016, de ANTEPROYECTO DE NIVELES MÁXIMOS PARA EL CADMIO EN EL CHOCOLATE Y PRODUCTOS DERIVADOS DE CACAO :  
file:///C:/Users/Usuario/Desktop/codex%20alimentarius%20Cadmio%20investigacion.pdf
- Galán. (2000). *The role of clay mineral in removing and immobilizing heavy metal from contaminated soil*. EE.UU.
- Gonzales, F. (2007). *La protección jurídica para el cacao fino y de aroma del Ecuador*. Quito.
- Green. (1929). *The role of clay mineral in removing and immobilizing heavy metal from contaminated soil*. EE. UU.
- INEN299. (2013). *DETERMINACIÓN DE HUMEDAD PULVERIZADOS*. Recuperado el 18 de Junio de 2019, de <http://181.112.149.204/buzon/normas/299-1.pdf>

- INEN302. (1977). *DETERMINACIÓN DE CENIZAS PULVERIZADOS*. Recuperado el 18 de Junio de 2019, de <https://archive.org/details/ec.nte.0302.1980/page/n1>
- INIAP. (01 de Junio de 2015). *Metales pesados en cacao, perspectivas y posible manejo*. Recuperado el 21 de Octubre de 2016, de [http://nla.ipni.net/ipniweb/region/nla.nsf/e0f085ed5f091b1b852579000057902e/049b3f076c63e02705257e0e005767b1/\\$FILE/AA%20-%207%20Julio-2015.pdf](http://nla.ipni.net/ipniweb/region/nla.nsf/e0f085ed5f091b1b852579000057902e/049b3f076c63e02705257e0e005767b1/$FILE/AA%20-%207%20Julio-2015.pdf)
- Lopez, O. (2015). *Cacao y contenido de metales pesados*. Ecuador.
- Lopez, O. L. (2015 de Agosto de 2012). *Cacao y contenido de metales pesados*. Recuperado el 10 de Julio de 2016, de [https://www.researchgate.net/publication/281210344\\_Esquina\\_Tecnica\\_12\\_Agosto\\_2015\\_Cacao\\_y\\_contenido\\_de\\_metales\\_pesados](https://www.researchgate.net/publication/281210344_Esquina_Tecnica_12_Agosto_2015_Cacao_y_contenido_de_metales_pesados)
- Mendez, R. &. (2009). *Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua*. . Ecuador.
- Norvell, H. &. (2000). *Association of cadmium in durum wheat grain with soil chlorine and chelate - extractable soil cadmium*. . EE.UU.
- Paredes. (2009). *Manual de cultivo de cacao para la Amazonia Ecuatoriana*. Quito.
- Prieto, J., González, C., & Román, A. (2009). *Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes del suelo y aguas tropicales*. Agrocossyst.
- PROECUADOR. (2015). *Proecuador.gob.ec*. Ecuador.
- Ramirez, A. (2002). *Toxicología del cadmio conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos*. Recuperado el 14

de Julio de 2016, de

[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/anales/v63\\_n1/toxicologia.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/anales/v63_n1/toxicologia.htm)

Ramirez, L. &. (2007). *Análisis Estadístico de la Producción de Cacao en el Ecuador*. Guayaquil: libro.

Sayet. (Noviembre de 2013). *Metodos de deteccion y analisis de cadmio en cacao*. Recuperado el 14 de Julio de 2016, de <http://es.slideshare.net/RIICCHPeru/guia-de-metodos-de-deteccion-y-analisis-de-cadmio-en-cacao>

Soria. (2001). *Origen del cultivo y exportación en América Tropical*. Quito.

Vega, Calvo, & Pérez. (2010). *La teoría y la práctica en el laboratorio de química analítica I*. 1 ra edición.

Wacher, M. (2011). Microorganismos y Chocolate. *Revista Digital Universitaria*, 4-12.

Wakao. (2002). Estudio de la variación de alcaloides en cacao (*Theobroma cacao* L.) de producción nacional durante el proceso de beneficio. *Quito-Ecuador*, 4-12.

# **ANEXOS**

## Anexo 1. Certificado del análisis del sistema Urkund

Quevedo, 30 de junio del 2019

Sr. Ingeniero

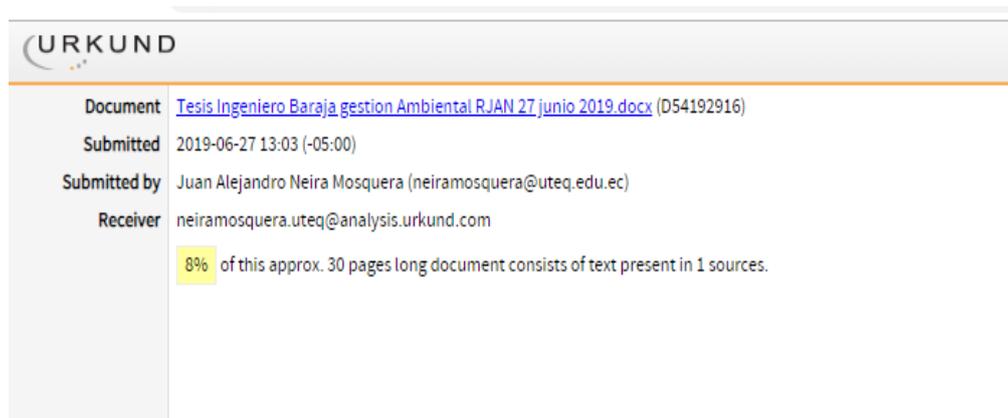
Roque Vivas Moreira

**DIRECTOR DE POSGRADO UTEQ**

Presente. -

De mis consideraciones

El suscrito, docente de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo, certifica que el proyecto de investigación titulado “**CONTENIDO DE CADMIO EN ALMENDRAS DE (CACAO) *Theobroma cacao* I. CONSIDERANDO VARIEDADES, CONDICIONES AGROECOLÓGICAS Y MANEJO INDUSTRIAL EN LAS PROVINCIAS DE LOS RIOS Y COTOPÁXI AÑO 2018**”, del estudiante del programa de Maestría de Gestión Ambiental, Ing. Edgar Baraja Palomo, fue subida al sistema URKUND y presento 8% de similitud; dicho porcentaje de similitud está dentro del rango aceptable según el reglamento e instructivos de graduación de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo.



URKUND	
Document	<a href="#">Tesis Ingeniero Baraja gestion Ambiental RJAN 27 junio 2019.docx</a> (D54192916)
Submitted	2019-06-27 13:03 (-05:00)
Submitted by	Juan Alejandro Neira Mosquera (neiramosquera@uteq.edu.ec)
Receiver	neiramosquera.uteq@analysis.urkund.com
	8% of this approx. 30 pages long document consists of text present in 1 sources.

Dr. Juan Alejandro Neira Mosquera, PhD.  
**DIRECTOR DE PROYECTO DE INVESTIGACION**

## ANEXO 2. Fotografías del Estudio



**Foto 1 Toma de muestra de suelo**



**Foto 2 Toma de muestra foliar**



**Foto 3 Muestra de almendras**



**Foto 4 Muestras recolectadas**

### ANEXO 3. Resultados de los Análisis de suelo, hoja y almendras

**LABORATORIO WSS**  
**WORLD SURVEY SERVICES ECUADOR S.A.**  
 Inspección & Certificación de Calidad  
 Página 1 de 2  
 R18-15-Pr-11/09-12-2018

  
Testing and Certification

**INFORME DE ENSAYO N° 1521-19**

Número de OT : 33838  
 Cliente : QUEVEXPOR S.A.  
 Dirección : Km. 1.5 Vía a Valencia  
 Nombre, número o correo de contacto : Joshue Manobanda Asis\_con1@quevelexport.com

Laboratorio : Aguas  
 Tipo de Muestra : Suelo  
 Origen de Muestra : Muestra proporcionada por el cliente  
 Temperatura de recepción : 27,9 °C

Tipo de envase : Funda Plástica  
 Cantidad de Muestra : 850 g  
 Hora Recepción : 11:23

Fecha de recepción : 11 de Marzo del 2019  
 Fecha Inicio de Ensayo : 26 de Marzo del 2019  
 Fecha Término de Ensayo : 01 de Abril del 2019

**RESULTADOS DE ANÁLISIS**

Muestra – Descripción	Ensayo	Resultado mg/kg	Incert.	LOD mg/kg	LOQ mg/kg	LMR mg/kg	Metodología
SUELO QUEVEDO – M # 1	CADMIO	0,36	-	0,05	0,125	-	Determinación de Cadmio en Suelos por Absorción Atómica – Método 3045-A-05 Métodos de análisis Recomendados para Suelos – Chile Rev. 20 05 / 3 1118 – Metals by Flame Atomic Absorption Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd Edition 2017/D033 Métodos analíticos SAA WEPAL-1996
SUELO CCN 51 - M # 2		0,34	-	0,05	0,125	-	
SUELO CACAO N INIERTO - M # 3		< LOQ	-	0,05	0,125	-	
SUELO CCN 51 - M # 4		0,17	-	0,05	0,125	-	
SUELO MOCACHE RIO EL PAPAVAL - M # 5		0,22	-	0,05	0,125	-	
SUELO CCN 51 - M # 6		0,21	-	0,05	0,125	-	
SUELO CCN 51 - M # 7		0,16	-	0,05	0,125	-	
SUELO QUINSALOMA - M # 8		0,16	-	0,05	0,125	-	
SUELO SRTA TRINIDAD FUENTES - M # 9		< LOQ	-	0,05	0,125	-	
SUELO PINELA VALENCIA - M # 10		0,16	-	0,05	0,125	-	
SUELO PONGUA – M # 11		< LOQ	-	0,05	0,125	-	
SUELO PIEDACITA PONGUA - M # 12		0,13	-	0,05	0,125	-	

**Comentarios:**  
 2526= SUELO QUEVEDO – M # 1  
 2526= SUELO CCN 51 - M # 2  
 2527= SUELO CACAO N INIERTO - M # 3  
 2528= SUELO CCN 51 - M # 4  
 2529= SUELO MOCACHE RIO EL PAPAVAL - M # 5  
 2530= SUELO CCN 51 - M # 6  
 2531= SUELO CCN 51 - M # 7  
 2532= SUELO QUINSALOMA - M # 8  
 2533= SUELO SRTA TRINIDAD FUENTES - M # 9  
 2534= SUELO PINELA VALENCIA - M # 10  
 2535= SUELO PONGUA - M # 11  
 2536= SUELO PIEDACITA PONGUA - M # 12

OFICINAS ADMINISTRATIVAS Y COMERCIAL: Av. Francisco de Orellana Edificio World Trade Center Torre B Piso 3 Of. 323 Phone: 593-4-2630234 - 2630233  
 LABORATORIO: Av. de las Américas 1608 y Av. Plaza Dajín - e-mail: wss@wss.ec  
 www.wss.ec Guayaquil - Ecuador

**LABORATORIO WSS**  
**WORLD SURVEY SERVICES ECUADOR S.A.**  
 Inspección & Certificación de Calidad  
 Página 2 de 2  
 R18-15-Pr-11/09-12-2018

  
Testing and Certification

**INFORME DE ENSAYO N° 1521-19**

**Observaciones:**  
 Los resultados corresponden tan sólo a las muestras sometidas a ensayo.  
 La reproducción parcial de este informe no está permitida sin la autorización por escrito de este laboratorio.  
 El muestreo no fue realizado por WSS, las referencias e identificación de las muestras fueron proporcionadas por el cliente y es de su exclusiva responsabilidad.  
 Las opiniones y/o interpretaciones no están dentro del alcance de Acreditación del SAE.  
 El tiempo de almacenamiento de los informes de ensayos es de 5 años

Incert. = Incertidumbre  
 ND= No Detectado  
 LOD= Límite de Detección      LOQ= Límite de Cuantificación      LMR= Límite Máximo Residual

Guayaquil, 01 de Abril del 2019

  
 Q.F. Ricardo Andrade S.  
 Jefe de Laboratorio Aguas  
 WSS ECUADOR S.A.

  
Testing and Certification

OFICINAS ADMINISTRATIVAS Y COMERCIAL: Av. Francisco de Orellana Edificio World Trade Center Torre B Piso 3 Of. 323 Phone: 593-4-2630234 - 2630233  
 LABORATORIO: Av. de las Américas 1608 y Av. Plaza Dajín - e-mail: wss@wss.ec  
 www.wss.ec Guayaquil - Ecuador

**INFORME DE ENSAYO N° 1522-19**

Número de OT : 33538  
 Cliente : QUEVEEXPORT S.A.  
 Dirección : Km. 1.5 Vía a Valencia  
 Nombre, número o correo de contacto : Joshue Manobanda Asis\_con1@queveexport.com

Laboratorio : Aguas  
 Tipo de Muestra : Hojas  
 Origen de Muestra : Muestra proporcionada por el cliente  
 Temperatura de recepción : 25.4 °C

Tipo de envase : Funda Plástica  
 Cantidad de Muestra : 23-45-35-54-48-45-49-  
 Hora Recepción : 07-50-55-40-52 g

Fecha de recepción : 11 de Marzo del 2019  
 Fecha Inicio de Ensayo : 26 de Marzo del 2019  
 Fecha Término de Ensayo : 01 de Abril del 2019

**RESULTADOS DE ANÁLISIS**

Muestra – Descripción	Ensayo	Resultado mg/kg	Incert.	LOD mg/kg	LOQ mg/kg	LMR mg/kg	Metodología
HOJAS CACAO NACIONAL M# 1	CADMIO	1,59	-	0,5	1	-	Determinación de Cadmio en Suelos (Hojas) por Absorción Atómica POE-LA-066 Métodos de análisis Recomendados para Suelos – Chile Rev. 2006 / 3111B – Método by Flame Atomic Absorption Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd Edition 2017/D033 Métodos analíticos SAA WEPAL-1996
HOJAS CACAO NACIONAL M# 2		2,22	-	0,5	1	-	
HOJAS NACIONAL INTERNO M# 3		1,44	-	0,5	1	-	
HOJAS CCNS1 M# 4		1,82	-	0,5	1	-	
HOJAS NACIONAL INTERNO M# 5		1,40	-	0,5	1	-	
HOJAS CCNS1 M# 6		1,96	-	0,5	1	-	
HOJAS CCNS1 M# 7		3,09	-	0,5	1	-	
HOJAS NACIONAL INTERNO H10 M# 8		1,95	-	0,5	1	-	
HOJAS CCNS1 M# 9		1,78	-	0,5	1	-	
HOJAS NACIONAL M# 10		1,42	-	0,5	1	-	
HOJAS NACIONAL 801 M# 11		2,43	-	0,5	1	-	
HOJAS CCNS1 M# 12		3,80	-	0,5	1	-	

**Comentarios:**

- 2538= HOJAS CACAO NACIONAL M# 1
- 2540= HOJAS CACAO NACIONAL M# 2
- 2542= HOJAS NACIONAL INTERNO M# 3
- 2544= HOJAS CCNS1 M# 4
- 2546= HOJAS NACIONAL INTERNO M# 5
- 2548= HOJAS CCNS1 M# 6
- 2550= HOJAS CCNS1 M# 7
- 2552= HOJAS NACIONAL INTERNO H10 M# 8
- 2554= HOJAS CCNS1 M# 9
- 2556= HOJAS NACIONAL M# 10
- 2558= HOJAS NACIONAL 801 M# 11
- 2560= HOJAS CCNS1 M# 12

**INFORME DE ENSAYO N° 1522-19**

**Observaciones:**

Los resultados corresponden tan sólo a las muestras sometidas a ensayo.  
 La reproducción parcial de este informe no está permitida sin la autorización por escrito de este laboratorio.  
 El muestreo no fue realizado por WSS; las referencias e identificación de las muestras fueron proporcionadas por el cliente y es de su exclusiva responsabilidad.  
 Las opiniones y/o interpretaciones no están dentro del alcance de Acreditación del SAE.  
 El tiempo de almacenamiento de los informes de ensayos es de 5 años

Incert. = Incertidumbre

ND= No Detectado

LOD= Limite de Detección      LOQ= Limite de Cuantificación      LMR= Limite Máximo Residual

Nota: Previo al análisis de Cadmio en hojas se realizó una digestión ácida.

Guayaquil, 01 de Abril del 2019

Q.F. Ricardo Andrade S.  
 Jefe de Laboratorio Aguas  
 WSS ECUADOR S.A.

**INFORME DE ENSAYO N° 1523-19**

Número de OT : 33538  
 Cliente : QUEVEXPOR S.A.  
 Dirección : Km. 1.5 Vía a Valencia  
 Nombre, número o correo de contacto : Joshue Manobanda Ásis\_con1@quevelexport.com

Laboratorio :  Aguas  
 Polvo de cacao  
 Tipo de Muestra : Muestra proporcionada por el cliente  
 Origen de Muestra :  
 Temperatura de recepción : 25,4 °C

Tipo de envase : Funda Plástica  
 Fecha de recepción : 11 de Marzo del 2019  
 Cantidad de Muestra : 430-480-485-500-395-445-480-500-515-519-490-500g  
 Fecha Inicio de Ensayo : 26 de Marzo del 2019  
 Hora Recepción : 11:23  
 Fecha Término de Ensayo : 01 de Abril del 2019

**RESULTADOS DE ANÁLISIS**

Muestra - Descripción	Ensayo	Resultado mg/kg	Incert.	LOD mg/kg	LOQ mg/kg	LMR* mg/kg	Metodología
POLVO DE CACAO - CACAO NACIONAL M# 1	CADMIO	ND	-	0.3	0.5	0.8	DETERMINACION DE CADMIO EN CACAO ENGRANO, PRODUCTOS DE CHOCOLATE SEMITERMINADOS Y TERMINADOS POR ABSORCIÓN ATÓMICA POE-LA-052 Determination of Cadmium, Lead, Copper and Arsenic in Raw Cocoa, Semifinished and Finishes Chocolate Products - Pertanika Vol 8 -1985 / Determinación de Cadmio en chocolate por horno de grafito- Thermo Scientific 2010 / Determinación de Cadmio en Cacao, Chocolate ISSN 1509-8637 /2016
POLVO DE CACAO CCNS1 M# 2		0,86	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 3		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCNS1 M# 4		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 5		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCNS1 M# 6		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCNS1 M# 7		<LOQ	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO H10 M# 8		0,7	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCNS1 M# 9		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL M# 10		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO 801 M# 11		<LOQ	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCNS1 8.03.2019 M# 12		1,55	-	0.3	0.5	0.8	

**INFORME DE ENSAYO N° 1523-19**

**Comentarios:**

- 2539= POLVO DE CACAO - CACAO NACIONAL M# 1
- 2541= POLVO DE CACAO CCNS1 M# 2
- 2543= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 3
- 2545= POLVO DE CACAO CCNS1 M# 4
- 2547= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 5
- 2549= POLVO DE CACAO CCNS1 M# 6
- 2551= POLVO DE CACAO CCNS1 M# 7
- 2553= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO H10 M# 8
- 2555= POLVO DE CACAO CCNS1 M# 9
- 2557= POLVO DE CACAO NACIONAL M# 10
- 2559= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO 801 M# 11
- 2561= POLVO DE CACAO CCNS1 8.03.2019 M# 12

**Observaciones:**

Los resultados corresponden tan sólo a las muestras sometidas a ensayo.  
 La reproducción parcial de este informe no está permitida sin la autorización por escrito de este laboratorio.  
 El muestreo no fue realizado por WSS, las referencias e identificación de las muestras fueron proporcionadas por el cliente y es de su exclusiva responsabilidad.  
 Las opiniones y/o interpretaciones no están dentro del alcance de Acreditación del SAE.  
 El tiempo de almacenamiento de los informes de ensayos es de 5 años

Incert. = Incertidumbre

ND= No Detectado

LOD= Limite de Detección      LOQ= Limite de Cuantificación  
 \* LMR= Limite Máximo Residual (UE 488/2014)

Guayaquil, 01 de Abril del 2019

Q.F. Ricardo Andrade S.  
 Jefe de Laboratorio Aguas  
 WSS ECUADOR S.A.

**INFORME DE ENSAYO N° 1523-19**

Número de OT : 33638  
 Cliente : QUEVEXPOR S.A.  
 Dirección : Km. 1.5 Vía a Valencia  
 Nombre, número o correo de contacto : Joshue Manobanda Asis\_con1@quevelexport.com

Laboratorio : Aguas  
 Tipo de Muestra : Polvo de cacao  
 Origen de Muestra : Muestra proporcionada por el cliente  
 Temperatura de recepción : 25.4 °C

Tipo de envase : Funda Plástica Fecha de recepción : 11 de Marzo del 2019  
 Cantidad de Muestra : 430-480-485-500-395-445-460-500-515-519-400-500g Fecha Inicio de Ensayo : 26 de Marzo del 2019  
 Hora Recepción : 11:23 Fecha Término de Ensayo : 01 de Abril del 2019

**RESULTADOS DE ANÁLISIS**

Muestra - Descripción	Ensayo	Resultado mg/kg	Incert.	LOD mg/kg	LOQ mg/kg	LMR* mg/kg	Metodología
POLVO DE CACAO - CACAO NACIONAL M# 1	CADMIO	ND	-	0.3	0.5	0.8	DETERMINACIÓN DE CADMIO EN CACAO ENGRANO, PRODUCTOS DE CHOCOLATE SEMITERMINADOS Y TERMINADOS POR ASOCIACIÓN ATÓMICA POE-LA-062 Determination of Cadmium, Lead, Copper and Arsenic in Raw Cacao, Semifinished and Finished Chocolate Products - Pertanika Vol 8 -1985 / Determinación de Cadmio en chocolate por horno de grafito-Thermo Scientific 2010 / Determinación de Cadmio en Cacao ,chocolate ISSN 1909-8637 /2016
POLVO DE CACAO CCON51 M# 2		0,88	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 3		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCON51 M# 4		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 5		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCON51 M# 6		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCON51 M# 7		<LOQ	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO H10 M# 8		0,7	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCON51 M# 9		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL M# 10		ND	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO 801 M# 11		<LOQ	-	0.3	0.5	0.8	
POLVO DE CACAO CCON51 8.03.2019 M# 12		1,55	-	0.3	0.5	0.8	

**INFORME DE ENSAYO N° 1523-19**

**Comentarios:**

2539= POLVO DE CACAO - CACAO NACIONAL M# 1  
 2541= POLVO DE CACAO CCON51 M# 2  
 2543= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 3  
 2545= POLVO DE CACAO CCON51 M# 4  
 2547= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO M# 5  
 2549= POLVO DE CACAO CCON51 M# 6  
 2551= POLVO DE CACAO CCON51 M# 7  
 2553= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO H10 M# 8  
 2555= POLVO DE CACAO CCON51 M# 9  
 2557= POLVO DE CACAO NACIONAL M# 10  
 2559= POLVO DE CACAO NACIONAL INTERNO 801 M# 11  
 2561= POLVO DE CACAO CCON51 8.03.2019 M# 12

**Observaciones:**

Los resultados corresponden tan sólo a las muestras sometidas a ensayo.  
 La reproducción parcial de este informe no está permitida sin la autorización por escrito de este laboratorio.  
 El muestreo no fue realizada por WSS, las referencia e identificación de las muestras fueron proporcionadas por el cliente y es de su exclusiva responsabilidad.  
 Las opiniones y/o interpretaciones no están dentro del alcance de Acreditación del SAE.  
 El tiempo de almacenamiento de los informes de ensayos es de 5 años

Incert. = Incertidumbre  
 ND= No Detectado  
 LOD= Limite de Detección      LOQ= Limite de Cuantificación  
 \* LMR= Limite Máximo Residual (UE 488/2014)

Guayaquil, 01 de Abril del 2019

Q.F. Ricardo Andrade S.  
 Jefe de Laboratorio Aguas  
 WSS ECUADOR S.A.