

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS

**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES EN GRANOS
DE CACAO SECO Y TOSTADO DE LA VARIEDAD CHUNCHO
(*Theobroma cacao L.*) DE LA PROVINCIA DE LA CONVENCIÓN -
CUSCO**

PRESENTADO POR:

Br. NELY CASTRO CANSAYA

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL
DE QUÍMICO**

ASESORES:

Dra. NORMA TISOC LATORRE

Dr. DINO L. QUISPE GUZMÁN

CUSCO - PERÚ

2026



Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el Asesor DR. DINO LUCIO QUISPE GÚZMAN.....
..... quien aplica el software de detección de similitud al
trabajo de investigación/tesis titulada: EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES
EN GRANOS DE CACAO SECO Y TOSTADO DE LA VARIEDAD CHUNCHO
(THEOBROMA CACAO L.) DE LA PROVINCIA DE LA CONVENCIÓN -
CUSCO.

Presentado por: NELY CASTRO CONSOLIDA..... DNI N° 48527118.....;
presentado por: DNI N°:
Para optar el título Profesional/Grado Académico de QUÍMICO

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 2 veces, mediante el
Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de**
Similitud en la UNSAAC y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 8 %.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	<u>X</u>
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 10 de AGOSTO de 2026

[Firma]
Firma
Post firma DINO LUCIO QUISPE GÚZMAN
Nro. de DNI 23947454
ORCID del Asesor 0000-0003-2295-1141

[Firma]
NORTA TISOC LATORRE
DNI: 23918688
0000-0001-8400-0961

Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: oid: 27259:613501371

NELY CASTRO CANSAYA - Evaluación del contenido de metales de granos de cacao seco y tostado de la variedad chuncho (Th...

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:613501371

Fecha de entrega

10 ago 2026, 9:36 a.m. GMT-5

Fecha de descarga

10 ago 2026, 10:18 a.m. GMT-5

Nombre del archivo

NELY CASTRO CANSAYA - Evaluación del contenido de metales de granos de cacao seco y tostado....docx

Tamaño del archivo

33.2 MB

161 páginas

36.008 palabras

186.240 caracteres

8% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Exclusiones

- N.º de coincidencias excluidas

Fuentes principales

- 7%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 5%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

DEDICATORIA

A Dios, por brindarme salud, fuerza y valor para alcanzar una de las metas más importantes de mi vida.

A mi padre, Manuel E., por impulsarme a seguir adelante incluso cuando las circunstancias no eran favorables y a mi madre Angela, por su apoyo incondicional.

A mi hija Meghan S., quien estuvo presente en todo este proceso y aun sin saberlo, se convirtió en mi gran apoyo.

AGRADECIMIENTO

Primeramente, agradecer infinitamente a mis padres por brindarme su apoyo y confianza. A mi padre Manuel E. Castro por sus innumerables consejos y por enseñarme a ser resiliente y a mi madre Angela Cansaya quien me enseñó a trabajar por las metas que uno desea. A mi hija Meghan Stefania quien es el pilar de mis sueños.

A mis directores Dr. Dino L. Quispe Guzmán y la Dra. Norma Tisoc Latorre, por confiar en mi persona, por sus enseñanzas, sus consejos, riñas y sobre todo por su tiempo brindado. Agradezco cada uno de sus consejos y valoro mucho el darme la oportunidad de crecer profesionalmente bajo la guía de ustedes Dr. Dino y Dra. Norma.

De la misma forma, quiero agradecer al Laboratorio Institucional en Análisis Geoquímico Ambiental (AGA) de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco por brindarme facilidades con los materiales y equipos necesarios para realizar mi tesis; asimismo, expresar mi agradecimiento al equipo de investigación del AGA , por acompañarme en el proceso de la tesis, por las sugerencias, por revisar y comentar los innumerables bosquejos de tesis, por la paciencia que me tuvieron en los días que ni yo misma me soportaba, a ustedes mis estimados Saida, Gabriel, Belisario, Roy, Laureano y Katerin.

¡¡¡Muchas gracias a todos y cada uno de ustedes, por todo el apoyo brindado ...!!!

RESUMEN

El Perú posee una amplia diversidad genética de *Theobroma cacao L.*, destacando el cacao Chuncho cultivado en la provincia de La Convención (Cusco), reconocido por su alta calidad y perfil aromático. Sin embargo, la presencia de metales puede afectar su calidad e inocuidad. En este contexto, el objetivo del estudio fue determinar el contenido de metales en granos de cacao seco y tostado para evaluar su calidad e inocuidad. Para ello se recolectaron en total 10 muestras de cacao provenientes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba. Se realizaron análisis fisicoquímicos (humedad, cenizas y grasa) y análisis elemental mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Microondas (MP-AES). Asimismo, los datos fueron evaluados mediante Análisis de Componentes Principales (PCA).

Los resultados mostraron contenidos de humedad de 4.2803 % y 0.1701 %, cenizas de 2.7181 % y 2.8567 %, y grasa de 46.8739 % y 60.8382 % para cacao seco y tostado, respectivamente, encontrándose dentro de los rangos establecidos para la calidad del cacao. Asimismo, el análisis de los 15 elementos (Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Na, Ca, Mg, K, Pb, Cd, As y Hg) evidenció concentraciones que no superaron los límites máximos permitidos por las normativas nacionales e internacionales. Los elementos mayoritarios fueron K (1.0069 %), Mg (0.3594 %) y Ca (0.0747 %). Se concluye que el cacao Chuncho de la provincia de La Convención presenta una composición elemental segura y apta para el consumo humano.

PALABRAS CLAVE: *Theobroma cacao L.*, Espectroscopía de emisión, Metales, Codex Alimentarius.

ABSTRACT

Perú possesses a wide genetic diversity of *Theobroma cacao* L., notably the Chuncho cocoa variety grown in the province of La Convención (Cusco), which is renowned for its high quality and aromatic profile. However, the presence of metals can affect its quality and safety. Against this background, the aim of the study was to determine the metal content in dried and roasted cocoa beans in order to assess their quality and safety. To this end, a total of 10 cocoa samples were collected from the districts of Echarate, Quellouno and Vilcabamba. Physicochemical analyses (moisture, ash and fat) and elemental analyses were carried out using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES). Furthermore, the data were evaluated using Principal Component Analysis (PCA).

The results showed moisture contents of 4.2803 % and 0.1701 %, ash contents of 2.7181 % and 2.8567 %, and fat contents of 46.8739 % and 60.8382 % for dry and roasted cocoa, respectively, all of which fell within the established ranges for cocoa quality. Furthermore, analysis of the 15 elements (Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Na, Ca, Mg, K, Pb, Cd, As and Hg) revealed concentrations that did not exceed the maximum limits permitted by national and international regulations. The most abundant elements were K (1.0069 %), Mg (0.3594 %) and Ca (0.0747 %). It is concluded that Chuncho cocoa from the province of La Convención has a safe elemental composition and is suitable for human consumption.

KEYWORDS: *Theobroma cacao* L., Emission spectrometry, Metals, Codex Alimentarius.

ÍNDICE

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	5
Problema General	5
Problemas Específicos	5
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	6
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	8
Objetivo General.....	8
Objetivos Específicos	8
CAPÍTULO I.....	9
MARCO TEÓRICO	9
1.1 Antecedentes	9
1.1.1 Antecedes Internacionales	9
1.1.2 Antecedentes Nacionales	11
1.1.3 Antecedentes Locales	13
1.2 Origen del Cacao.....	13
1.2.1 Clasificación del Cacao	14
1.2.2 Composición Química del Cacao	15
1.2.3 Fermentación del Cacao	15
1.2.4 Proceso de Fermentación.....	16
1.2.5 Métodos de Fermentación del Cacao.....	18
1.2.6 Producción del Cacao a Nivel Mundial y Local.....	22
1.3 Variedades del Cacao	25
1.3.1 Las Variedades de Cacao en el Perú.....	31
1.3.2 Variedad del Cacao Chuncho en la Región Cusco	32
1.4 Beneficios del Cacao.....	34
1.4.1 Económico	34
1.4.2 Salud	35
1.4.3 Industria Farmacológica	36
1.5 Metales en Suelo	36

1.5.1	Metales en Alimentos	38
1.5.2	Metales en Cacao	39
1.6	Riesgos a la Salud por Metales	40
1.7	Plan de Muestreo	44
1.7.1	Muestreo	44
1.7.2	Muestreo en Alimentos	44
1.7.3	Tipos de Muestreo para Alimentos	45
1.8	Humedad	45
1.9	Cenizas	46
1.10	Grasa	46
1.11	Digestión Ácida	47
	Digestión por Microondas	48
1.12	Técnicas de Análisis Elemental en Alimentos	48
1.12.1	Espectroscopía de Emisión Atómica (AES)	49
1.12.2	Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Microondas (MP- AES)	49
1.12.3	Técnica de Generación de Hidruros	51
1.13	Material de Referencia Certificado (MRC)	51
1.14	Regulaciones Internacionales y Nacionales para Metales en Cacao	52
1.14.1	Normas Internacionales	52
1.14.2	Normas Nacionales	53
	HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN	55
	Hipótesis General	55
	Hipótesis Específica	55
	CAPÍTULO II	56
	DISEÑO METODOLÓGICO	56
2.1	Tipo y Nivel de Investigación	56
2.2	Diseño de la Investigación	56
2.3	Población, Muestra y Unidad Experimental	56
2.3.1	Población	56
2.3.2	Muestra	56
2.3.3	Unidad Experimental	57
2.4	Variables	57
2.4.1	Variables Independientes	57
2.4.2	Variables Dependientes	57

2.4.3	Operacionalización de Variables.....	57
2.5	Materiales, Reactivos y Equipos	58
2.5.1	Materiales	58
2.5.2	Reactivos	58
2.5.3	Equipos.....	60
2.6	Lugar de Ejecución.....	61
2.7	Zona de Muestreo	61
2.7.1	Echarate.....	63
2.7.2	Quellouno	63
2.7.3	Vilcabamba.....	64
2.8	Muestreo.....	65
2.9	Tratamiento de Muestra	66
2.10	Determinación de Humedad.....	66
2.11	Determinación de Cenizas.....	67
2.12	Determinación de Grasa	68
	Purificación de la Bencina Comercial	69
2.13	Digestión	69
2.14	Determinación de Metales Mediante MP-AES.....	70
a.	Método de Hidruros para As y Hg.....	73
	Preparación de NaBH ₄ al 0.6%	74
2.15	Técnica Estadística de Análisis de Componentes Principales (ACP)	74
CAPÍTULO III.....		75
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		75
3.1	Determinación de Humedad.....	75
3.2	Determinación de Ceniza	77
3.3	Determinación de Grasa	81
3.4	Análisis Elemental.....	85
3.4.1	Resultados del Análisis Elemental del MRC	85
3.4.2	Análisis Elemental en Muestras de “Grano de Cacao Seco y Tostado”	85
a.	Determinación de Metales Mayoritarios	85
b.	Determinación de Metales Minoritarios.....	89
c.	Determinación de Metales Traza.....	90
3.4.3	Análisis Elemental en “Cenizas” de Granos de Cacao Seco y Tostado.....	94
a.	Determinación de Metales Mayoritarios	94
b.	Determinación de Metales Minoritarios.....	96

c.	Determinación de Metales Traza.....	97
3.4.4	Análisis Elemental en “Cenizas de Cáscara” de Grano de Cacao Seco y Tostado.....	100
a.	Determinación de Metales Mayoritarios	100
b.	Determinación de Metales Minoritarios.....	101
c.	Determinación de Metales Traza.....	102
3.5	Resultados de la Técnica de Procesamiento y Análisis de Datos	104
3.5.1	Análisis de Componentes Principales (ACP) del Perfil Elemental de Granos de Cacao Seco, Tostado y Pasta Comercial.....	104
3.5.2	Análisis de Componentes Principales (ACP) para el Análisis Elemental de “Cenizas” de Granos de Cacao Seco, Tostado y Pasta Comercial.	108
3.5.3	Análisis de Componentes Principales (ACP) para el Análisis Elemental de “Cenizas de Cáscara” de Granos de Cacao Seco y Tostado.....	112
CONCLUSIONES.....		117
RECOMENDACIONES		119
REFERENCIAS		120
ANEXOS		125
MATRIZ DE CONSISTENCIA.....		145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Clasificación taxonómica del cacao</i>	14
Tabla 2 <i>Composición química del cacao (seco)</i>	15
Tabla 3 <i>Producción de cacao en grano por principales países en el mundo: 2017-2024 (miles de toneladas)</i>	23
Tabla 4 <i>Perú: Producción regional de cacao en grano de 2017-2023</i>	24
Tabla 5 <i>Caracterización del potencial genético del cacao en el Perú</i>	31
Tabla 6 <i>Niveles máximos permisibles internacionales y nacionales</i>	54
Tabla 7 <i>Operacionalización de variables</i>	58
Tabla 8 <i>Método de Digestión por Microondas</i>	70
Tabla 9 <i>Porcentaje de humedad de grano de cacao seco y tostado</i>	76
Tabla 10 <i>Porcentaje de ceniza de granos de cacao seco y tostado, cascara de cacao (seco y tostado) y pasta de cacao comercial</i>	79
Tabla 11 <i>Porcentaje de grasa de granos de cacao seco y tostado, asimismo de pasta de cacao comercial</i>	83
Tabla 12 <i>Resultados del MRC</i>	85
Tabla 13 <i>Análisis elemental de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial</i>	93
Tabla 14 <i>Análisis elemental en cenizas de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial</i>	99
Tabla 15 <i>Análisis elemental en cenizas de cascara de granos de cacao seco y tostado</i>	103
Tabla 16 <i>Datos estadísticos descriptivos de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial</i>	104
Tabla 17 <i>Matriz de correlación de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial</i>	105

Tabla 18 <i>Datos estadísticos descriptivos de muestras de ceniza de cacao seco, tostado y pasta comercial</i>	109
Tabla 19 <i>Matriz de correlación de muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial</i>	109
Tabla 20 <i>Datos estadísticos descriptivos de muestras de cenizas de cascara de cacao seco y tostado</i>	113
Tabla 21 <i>Matriz de correlación de las muestras de cenizas de cascara de cacao seco y tostado</i>	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Proceso de fermentación en el cacao a partir de la glucosa</i>	18
Figura 2 <i>Fermentación de cacao en cajón de madera</i>	20
Figura 3 <i>Fermentación del cacao en sacos de yute</i>	21
Figura 4 <i>Fermentación del cacao en montón</i>	22
Figura 5 <i>Variedad de cacao Criollo</i>	26
Figura 6 <i>Variedad de cacao Forastero</i>	28
Figura 7 <i>Variedad de cacao Trinitario</i>	29
Figura 8 <i>Clasificación y origen de variedades híbridas de cacao</i>	30
Figura 9 <i>Variedad de cacao Chuncho</i>	33
Figura 10 <i>Estructura química de Cafeína, Teobromina y Teofilina</i>	36
Figura 11 <i>Diagrama de flujo de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES)</i>	50
Figura 12 <i>Ubicación de la zona de muestreo</i>	62
Figura 13 <i>Infografía del equipo MP-AES</i>	72
Figura 14 <i>Comparación porcentual de humedad entre grano de cacao seco y tostado</i>	77
Figura 15 <i>Comparación de porcentaje de ceniza en granos de cacao seco y tostado, cascara de cacao (seco y tostado) y en pasta comercial</i>	81
Figura 16 <i>Comparación del porcentaje de grasa en granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial</i>	84
Figura 17 <i>Comparación porcentual de elementos mayoritarios (K, Mg y Ca) en granos de cacao seco</i>	87

Figura 18 <i>Comparación porcentual de elementos mayoritarios (K, Mg y Ca) en granos de cacao tostado y pasta comercial.....</i>	88
Figura 19 <i>Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Mg y Ca) de granos de cacao seco.....</i>	95
Figura 20 <i>Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Mg y Ca) de granos de cacao tostado y pasta comercial.....</i>	96
Figura 21 <i>Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Ca, Mg y Na) de cascara de granos de cacao seco y tostado.....</i>	101
Figura 22 <i>Sedimentación de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.....</i>	106
Figura 23 <i>Biplot de las muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.....</i>	108
Figura 24 <i>Sedimentación de las muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.....</i>	110
Figura 25 <i>Biplot de las muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.....</i>	112
Figura 26 <i>Sedimentación de las muestras de cenizas de cascara de cacao seco y tostado.....</i>	114
Figura 27 <i>Biplot de las muestras de cenizas de cascara de cacao seco y tostado.....</i>	116

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
ACP	Análisis de Componentes Principales
AES	Espectrometría de Emisión Atómica
AGA	Análisis Geoquímico Ambiental
CCN	Colección Castro Naranjal
CE	Comunidad Europea
COVENIN	Comisión Venezolana de Normas Industriales
DAAM	Digestión Ácida Asistida por Microondas
DCA	Diseño Completamente al Azar
EET	Estación Experimental Tropical
ETAAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica
FAAS	Espectrometría de Absorción Atómica de Llama
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
HG-AFS	Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros
IARC	Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer
ICCO	Organización Internacional de Cacao
ICP-MS	Espectrometría de Emisión de Plasma con Acoplamiento Inductivo
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente
ICS	Imperial College Selection
INACAL	Instituto Nacional de Calidad
INEI	Instituto Nacional de Estadística e Informática
ISO/IEC	Organización Internacional de Normalización/Comisión Electrotécnica Internacional
LMP	Límites Máximos Permisibles
MIDAGRI	Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego
MINAGRI	Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego
MP-AES	Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas
MRC	Material de Referencia Certificado
NM	Niveles Máximos

NTP	Normas Técnicas Peruanas
OMS	Organización Mundial de la Salud
PBI	Producto Bruto Interno
POP	Palmítico - Oleico - Palmítico
POS	Palmítico - Oleico - Esteárico
SENASA	Servicio Nacional de Sanidad Agraria del Perú
SNC	Sistema Nervioso Central
SOS	Esteárico - Oleico - Esteárico
UE	Comisión de la Unión Europea
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UTM	Universal Transverse Mercator
VRAE	Valle de los ríos Apurímac y Ene
WDR	Wide Dynamic Range
XRF	Fluorescencia de Rayos X
Milli Q	Agua Ultrapura Tipo I

INTRODUCCIÓN

El suelo se forma por la interacción entre la atmósfera, hidrósfera, biósfera y geósfera, en una zona denominada zona crítica (Brantley et al., 2017). Su formación ocurre por la meteorización de las rocas y procesos microbiológicos, dando origen a una fase líquida con sustancias disueltas y una fase sólida compuesta principalmente por minerales provenientes de la roca madre (Galán & Romero, 2008).

El suelo es el medio esencial para el crecimiento de las plantas y mantiene una relación directa con ellas, además del agua y la atmósfera (Lopez, 2000). Contiene metales u oligoelementos necesarios para el desarrollo vegetal, los cuales pueden tener un origen natural (geogénico) o derivar de actividades humanas (antropogénico), como la minería, la industria, la agricultura y los residuos urbanos, convirtiéndose en una posible fuente de contaminación para las plantas y los alimentos (Prieto et al., 2009).

Las investigaciones sobre la relación suelo - planta se centran en comprender cómo los metales interactúan con compuestos químicos y fisiológicos de las plantas (Lamz & González, 2013); debido a su afinidad con distintos ligandos oxigenados, nitrogenados y sulfurados. Las plantas cuentan con mecanismos para absorber, transportar y acumular metales, lo que influye en la presencia de estos elementos en los alimentos (Barceló & Poschenrieder, 1992). El cacao, por su importancia comercial, está sujeto a normas internacionales que establecen límites máximos permitidos de metales para garantizar su inocuidad y facilitar su exportación.

A nivel mundial, los principales productores de cacao son Costa de Marfil, Ghana, Camerún, Nigeria, Ecuador, Brasil y Perú. En el Perú, la producción ha crecido de manera sostenida, destacando las variedades trinitarias, forastero amazónico y criollo. Las regiones con mayor producción son San Martín, Junín, Ucayali, Huánuco y Cusco (MIDAGRI, 2024).

El Perú es reconocido por producir cacao fino y de aroma, además de ser el segundo productor mundial de cacao orgánico y albergar una gran diversidad genética de esta especie (Ministerio de Agricultura y Riego [MINAGRI], 2016). El uso de fertilizantes y plaguicidas durante la producción del cacao (*Theobroma cacao L.*) puede favorecer la incorporación de metales a la planta, los cuales pueden acumularse en los granos (López & Gil, 2017). Como consecuencia, el consumo de cacao y sus derivados puede representar un riesgo para la salud cuando estos metales se encuentran en concentraciones elevadas, ya que algunos tienen carácter acumulativo en el organismo (López & Gil, 2017).

Los metales y no metales como el cobre (Cu), zinc (Zn) y selenio (Se) son esenciales para el organismo en bajas concentraciones, pero en concentraciones altas pueden resultar tóxicos (Bautista et al., 2011). En este contexto, la importancia de desarrollar la presente investigación radica en aportar información sobre el contenido elemental en granos de cacao seco y tostado producidos en los distritos de: Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención-Cusco. Para ello, se emplea un material de referencia certificado (MRC) para la determinación de metales contaminantes, lo cual asegura la confiabilidad de los resultados obtenidos. Asimismo, la investigación busca evaluar si las concentraciones de dichos metales se encuentran dentro de los límites establecidos por normativas internacionales y nacionales, tales como: el Codex Alimentarius, Comisión de la Unión Europea (UE), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y las Normas Técnicas Peruanas (NTP). En este sentido, los resultados permiten determinar si los granos de cacao producidos en la región cumplen con los rangos exigidos y, por tanto, con los estándares de calidad requeridos en el mercado nacional e internacional.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del medio ambiente constituye uno de los problemas más graves a nivel global que ha generado preocupación por la presencia de contaminantes en los alimentos, principalmente debido al uso de fertilizantes industriales y plaguicidas. Estos insumos, aunque incrementan la producción agrícola, favorecen la contaminación por metales de origen antropogénico, los cuales pueden ser absorbidos y bioacumulados por las plantas, comprometiendo la seguridad alimentaria y la salud del consumidor (Lopez, 2000).

En la provincia de La Convención, la producción y exportación de cacao orgánico ha experimentado un crecimiento significativo en los últimos años; sin embargo, existe la posibilidad de contaminación por metales en los granos de cacao durante las etapas de cultivo, producción y transformación. Esta situación podría comprometer la calidad del producto y limitar su competitividad en los mercados internacionales, generando preocupación entre los productores y los países importadores. Asimismo, el consumo de alimentos contaminados con metales representa un problema de salud pública a nivel global, debido a sus efectos adversos en la salud humana, especialmente en poblaciones vulnerables como niños, adultos mayores, mujeres y personas con enfermedades preexistentes (Reyes et al., 2016).

La presencia de Cd, As, Pb, Hg y Cu en muestras de *Theobroma cacao L.*, podría estar asociada al uso de plaguicidas y fertilizantes durante su producción (Polo & Sulca, 2018). Estos metales pueden incorporarse al organismo humano mediante el consumo de derivados del cacao, generando efectos adversos en la salud tales como: anemia, pérdida de memoria, deficiencia intelectual y daño al sistema nervioso central (SNC) (Rodríguez, 2017). Así mismo, estos metales pueden llegar a almacenarse en los huesos hasta por 30

años aproximadamente, debido a su carácter acumulativo; siendo una de las causas de la osteoporosis (Jiménez et al., 2017; Polo & Sulca, 2018).

Los valles de la región del Cusco, en particular la provincia de La Convención, se caracterizan por la producción de cacao de la variedad Chunchu, reconocida por su alta calidad (cacao fino y de aroma) y adecuado perfil sensorial. No obstante, la posible presencia de metales en los granos de cacao puede comprometer su calidad e inocuidad, representando un riesgo para la salud del consumidor y restringiendo su aceptación en mercados internacionales con normativas estrictas.

El Servicio Nacional de Sanidad Agraria del Perú (SENASA) es la entidad que se encarga de planificar, organizar, ejecutar programas y planes específicos que reglamentan la producción de alimentos (SENASA, 2012). Sin embargo, la limitada labor de monitoreo y capacitación a los productores de cacao podría afectar la obtención de productos inocuos para el consumo humano. Estudios realizados en diversas regiones señalan que el contenido de metales en el cacao varía según factores como el tipo de suelo, las prácticas agrícolas y las etapas de procesamiento, lo que refuerza la necesidad de un control más riguroso durante la producción.

El cacao Chunchu atraviesa diversas etapas de procesamiento, tales como la fermentación, el secado al sol y el tostado; sin embargo, no se ha evaluado de manera suficiente como estos procesos influyen en la concentración de metales pesados en los granos. Esta situación genera incertidumbre respecto a si los métodos actuales garantizan la inocuidad y competitividad del producto. En este contexto, surge la necesidad de investigar la variación del contenido de metales en granos de cacao Chunchu seco y tostado, provenientes de los distritos de Echarate (La Calzada, Pampa de Echarate y centro poblado de Kiteni), Quellouno (cuenca de Llacco Yavero y centro poblado de Estrella) y Vilcabamba (Valle de San Miguel) de la provincia de La Convención-Cusco.

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Problema General

¿Cumplirán los límites máximos permisibles establecidos en la normativa vigente las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado (*Theobroma cacao L.*) provenientes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención - Cusco?

Problemas Específicos

- ¿Cuáles son los contenidos de humedad, grasa y cenizas en las muestras de granos de cacao seco y tostado?
- ¿Cuáles son las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado, determinadas mediante la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES)?
- ¿Cuáles son las diferencias en los perfiles de las muestras de granos de cacao seco en comparación con los granos de cacao tostado?

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Con base en lo expuesto, se propone la realización de un estudio sobre la composición química elemental de los granos de cacao (seco y tostado), procedentes de tres distritos de la provincia de La Convención, con la finalidad de generar información científica que respalde la calidad e inocuidad del cacao Chunchu. Los resultados contribuirán a fortalecer su competitividad en los mercados nacionales e internacionales, facilitar el cumplimiento de las exigencias de exportación y promover un mayor valor comercial para los productores de la provincia de La Convención, favoreciendo así el desarrollo económico de la región. Para ello, se ha empleado la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES), el presente estudio se constituye como uno de los primeros trabajos reportados específicamente en estas zonas de la provincia de La Convención en los que se aplica dicha técnica instrumental, así como uno de los primeros en analizar cacao mediante MP-AES, lo que representa una investigación relevante en el ámbito del estudio de metales en productos agrícolas.

El estudio de contaminantes en los alimentos es de mucha importancia, ya que en los últimos años se ha convertido en un riesgo latente para la salud pública. En este contexto, las investigaciones orientadas a la evaluación de contaminantes en alimentos han aumentado a nivel mundial, especialmente en productos destinados a la exportación, debido a las exigencias de los mercados internacionales. En el Perú, desde el año 2017 se han venido desarrollando estudios relacionados con la presencia de metales en el cacao (Del Aguila, 2017; Huashuayo, 2021).

La zona de mayor producción de cacao en la región Cusco, está localizada en la provincia de La Convención (Quillabamba), este valle está conformado por varios pisos ecológicos que favorece una gran diversidad de productos agrícolas en sus regiones

naturales, como la sierra, ceja de selva o selva alta y la selva baja (Gobierno Regional del Cusco, 2018). El clima de estas regiones naturales, es extremadamente variado que abarca desde el clima frío del Abra Málaga hasta el calor sofocante del Bajo Urubamba donde las condiciones climáticas de Ceja de Selva, caracterizadas por temperaturas y humedad adecuadas, resultan óptimas para el desarrollo y producción del cacao (Merma & Julca, 2012).

La Convención, produce una variedad única de cacao denominada “Cacao Chuncho”, la cual es comercializada de manera rentable a mercados locales, nacionales e internacionales. No obstante, una parte de los productores no cuentan con el apoyo de instituciones nacionales como el SENASA, ni con información suficiente sobre la tecnificación del cultivo y el manejo adecuado de fertilizante. En este contexto, el uso de fertilizantes de origen industrial, que en algunos casos pueden contener contaminantes perjudiciales para el suelo, podría favorecer la absorción de metales por las plantas, representando un riesgo potencial para la salud humana.

Para los productores de cacao del valle de La Convención, el cultivo de cacao constituye un recurso económico fundamental para el sustento de sus familias y, a su vez, una fuente generadora de empleo para la población local. No obstante, para mejorar la productividad del cacao, es necesario que los productores reciban capacitaciones y fortalecimiento en el uso y manejo adecuado de fertilizantes, con la finalidad de optimizar el cultivo de cacao de manera eficiente y sostenible.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo General

Evaluar la presencia de metales en granos de cacao seco y tostado (*Theobroma cacao L.*) en muestras recolectadas de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención-Cusco en función a las normativas nacionales e internacionales vigentes.

Objetivos Específicos

- Determinar la humedad, grasa y cenizas de las muestras de granos de cacao seco y tostado.
- Analizar el contenido de metales en granos de cacao seco y tostado, mediante la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES).
- Comparar los perfiles de las muestras: granos de cacao seco vs. granos de cacao tostado.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

1.1.1 Antecedes Internacionales

Intriago et al. (2023), han evaluado el contenido de Cd y la caracterización fisicoquímica de granos y pasta de cacao en muestras de cacao Nacional que se recolectaron de la Corporación Fortaleza del Valle, ubicado en la ciudad de Calceta perteneciente al cantón Bolívar, provincia de Manabí – Ecuador. Para esto usaron un diseño completamente al azar (DCA) con tres repeticiones y la prueba estadística de post hoc Duncan. En los resultados del estudio encontraron Cd en muestras de pasta de cacao, determinando valores de 0.66 mg/kg hasta 1.38 mg/kg, usando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama (FAAS). Cabe mencionar que, en Ecuador no existe una normativa técnica que establezca los máximos permisibles para pasta de cacao para lo que es contenido de Cd. Los resultados obtenidos en los granos y pasta de cacao guardan relación y similitud en cuanto a valores se trata y es razón por la que concluyeron que, las muestras obtenidas de la corporación La Fortaleza del Valle reporta promedio de 0.88 mg/kg en granos de cacao, los cuales se mantienen en la pasta; valor que se encuentra por encima del nivel establecido por la Comisión de la Unión Europea, quien estipula los valores de 0.1 a 0.8 mg/kg para granos de cacao.

Batallas et al. (2021), evaluaron las concentraciones de Cd y Pb en cotiledones de granos de cacao por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito (GFAAS). Las muestras de granos de cacao provinieron de 5 fincas productoras del sector La Adelina, Cantón Balao-Ecuador; en las 5 fincas encontraron Cd y determinaron en las fincas 2, 3, 4 y 5 promedios entre 0.3960 a 0.5427 mg/kg y la finca 1 el promedio de 0.6933 mg/kg. El Pb se encontró en todas las fincas muestreadas, determinándose en las fincas 2, 4 y 5 promedios de entre 0.0903 mg/kg a 0.0909 mg/kg

a comparación de las fincas 1 y 3 donde se obtuvieron promedios de 0.0932 mg/kg y 0.0920 mg/kg respectivamente. De acuerdo a la normativa del Codex Alimentarius, se establecen límites máximos para metales pesados en cacao y derivados. En el caso de los granos de cacao en base seca, los límites máximos son de 0.9 mg/kg para Cd y 1 mg/kg para el Pb. Este estudio ha demostrado, que existe la presencia de concentraciones de Cd y Pb en todas las muestras; sin embargo, estos valores se encuentran por debajo de los niveles máximos de la normativa.

Torres & Furcal (2020), en su proyecto de investigación, han evaluado las concentraciones de cadmio en suelo, raíz, hoja y en grano seco de cacao de dos regiones de Costa Rica productoras de cacao, Talamanca y Limón; representadas por las zonas de Huetar Norte en Upala - Guatuso y la Brunca o Sur. Como resultado del estudio que se realizó en el 2017 y 2018, encontrándose la presencia de Cd en las partes del árbol como la raíz y hoja, asimismo en el grano, usando la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). El porcentaje de muestras positivas en granos resultó mayor en la región Sur con 89.47 % y menor en el Norte con 33.33 %. Por otro lado, las muestras de suelo se tomaron de los mismos puntos de donde se tomaron las muestras de raíces y hojas; es así que, en los análisis de suelos solo se encontró Cd en la región Sur y con un bajo porcentaje de muestras positivas, 3 muestras de un total de 19. En la región Norte no se registró Cd en los suelos muestreados, dado que el límite mínimo de detección es de 1 mg/kg, según lo establecido por el laboratorio.

Lanza et al. (2016), han determinado el contenido de Cd, Cu, Ni, Cr y Fe en granos de cacao con la finalidad de establecer valores de referencia en muestras de cultivo de exportación de la zona de Santa Bárbara del Zulia en Venezuela, utilizando la técnica de Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). Como resultado, los metales se encontraban en concentraciones bajas en el año 2012 en

relación con el año 2013, pudiéndose determinar los siguientes promedios de concentración en el periodo de dos años: para el Cd (0.95 mg/kg y 2.09 mg/kg), Cu (4.87 mg/kg y 21.36 mg/kg), Ni (0.00 mg/kg y 6.67 mg/kg), Cr (0.14 mg/kg y 1.69 mg/kg), Fe (5.13 mg/kg y 34.26 mg/kg), respectivamente. Según las normas venezolanas para licor de cacao (pasta de cacao) el COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) establece límites máximos para hierro (2 mg/kg) y dadas las concentraciones de este metal en los granos de cacao estudiados; se concluye, esta materia prima resulta ser inadecuado en vista que supera los límites máximos permisibles de dicha normativa.

1.1.2 Antecedentes Nacionales

Huashuayo (2021), utilizando la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) determinó Cd y Pb en granos de cacao, procedentes de tres sectores del distrito de Ayna-Ayacucho. Como resultado, las concentraciones de Cd y Pb son: parcelas N°1 (0.179 mg/kg; 2.616 mg/kg), N° 2 (0.06 mg/kg; 2.207 mg/kg) y N° 3 (0.0815 mg/kg; 1.9045 mg/kg), respectivamente. Las concentraciones en las que se encuentran el Cd y Pb en las tres parcelas superan los niveles máximos establecidos por la Comunidad Europea (CE), Codex Alimentarius y la Norma Técnica Peruana, por tanto, no es apto para el consumo y comercio.

Santander et al. (2021), en su investigación titulada “Determinación del contenido de cadmio en suelos, frutos, granos fermentados y secos, licor de cacao y chocolate en zonas productoras de la región San Martín”, emplearon la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) para la determinación de Cd en granos secos de dos provincias (Bellavista y Huallaga), obteniendo valores mínimos de 0.023 mg/kg y máximos de 0.075 mg/kg, concluyendo que los niveles de Cd son aceptables debido a que no superan los niveles máximos establecidos por el Codex Alimentarius (0.8 mg/kg) y la Unión Europea (0.5 mg/kg).

Florida et al. (2018), han determinado el pH y la absorción de Cd en almendras de cacao orgánico (*Theobroma cacao L.*) en la provincia de Leoncio Prado-Huánuco. Para ello seleccionaron 20 parcelas agrícolas de los socios de la Cooperativa Cacao Alto Huallaga. Teniendo como resultado el contenido de Cd en almendras de cacao de las 20 muestras analizadas un promedio de 0.98 mg/kg, concluyendo que los valores de Cd en almendras se encuentran por encima del nivel máximo permitido por la Comisión de la Unión Europea (Reglamento N° 488/2014), donde la norma establece los valores de 0.1 mg/kg a 0.8 mg/kg. Por lo tanto, estas almendras no son aptas para el comercio, ni para el consumo.

Del Aguila (2017), ha determinado cadmio y plomo en granos de cacao, frescos, secos y en licor de cacao de las zonas de Alto Huallaga (Tingo María), Pangoa (San Martín de Pangoa) y en Campos Verdes (Pucallpa). Como resultado, las concentraciones de Cd y Pb en granos secos, usando la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS) fueron: en el Alto Huallaga (Tingo María) 0.06 ± 0.02 y 6.40 ± 0.52 mg/kg, Pangoa (San Martín de Pangoa) 0.05 ± 0.02 y 7.62 ± 0.30 mg/kg y en Campos Verdes (Pucallpa) 0.011 ± 0.02 y 5.53 ± 0.30 mg/kg, respectivamente. Concluyéndose que, las concentraciones de Cd cumplen con los niveles máximos permisibles (0.3-0.5 mg/kg) del reglamento establecido por la Comisión de la Unión Europea (UE); por el contrario, las concentraciones de Pb no cumplen con la normativa del Codex Alimentarius (1 mg/kg). Así mismo, la norma técnica peruana “Comisión de los Reglamentos Técnicos y Comerciales” no menciona niveles máximos permisibles para el caso del plomo en cacao y/o chocolate. En el estudio encontraron Pb en niveles demasiado elevados que lo hacen al grano de cacao inadecuado para la comercialización.

1.1.3 Antecedentes Locales

Rojas et al. (2017), realizaron el estudio titulado “Cacao chuncho del Cusco” con el objetivo de dar a conocer las características de este cacao, proveniente del distrito de Echarate, provincia de La Convención-Cusco. Analizaron los metales pesados como As, Cd, Hg y Pb mediante la técnica de “Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente” (ICP-AES) en muestras de cacao Chuncho en sus diferentes biotipos (chuncho, pamuco rugoso, común, común rugoso, común liso, achoccha, cascara de huevo, señorita, chuncho común, chuncho de montaña y común manzana). Teniendo como resultado, para el As (< 0.06 mg/kg), Cd (< 0.11 mg/kg), Hg (< 0.002 mg/kg) y Pb (< 0.10 mg/kg). El contenido de metales en las pastas de los 11 cultivares de cacao han sido menores o estuvo por debajo del límite de detección de la técnica. Además, estos metales en dichos cultivos se han encontrado por debajo de los límites máximos permisibles (LMP) de acuerdo a la normativa internacional. Por otro lado, los LMP para el Cd es de 0.11 mg/kg establecido por la Unión Europea para derivados de cacao.

1.2 Origen del Cacao

El cacao (*Theobroma cacao* L.) es una especie originaria de la selva tropical de América del Sur, donde su centro de origen radica entre las cuencas de los ríos de Caquetá, Putumayo y Napo que vienen a ser afluentes del río Amazonas (López et al., 2020).

El árbol de cacao es una especie que pertenece a la familia Sterculiaceae, donde la planta produce las mazorcas de cacao y dentro de esta, se encuentran los granos de cacao. A partir de la cual se elabora la pasta de chocolate, siendo uno de los alimentos más conocidos por los consumidores a nivel mundial por su exquisito sabor y olor (Rojas et al., 2017).

A lo largo del tiempo, el cacao ha sido y es un rubro de importancia económica y social en las diferentes culturas del continente sudamericano. En la cultura Inca, el cacao

era un grano simbólico que cumplía dos funciones; para el consumo y el comercio, ya que este grano era utilizado como un bien material para el trueque con otros productos entre diferentes pueblos incas (López et al., 2020).

El cacao contiene más de 300 compuestos químicos; de los cuales la mayoría son de importancia para el desarrollo del aroma y sabor característico del chocolate; también, tiene compuestos bioactivos que benefician a la salud, así como los terpenos y los polifenoles que cumplen las funciones de antioxidante, antiinflamatorio y cardioprotector (Rojas et al., 2017).

En la actualidad, una de las razones porque se cultivan muchas variedades de esta especie, tal como el cacao de fino aroma, es debido a que presenta características químicas y sensoriales únicas. Este cacao es exportado a distintos países, donde tiene una evidente aceptación por parte de los consumidores (Andrade et al., 2019).

1.2.1 Clasificación del Cacao

El árbol de cacao crece y se reproduce en bosques tropicales húmedos por lo cual existe una amplia diversidad del género *Theobroma*; este género pertenece a la familia *Esterculaceae* (tabla 1). Así mismo, comprende 22 especies a nivel mundial, encontrándose al norte de América del Sur 19 y de esto 13 en la cuenca del Amazonas; cabe resaltar que 10 de estas 13 especies son exclusivos del lugar (Pérez et al., 2021).

Tabla 1
Clasificación taxonómica del cacao.

Reino: Plantae
División: Magnoliophyta
Clase: Magnoliopsida
Orden: Malvales
Familia: Esterculaceae
Género: Theobroma
Especie: <i>Theobroma cacao</i> L.

Fuente: (Del Aguila, 2017)

1.2.2 Composición Química del Cacao

La composición química del cacao está constituida principalmente por: grasa, agua, calcio, fósforo en mayor cantidad y otros que se encuentran en mínimas cantidades. En la tabla 2, se observa la composición química de cacao de grano seco (Del Aguila, 2017).

Tabla 2
Composición química del cacao (seco) en 100 gr de muestra.

BIOMOLÉCULAS	CONTENIDO		BIOMOLÉCULAS	CONTENIDO	
Ácido Ascórbico	3.0	mg	Grasa	46.3	g
Agua	3.6	mL	Hierro	3.6	mg
Cafeína	0.08	mg	Niacina	1.7	mg
Calcio	106	mg	Piridina	0.9	mg
Calorías	456	cal	Proteína	12.0	g
Carbohidratos	34.7	g	Riboflavina	0.14-0.41	mg
Fibra	8.6	g	Sucrosa	0.4-0.9	g
Fósforo	537	mg	Teobromina	1.71	mg
Glucosa	8.3	g	Tiamina	0.17-0.24	mg

Fuente: (Del Aguila, 2017)

1.2.3 Fermentación del Cacao

La fermentación es uno de los procesos por la cual pasa el grano de cacao, iniciándose al momento de partir por la mitad la mazorca y este sea despulpado. La pulpa (mucílago) entra en contacto con múltiples microorganismos que se encargan de degradar a los compuestos presentes en la pulpa, permitiendo la separación de la semilla y, asimismo, la formación de compuestos químicos que influyen en los cambios físicos y químico del grano (Penagos, 2019).

En la fermentación ocurre una serie de reacciones microbianas que dan lugar a un microambiente, donde se lleva a cabo las propiedades organolépticas, dando lugar a la calidad, aroma y sabor del grano. Las levaduras y las bacterias presentes en la fermentación causan la descomposición de los azúcares y la reducción de la viscosidad del mucílago a través de la degradación de polisacáridos (pectina). La baja concentración

de pectina permite la liberación de líquidos del mucílago, lo que facilita la remoción o sustracción del líquido generado durante la fermentación del cacao fresco. Así mismo, en este proceso se da la combinación de reacciones microbianas y enzimáticas de tipo exotérmico; donde se realiza la degradación de los compuestos orgánicos volátiles que influyen en la parte interna del grano, ocasionando la muerte del cotiledón (Penagos, 2019).

Cuando el cacao está en la etapa de fermentación, se considera como una etapa crítica del proceso y es ahí donde se produce la fermentación de azúcares, generando los cambios bioquímicos dentro del grano; es así que se da origen a los precursores químicos del aroma y sabor, como también a la calidad física y química del grano. La calidad física del grano se puede medir por el porcentaje de nibs (granos sin cascarilla), germen, cáscara, como también el porcentaje de granos fermentados (granos violetas y pizarrosos) (Penagos, 2019).

El método de fermentación que se use, determinará la calidad del producto final, en especial el sabor del grano de cacao. Después del fermentado, pasa a la etapa del secado y posteriormente al tostado y molienda, teniendo como producto final principalmente la pasta de chocolate (licor de cacao), la manteca de cacao y por último del residuo se tiene el polvo de cacao (Penagos, 2019).

1.2.4 Proceso de Fermentación

La fermentación sucede por la interacción entre las materias primas, los distintos microorganismos y sus metabolitos. Para esta etapa, se tiene en cuenta diferentes factores como: el cultivo de la planta, el estado de la maduración de las mazorcas, condiciones climáticas y también las prácticas del agricultor en el proceso (Penagos, 2019).

La cantidad de mucílago en el grano fresco debe ser lo suficiente para garantizar un correcto proceso de fermentado, para ello la cosecha debe ser de mazorcas maduras.

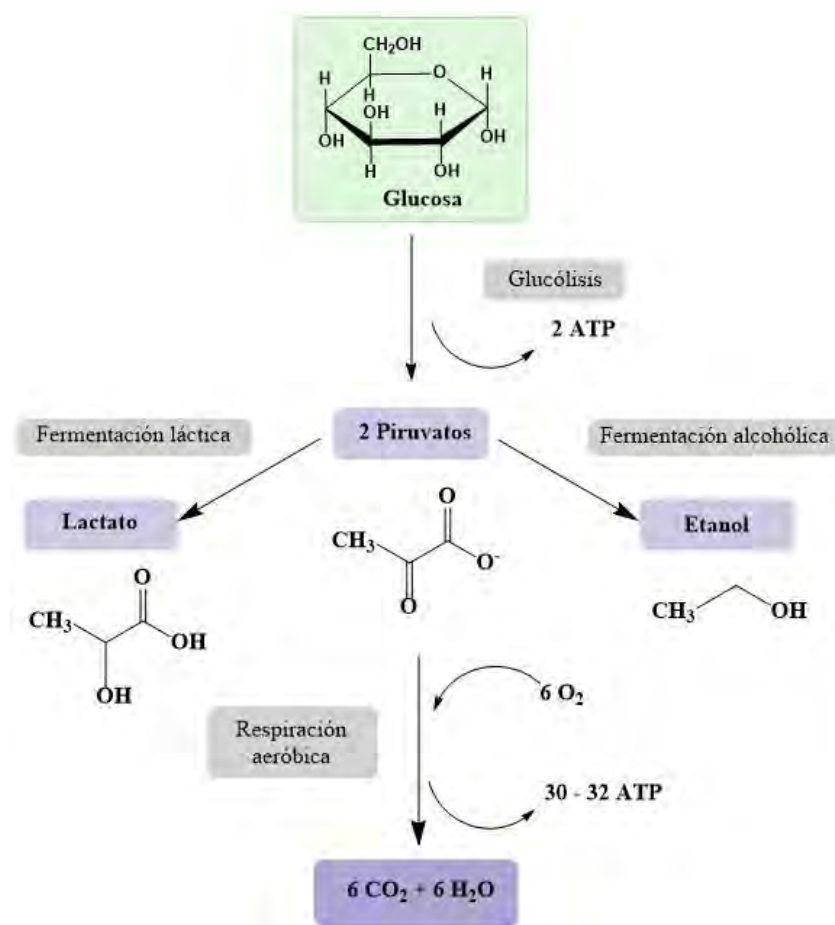
La madurez de la mazorca se reconoce mediante el color, el olor y hasta el sonido; principalmente por el cambio de coloración de la mazorca que puede variar de verde a amarillo o violeta a rojo/naranja, dependiendo a la variedad del cacao. Así mismo, se puede reconocer por el olor agradable o al agitar la mazorca se puede escuchar a los granos golpear contra la pared de la mazorca (Penagos, 2019).

Las mazorcas pasadas de madurar tienen una reducida cantidad de mucílago y algunas veces casi seco, como también granos germinados o enfermos. En el caso de las mazorcas verdes (inmaduros) tienen el mucílago denso y fijado al grano que no permiten la correcta fermentación.

En el proceso de fermentación se tiene dos fases (figura 1): la fase anaeróbica, donde las levaduras transforman el azúcar en alcohol en condiciones mínimas de oxígeno y el pH por debajo de 4; así mismo, las bacterias del ácido láctico transforman los azúcares y algunos ácidos orgánicos en ácido láctico. En la fase aeróbica, las bacterias del ácido acético son predominantes cuando la cantidad de oxígeno es alto, las bacterias son responsables de transformar el alcohol en ácido acético y esta reacción es fuertemente exotérmica dando lugar al aumento de temperatura que puede llegar hasta 50°C aproximadamente en la fermentación (Penagos, 2019).

Figura 1

Proceso de fermentación en el cacao a partir de la glucosa.



Nota: Adaptado y actualizado de Celi et al. (2024), considerando valores actuales de rendimiento energético (30-32 ATP) según Nelson & Cox (2022).

1.2.5 Métodos de Fermentación del Cacao

La fermentación empieza a partir del día 1, en el día 3 de fermentación se puede apreciar gran cantidad de granos fermentados y para el día 4 a 5 ya los granos de cacao habrán sufrido un cambio de coloración interna, de violeta a marrón, indicando que adquirieron los precursores de sabor y aroma (Rivera et al., 2012).

El porcentaje de fermentación aumenta conforme los días pasen, en los cuales la fermentación se puede ver en la coloración pardo o marrón que lo caracteriza, es así que los granos violetas cambian de coloración conforme son fermentados y finalmente se

tiene en gran proporción granos marrones (80 %) y en mínimas las violetas. Todo este proceso se llega a realizar en 5 días (Rivera et al., 2012).

La fermentación de cacao se realiza por diferentes métodos, tales como: cajón de madera, saco de yute y en montón (sistema tradicional).

- a. ***Fermentación en Cajón de Madera.*** - Este método consiste en verter los granos frescos en cajones de madera con espacios de 5-10 mm. Estos espacios sirven como ventilación para la masa de granos (González, 2021). El tipo de material del fermentador (madera) influye de forma positiva sobre las características químicas y físicas del grano fermentado. La madera con la que se construye estos fermentadores debe de ser madera sin resina y olor, con la capacidad de resistencia a la humedad tales como el cedro, nogal o laurel, con la finalidad de no influir en la calidad final del grano (López & Hernández, 2010).

Los cajones (fermentadores) están contruidos tipo escalera (figura 2) y formados por una o varias series de tres cajones, en diferentes niveles que forman una escala. Para cubrir estos cajones se usan hojas de plátano, yute o plástico además de tener su propia tapa de madera. Para el primer volteo de una caja a otra se realiza a las 24 horas luego del inicio del proceso de fermentación, consecuentemente los volteos se realizan cada 24 horas hasta el día 5 (Ureña & Sandoval, 2021).

Figura 2
Fermentación de cacao en cajón de madera.



- b. ***Fermentación en Saco de Yute.*** - Este método consiste en colocar los granos frescos en sacos de yute (figura 3), cerrando la boquilla y cubriéndose con plástico u hojas de plátano para conservar la temperatura. Dichos sacos son colocados sobre un soporte para escurrir el jugo del mucílago (González, 2021). Este método de fermentación presenta inconvenientes al momento de realizar el volteo de todo el saco, también se tiene mayor dificultad de mezclar uniformemente los granos, causando al final de la fermentación una gran cantidad de granos sin fermentar.

Figura 3
Fermentación del cacao en sacos de yute.



- c. ***Fermentación en Montón.*** - Este método consiste en aglomerar el grano fresco sobre los tendedores, tablas u hojas de plátano, posteriormente se cubre con hojas de plátano o plástico (figura 4) para conservar la temperatura de la fermentación. Para una fermentación uniforme se remueve los granos de la superficie para que estos queden en el interior del montón y así tener como resultado una fermentación uniforme (González, 2021).

Figura 4
Fermentación del cacao en montón.



1.2.6 Producción del Cacao a Nivel Mundial y Local

La Organización Internacional del Cacao (ICCO) en el año 2024, ha informado que la producción mundial del grano de cacao en la campaña 2023/2024 ha disminuido en un 10.9 %, lo cual ha significado una importante escasez de 547 mil toneladas, comparado con la campaña 2022/2023. En el año 2024 hubo un importante descenso en producción por los principales países, a causa de fenómenos climáticos (El Niño), envejecimientos de los árboles, enfermedades y otros; es así, el principal afectado fue África Occidental (principal productor de cacao) (MIDAGRI, 2024).

La producción en África ha disminuido en un -13.7 %, América con -2.5 %, Asia y Oceanía en -7.1 %. Cabe resaltar que, en términos de cuota sobre la producción mundial

total de cacao, África ocupa el primer lugar de producción de cacao con más del 70 %, seguidamente de América con 20 % y Asia y Oceanía con el 5 % (MIDAGRI, 2024).

En Sudamérica, la producción en Ecuador se ha estimado un incremento de 430 mil toneladas por tener mayor rendimiento de sus parcelas productoras y por ende ha causado un impacto económico considerable. Por otro lado, Brasil se ha posicionado como el segundo productor con más de 220 mil toneladas de producción; seguidamente, el Perú con 160 mil toneladas (por el aumento de zonas productoras), como se muestra en la tabla 3 (MIDAGRI, 2024).

Tabla 3

Producción de cacao en grano por los principales países en el mundo: 2017-2024 (miles de toneladas).

N.º	Productores	2017/ 2018	2018/ 2019	2019/ 2020	2020/ 2021	2021/ 2022	2022/ 2023	2023/ 2024
1	Costa de Marfil	1 964	2 154	2 105	2 248	2 121	2 241	1 800
2	Ghana	905	812	771	1 047	683	654	580
3	Ecuador	287	322	342	365	365	454	430
4	Camerún	250	280	280	292	295	290	300
5	Nigeria	250	270	250	290	280	280	270
6	Brasil	204	176	201	200	220	220	220
7	Indonesia	240	220	200	170	180	180	160
8	Perú	134	136	151	156	170	166	160
9	República Dominicana	85	75	75	75	80	80	80
10	Colombia	55	59	64	70	70	70	72
Subtotal		4 373	4 504	4 439	4 913	4 464	4 635	4 072
Otros Países		275	193	296	329	362	361	377
Total, del Mundo		4 648	4 697	4 735	5 242	4 826	4 996	4 449

Fuente: (MIDAGRI, 2024)

El Perú es considerado el país que posee el 60 % de la biodiversidad genética de cacao en la actualidad, considerando las tres variedades principales: la variedad trinitaria (Junín) en 53.3 %, forastero amazónico (Cusco y Ayacucho) en 37.3 % y el criollo (San Martín, Amazonas y Cajamarca) en 9.4 %. Considerando, la producción nacional de cacao

en grano presentó un crecimiento del 8.3 % en el 2024 (MIDAGRI, 2024; Rojas et al., 2017).

En el 2023, las regiones con mayor producción de cacao fueron cinco: San Martín (64.9 mil toneladas), Junín (33.5 mil toneladas), Ucayali (11.3 mil toneladas), Huánuco (10.2 mil toneladas) y Cusco (6.1 mil toneladas). Estas regiones representan aproximadamente el 86.7 % de la producción total del país, como se observa en la tabla 4 que data desde el año 2017 al 2023 (MIDAGRI, 2024).

Tabla 4

Perú: Producción regional de cacao en grano de 2017-2024 (miles de toneladas).

N.º Departamentos	Años							
	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
1 San Martín	51 440	56 136	54 184	66 786	63 601	66 413	64 913	63 761
2 Junín	21 801	24 755	25 560	27 536	29 774	31 860	33 542	35 297
3 Ucayali	13 245	16 587	17 031	21 705	20 046	22 724	18 887	8 051
4 Huánuco	8 912	10 392	13 403	14 395	15 958	16 602	16 949	17 132
5 Cusco	8 707	8 192	9 915	7 476	7 684	8 042	10 222	10 909
6 Amazonas	6 352	4 514	5 108	5 052	9 231	6 607	5 769	6 658
7 Pasco	1 824	3 881	4 407	4 033	4 707	4 858	5 105	7 558
8 Ayacucho	5 056	5 113	5 998	5 634	6 190	6 633	3 155	5 128
9 Piura	599	1 009	1 438	1 385	1 501	2 177	1 808	1 251
10 Cajamarca	996	955	1 121	1 137	1 263	1 226	1 218	2 116
Otros Departamentos	2 881	3 141	3 612	3 803	4 163	4 918	1 218	4 011
Total, del Perú	121 814	134 676	141 775	158 944	164 118	172 058	166 735	163 363

Fuente: (MIDAGRI, 2024)

El Ministerio de Agricultura y Riego (MINAGRI) refirió que, en promedio el 50 % de la producción de cacao en el Perú es cacao fino de aroma, dentro de ello está considerado el cacao de la variedad “Chuncho” de Cusco. Esta variedad es única y así mismo, una especie nativa cultivada por los nativos de la selva (Matshiguengas) quienes

fueron los primeros habitantes (aborígenes) de la zona, que hoy en día pertenece a la provincia de La Convención - Cusco (Rojas et al., 2017).

1.3 Variedades del Cacao

El cacao pertenece a la familia de las esterculiáceas y su nombre científico *Theobroma Cacao L.* ha sido denominado en 1758 por el botánico sueco Carlos Linneo, que significa en griego “*alimento de los dioses*”. Además, ha sido la primera clasificación de plantas familiarizadas con el cacao, realizada en 1869 (Guatemala) por el botánico suizo Gustavo Bernouille.

La investigación continúa en 1886 por el alemán Karl M. Schumann y en 1964 el biólogo español José Cuatrecasas Arumi logró clasificar en total de 22 especies de *Theobroma*, además indica que la mayoría de las especies probablemente son de origen sudamericano (MINAGRI, 2016).

El cacao desde un punto de vista genético se clasifica en tres grandes grupos: cacao criollo, forastero y trinitario.

- a. ***Cacao Criollo.*** - Su origen es de América Central precolombina, es catalogada como la primera variedad reconocida en Europa llevada por los primeros colonizadores. En la actualidad los países que los cultivan en mayor cantidad son México, Guatemala y Nicaragua y en pequeñas cantidades están; Venezuela, Colombia, Perú, Trinidad, Jamaica, las islas del Caribe y Granada (MINAGRI, 2016).

Este cacao corresponde a una planta poco productiva, debido a que no produce muchos frutos, lento en crecimiento de plantones y alta vulnerabilidad a enfermedades - plagas; sin embargo, es uno de los cacaos de mayor calidad por la presencia de dulzor y ligero amargor del fruto. Este grano tiene un sabor delicado, suave y con un aroma intenso (afrutado con notas a frutos secos,), haciéndolo un

cacao exclusivo y con alta demanda en los mercados chocolateros en el mundo (MINAGRI, 2016).

Este tipo de cacao tiene un cotiledón de color que varía entre marfil pardusco y castaño claro, se identifica por tener granos redondos y ligeramente aplanados (Quintero & Díaz, 2004). Esta variedad solo representa del 5 % al 8 % de la producción mundial a causa de su cultivo complicado y vulnerable a las enfermedades. Esta situación conlleva a la limitada cultivación de esta variedad y en consecuencia ha desaparecido en su estado puro.

El cacao criollo (figura 5) tiene variedades y las más importantes son: el cacao criollo porcelana, que es uno de los mejores del mundo; el criollo andino, que produce mazorcas de color rojo y el criollo pentágono, que produce mazorcas con 5 bordes sobresalientes (MINAGRI, 2016).

Figura 5
Variedad de cacao Criollo.



- b. **Cacao Forastero.** – Variedad oriunda de la Alta Amazonía, con mayor producción en los países de Asia y África. Se caracteriza por tener resistencia a las enfermedades (escoba de bruja, monilia, entre otros), además esta planta tiene una

alta productividad, pero con aroma de baja fineza y escaso sabor frutal; es principalmente usado para combinar (entre 2 pastas) y dar cuerpo al chocolate. A principios del siglo XX, el chocolate obtuvo mayor demanda en territorios colonizados por europeos.

Está considerado como el cacao ordinario nativo de Brasil, Perú, Bolivia y Colombia. La producción mundial es aproximadamente del 85 %, provenientes de los países como Brasil, Venezuela, Perú, Ecuador, Colombia, Costa Rica, Guayanas y los países de África Occidental (costa de Marfil, Ghana, Camerún y Santo Tome) (Quintero & Díaz, 2004).

En función a la cata, esta variedad de cacao es fuerte y amargo, con ligera acidez (con alta presencia de tanino y astringencia). Así también, presenta gran potencia aromática pero casi nada de fineza, ni diversidad de sabores; aun así, tiene un estupendo rendimiento.

Se tiene en cuenta que la variedad forastera (figura 6), se emplea para chocolates denominados “corrientes”. En función a la cata, el forastero tiene un sabor amargo y sin finura aromática, en la actualidad Costa de Marfil es el principal productor de cacao forastero a nivel mundial que exporta principalmente a Europa y Estados Unidos (García, 2010; MIDAGRI, 2024).

Figura 6
Variedad de cacao Forastero.



- c. ***Cacao Trinitario.*** – La variedad híbrida (cruce entre criollo y forastero), originario de la isla de Trinidad y nunca se ha encontrado en estado silvestre. Se esparció en América Latina y el Caribe, además ha sido llevado al continente de África en los años 1850. Su producción representa el 10 % aproximadamente a nivel mundial en la actualidad (MINAGRI, 2016).

Esta variedad (figura 7) es más resistente a las enfermedades y fructífera en comparación a las variedades ya mencionadas, pero con una baja calidad. Este híbrido, posee un aroma muy tenue y un amplio rango de sabores (más que el forastero). Se puede apreciar sabores a heno, roble, miel, notas verdes (manzana, melón) (Thomas et al., 2023).

Figura 7
Variedad de cacao Trinitario.

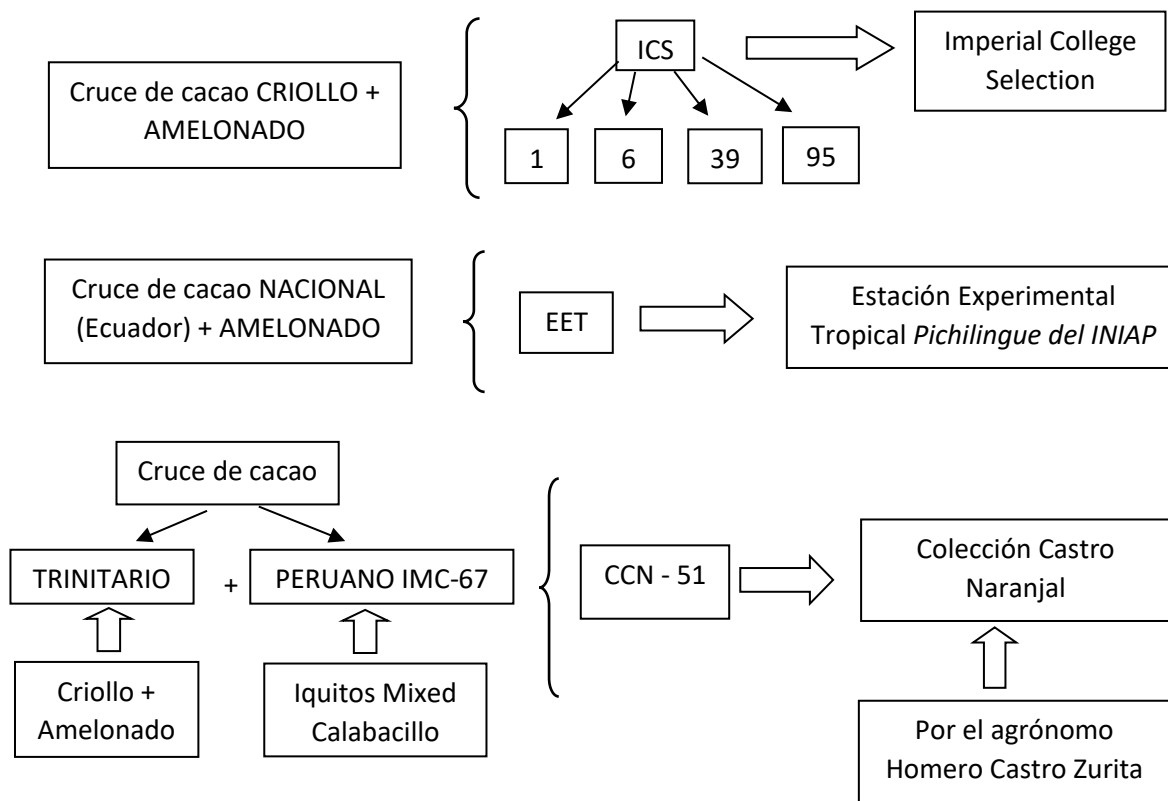


Esta variedad es producida por países como: Jamaica, Granada, Camerún, Colombia, Venezuela, Trinidad y Tobago (Quintero & Díaz, 2004). Como también en las islas Antillas, Java, Papua Nueva Guinea y Sri Lanka.

Existen múltiples variedades de híbrido y se puede clasificar un promedio de 50 tipos, entre los cuales sobresalen: Guayaquil, Ceilán, Patastillo, Lagarto, Blanco Marfil, Uranga, Porcelana, Matina, Pajarito, Sánchez, etc. Entre las variedades con mucha importancia está el cacao ICS, EET y CCN-51 (figura 8), obtenidos en estaciones experimentales (Thomas et al., 2023).

Figura 8

Clasificación y origen de variedades híbridas de cacao.



El CCN – 51 ha sido creado en Guayas – Ecuador en el año 1965, se denomina CCN por alusión a “Colección Castro Naranjal” y el número 51 por la cantidad de cruces realizados para obtenerla. Este híbrido tuvo una gran acogida entre los agricultores (es el más cultivado en el Perú) por poseer las características de alta productividad, auto compatible (no necesita de polinización cruzada), producción precoz (inicia su producción a los 2 años), resistente a plagas y enfermedades, fácil adaptación y alto porcentaje de grasa (54 %) cotizada en el mercado de la industria. Pero este híbrido tiene una deficiencia, no cuenta con las características del cacao fino de aroma por tener sabor ácido y astringente (Thomas et al., 2023).

1.3.1 Las Variedades de Cacao en el Perú

El estudio denominado “Caracterización del potencial genético del cacao en el Perú” describe las variedades del cacao, dividiendo en tres macrorregiones como: norte, centro y sur. Donde la macrorregión norte comprende las regiones de Tumbes, Piura, Cajamarca, Amazonas y San Martín; la macrorregión del centro comprende las regiones de Junín y Huánuco; la macrorregión del sur comprende de las regiones de Cusco y Ayacucho como se muestra en la tabla 5 (MIDAGRI, 2009).

Tabla 5
Caracterización del potencial genético del cacao en el Perú.

MACRORREGIONES PRODUCTORAS DE CACAO		
MACRORREGIÓN	REGIÓN	VARIEDADES ENCONTRADAS
Macrorregión Norte	Piura y Tumbes	Tumbes: variedades híbridas, denominadas criollo. Piura: variedad denominada Porcelana.
	Selva Norte: Jaén, San Ignacio (Cajamarca) Bagua	Poseen material genético de procedencia local y foránea. En Jaén, el Banco de germoplasma de cacao tiene una amplia variedad de clones.
	Utcubamba (Amazonas)	Tiene multitudinario material genético híbrido y pocas en la variedad trinitario en toda la región (70 %).
	San Martín	Amplia variación genética en caracteres morfológicos, por la mezcla y segregación de (6) híbridos interclonales, producidos y difundidos por la Estación Experimental Agrícola de Tulumayo (Tingo María).
Macrorregión Centro	Huánuco (Tingo María)	Clon CCN-51 que ocupa gran parte de la región.
	Junín (Satipo)	Existe material genético que corresponde a híbridos segregantes de cacao Trinitario y/o cruces de Trinitario con Forastero.
Macrorregión Sur	Valle del río Apurímac-Ene (VRAE)-Ayacucho	Tienen la variedad criolla, este corresponde a la mezcla de híbridos interclonales procedentes de la Estación Experimental Agrícola de Tulumayo (Tingo María).
	Cusco	Predomina una variedad nativa denominada “Chuncho”, que exhibe una amplia diversidad genética entre y dentro de las poblaciones. Además, existen variedades de híbridos introducidos hace 30 años.

Fuente: (MIDAGRI, 2009)

Hasta el año 2023, las regiones con mayor producción fueron: San Martín con 64,9 mil toneladas, Junín con 33,5 mil toneladas, Ucayali con 11,3 mil toneladas.

Asimismo, Huánuco y Cusco registraron producciones de 10,2 y 6,1 mil toneladas, respectivamente. En conjunto estas 5 regiones concentran el 86.7 % de la producción total de cacao destinado a la exportación en el país (MIDAGRI, 2024).

1.3.2 Variedad del Cacao Chuncho en la Región Cusco

El cacao Chuncho es un cultivar antiguo y único en el mundo, por presentar una diversidad de variedades y que es conocida, reconocida por los agricultores por nombres comunes. El Chuncho (figura 9) es el cacao nativo que se cultiva por encima de los 1600 m.s.n.m. (más alto del mundo) (Thomas et al., 2023).

Esta variedad, fue domesticada por los Matsiguengas y sus antepasados, de donde proviene el nombre de “Chuncho” que viene a ser “nativo” (Thomas et al., 2023). El cacao Chuncho es nativo de la provincia de La Convención y se caracteriza por presentar pulpa dulce, buen perfil de aroma y sabor (notas florales y frutales), así también los granos con escaso amargor (Ordoñez et al., 2020).

Esta variedad aún conserva un alto grado de pureza en su genética, por lo que presenta diferentes biotipos a las que se denominan Común, Pamuco, Señorita, Achoccha, Blanco, entre otros (MIDAGRI, 2009). Existen biotipos como el Chuncho Emilia que presentan mazorcas con granos pequeños, el Chuncho de Montaña que es todo lo contrario (granos grandes) y también hay 3 biotipos de Chuncho que presentan granos blancos (Pamuco, Común, Chuncho) (Thomas et al., 2023).

En la región Cusco, la producción de cacao en general se centra en la provincia de La Convención, específicamente en el distrito de Echarate debido a que la ubicación geográfica y las condiciones climatológicas son adecuadas para la producción de cacao; por ello, existen grandes hectáreas de cultivo de cacao. La Convención está ubicada en el piso ecológico “ceja de selva”, que comprende desde los 400 hasta los 1 400 m.s.n.m. (MIDAGRI, 2009).

La diversidad genética del cacao Chuncho no está distribuido por igual en La Convención (el valle); es decir, la mayor cantidad de plantaciones se encuentra entre las zonas de Echarate y Kiteni (parte media y baja del valle) y en menor cantidad en la parte alta del valle. Esto es apoyado por antecedentes históricos, donde dice, que las comunidades nativas (Matsiguengas) se establecieron en la parte media del valle (800 a 1 000 m.s.n.m.) (MIDAGRI, 2009).

Figura 9

Variedad de cacao Chuncho.



En la Convención existen 14 500 hectáreas de cultivo de cacao y los fundos cacaoteros tienen plantaciones de 40 a 80 años de edad, que por supuesto afecta al rendimiento del producto. La actividad cacaotera tiene una importancia económica significativa por la capacidad de generar empleo para las personas lugareñas. Las épocas de cosecha varían de acuerdo a la variedad de cacao y el piso ecológico; el cacao Chuncho se cosecha en los meses de diciembre, enero y febrero en mayor volumen y el restante, hasta mediados del mes de abril. El cacao híbrido (variedad trinitaria) se cosecha todo el año, sin embargo en los meses de abril, mayo, junio y julio se cosecha en gran volumen (MIDAGRI, 2009).

1.4 Beneficios del Cacao

1.4.1 Económico

El cacao es un grano de mucha importancia en el mundo de la producción agrícola, ya que presenta gran diversidad de subproductos que derivan de él. Motivo por el cual, las exportaciones de cacao en grano a nivel mundial representan un significativo monto económico; durante la campaña 2022/2023, alcanzaron la cantidad de 3 072 miles de toneladas y a esto se sumó 434 miles de toneladas por la reexportación de la Unión Europea, haciendo un total de 3 506 miles de toneladas al precio promedio de US\$ 2 370 la tonelada aproximadamente. Asimismo, los países de la Unión Europea cumplen la función de centros de molienda (procesan) para los países en desarrollo, haciendo en conjunto el mercado mundial más grande para productos de cacao procesado (MIDAGRI, 2024).

El 2024, los precios del cacao en grano han consignado un incremento abrupto en los mercados internacionales a mediados de abril, sobrepasando la barrera de los US\$ 10 000 por tonelada en el mercado de Nueva York (Estados Unidos), lo que marcó un aumento acelerado en la cotización de ese Commodity de 293 % en comparación con el precio del mismo mes del año 2023 (US\$ 2 541 por tonelada) (MIDAGRI, 2024).

La compañía Bloomberg, precisó para el 15 de abril (2025) que el precio del cacao alcanzó los US\$ 10 559 por tonelada. Los reportes internacionales anunciaron que el precio del cacao se mantendría por toda la campaña, debido a problemas con los suministros a nivel mundial. La ICCO informó que el cacao en grano cerró su precio en US\$ 10 374 por tonelada según la cotización de la Bolsa de Nueva York (MIDAGRI, 2024).

El precio del cacao aumentó abismalmente a causa de que la oferta de esta materia prima se ha reducido, mientras que la demanda aumentó significativamente. La oferta del

cacao bajó a causa de las enfermedades que atacaron a las plantaciones, así como también la pérdida de grandes hectáreas de cultivo a causa de las inundaciones por las fuertes lluvias. Además, la demanda aumentó por el gran consumo de cacao por el mercado asiático, asimismo para el uso en productos de estética (MIDAGRI, 2024).

El crecimiento de la producción de cacao en algunas zonas del Perú, ha generado una importante fuente de ingreso para los productores, aumentando el producto bruto interno (PBI) del país, al ser exportados como materia prima a mercados internacionales y aumentando de este modo la sostenibilidad económica de los pequeños y grandes productores (Barrientos, 2014).

1.4.2 Salud

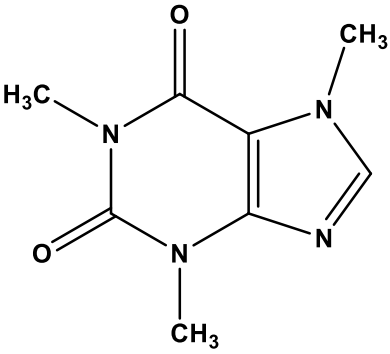
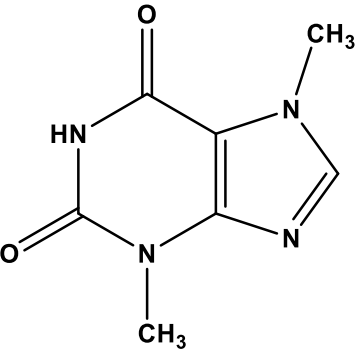
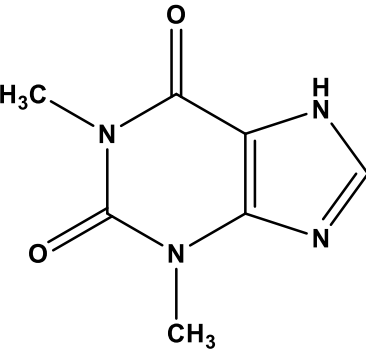
El cacao destaca, por ser un alimento energético que tiene un significativo valor nutricional que ayuda a la recuperación del cansancio físico y mental. El cacao es considerado como un súper alimento puesto que tiene un alto contenido de polifenoles (capacidad antioxidante) lo cual es beneficioso para la salud; son antioxidantes naturales que tienen la capacidad de prevenir la actividad negativa de los radicales libres en el organismo humano, favoreciendo la prevención de la degeneración de las células (causante de enfermedades). Previene las enfermedades del corazón y la reducción del colesterol y triglicéridos en la sangre (Gómez et al., 2011).

El cacao también es un estimulante del sistema nervioso porque contiene una serie de componentes que actúan como estimulantes y euforizantes, que produce una sensación de bienestar por la presencia de feniletilamina; actúa y desencadena en el cerebro un estado de placer emocional y euforia. Asimismo, el cacao colabora en la producción de endorfinas, hormonas encargadas de mejorar el estado anímico de la persona (Gómez et al., 2011).

1.4.3 Industria Farmacológica

El cacao tiene otros compuestos orgánicos que se utilizan en la industria farmacológica, tales como: la teobromina, cafeína y teofilina (Figura 10), de los cuales la teobromina es un estimulante fuerte del sistema nervioso central y cardiovascular (López & Gil, 2017). Asimismo, las metilxantinas (cafeína, teobromina) son antiasmáticas y se usan como broncodilatador, por su acción de relajante muscular y sobre todo en los bronquios, como también en los vasos sanguíneos (Landoni & Verde, 2002).

Figura 10
Estructura química de Cafeína, Teobromina y Teofilina

		
Cafeína	Teobromina	Teofilina

Nota: Estructuras químicas según Scheindlin (2007).

En el 2007, Lecoupeau y Vercauteren desarrollaron el proceso de extracción de polifenoles de los granos de cacao y vienen siendo usados en lociones, geles, emulsiones, máscaras, liposomas o parches transdérmicos farmacéuticos (Gómez et al., 2019).

1.5 Metales en Suelo

La contaminación por metales y metaloides en agua, aire y suelo a nivel mundial es uno de los problemas que compromete la seguridad alimentaria y por ende la salud de las personas. En la actualidad, el uso desmedido de sustancias químicas (fertilizantes, herbicidas, insecticidas, entre otros) en la agricultura causan efectos adversos al medio ambiente siendo uno de ellos la contaminación de suelo (Londoño et al., 2016; Polo & Sulca, 2018).

Los metales están ampliamente distribuidos en el medio ambiente, además la concentración elevada de algunos metales podría contaminar a las plantas y animales que posteriormente son consumidos por los humanos. Los metales y metaloides como As, Cd, Pb, Hg y V, no son beneficiosos; sin embargo otros metales como Co, Cr, Cu, Fe, Mn y Zn son esenciales para el ser humano, ya que cumplen un rol de mucha importancia en procesos bioquímicos aunque en concentraciones elevadas son muy tóxicos (Falco et al., 2012).

La contaminación del suelo por cadmio, es una forma de llegar a las plantas a través del suelo para finalmente alcanzar al fruto. El Cd, es un interferente en las rutas metabólicas de otros elementos, que cumplen funciones específicas en los organismos vivos. A consecuencia de altas concentraciones de Cd en suelo; las plantas reducen en la fotosíntesis, absorción de agua y nutrientes y a consecuencia se da la clorosis, retraso en el crecimiento, pardeamiento de las raíces y finalmente llegan a morir las plantas (Velásquez et al., 2022).

El Cd es un contaminante tóxico aún si se encuentra en bajas concentraciones. Las concentraciones normales presentes en las plantas son de 0.05 a 0.2 mg/kg, del mismo modo las concentraciones en suelo deben estar por encima de 8 mg/kg para ser considerado tóxico. El cadmio se presenta en las plantas en forma de catión divalente (Cd^{2+}). En la solución del suelo, suele encontrarse asociado a aniones sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-), lo que favorece su disponibilidad para ser adsorbido por las raíces. Una vez dentro de los tejidos vegetales, el Cd^{2+} se compleja principalmente con fitoquelatinas y metalotioneínas. Asimismo, el cadmio tiende a acumularse en los tejidos vegetales mediante un proceso que comprende cuatro etapas: movilización, transporte, translocación y finalmente repartición del Cd^{2+} en todo el tejido vegetal (Velásquez et al., 2022).

1.5.1 Metales en Alimentos

El cacao en la actualidad es un rubro de mucha importancia en cuestión de exportaciones a causa de la cadena de valor del producto. Sin embargo, las exportaciones de cacao hacia los mercados europeos se vieron amenazados por algunos indicios de contaminación con metales pesados en producto exportable (cacao), a consecuencia de encontrar niveles altos de contaminantes en comparación con los valores establecidos por la Comunidad Europea (Normas Internacionales para Alimentos). Es así, que la contaminación de alimentos por metales pesados se ha convertido en una preocupación en todo el mundo (Rosales, 2021).

El Cd es un metal traza que no tiene función biológica esencial, todo lo contrario, es tóxico para los seres humanos, animales y plantas a concentraciones bajas. Por su toxicidad que presenta en diversos órganos de los seres humanos es catalogado como carcinógeno por la Agencia Internacional de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la investigación sobre el cáncer.

El Cd se libera de dos formas, por naturaleza en los suelos a través de las meteorizaciones de las rocas y fuentes antropogénicos como la minería, la fundición (metalúrgicas), industrias microelectrónicas y los fertilizantes, causantes del aumento significativo de contenido de Cd en el suelo (Rosales, 2021).

El Pb es otro metal pesado tóxico en el cuerpo humano, causando diversas afecciones como son: sistema nervioso, gastrointestinal, cardiovascular y renal. Puesto que, el Pb y Cd se encuentran naturalmente en la corteza terrestre como minerales, donde las plantas pueden absorberlo y acumularse en los cultivos agrícolas. Es ahí, donde pueden llegar a ingresar a la cadena alimentaria del ser humano, causando un riesgo potencial en la salud (Rosales, 2021). Adicionalmente a esto, la oferta y demanda del

cacao en el mercado aumenta año tras año, por tanto, la presencia de Cd en cacao es un limitante que enfrenta la exportación y comercialización de éste.

1.5.2 Metales en Cacao

En la actualidad una preocupación mundial es la presencia de contaminantes metálicos en concentraciones trazas en las plantas de cacao y en consecuencia en los granos de cacao, trayendo consigo los efectos negativos en la salud humana. Existen investigaciones sobre la acumulación de As, Cd y Pb en granos y cáscara de cacao, como también en sus derivados; convirtiéndose un gran problema de salud pública (Wilches et al., 2022).

El *Theobroma cacao L.* es una especie acumuladora de cadmio, el contenido de Cd sigue una secuencia en las estructuras de la planta (raíz, tallo, hoja y fruto). Haciéndolo un problema medioambiental, amenaza para la agricultura y la seguridad alimentaria, trayendo consigo efectos negativos en la economía (Velásquez et al., 2022).

Los granos de cacao presentan diferentes concentraciones de Cd dependiendo de la variedad y la ubicación geográficas; además, influye mucho la edad de los árboles en la absorción del Cd. Los árboles de cacao más jóvenes absorben más Cd que los viejos, porque los árboles viejos tienen raíces más profundas y el subsuelo posee en menor cantidad Cd que la capa superior del suelo, donde el subsuelo tiene en más cantidad al Ca y es él quien bloquea la entrada de Cd a las plantas. La problemática de la contaminación del cacao por metales es preocupante, por las altas concentraciones de Cd y otros metales presentes en granos de cacao y chocolate producidos en América, en comparación con otros continentes productores (Velásquez et al., 2022).

Anyimah-Ackah et al. (2019), refieren que los procesos de transformación del cacao, pueden disminuir o concentrar los niveles de As, Cd, Pb y Hg, dependiendo de los factores de procesamiento de cada tipo de producto y el método de procesamiento.

El deterioro del suelo es producto de la contaminación por metales a causa de las actividades antropogénicas, en especial el Cd^{+2} ; ya que este metal es tóxico y su absorción se lleva a través de raíces que conlleva la acumulación en tallos, hojas y semillas (Intriago et al., 2019). El Cd es un metal que se encuentra en concentraciones traza, no esencial, invasivo y alta toxicidad, que se acumula con mucha facilidad en las partes comestibles de la planta de cacao (Wilches et al., 2022).

Las plantas que presentan altas concentraciones de Cd^{+2} presentan deficiencia en el proceso de fotosíntesis, disminución en la adsorción de agua, nutrientes y como consecuencia la muerte de la planta; por tanto se genera la pérdida de grandes hectáreas de cultivos de cacao (Intriago et al., 2019). En los últimos años, se ha visto afectado los productos derivados del cacao a causa del Cd; donde se ve amenazado la seguridad alimentaria, la salud y de la misma forma el futuro de los productores de cacao e industrias chocolateras (Wilches et al., 2022).

El Cd como contaminante en alimentos es una creciente preocupación mundial y a causa de ello, se catalogó al Cd como uno de los contaminantes prioritarios por parte de muchas organizaciones internacionales. Por lo que, la Unión Europea (UE), la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), reconocieron al Cd como metal cancerígeno de Categoría 1B (Grupo 1 y Clase B) (Wilches et al., 2022).

Las elevadas concentraciones de metales en algunos cultivos de cacao impiden la exportación, debido a que no cumplen con la normativa en alimentos establecida por la Comunidad Europea (Rosales, 2021).

1.6 Riesgos a la Salud por Metales

Los metales pesados son contaminantes ambientales de alta peligrosidad que poseen características como persistencia, bioacumulación, biotransformación y alta

toxicidad. Estos metales se encuentran en el medio ambiente por largos periodos ya que su degradación natural es complicada (Rodríguez, 2017). Cuando logran entrar en los ecosistemas acuáticos por procesos biogeoquímicos, donde cambian y se dividen en diferentes características fisicoquímicas como: material particulado, coloidal y disuelto (Reyes et al., 2016).

Los metales en forma de material particulado y coloidal, en forma orgánica e inorgánica, desarrollan un papel importante en la sedimentación, coagulación y adsorción. Donde influye en los periodos de estancia y transporte de los metales trazas desde grandes cuerpos de agua hasta los sedimentos y otros (Reyes et al., 2016).

La inhalación y la ingestión de alimentos, son las dos formas más comunes de contaminación y los efectos tóxicos dependen mucho del tipo de metal, la concentración de este y la edad de la población expuesta. Existen estudios sobre la evaluación de contaminantes metálicos en alimentos, carne, leche, verduras y granos, donde han encontrado Cd, Hg, Pb y As, estos cuatro elementos considerados altamente tóxicos para la salud deben ser cuidadosamente evaluados y monitoreados (Reyes et al., 2016).

La exposición a metales está asociado a una variedad de enfermedades que afecta a la salud y dentro de esto está el cáncer. Asimismo, existen metales que son esenciales para los seres humanos porque cumplen funciones biológicas, sin embargo, a elevadas concentraciones son peligrosas (Rodríguez, 2017).

Los micronutrientes esenciales, tales como: Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V y Zn son necesarios para el ser humano en concentraciones trazas, a excepción del V que es esencial para otros seres vivos. Estos micronutrientes son necesarios en una mínima cantidad por día ya que al sobrepasar el umbral de concentración son considerados tóxicos, por ejemplo, el selenio y zinc presentan límites muy cercanos entre la dosis

requerida y la tóxica. Por otro lado, los macronutrientes como el Ca, Cl, Mg, P, K, Na y S son indispensables a 100 mg por día (Rodríguez, 2021).

a. Cadmio (Cd)

El Cd en cultivos de cacao se llega a absorber por diferentes factores que influyen como; la temperatura del suelo ($a > T^{\circ}$ hay más rapidez en el metabolismo de Rx. y mayor probabilidad de solubilizarse), cantidad de minerales en el suelo ($a >$ mayor cantidad de minerales es menor la interrelación con el Cd), pH del suelo (en suelos con pH por encima de 7 no se ha encontrado mayor incidencia de Cd), agua de riego, contenido de materia orgánica y arcilla; así mismo, la presencia del Cd en forma natural (Ordoñez et al., 2020). El Cd que ingresa por vía respiratoria u oral y se transporta a la sangre, llegándose a acumular en hígado y riñón, ocasionando graves daños. Las enfermedades causadas por el Cd son la disfunción renal y la osteoporosis (Jiménez et al., 2017).

b. Plomo (Pb)

La concentración alta o baja de Pb en los granos de cacao muchas veces no son determinantes para la concentración de este metal en el producto final, donde se tiene en consideración los aspectos del procesamiento como el tostado, prensado, molienda y empastado que pueden influir en la concentración y por tanto en la contaminación. El Pb causa diversas patologías en el organismo humano por su toxicidad, presentando diferentes enfermedades en el sistema nervioso periférico y central, esófago y estómago, sistema renal (alteraciones hepáticas), enfermedades causadas por déficit de enzimas y también afecta a la hemoglobina (anemia) (Ordoñez et al., 2020; Rodríguez, 2017).

c. Mercurio (Hg)

El Hg es un metal líquido a temperatura ambiente y se puede encontrar como derivados orgánicos e inorgánicos, este metal en su estado elemental emite vapores tóxicos a cualquier temperatura, ocasionando intoxicaciones agudas y crónicas por inhalación. La toxicidad de este metal depende mucho de la fase química en la que se encuentre, el metilmercurio es una de las formas más tóxicas y fácilmente incorporado en

los productos alimenticios y bioacumulados en los seres vivos. Este metal afecta al sistema nervioso y produce graves daños al cerebro de los bebés de madres gestantes. Asimismo, perjudica el sistema nervioso cardiovascular como también puede ser cancerígeno (Ordoñez et al., 2020).

d. Arsénico (As)

El As puede estar presente en los granos de cacao o en sus derivados, a causa del uso de fertilizantes industriales, debido a la acumulación en el suelo, agua y posteriormente llegan a situarse en los granos de cacao. Este metal persiste en la planta y hasta llega a encontrarse en los derivados de cacao como el cacao en polvo, manteca de cacao, licor de cacao y otros. El As es un metal altamente peligroso por su toxicidad y está clasificado como no esencial para funciones metabólicas y biológicas en los seres vivos (Ordoñez et al., 2020). La toxicidad del As no es muy conocida pero la arsenicosis o hidroarsenicismo crónico es una enfermedad que se presenta por el alto acumulamiento de As inorgánico en el cuerpo humano, esta enfermedad afecta al sistema respiratorio, cardiovasculares y afecciones gastrointestinales (Ordoñez et al., 2020). Por otro lado el contacto directo con As causa intoxicación ocasiona tumores de piel y cáncer (Polo & Sulca, 2018).

e. Níquel (Ni)

El níquel es un metal que se encuentra de forma natural en el cacao en concentraciones bajas, tomando en consideración que este metal se encuentra en abundancia en la superficie terrestre, este metal está considerado como metal pesado y está relacionado al deterioro de la salud. La fuente más importante de exposición de níquel son los alimentos, este metal se encuentra como níquel residual; generando diversas afecciones como alergias, dolores abdominales, bronquitis, aumento de glóbulos rojos, patologías relacionadas con el hígado y en casos muy graves puede causar el cáncer de pulmón (Ordoñez et al., 2020).

1.7 Plan de Muestreo

Es el procedimiento planeado que ayuda a seleccionar o tomar muestras separadas de un lote o más para lograr tener la información requerida. Un plan de muestreo es un diseño en el que se fija el número o cantidad de elementos que se debe recoger y de la misma manera para los elementos no conformes que se necesitan en una muestra para evaluar el grado de cumplimiento de las normas en un lote (NTP, 2007).

1.7.1 Muestreo

Es el procedimiento que se emplea para tomar datos o construir una muestra, existen procedimientos empíricos o puntuales en donde el muestreo no se basa en estadísticas, pero se utilizan para la toma de decisiones acerca del lote inspeccionado (NTP, 2007).

1.7.2 Muestreo en Alimentos

La caracterización de los alimentos procede de los resultados de diferentes ensayos a los que son sometidos, usando distintos métodos de estudio. Para los cuales son seleccionados dependiendo del objetivo y principio en que se basa. Los estudios en alimentos componen tres tipos de análisis: fisicoquímico, microbiológico y sensorial (Méndez, 2020).

El muestreo en alimentos da a conocer la idoneidad de los resultados; es decir, si las muestras se recolectan y manipulan erróneamente no son representativas; sin embargo, un muestreo relativamente uniforme y homogéneo da conocer resultados significativos del lote (Méndez, 2020).

El nivel de inspección designa la cantidad relativa de inspección (normal, rigurosa y reducida). Para uso general se dan tres niveles de inspección I, II y III, en los casos especificados se toma el nivel II. El nivel I se usa cuando se necesita baja discriminación o el nivel III para una alta discriminación (NTP, 2008).

1.7.3 Tipos de Muestreo para Alimentos

Existen 3 tipos de muestreo para alimentos como el muestreo simple, doble y múltiple.

El muestreo simple.- Consiste en tomar una unidad de muestra al azar y que sea representativa (500 g – 1 kg) del lote, donde el número de unidades inspeccionadas debe ser igual a la cantidad de lotes muestreados (NTP, 2008).

El muestreo doble.- Consiste en tomar dos unidades de muestra pero menor a la cantidad del muestreo simple; además, si la primera muestra no es aceptada, se procede a la toma de la segunda muestra y en ambos casos el tamaño y cantidad debe ser igual a la primera muestra (NTP, 2008).

El muestreo múltiple. - Este procedimiento es similar al muestreo doble con la diferencia que el tamaño de muestra es más pequeño. En este muestreo las muestras son de tipo controlado ya que se realiza en 5 etapas, tomando en consideración la quinta etapa para aceptar dicho producto (NTP, 2008).

1.8 Humedad

La determinación de humedad es una de las técnicas más importantes y con mayor frecuencia de uso en alimentos, en el procesado, control y conservación de productos alimenticios, dado que los alimentos contienen agua en cantidades considerables, por ejemplo la leche (88 %) y del mismo modo los llamados productos secos como el arroz (hasta el 12 %) (Tirado et al., 2015).

El contenido de humedad en un alimento, con frecuencia es un índice de estabilidad del producto. Es así, que la humedad en cacao (seco) es uno de los factores críticos que afecta la calidad y conservación, donde la humedad debe permanecer menor al 8 %; asimismo, para determinar la humedad se utiliza algunos equipos siendo uno de ellos la estufa. Este equipo trabaja en base a la eliminación de humedad, usando una estufa

de ventilación controlada con temperatura específica y tiempo determinado. Se determina el contenido de humedad calculando la diferencia de pesos (INACAL, 2021).

1.9 Cenizas

La determinación de cenizas está relacionada con el análisis de residuos inorgánicos que quedan después de la calcinación u oxidación completa de la materia orgánica de un alimento (granos de cacao). La cantidad de cenizas que resulta de una muestra calcinada, representa el contenido total de minerales en los alimentos.

La determinación de cenizas es importante por varias razones; forman parte del análisis proximal en alimentos, para la evaluación nutricional y el primer paso para la preparación de muestra en alimentos para realizar un análisis elemental (Castillo et al., 2018).

Es importante saber las características de varios métodos para analizar cenizas, así como el equipo y poder garantizar los resultados. Existen tres tipos de análisis de cenizas: ceniza en seco (para la mayoría de alimentos), cenizas húmedas (para muestras con alto contenido de grasa – carnes) y plasma a baja temperatura (para análisis de volátiles elementales) (Castillo et al., 2018).

El término “cenizas en alimentos” significa, residuos inorgánicos que quedan después de calcinar una muestra orgánica. La muestra se incinera a temperaturas de 550 a 625 °C con la finalidad de eliminar toda la materia orgánica y que quede solo el material inorgánico (cenizas). Estas cenizas se determinan utilizando la mufla, un equipo que se usa para la calcinación de muestras orgánicas (Márquez, 2014).

1.10 Grasa

La manteca de cacao es el componente de mayor cantidad en la composición química y así mismo el responsable de la calidad del chocolate, representa aproximadamente la tercera parte en el contenido del producto final (pasta de cacao) y es

el responsable de sus características como: dureza, brillo, la rápida fusión en la boca y vida útil del producto (Codini et al., 2004).

El cacao tiene como principales componentes a las grasas con el 50 - 55 % y los hidratos de carbono con el 30 - 35 %. En la manteca de cacao se encuentran las grasas, que contiene ácido esteárico en gran cantidad; a pesar de ser un ácido graso saturado, se ha demostrado según investigaciones que tiene la propiedad de no incrementar el nivel de colesterol en la sangre (Bastidas, 2016).

La composición de las grasas del cacao es 98 % de triglicéridos (del tipo POP, POS y SOS), 1 % de ácidos grasos libres, 0,3 - 0,5 % de diglicéridos y 0,1 % de monoglicéridos. Así mismo contiene 0,2 % de esteroides y 150 a 350 mg/kg aproximadamente de tocoferoles (en mayor cantidad el α -tocopherol). Una alta cantidad de compuestos volátiles como piracinas, tiazoles, piridinas y ácidos grasos de cadena corta, quienes son responsables de su aroma característico. En la composición de la manteca de cacao, los ácidos grasos en mayor cantidad son el palmítico (24,4 - 26,7 %), estérico (34,4 - 35,4 %), oleico (37,7 - 38,1 %) y el linoleico (2,1%) (Codini et al., 2004).

1.11 Digestión Ácida

Es un método muy usado en la preparación de varios tipos de muestras, para ser analizados en forma líquida por medio de técnicas como la espectrometría de absorción atómica, espectroscopía de emisión de plasma con acoplamiento inductivo, la espectroscopia de masa con plasma acoplado inductivamente y entre otras. El objetivo de la digestión ácida es obtener una solución completa de los analitos y la descomposición total de las muestras y evitando la pérdida o la contaminación de la muestra (Mendoza et al., 2014).

Los métodos de digestión son usados específicamente para reducir interferencias a causa de materia orgánica y transformar los metales a formas que se puedan analizar.

Es decir, existen dos tipos de digestión: vía húmeda (DAAM) y seca (DVS) (Mendoza et al., 2014).

Digestión por Microondas

Es un mecanismo mediante el cual una muestra es sometida a altas temperaturas en presencia de ácidos, consiguiendo la descomposición de la muestra mediante la oxidación completa y la reducción de interferencias (materia orgánica). Una vez culminada la digestión ácida quedan residuos de gases provenientes de mezclas ácidas (Cori et al., 2021).

La digestión ácida asistida por microondas (DAAM) es un método de digestión húmeda a vaso cerrado (sin pérdida de reactivo y analito), sometida a condiciones elevadas de temperatura y presión. Este método reduce considerablemente el tiempo de preparación de muestras previo al análisis de tipo inorgánico. La DAAM hace uso de diferentes ácidos inorgánicos o una mezcla de ellos para solubilizar los analitos de interés (Herrera et al., 2001).

1.12 Técnicas de Análisis Elemental en Alimentos

El análisis elemental se usa con el propósito de determinar la cantidad de un elemento en particular y se realiza en muestras sólidas, líquidas o gases. En cierto modo, dependiendo de la técnica a emplear, la muestra puede reaccionar previamente (digestión ácida) y para ello solo se necesita pequeñas cantidades que van desde gramos (g) hasta el miligramo (mg). El análisis elemental se puede dividir de 2 maneras: cualitativo y cuantitativo.

Las técnicas instrumentales han tenido un desarrollo importante y son fundamentalmente usadas de forma diaria en laboratorios de control de calidad e investigación en todos los países del mundo. Tienen aplicaciones como el análisis de pureza de los productos farmacéuticos, identificación de contaminantes en alimentos,

caracterización en muestras geológicas, construcción, metales y otros (Alimentarius, 2017).

Existen diferentes técnicas analíticas para cuantificar metales en alimentos, tales como: fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS), espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS), espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS), espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopía de emisión de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS) y la espectroscopía de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) (Alimentarius, 2017).

1.12.1 Espectroscopía de Emisión Atómica (AES)

Esta técnica se basa en la “excitación” de átomos por una fuente externa de alta energía como llama o plasma que, provoca un salto electrónico de un nivel energético inferior a un nivel superior. Sin embargo, los electrones no pueden permanecer mucho tiempo en estado “excitado”, por lo que retornan a su nivel principal emitiendo una radiación electromagnética, a una longitud de onda específica (espectro de emisión) que es registrado en un detector. Por lo tanto, la composición elemental de una muestra puede ser determinada con mucha precisión y exactitud (Pérez & Gómez, 2020).

La principal ventaja de los métodos de emisión consiste en que la llama actúa como fuente; a diferencia de los métodos de absorción que necesitan de una lámpara diferente para cada elemento. La precisión y exactitud es la misma para ambos métodos y con incertidumbre de $\pm 0,5$ a 1% relativo (Gomis, 2008).

1.12.2 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Microondas (MP- AES)

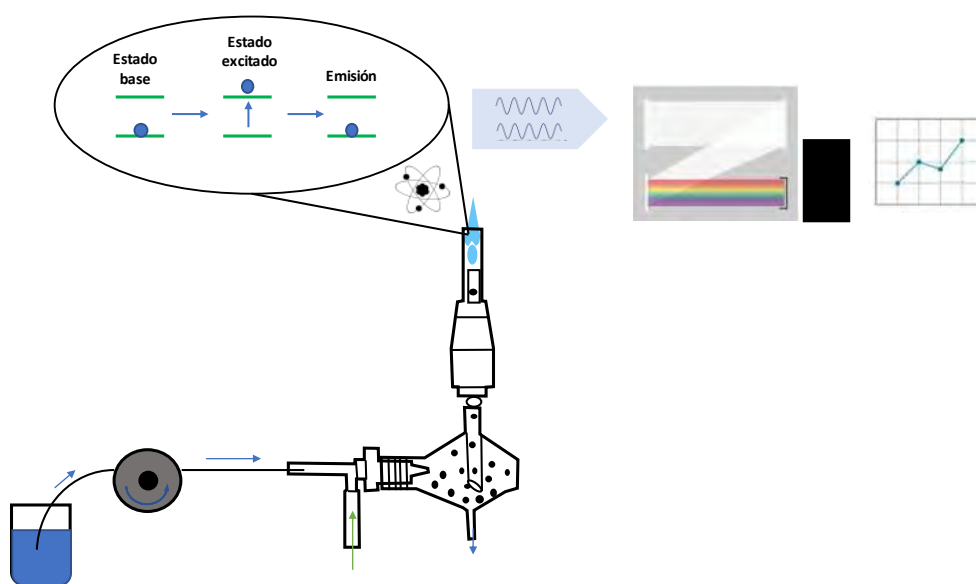
Es una técnica de análisis multielemental que emplea un plasma de microondas autosostenida por gas nitrógeno, proporcionado por un generador de nitrógeno de 99.5 %

de pureza para desolvatar, atomizar y “excitar” los analitos de interés (Figura 11). Esta técnica muestra su eficacia para la aplicación analítica con varias ventajas, como ocupar un reducido espacio, capacidad de análisis multielemental, bajo costo de mantenimiento, buen poder de detección y velocidad.

La técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Microondas (MP-AES) se aplica con éxito en varias áreas como, geoquímica, medio ambiente, agricultura, alimentos, salud, etc. Esta técnica ofrece un rendimiento superior al de AAS y es comparable con el ICP-AES, asimismo con el ICP-MS (Balaram, 2020).

Figura 11

Diagrama de flujo de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES).



Fuente: (Agilent, 2022; Olesik, 2014)

El MP-AES es principalmente una técnica para muestras en solución, donde las muestras sólidas deben de disolverse y transformarlas en muestras líquidas antes de ser analizadas. En el caso de las muestras líquidas como por ejemplo el agua, pueden ser aspiradas directamente después de realizar la dilución necesaria (si la muestra lo requiere). En el caso de que las muestras de agua tengan altas concentraciones de sales u otros, afectarían de manera negativa la sensibilidad del equipo, así también causaría un

gran problema en la atomización; debido que el nebulizador y el inyector de antorcha interno quedarían obstruidas (Balaram, 2020).

Esta técnica se utiliza en la determinación múltiple de analitos y es capaz de detectar concentraciones relativamente altas hasta concentraciones trazas. (Pérez & Gómez, 2020). MP-AES genera un plasma de microondas con una temperatura de aproximadamente 5000 °K; lo que facilita el manejo del equipo. Asimismo, posee límites de detección bajos, capacidad multielemental, rango dinámico lineal amplio (WDR) y un análisis acelerado (Balaram, 2020).

1.12.3 Técnica de Generación de Hidruros

La técnica de generación de hidruros (GH) se usa para análisis de muestras con muy bajo contenido de metales como: arsénico (As), antimonio (Sb), telurio (Te), bismuto (Bi), estaño (Sn), germanio (Ge) y mercurio (Hg). Esta técnica, combinada con la detección de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas incrementa la eficacia de atomización; asimismo, logra mayor selectividad debido a que el analito es microgramos por mililitro ($\mu\text{g/ml}$) (Quevedo, 2003).

1.13 Material de Referencia Certificado (MRC)

El material de referencia certificado (MRC) es el principal estándar de calidad dentro de la actividad analítica de los laboratorios. El MRC cumple múltiples usos dentro del laboratorio como: la verificación de desempeño, validación de métodos analíticos, calibración-verificación de equipos, control de calidad de las mediciones y la trazabilidad metrológica (ISO, 2006).

El MRC en procedimientos analíticos en obtención del valor muestral (cuantitativo) e identidad (cualitativo), logrando dar más precisión, exactitud y trazabilidad a un proceso analítico; asimismo, conseguir las mediciones e identificaciones con más precisión. Los MRC son evaluados por organismos especializados en la

normalización técnica y metodológica para la asignación de los permisos por la Organización Internacional de Normalización. Este material se produce de acuerdo con la Guía ISO 34:2009 y su certificación de acuerdo con la Guía ISO 35: 2006.

1.14 Regulaciones Internacionales y Nacionales para Metales en Cacao

1.14.1 Normas Internacionales

Codex Alimentarius: El Codex Alimentarius define a un contaminante como “cualquier sustancia no añadida intencionalmente al alimento, que está presente en dicho alimento como resultado de la producción (incluidas las operaciones realizadas en la agricultura y zootecnia) fabricación, elaboración, preparación, empaquetado o almacenamiento de dicho alimento o como resultado de contaminación ambiental”. Esta definición no abarca fragmentos de insectos ni pelos de animales.

Establecen niveles máximos (NM) exclusivamente para alimentos que tengan contaminantes en cantidades considerables y se considere de exposición total al consumidor, tomando de referencia la política del Codex sobre contaminantes de los alimentos. Los NM son fijados, de tal manera que el consumidor se encuentre bien protegido y así mismo, se realice de acuerdo a los “Principios de aplicación para el análisis de riesgo para la inocuidad de los alimentos aplicables por los Gobiernos” (Alimentarius, 2019).

Los NM se basan en principios científicos sólidos que lleven a niveles aceptables en todo el mundo, con el propósito de que no haya obstáculos injustificados para el comercio internacional (Alimentarius, 2019). La Norma se aplica a todos los productos alimenticios, incluido los chocolates y subproductos que contengan chocolate destinados al consumo humano; asimismo, el “PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS” menciona que los contaminantes (metales) como Cd, As, Cu, Pb y Hg deben de encontrarse por

debajo de los niveles máximos (NM) y ser considerados aptos para el consumo humano, como se indica en la tabla 6 (Alimentarius, 2019).

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO): Es una agencia que lidera haciendo esfuerzos internacionales por vencer el hambre en el mundo, teniendo como objetivo la seguridad alimentaria y garantizar el acceso suficiente de alimentos de buena calidad para las personas; para gozar de buena salud y por tanto una vida saludable. En el marco estratégico de la FAO entre los años 2022 al 2031 articula la visión de la organización de un mundo sostenible en el que todas las personas gocen de seguridad alimentaria, en el contexto de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible.

Comisión de la Unión Europea (UE): El límite máximo se estableció en estrictos niveles que se consideraron razonables y se aplican para la producción agrícola, pesquera y producción de subproductos, teniendo en consideración el riesgo a la salud del consumidor. Con la finalidad de garantizar la salud pública, los alimentos que se encuentren contaminados y que superen los límites máximos, no deben ser comercializados, consumidos y mucho menos, ser mezclados con alimentos de la misma variedad (Europea, 2023).

La comisión de la Unión Europea ha establecido el contenido nivel máximo permitido por Reglamento N° 488/2014 para Cd en los productos alimenticios, asimismo para contaminantes como Cu, Pb y Hg en alimentos específicos de cacao y chocolate. Esta norma es más exigente para cadmio a comparación del Codex Alimentarius (Europea, 2021).

1.14.2 Normas Nacionales

Norma Técnica Peruana: En el Perú se ha establecido una norma técnica peruana “NTP-ISO 2859-1/2008” para contaminantes y toxinas presentes en alimentos; sin

embargo, solo se aplica para cadmio en chocolates (NTP, 2008). Cabe mencionar, que esta normativa aplica los requisitos establecidos por el Codex Alimentarius CXS 193-1995.

Tabla 6

Niveles máximos permisibles internacionales y nacionales.

Metales	Codex Alimentarius	Comisión de la Unión Europea (UE)	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO)	Norma Técnica Peruana	
					—
					—
					—
Cadmio (Cd)	0.8 mg/kg*	0.3-0.5 mg/kg	0.8-0.9 mg/kg	0.8-0.9 mg/kg	—
	0.9 mg/kg+				
Arsénico (As)	0.5 mg/kg*				—
	1 mg/kg+				
Cobre (Cu)	20 mg/kg*	50 mg/kg			—
	35 mg/kg+				
Plomo (Pb)	1 mg/kg*	2 mg/kg		No se especifica límites para Pb	—
	2 mg/kg+				
Mercurio (Hg)	0.02 mg/kg	0.02 mg/kg			

*Todos los productos y subproductos

+ Solo para chocolate sin edulcorante

HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Hipótesis General

Las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado (*Theobroma cacao L.*) en muestras provenientes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención - Cusco, superan los límites máximos permisibles establecidos por la normativa nacional e internacional vigente.

Hipótesis Específica

- Las muestras de granos de cacao seco y tostado presentan contenidos de humedad, grasa y cenizas dentro de rangos determinados y medibles.
- Los granos de cacao seco y tostado presentan concentraciones de metales cuantificables mediante la técnica instrumental de Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES).
- El proceso de tostado modifica significativamente los perfiles de composición (humedad, grasa, cenizas y contenido de metales) de los granos de cacao.

CAPÍTULO II

DISEÑO METODOLÓGICO

2.1 Tipo y Nivel de Investigación

El presente trabajo tiene un tipo de investigación cuantitativo, con un nivel de investigación descriptivo - comparativo. Se considera cuantitativo, ya que se basa en la medición y el análisis de las variables mediante datos numéricos; asimismo es de nivel descriptivo, dado que se orienta a determinar parámetros como humedad, ceniza, grasa y el análisis elemental en muestras de cacao seco y tostado de la variedad Chuncho.

2.2 Diseño de la Investigación

El presente trabajo de investigación tiene un diseño de investigación no experimental y de tipo transversal. Se considera no experimental porque no se realiza la manipulación de ninguna de las variables de estudio; asimismo, corresponde a un diseño transversal, puesto que la recolección de las muestras se efectuó en un único momento del tiempo.

2.3 Población, Muestra y Unidad Experimental

2.3.1 Población

La población de la presente investigación está constituida por los granos seco de la variedad Chuncho provenientes de la provincia de La Convención, específicamente de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba. Se trata de una población finita, accesible y homogénea, debido a que está conformada por una cantidad limitada de muestras, se cuenta con un acceso directo para su recolección y corresponde a una misma variedad de cacao. Posteriormente, una fracción de las muestras de cacao seco ha sido sometida a un proceso de tostado con fines comparativos en el análisis.

2.3.2 Muestra

La muestra está conformada por 10 muestras de granos de cacao seco de la variedad Chuncho, recolectadas de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba, la

provincia de La Convención. La selección de las muestras se ha realizado mediante un muestreo aleatorio simple, garantizando que cada unidad de la población tuviera la misma probabilidad de ser seleccionada.

2.3.3 Unidad Experimental

La unidad experimental estuvo constituida por cada una de las muestras de cacao seco y tostado, sometidas a las determinaciones de humedad, ceniza, grasa y análisis elemental.

2.4 Variables

2.4.1 Variables Independientes

Muestras de grano de cacao Chuncho procedentes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba.

2.4.2 Variables Dependientes

- Concentración de metales esenciales y tóxicos en granos secos, tostados y cascara de cacao Chuncho.
- Porcentaje de ceniza, grasa y humedad en granos secos y tostados de cacao Chuncho.

2.4.3 Operacionalización de Variables

La tabla 7 presenta la operacionalización de variables del estudio, donde se identifican la variable independiente y las variables dependientes, junto con sus dimensiones, indicadores, técnicas de recolección y escalas de medición.

Tabla 7
Operacionalización de variables.

Variable	Dimensiones	Indicadores	Técnicas/Intr. de recolección	Escala de medición
Muestras de grano de cacao Chuncho (independiente cualitativa nominal dicotómica simple)	Tipo de tratamiento	Cacao seco	Secado natural	Nominal
		Cacao tostado	Tostado de forma tradicional	
Concentración de metales esenciales y tóxicos en granos secos y tostados de cacao Chuncho (dependiente continua-simple)	Metales esenciales	Como el K, Mg, Ca, Na, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Co y Cr	Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma de Microondas (MP-AES)	Razón
	Metales contaminantes	Como el Pb, Cd, Hg y As		
Porcentaje de ceniza, grasa y humedad en granos secos y tostados de cacao Chuncho (dependiente continua-simple)	Humedad	% de humedad	Secado en estufa	Razón
	Ceniza	% de ceniza	Calcinación	
	Grasa	% de grasa	Método Soxhlet	

2.5 Materiales, Reactivos y Equipos

2.5.1 Materiales

- Bolsas ziploc para recolección de muestras.
- Papel filtro Whatman grado 5.
- Placa Petri 100 mm.
- Matraz volumétrico de 10 mL y 25 mL.
- Pipetas automáticas EPPENDORF.
- Mortero de porcelana (mediano).
- Tubos tipo falcón tapa rosca de 10 mL y 25 mL.
- Filtro para jeringa de nylon 0.45 μ m x13 mm.
- Crisoles

2.5.2 Reactivos

- Ácido nítrico (HNO₃) al 65 % MERCK.

- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 % MERCK.
- Material de referencia de chocolate (ERM-BD512).
- Solución blanco de calibración con certificación ISO 9001, ISO17034/IES Agilent.
- Solución de calibración de longitud de onda para espectrometría con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Bencina (destilado a 75 °C).
- Estándar elemental de cobre (Cu) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de hierro (Fe) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de manganeso (Mn) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de zinc (Zn) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de cobalto (Co) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de plomo (Pb) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de níquel (Ni) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de calcio (Ca) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de magnesio (Mg) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.

- Estándar elemental de sodio (Na) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de potasio (K) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de cromo (Cr) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de cadmio (Cd) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de arsénico (As) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.
- Estándar elemental de mercurio (Hg) con certificación ISO 9001, ISO 17034/IES Agilent.

2.5.3 Equipos

- Espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas, MP-AES Modelo 4210, Agilent.
- Generador de nitrógeno Peak Scientific, modelo Halo
- Auto muestreador Agilent, modelo SPS4
- Sistema de digestión por microondas MARS 6, CEM.
- Sistema de purificación de agua tipo I, Milli Q, Merck Modelo direct-Q 3 UV.
- Equipo Soxhlet de 250 mL.
- Mufla, SARGENT AUD13.
- Estufa, MEMMERT.
- Balanza analítica, RADWAG (0.0001 g).
- Campana de extracción de gases ESKO, modelo EFD-4B8.

2.6 Lugar de Ejecución

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Laboratorio Institucional de Investigación en ANÁLISIS GEOQUÍMICO AMBIENTAL (AGA) LQ-301 de la Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Este laboratorio institucional ha sido creado mediante las Resoluciones Nro. CU-409-2023 y Nro. AU-002-2024 del Consejo Universitario y Asamblea Universitaria, respectivamente.

2.7 Zona de Muestreo

La provincia de La Convención es una de las 13 provincias que tiene la región Cusco y está ubicada al noreste, entre los paralelos 12° y $13^{\circ}33'$ de latitud sur y los meridianos 72° y 73° de longitud oeste, donde la altitud oscila entre 260 a 3000 m.s.n.m. siendo limítrofe, por el Norte con las regiones de Junín y Ucayali; por el Este con la región de Madre de Dios; por el Oeste con las regiones de Ayacucho y Apurímac y por el Sur con las provincias de Urubamba, Calca y Anta (Convención, 2022; Merma & Julca, 2012).

La Convención está catalogada como la provincia más extensa de la región con un área del 48 % aproximadamente del total del territorio regional y con una superficie de 30 061,82 km². Cuenta con una población de 147 148 mil habitantes de acuerdo al Censo Nacional del 2017 (INEI) (Merma & Julca, 2012).

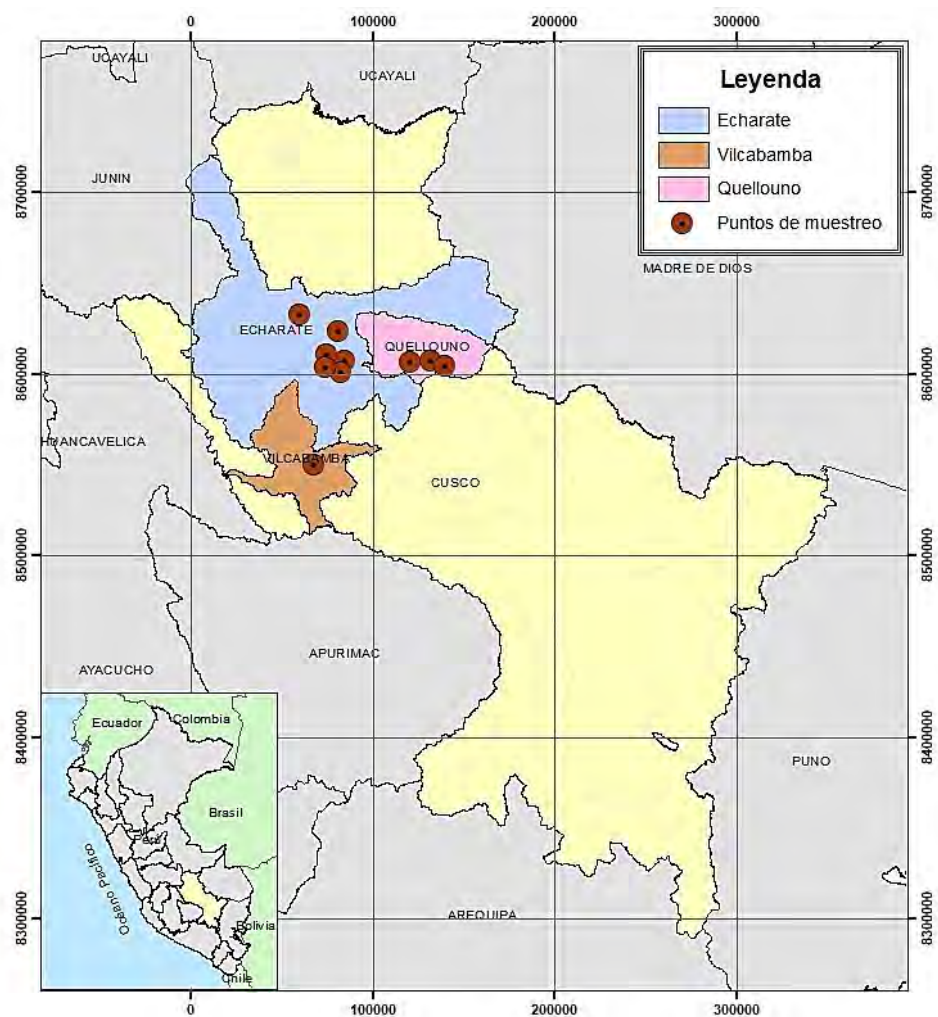
La zona de estudio está ubicada en los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba, pertenecientes a la provincia de La Convención, tal como se indica en la figura 12. En el distrito de Echarate se recolectaron muestras de tres lugares distintos: La Calzada, Pampa de Echarate y centro poblado de Kiteni. En el distrito de Quellouno se recolectaron muestras de dos distintos lugares, tales como: la cuenca de Llacco Yavero y

centro poblado de Estrella. Finalmente, en el distrito de Vilcabamba se colectaron las muestras del Valle de San Miguel.

Las zonas de estudio se han seleccionado debido a la fácil accesibilidad y de acuerdo con la mayor cantidad de plantaciones de cacao Chuncho que existen en dichos lugares.

Figura 12

Ubicación de la zona de muestreo.



La provincia de La Convención está ubicada a aproximadamente 202,3 km de la ciudad del Cusco y el acceso es por vía terrestre, esta provincia posee un clima cálido y la temperatura promedio es de 25 °C. Teniendo dos temporadas (seca y lluviosa) durante

el año; es decir, la temporada seca varía entre los meses de abril a octubre y el resto del año es temporada de lluvia.

2.7.1 Echarate

El distrito de Echarate y su capital del mismo nombre, está ubicado en la zona noreste de la provincia de La Convención de la región Cusco. Este distrito se ubica en selva alta o ceja de selva y selva baja u omagua, donde la altitud oscila entre 300 a 1 100 m.s.n.m. y con una población de 42 676 habitantes aproximadamente (Echarate, 2024).

Este distrito es el más grande en extensión territorial a nivel distrital en todo el Perú, con un área de 19 135,50 km² aproximadamente de áreas verdes que integran una parte de la amazonia peruana; caracterizándose por el cultivo y producción de cacao, café, cítricos y otros. Esta característica es la que ha permitido seleccionar cuatro distintos lugares para la toma de muestra. Las 4 primeras muestras se han colectado del sector de La Calzada y están situados en las coordenadas UTM: la primera en 18S E:756997.36 y N:8587093.64, la segunda en 18S N:757381.27 y E:8587022.16, la tercera en 18S N:757482.2 y E:8587091.74 y la cuarta en 18S N:758200.03 y E:8586829.62, respectivamente; a una altitud de 948 a 955 m.s.n.m. aproximado (Merma & Julca, 2012).

La segunda zona de estudio es Pampa de Echarate y está situado en las coordenadas UTM 18S N:762577.19 y E:8586758.37 a una altitud de 1 000 m.s.n.m. aproximado. La tercera zona de estudio se encuentra aledaño al centro poblado de Kiteni y se ubica en las coordenadas UTM 18S N:712288.65 y E:8601289.57 a una altitud de 622 m.s.n.m.

2.7.2 Quellouno

El distrito de Quellouno, está ubicado a las orillas del río Yanatile al noreste de Quillabamba, capital provincial, tiene una población de 18 222 (INEI, 2017). El distrito está a una altitud entre los 500 a 2 240 m.s.n.m. desde el punto más bajo que se encuentra

en la ribera del río Yanatile y el punto más alto de la cima del Cerro Pabellón. Asimismo, cuenta con pisos ecológicos como selva alta, ceja de selva o rupa rupa – yunga (Quellouno, 2021).

Quellouno limita por el norte y noreste con el distrito de Echarate, empezando en la desembocadura del río Matoriato en la cuenca del río Yavero; desde este lugar el límite describe una línea recta con dirección norte hacia la cuenca del río Yavero. Por el este y sureste limita con la región de Madre de Dios, conjuntamente con las provincias de Calca y Paucartambo y finalmente por el oeste limita con el distrito de Echarate (Quellouno, 2021).

Cuenta con una superficie de 799,68 km² y su actividad económica se mueve en torno a la agricultura y comercio, teniendo como principales cultivos al cacao, café y frutales. En este distrito se ha colectado 3 muestras en diferentes zonas, la primera muestra se colectó en la zona aledaña a la cuenca de Llacco Yavero y está ubicado en las coordenadas UTM 18S N:763452.93 y E:8606960.43 a una altitud de 1 130 m.s.n.m. y las 2 muestras restantes ha sido recolectada en zonas aledañas al centro poblado de Estrella: la primera se ubica en las coordenadas UTM 18S N:768421.7 y E:8609123.9 a una altitud de 1 584 m.s.n.m. y la segunda en las coordenadas UTM 18S N: 765501.9 y E: 8558520.3 a una altitud de 1 460 m.s.n.m.

2.7.3 Vilcabamba

Vilcabamba, es uno de los distritos de la provincia de La Convención, que está ubicado al sur oeste del territorio provincial y cuenta con una población 13 795 habitantes (INEI, 2017). Este distrito es el único de la provincia que se encuentra con dos diferentes zonas (climas), sierra y ceja de selva. Dado que, se encuentra a una altitud entre los 1 000 hasta 4 500 m.s.n.m. y por tal razón tiene todos los pisos ecológicos (Vilcabamba, 2016).

El distrito de Vilcabamba limita por el norte con el distrito de Echarate y Kimbiri, por el sur limita con la región de Apurímac y el distrito de Santa Teresa, por el este limita con los distritos de Maranura y Santa Ana y por el oeste limita con la región de Ayacucho (Vilcabamba, 2016).

Este distrito está constituido por la cuenca del Vilcabamba y el valle de San Miguel con una superficie de 5 046,47 km² y su actividad económica se mueve en torno al turismo, agricultura y ganadería. Entre los principales cultivos está el café, cacao, maíz, arroz, frijol, yuca, uncucha y de frutas. En este distrito se ha colectado una muestra de la zona del valle de San Miguel, único lugar de producción de cacao en el distrito. La primera muestra se ubica en las coordenadas UTM 18S N:752307.51 y E:8559970.75 a una altitud de 1 231 m.s.n.m.

2.8 Muestreo

El diseño de muestreo que se ha realizado corresponde a un muestreo mixto en dos etapas. Inicialmente, las unidades de estudio (zonas) han sido seleccionadas mediante un muestreo no probabilístico por conveniencia, en función de criterios de accesibilidad y representatividad productiva, considerando aquellas zonas con mayor extensión de cultivo de cacao y predominancia de la variedad chuncho. Posteriormente, en cada zona seleccionada, se llevó a cabo un muestreo probabilístico aleatorio simple, mediante el cual se recolectaron muestras de cacao al azar, asegurando su representatividad de cada muestra. En este contexto, se colectó muestras de cacao de forma aleatoria - simple y representativa, con un peso aproximado de 1 kg por unidad de muestreo con el propósito de que estas sean suficientes para todos los análisis a realizar en el laboratorio.

Se ha tomado muestras representativas de 3 diferentes distritos previamente seleccionados. Durante el proceso de muestreo, se ha aplicado la cadena de custodia para poder registrar información del lugar o zona, el número de muestra, fecha y hora y las

coordenadas de ubicación de cada muestra; asimismo, se procedió al rotulado de cada muestra y a su conservación para su posterior traslado al laboratorio.

Se ha determinado humedad, grasa, cenizas y análisis elemental en el Laboratorio Institucional de Investigación de Análisis Geoquímico Ambiental (AGA) de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco - UNSAAC.

2.9 Tratamiento de Muestra

Las muestras de granos de cacao fueron colectadas en estado seco; los procesos de fermentación y secado han sido realizados previamente por el productor. Seguidamente se dividieron en dos partes iguales: una se mantuvo como muestra de cacao seco, mientras que la otra fue sometida a un proceso de tostado (forma tradicional) para obtener la muestra de cacao tostado. Las muestras se trataron por separado y seguidamente se procedió a quitarle la cascarilla del grano (seco y tostado) para poder triturarlos en un mortero hasta obtener tamaños uniformes del grano, luego han sido llevados a la estufa para determinar la humedad.

Previamente a la digestión, las muestras fueron desengrasadas mediante extracción sólido-líquido; luego, se ha llevado a cabo el proceso de digestión, convirtiéndolas de una muestra sólida a líquida, lo que permitió el análisis elemental.

2.10 Determinación de Humedad

El contenido de humedad se ha determinado por gravimetría por secado en estufa, siguiendo las Normas Técnicas Peruanas (NTP). En primer lugar, se ha pesado una placa petri vacío (P_0) en una balanza analítica de precisión. Se ha agregado aproximadamente 1-2 gramos de muestra (grano seco y tostado) previamente descascarado a la placa petri vacío (P_1). La muestra contenida en la placa petri se ha colocado en una estufa a 105 °C durante aproximadamente 16 horas, o hasta obtener masa constante. Después, se ha pasado a retirar la placa petri y se ha dejado enfriar en un desecador (INACAL, 2021);

para finalmente pesar la placa petri (P_f). Cabe señalar que, las muestras se han trabajado por triplicado, por tanto, se ha determinado los resultados del porcentaje de humedad mediante la siguiente ecuación 01.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P_1 - P_f}{P_f - P_0} \times 100 \quad \text{Ecuación (01)}$$

Donde:

P_1 = Peso de la placa petri con muestra húmeda

P_f = Peso de la placa petri con muestra seca

P_0 = Peso de la placa petri vacío

2.11 Determinación de Cenizas

La determinación del contenido de cenizas se ha realizado mediante el método de calcinación en mufla, de acuerdo con las Normas Técnicas Peruanas (NTP). Inicialmente se ha utilizado un crisol de porcelana previamente acondicionado y posteriormente, se pesaron aproximadamente 4-5 gramos de muestra (cacao seco y tostado) previamente descascarado y finamente triturada, registrándose el peso inicial. Antes de la calcinación se ha pesado el crisol vacío en una balanza de presión, se ha añadido la muestra de cacao y se ha vuelto a pesar. Posteriormente el crisol que contiene la muestra se ha llevado a la mufla, se programa la temperatura y tiempo de calcinación (3 horas a 625 °C). Al finalizar las 3 horas o hasta obtener cenizas de color blanco o gris claro, se pasa a retirar el crisol de la mufla y se deja enfriar en un desecador; para finalmente pesar el crisol con las cenizas (Márquez, 2014). Es relevante señalar que, las muestras se han trabajado por triplicado. Se determinó los resultados de porcentaje de ceniza mediante la ecuación 02.

$$\% \text{ de ceniza} = \frac{P_f - P_1}{P_m} \times 100 \quad \text{Ecuación..... (02)}$$

Donde:

P_f = Peso del crisol con ceniza

P_1 = Peso del crisol vacío

P_m = Peso de la ceniza

2.12 Determinación de Grasa

Para determinar grasa en granos de cacao (seco y tostado) se ha utilizado el método de extracción continua Soxhlet, de acuerdo con las Normas Técnicas Peruanas (NTP). Para ello, se han preparado cartuchos de papel filtro de absorción lenta. En primer lugar, se ha pesado 5 gramos de muestra en cada cartucho, previamente pesado en una balanza analítica para posteriormente, los cartuchos sean sellados y colocados en el sifón del equipo Soxhlet.

Después se ha procedido a armar el sistema Soxhlet con el balón vacío (previamente pesado) y para luego verter aproximadamente 100 mL de bencina al balón, seguidamente se procedió a cerrar el sistema completamente. Se inició el flujo de agua por los condensadores y se ha encendido la plancha calefactora, como también la campana de extracción.

El proceso de sifoneo se ha repetido por tres ocasiones y para apagar la plancha, se aseguró que toda la bencina haya regresado al balón; seguidamente se retiró el cartucho y se realizó el proceso de evaporación de la mezcla del disolvente con la grasa. Posteriormente el balón se ha llevado a la estufa a 40 °C por unas horas para asegurar la eliminación total del disolvente y después se colocó el balón en un desecador para su enfriamiento (Márquez, 2014). Para finalmente pesar el balón y se determine los resultados del porcentaje de grasa de acuerdo con la ecuación 03.

$$\% \text{ de grasa} = \frac{P_{bg} - P_{bv}}{P_m} \times 100 \quad \text{Ecuación.....(03)}$$

Donde:

P_{bg} = Peso de balón con grasa

P_{bv} = Peso de balón vacío

P_m = Peso de la muestra

Purificación de la Bencina Comercial

Las muestras de cacao tienen un alto porcentaje de grasa y es la razón por que se necesitó un gran volumen de disolvente (bencina), para ello se ha destilado bencina comercial para obtener bencina de alta pureza. Se obtuvo bencina por la técnica de destilación simple a una temperatura entre 30 a 60 °C, para poder usar en la extracción sólido-líquido del método Soxhlet.

2.13 Digestión

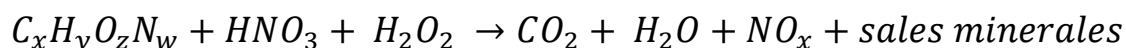
La digestión ácida se ha realizado utilizando el sistema de digestión de microondas. Inicialmente se pesó los vasos de digestión “MARStexpress Plus” limpios y secos en la balanza de precisión para después tarar, seguidamente se ha pesado aproximadamente 1-2 gramos de cacao (sin grasa) y cenizas de cacao; posteriormente, se añadió de 3 a 4 mL de HNO_3 concentrado y gotas de H_2O_2 . Los vasos de digestión se colocaron en un carrusel para luego ser colocado en el digestor de microondas. Se ha programado las condiciones de digestión según el método “Coffee Beans” del propio equipo; este método cuenta con las siguientes características (tabla 8):

Tabla 8
Método de Digestión por Microondas.

Método “Coffee Beans”	
Temperatura (°C)	200
Ramp (mm:ss)	20
Hold (mm:ss)	15
Pressure (psi)	800
Power(W)	900 - 1050

Finalizada la digestión, se pasa a retirar los vasos del carrusel y se dejan enfriar durante unos minutos, con el fin de evitar la pérdida de elementos que puedan encontrarse en forma gaseosa. Una vez enfriados los vasos, las muestras (cacao) líquidas fueron aforadas en fioles de 25 mL, mientras que las cenizas de cacao se aforaron en fioles de 10 mL; finalmente, todas las soluciones se aforaron con agua tipo I, Milli Q. Después de homogenizar las muestras se pasaron a tubos falcón, previamente rotulados y luego almacenados en el refrigerador a una temperatura de -10 °C, para su posterior lectura.

Reacción química que se produce en la digestión ácida:



2.14 Determinación de Metales Mediante MP-AES

Para el análisis elemental en muestras de cacao se ha procedido a encender el generador de nitrógeno, el espectrómetro de emisión atómica, automuestreador y el software MP-Expert en el orden correspondiente. El sistema de introducción de muestra se ha limpiado con solución de lavado (HNO₃ al 5 %) por aproximadamente 20 minutos antes de la lectura de las muestras.

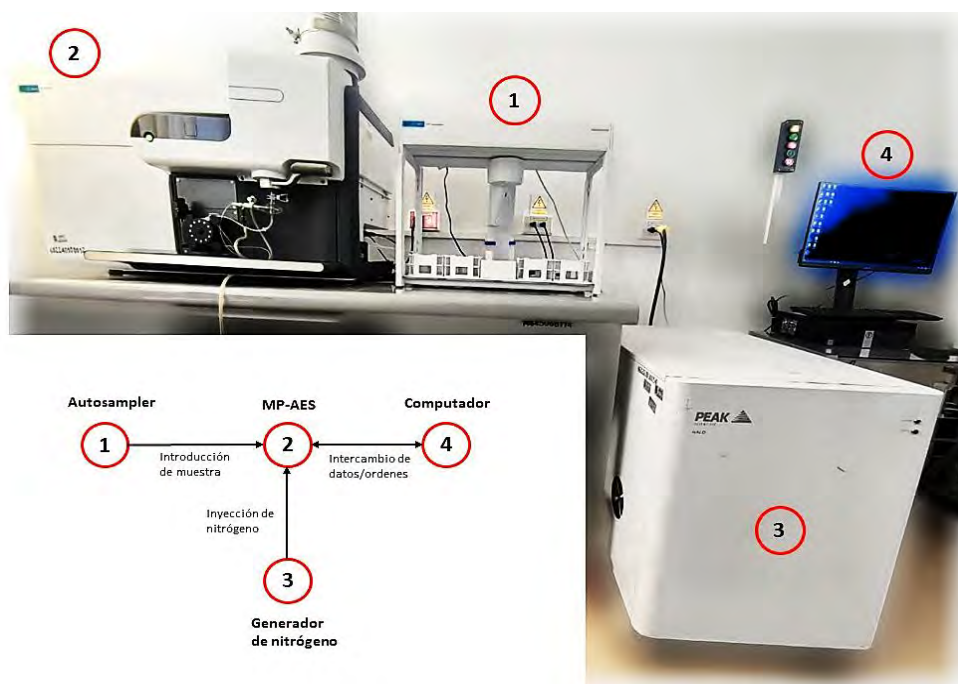
Las soluciones patrón se prepararon a partir de estándares de 1000 mg/kg, tanto monoelementales (Cu, Fe, Co, Mn, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As y Hg) como multielementales

(Ca, Mg, K, Na) de marca Agilent, con certificación ISO 17034, ISO/IEC17025 y registrado en ISO 9001; con el fin de elaborar las curvas de calibración para cada elemento analizado. Las concentraciones de los estándares se seleccionaron de acuerdo con el rango de trabajo establecido para cada analito; por ejemplo, para el hierro (Fe) se empleó la curva de calibración de 1, 2, 5, 10 y 25 mg/kg.

Las soluciones patrón y las muestras, ambas previamente digestadas, fueron filtradas mediante filtros de jeringa de nylon (0.45 μm) para eliminar impurezas. Las muestras se han colocado en tubos falcón de 25 mL y 10 mL, acomodados en gradillas de 25 y 60 tubos para posteriormente ser incorporados al “automuestreador” para su lectura.

En el equipo, la muestra líquida es inyectada al nebulizador (temperatura ambiente) donde la solución se convierte en aerosol, luego la muestra pasa a través de la cámara de nebulización para separar las partículas finas ($<10\ \mu\text{m}$) de las partículas gruesa ($>10\ \mu\text{m}$). Las partículas más finas se dirigen al canal central del plasma, donde tiene lugar la desolvatación, atomización y excitación del analito. Las líneas espectrales de los analitos se separan y se detectan mediante un monocromador y un sistema detector (Balaram, 2020); para finalmente, los resultados son plasmados en el software “MP-Expert” (figura 13).

Figura: 13
Infografía del equipo MP-AES.



Nota: La figura presenta la infografía del equipo MP-AES y sus principales componentes: (1) Autosampler, encargado de la instrucción automatizada de las muestras; (2) equipo MP-AES, donde ocurre la atomización y detección de los elementos; (3) generador de nitrógeno, necesario para el funcionamiento del plasma y (4) computadora, utilizada para el control del sistema y la adquisición de datos analíticos.

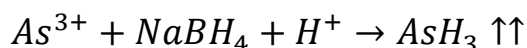
La antorcha del equipo tolera un plasma de nitrógeno con una temperatura de hasta 5000 °K con gas nitrógeno de 99.95 % de pureza, proporcionado por el generador de nitrógeno, haciendo que este equipo sea autosostenible y no necesite de otros gases/combustibles, resultando ser económico el costo de manejo.

Para garantizar la idoneidad del método se ha usado material de referencia certificado (CRM) de chocolate (ERM-BD512), que ofrece información verídica de la composición elemental y además generar una base de datos para futuros estudios. Este CRM está certificado por la ISO/IEC que permitirá identificar el porcentaje de recuperación del analito y el valor certificado del mismo.

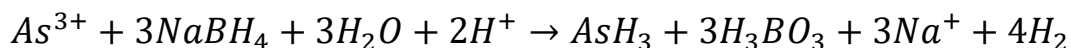
a. Método de Hidruros para As y Hg

El método de generación de hidruros se basa en una reacción química en la cual se produce hidrógeno en presencia del analito. Para la determinación de As en muestras de cacao, se ha empleado esta técnica utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, capaz de generar de manera eficiente los hidruros covalentes volátiles en tiempo relativamente corto. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión, durante el cual se ha formado el compuesto volátil de arsina (Quevedo, 2003).

Reacción general:

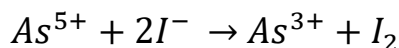


Reacción completa:

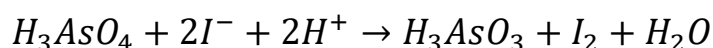


Una vez obtenidas las muestras digestadas, se procede a realizar una etapa de pre-reducción. Para ello, se toma una alícuota de 10 mL y se transfiere a una fiola de 50 mL. A continuación, se adicionan 10 mL de yoduro de potasio (KI) y 10 mL de ácido clorhídrico (HCl). La mezcla se agita cuidadosamente y se deja reposar durante 30 minutos para permitir la completa reducción del analito (Gallarta, 1992). Finalmente, se adiciona agua milliQ hasta su aforo, obteniéndose así la muestra pretratada para su posterior lectura. En la determinación de As mediante generación de hidruros, se requiere la reducción selectiva de As^{5+} a As^{3+} , debido a que la cinética de formación del hidruro es significativamente menor para el As pentavalente.

Reacción general:

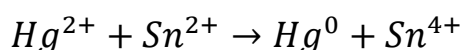


Reacción completa:

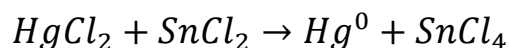


Para la determinación de Hg en muestras de cacao se empleó la técnica de generación de hidruros, utilizando cloruro de estaño (II) como reductor. Este reactivo permite inducir una reacción de óxido-reducción, en la cual el ion estaño (Sn^{2+}) reduce al Hg. Posteriormente, se ha adicionado ácido clorhídrico (HCl) y se ha procedido a la digestión de la muestra, lo que favoreció la reducción del Hg^{2+} a Hg^0 , dejando la solución en condiciones adecuadas para su posterior análisis (Mohammed, 2018).

Reacción general:



Reacción completa:



Preparación de NaBH_4 al 0.6%

Se disolvieron 0.6 g de NaBH_4 más 0.6 g de NaOH en agua milliQ. Posteriormente, la solución se aforó a un volumen de 100 mL y se filtró mediante papel filtro de absorción lenta, recolectándose directamente en una botella de color ámbar para evitar la degradación por exposición a la luz (Gallarta, 1992). Dado que esta solución es inestable y se descompone lentamente durante el almacenamiento, se preparó inmediatamente antes de su uso.

2.15 Técnica Estadística de Análisis de Componentes Principales (ACP)

El ACP, se realizó utilizando el software XLSTAT acoplado a Microsoft Excel. Este análisis se ha realizado a partir de los datos cuantitativos obtenidos del análisis elemental realizado mediante la técnica de MP-AES. Dicha técnica permite obtener resultados numéricos precisos incluso en concentraciones bajas de los elementos presentes en la muestra de grano de cacao seco, tostado y pasta comercial.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 De Humedad

Los resultados del porcentaje de humedad (%) en las muestras de grano de cacao (seco y tostado) provenientes de los tres distritos, obtenidos en el laboratorio AGA; se presentan en la tabla 9. El porcentaje de humedad en el grano de cacao seco varía entre 4.8139 % a 7.1684 %. Sin embargo, la muestra (M7) presenta el mayor porcentaje de humedad en comparación con las demás. Cabe señalar que, para mantener la calidad del cacao seco, la humedad debe de permanecer menor al 8% con el fin de evitar el desarrollo de mohos y afectar la calidad, lo que indica que las muestras están libres de hongos y que la calidad del cacao seco se mantiene intacta (Ramírez et al., 2022).

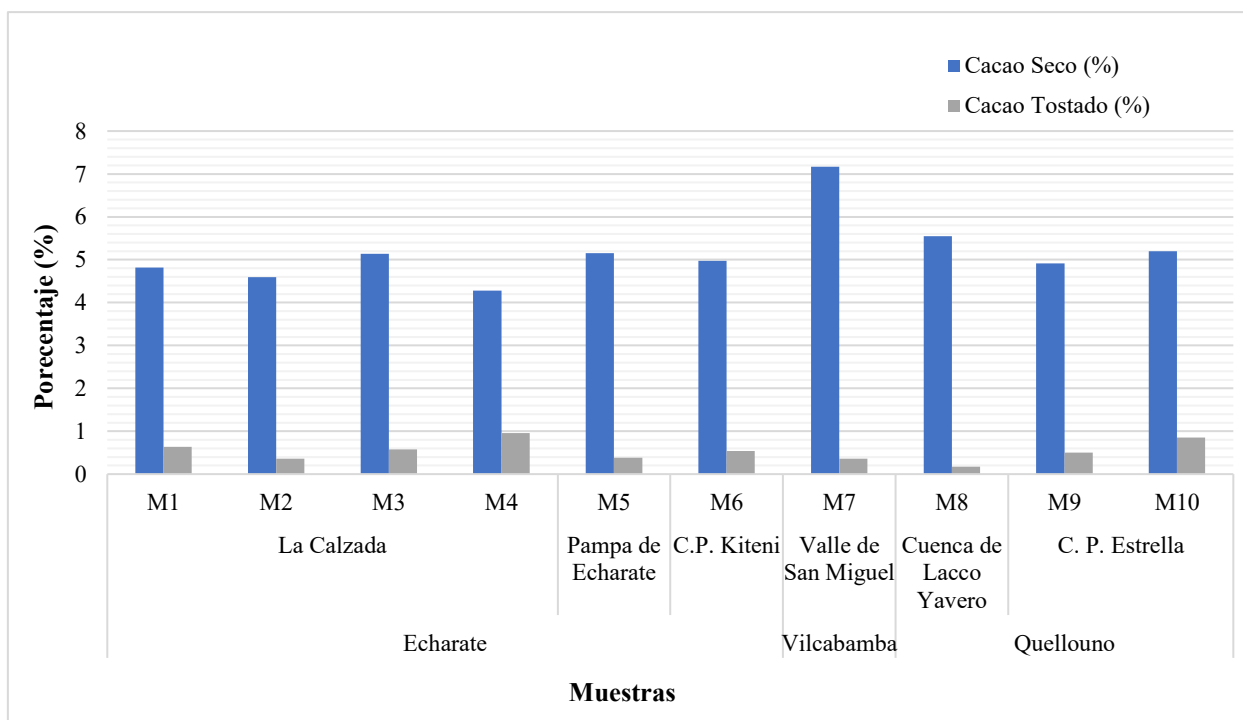
El porcentaje de humedad en las muestras de grano de cacao tostado se encuentran en un rango de 0.1701 % a 0.9552 %, sin observarse diferencias significativas entre ellas, ya que ninguna alcanza el 1 % de humedad. El proceso de tostado constituye una de las etapas en las que se reduce el contenido de humedad de los granos de cacao hasta alcanzar valores mínimos, generalmente entre 1 % y 3 % (Gutiérrez, 2021). Sin embargo, en las muestras analizadas, el porcentaje de humedad es inferior a dicho rango, lo cual no afecta la calidad del grano de cacao tostado. Estos resultados concuerdan con el reportado por Intriago et al. (2023), quienes realizaron la caracterización fisicoquímica de granos y pasta de cacao, demostrando que el procesamiento modifica principalmente la humedad, mientras que la composición mineral permanece prácticamente sin cambios. En ese sentido, los resultados obtenidos confirman que el tostado influye de manera importante en la disminución de la humedad del grano, favoreciendo su estabilidad y conservación, sin afectar significativamente su composición mineral.

Tabla 9
Porcentaje de humedad de grano de cacao seco y tostado.

PORCENTAJE DE HUMEDAD (%)				
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Cacao Seco (%)	Cacao Tostado (%)
Echarate	La Calzada	M1	4.8139 ± 0.03	0.6401 ± 0.05
		M2	4.5912 ± 0.06	0.3606 ± 0.02
		M3	5.1351 ± 0.04	0.5766 ± 0.06
		M4	4.2803 ± 0.08	0.9552 ± 0.08
Vilcabamba	Pampa de Echarate	M5	5.1537 ± 0.01	0.3825 ± 0.03
	C.P. Kiteni	M6	4.9741 ± 0.04	0.5360 ± 0.10
	Valle de San Miguel	M7	7.1684 ± 0.04	0.3578 ± 0.05
Quellouno	Cuenca de Lacco Yavero	M8	5.5520 ± 0.08	0.1701 ± 0.03
	C. P. Estrella	M9	4.9169 ± 0.09	0.5014 ± 0.05
		M10	5.1958 ± 0.05	0.8556 ± 0.05

La comparación del porcentaje de humedad entre los granos de cacao seco y tostado en las diferentes muestras se visualiza en la figura 14. Se observa que el porcentaje de humedad del grano de cacao seco es notablemente mayor en comparación con el del grano de cacao tostado. Esto se debe a que el cacao seco es sometido a un proceso de secado natural, generalmente a la luz solar y a temperatura ambiente, mientras que el cacao tostado es sometido a una fuente de calor a temperatura constante y tiempo controlado. Durante este proceso, el aumento de temperatura reduce aún más el contenido de humedad y el grano de cacao experimenta cambios físicos y químicos que influyen en sus características sensoriales y de calidad.

Figura 14
Comparación porcentual de humedad entre grano de cacao seco y tostado.



3.2 De Ceniza

Los resultados del porcentaje de ceniza (%) obtenidas en las muestras de grano de cacao seco y tostado, así como de las cáscaras y dos muestras de pasta de cacao comercial; analizadas en el laboratorio AGA se presentan en la tabla 10. El porcentaje de ceniza en los granos de cacao seco correspondientes a las muestras M9 (2.7496 %) (C. P. Estrella) y M10 (2.7181 %) (C.P. Estrella) se encuentran en valores bajos en comparación con las demás muestras. De manera similar, en las muestras de grano de cacao tostado no se observa una diferencia significativa entre los valores obtenidos en ambas condiciones (grano de cacao seco y tostado), a excepción de la muestra M3 (La Calzada), que presenta una variación de 3.1666 % en cacao seco a 2.4617 % en cacao tostado.

En las muestras de cáscara de grano de cacao seco, los resultados porcentaje de ceniza corresponden a las muestras M1 (La Calzada), M5 (P. de Echarate), M6 (C.P. Kiteni) y M9 (C.P. Estrella); observándose que los valores más altos se presentan en las muestras M1 (5.0782 %) (La Calzada) y M9 (6.8525 %) (C.P. Estrella), mientras que las

muestras M5 (P. de Echarate) y M6 (C.P. Kiteni) no se evidencia una diferencia significativa entre ellas. Por otro lado, los resultados de porcentaje de ceniza en las cáscaras de cacao tostado son más elevados, con valores que varían entre de 5.6182 % y 8.0964 %, mostrando una diferencia significativa respecto a las cáscaras de cacao seco. El incremento de porcentaje de ceniza en las muestras de cáscara de cacao tostado es a causa de la etapa de tostado, durante la cual se elimina parcialmente la materia orgánica, provocando una mayor concentración de metales de forma permanente.

El porcentaje de ceniza en las muestras de pasta comercial para la PC1 (Pasta de cacao Riqchari) es 2.7053 % y la PC2 (Pasta de cacao Maranura) es 3.4229 %. Al comparar estos valores con los obtenidos en las muestras de grano de cacao tostado, se observa una similitud en los resultados. Esta comparación resulta pertinente, ya que el grano de cacao tostado constituye la materia prima que, tras su procesamiento, se transforma en pasta de cacao para su comercialización, por lo que ambos productos presentan características semejantes.

El porcentaje de cenizas de las muestras de grano de cacao seco osciló entre 2,7181 % y 3,6476 %, valores que se encuentran dentro del rango reportado para granos de cacao (2 – 4 %), lo que evidencia un contenido mineral característico de esta matriz. Estos resultados son consistentes con la caracterización fisicoquímica descrita por Intriago et al. (2023) y con los valores reportados en la literatura para cacao de buena calidad. Las variaciones observadas pueden atribuirse a factores como la variedad, las características del suelo, las condiciones edafoclimáticas y el manejo postcosecha.

Tabla 10

Porcentaje de ceniza de granos de cacao seco y tostado, cáscara de cacao (seco y tostado) y pasta de cacao comercial.

PORCENTAJE DE CENIZA (%)							
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Cacao Seco (%)	Cacao Tostado (%)	Cáscara de Cacao Seco (%)	Cáscara de Cacao Tostado (%)	Pasta de cacao Comercial (%)
Echarate	La Calzada	M1	3.5905 ± 0.01	3.4295 ± 0.08	5.0782 ± 0.05	7.0851 ± 0.03	
		M2	3.6476 ± 0.05	3.5208 ± 0.03			
		M3	3.1666 ± 0.03	2.4617 ± 0.07			
		M4	3.4244 ± 0.03	3.1736 ± 0.05			
Vilcabamba	Pampa de Echarate	M5	3.0954 ± 0.03	3.6585 ± 0.02	3.0219 ± 0.02	7.4757 ± 0.05	
	C.P. Kiteni	M6	3.4041 ± 0.06	3.3482 ± 0.07	3.0831 ± 0.03	5.6182 ± 0.03	
	Valle de San Miguel	M7	3.1331 ± 0.09	3.7343 ± 0.04			
	Cuenca de Lacco Yavero	M8	3.2259 ± 0.05	3.6621 ± 0.08			
Quellouno	C. P. Estrella	M9	2.7496 ± 0.02	2.8567 ± 0.03	6.8525 ± 0.07	8.0964 ± 0.03	
		M10	2.7181 ± 0.06	2.9395 ± 0.05			
Nombre Comercial	Pasta de cacao "Riqchari"	PC1					2.7053 ± 0.02
	Pasta de cacao "Maranura"	PC2					3.4229 ± 0.05

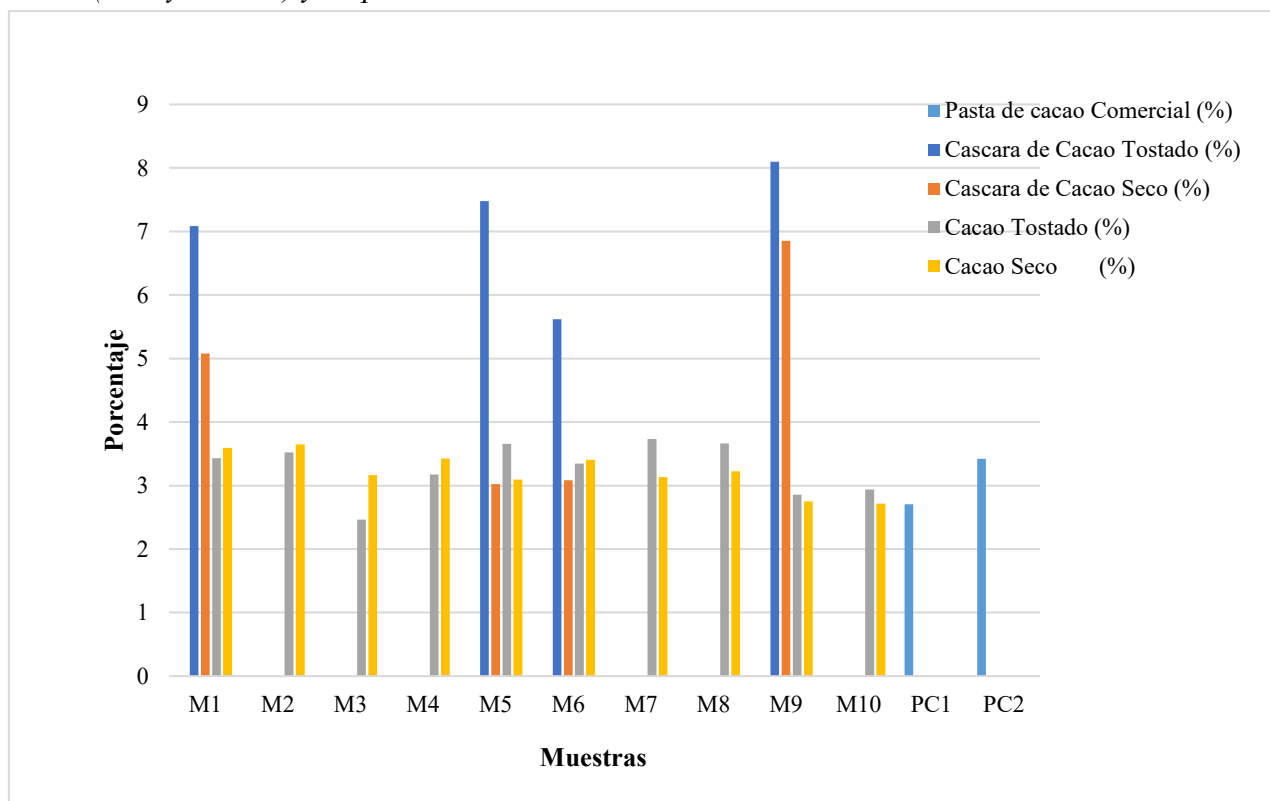
Los resultados del porcentaje de ceniza correspondientes a las muestras de grano de cacao seco y tostado, así como de las cáscaras y dos muestras de pasta de cacao comercial; representados en el diagrama de barras. En la figura 15 se puede observar las diferencias entre las muestras de granos de cacao seco y tostado. En las muestras M5 (P. de Echarate), M7 (V. de San Miguel) y M8 (C. de Lacco Yavero) se evidencia una mayor cantidad de ceniza en el cacao tostado respecto al seco, mientras que en la muestra M3 (La Calzada) ocurre lo contrario, presentándose un porcentaje de ceniza más alto en el cacao seco en comparación con su correspondiente muestra tostada.

En las muestras de cáscara de grano de cacao seco, el porcentaje de ceniza es inferior en comparación con las muestras de cáscara de grano de cacao tostado. En las muestras de cáscara de cacao seco, la M5 (P. de Echarate) y M6 (C. P. Kiteni) presentan los valores más bajos de ceniza respecto a los demás. Asimismo, se observa con claridad la diferencia entre los resultados de cáscara de grano de cacao seco y tostado, evidenciándose que el proceso de tostado incrementa el contenido de ceniza debido a la reducción de materia orgánica y la concentración de minerales.

Los resultados del porcentaje de ceniza en las dos muestras de pasta de cacao comercial muestran una diferencia entre ambas, observándose que la muestra PC1 (Riqchari) presenta un menor porcentaje de ceniza en comparación con la PC2 (Maranura).

Figura 15

Comparación de porcentaje de ceniza en granos de cacao seco y tostado, cáscara de cacao (seco y tostado) y en pasta comercial.



3.3 De Grasa

Se describen los resultados (tabla 11) del porcentaje de grasa (%) obtenidos en las muestras de grano de cacao seco y tostado, así como en dos muestras diferentes de pasta de cacao comercial, analizadas en el laboratorio AGA. El porcentaje de grasa (%) en los granos de cacao seco oscila entre 46.8739 a 68.7764 % en todas las muestras evaluadas. La muestra M4 (La Calzada) presenta el porcentaje de grasa más bajo entre las muestras analizadas, seguida por las muestras M5 (P. de Echarate), M2 (La Calzada), M1 (La Calzada). Por otro lado, la muestra M10 registra el porcentaje de grasa más alto, con un valor de 68.7764 % y es muestra de la zona de C.P. Kiteni.

Los resultados del porcentaje de grasa (%) en granos de cacao tostado se encontraron en un rango de 60.8382 a 78.8705 %. La muestra M2 (La Calzada) presentó el valor mínimo, seguida por las muestras M9 (C.P. Estrella), M4 (La Calzada) y M5 (P.

de Echarate) que mostraron valores similares a la M2. Por otra parte, la muestra M7, procedente de la zona de Valle de San Miguel del distrito de Vilcabamba, ha presentado el mayor porcentaje de grasa entre todas las muestras analizadas. En cuanto a las dos muestras de pasta de cacao comercial, la PC1 (Riqchari) tiene un 52,4091 % y la PC2 (Maranura) un 50,1698 % de grasa, resultados similares entre sí, considerando que pertenecen a diferentes marcas comerciales de la provincia de La Convención.

El contenido de grasa de las muestras de grano de cacao seco oscilo entre 46.8739 % y 68.7764 %, valores característicos del grano de cacao y consistentes con la caracterización fisicoquímica descrita por Intriago et al. (2023). Las variaciones observadas pueden atribuirse a factores como la variedad del cacao, el grano de madurez de los frutos y el manejo postcosecha, los cuales influyen en la acumulación de lípidos en el grano.

Tabla 11

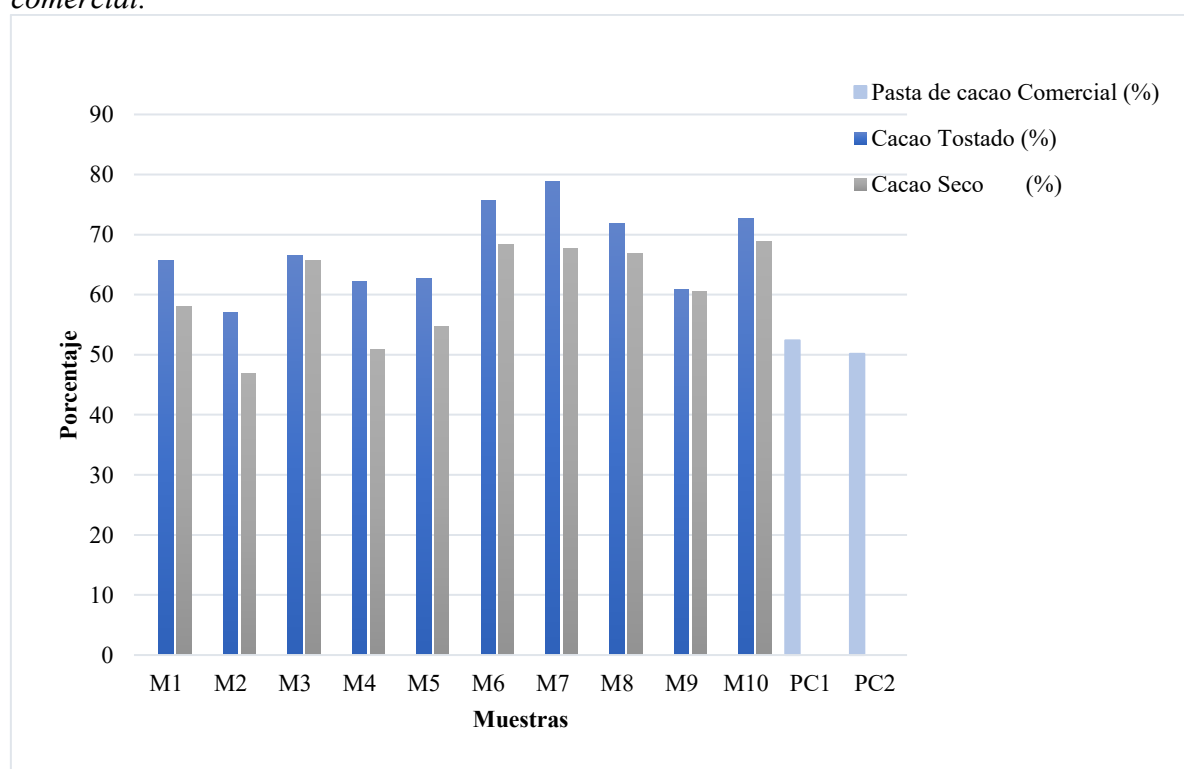
Porcentaje de grasa de granos de cacao seco y tostado, asimismo de pasta de cacao comercial.

PORCENTAJE DE GRASA (%)					
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Cacao Seco (%)	Cacao Tostado (%)	Pasta de cacao Comercial (%)
Echarate	La Calzada	M1	57.9776 ± 0.03	65.6443 ± 0.04	
		M2	46.8739 ± 0.05	57.1069 ± 0.03	
		M3	65.6033 ± 0.04	66.4405 ± 0.06	
		M4	50.8681 ± 0.08	62.1153 ± 0.05	
Vilcabamba	Pampa de Echarate	M5	54.6499 ± 0.03	62.7077 ± 0.05	
	C.P. Kiteni	M6	68.3521 ± 0.05	75.7081 ± 0.01	
	Valle de San Miguel	M7	67.6636 ± 0.05	78.8705 ± 0.03	
Quellouno	Cuenca de Lacco Yavero	M8	66.8968 ± 0.06	71.8166 ± 0.05	
	C. P. Estrella	M9	60.5411 ± 0.05	60.8382 ± 0.08	
		M10	68.7764 ± 0.02	72.7133 ± 0.04	
Nombre Comercial	Pasta de cacao "Riqchari"	PC1			52.4091 ± 0.06
	Pasta de cacao "Maranura"	PC2			50.1698 ± 0.04

Los resultados de porcentaje de grasa de las muestras de grano de cacao seco y tostado, así como de las dos muestras de pasta de cacao comercial, están representados en un diagrama de barras (figura 16) con la finalidad de comparar los valores obtenidos. Se observa, que las muestras de grano de cacao seco presentan un menor porcentaje de grasa en comparación con las muestras de grano de cacao tostado. Así también, al comparar los granos de cacao tostado con las muestras de pasta de cacao comercial, se evidencia una diferencia notable, ya que la pasta de cacao comercial presenta un menor contenido de grasa respecto a los granos de cacao tostado.

Figura 16

Comparación del porcentaje de grasa en granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial.



3.4 *Análisis Elemental*

3.4.1 **Resultados del Análisis Elemental del MRC**

Los resultados obtenidos para la determinación de Cd, Cu, Mn y Ni fueron evaluados mediante el análisis del material de referencia certificado (MRC), con el fin de verificar la exactitud del método analítico empleado. Para ello, las concentraciones experimentales se han comparado con los valores certificados, calculándose el porcentaje de recuperación como indicador de exactitud. De acuerdo con los criterios establecidos por AOAC International, el porcentaje de recuperación debe encontrarse en el rango de 90 % a 110 %. En este estudio, los cuatro metales evaluados han presentado porcentajes de recuperación dentro del rango, lo que indica una adecuada exactitud del método (tabla 12).

Tabla 12

Comparación de los resultados obtenidos por MP-AES con el Material de Referencia Certificado (MRC.)

Elementos	Valor certificado (mg/kg)	Incertidumbre (mg/kg)	Límites de aceptación del rendimiento de control de calidad (mg/kg)	Concentración obtenida (mg/kg)	% de recuperación
Cd	0.302	0.013	0.289 - 0.315	0.323	106.9
Cu	14.3	0.7	13.6 - 15	13.54	94.7
Mn	15.7	0.6	15.1 - 16.3	16.25	103.5
Ni	3.01	0.23	2.78 - 3.24	3.13	103.9

3.4.2 **Análisis Elemental en Muestras de “Grano de Cacao Seco y Tostado”**

a. De Metales Mayoritarios

El análisis elemental de las muestras se ha realizado mediante la técnica instrumental de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES). Con el fin de garantizar la confiabilidad del método analítico, se empleó un material de referencia certificado para chocolate “ERM-BD512”. El MRC contiene concentraciones conocidas de los elementos de interés que se desean estudiar, en una matriz similar a la de las muestras analizadas. Dicho material está acompañado de un certificado que especifica los valores de referencia, así como los niveles de incertidumbre y confianza asociados a

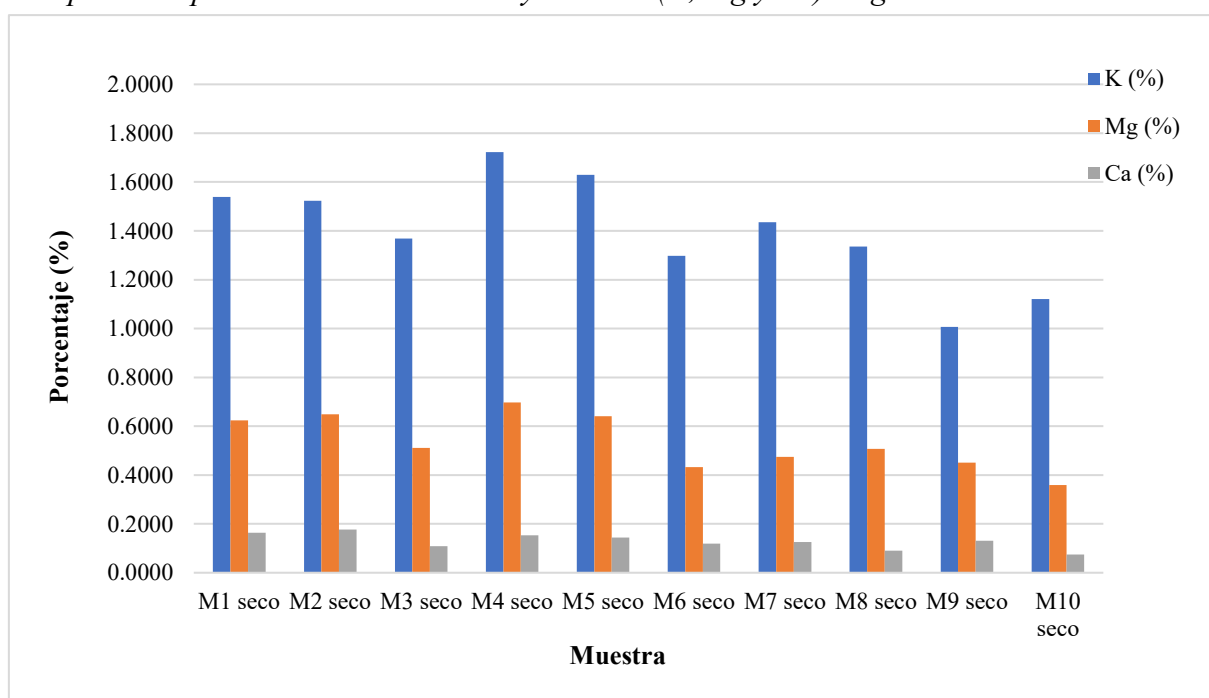
cada elemento. Los resultados de la lectura en el MP-AES del MRC mostraron una buena correspondencia con los valores certificados, lo que permitió comprobar la exactitud y precisión del método empleado.

El porcentaje de los metales mayoritarios como el K, Mg y Ca determinados en las muestras de grano de cacao seco procedentes de los tres distritos evaluados. Se observa (figura 17) que las cantidades porcentuales de K son significativamente más altas en comparación con las de Mg y Ca, lo que evidencia una clara diferencia entre estos tres metales. Entre las muestras analizadas, M9 con 1.0069 % (C.P. de Estrella), M10 con 1.1205 % (C.P. de Estrella) y M6 con 1.2977 % (C.P. Kiteni) mostraron los valores más bajos de K, mientras que la muestra M4 con 1.7222 % (La Calzada) presentó la concentración más elevada. El K es un mineral esencial en la dieta humana y el cacao se considera una fuente importante de este elemento, ya que contiene diversos minerales beneficiosos para la salud. Además, el K, por su afinidad con otros minerales, puede comportarse de manera cooperativa o antagónica en los procesos metabólicos en el cuerpo humano (Houston & Harper, 2008).

En las muestras de grano de cacao seco, los resultados porcentuales de Mg fueron evidentemente altos, con valores que alcanzaron hasta 0.6973 %, mientras que la muestra M10 presentó el valor más bajo 0.3594 %. En cuanto al Ca se registraron concentraciones mínimas, comprendidas entre 0.0747 y 0.1767 %. El Mg es mineral presente en abundancia en diversos alimentos, incluido el cacao y desempeña funciones esenciales en el organismo, como la regulación nerviosa, muscular y cardiovascular, además de contribuir al fortalecimiento óseo. De la misma forma, el Ca también cumple un papel importante a regular la presión arterial y a reducir los niveles de colesterol (Houston & Harper, 2008).

Figura 17

Comparación porcentual de metales mayoritarios (K, Mg y Ca) en granos de cacao seco.

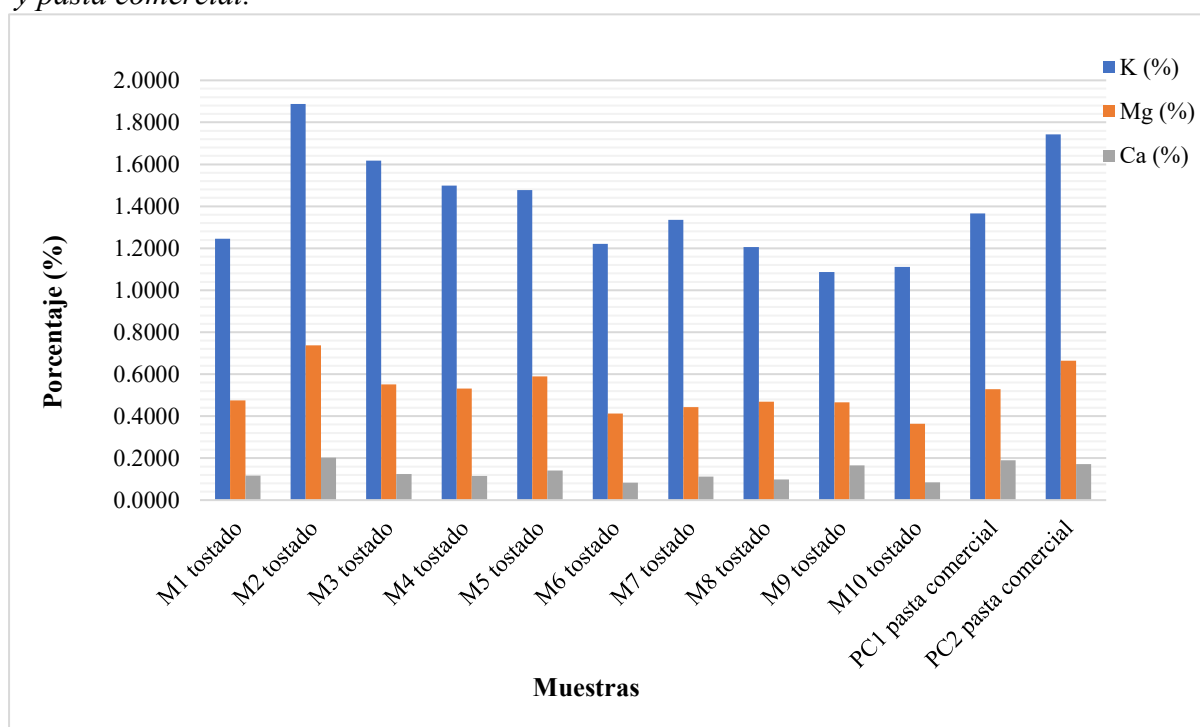


Los resultados porcentuales (figura 18) de los metales mayoritarios; K, Mg y Ca en las muestras de grano de cacao tostado y pasta comercial. Se observó que el K es un metal con mayor concentración en todas las muestras, en comparación con el Mg y Ca, con valores que varían entre 1.0874 % y 1.8880 %. Las muestras M2, M3 y M4 pertenecientes a la zona de La Calzada – Echarate son las que presentaron concentración de K. Por otro lado, las muestras M9 y M10 pertenecientes a la zona de C. P. de Estrella - Quellouno presentaron menores concentraciones de K en comparación con las demás muestras. En el caso de los metales de Mg y Ca, los resultados fueron relativamente similares entre las muestras, con excepción de la muestra M2, que registró el valor más alto de Mg (0.7374 %). Los minerales como el K, Mg y Ca están presentes en gran cantidad en diversos productos alimenticios y el cacao no es la excepción. Estos minerales desempeñan funciones esenciales para la salud humana, contribuyendo a la regulación de la presión arterial, la función muscular y nerviosa, así como el fortalecimiento de huesos y tejidos (Valenzuela, 2007).

En los resultados correspondiente a la pasta comercial, se observa que el K es el metal presente en mayor proporción, seguido por el Mg y Ca. La muestra PC2 (Maranura) presentó una mayor concentración de K en comparación con la PC1 (Riqchari), mientras que para los metales Mg y Ca, los valores obtenidos en ambas muestras fueron similares. En general, las concentraciones de estos metales en productos derivados del cacao, como el chocolate comercial, suelen ser más bajas debido a la adición de otros ingredientes durante el procesamiento. Sin embargo, las muestras de pasta de cacao comercial analizadas en este estudio presentan concentraciones de K, Mg y Ca comparables a las de los granos seco y tostado, lo que indica que conservan en buena medida el contenido elemental característico del cacao natural.

Figura 18

Comparación porcentual de metales mayoritarios (K, Mg y Ca) en granos de cacao tostado y pasta comercial.



b. De Metales Minoritarios

El análisis elemental para los metales de Na, Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, As y Hg evidenció que estos se encuentran en bajas concentraciones, presentándose en algunos casos a nivel traza tanto en las muestras de grano de cacao seco y tostado, así como en las muestras de pasta comercial, conforme se presenta en la tabla 13. Las concentraciones de Na fueron relativamente altas en todas las muestras de cacao, en comparación con los demás metales analizados. En particular, las muestras M2 “seco”, M3 “seco”, M10 “tostado” y M8 “tostado” presentaron las concentraciones más elevadas, con valores de 42.4787 mg/kg; 33.1024 mg/kg; 19.6695 mg/kg y 17.2549 mg/kg, respectivamente. Las concentraciones bajas de Na encontradas en las muestras de cacao y pasta comercial no representan un riesgo para la salud, ya que actualmente no existen normas o parámetros específicos que limiten la concentración de este metal en productos alimenticios. Sin embargo, cuando el Na se encuentra en concentraciones elevadas, puede ocasionar efectos adversos en la salud según la OMS, tales como el aumento de la presión arterial, alteraciones renales, retención de líquidos y otras complicaciones.

Las concentraciones de Mn y Cu fueron relativamente similares en todas las muestras analizadas. En el caso del Mn, las concentraciones variaron entre 0.9984 mg/kg y 3.6215 mg/kg en las muestras de grano de cacao seco y tostado y en la pasta comercial. Aunque el Mn es un mineral esencial para diversas funciones biológicas, su presencia en altas concentraciones puede provocar neurotoxicidad, generando trastornos neurológicos permanentes, como el manganismo (Magro et al., 2025). Sin embargo, en cantidades mínimas, como las encontradas en este estudio, no representan un riesgo para la salud. Cabe señalar que no existen normas específicas que establezcan límites máximos permisibles de este metal en productos alimenticios.

Las concentraciones de Cu fueron similares a las de Mn, alcanzando un valor máximo de 2.2423 mg/kg. Los resultados mostraron poca variación entre las muestras de

granos de cacao seco y tostado, así como en las muestras de pasta comercial, indicando una distribución homogénea de este metal. En cuanto a la regulación del Cu en alimentos, existen normativas internacionales, como las establecidas por el Codex Alimentarius y la Comisión de la Unión Europea (UE) que determinan niveles máximos permisibles de este metal en productos alimenticios. El Codex Alimentarius establece un límite desde 20 mg/kg (todos los productos y subproductos) hasta 35 mg/kg (solo para chocolate sin edulcorante) para el cacao, valor muy superior a las concentraciones encontradas en las muestras analizadas. Según la normativa de la UE, el nivel máximo permisible de Cu en cacao es de 50 mg/kg, mientras que los resultados obtenidos en todas las muestras se encuentran dentro de los límites establecidos tanto por la Comisión de Unión Europea como por el Codex Alimentarius. Por otro lado, en el Perú no existe una normativa específica que limite las concentraciones de Cu en los alimentos. Es importante señalar que el exceso de Cu puede generar efectos tóxicos en el organismo, ocasionando daños hepáticos y neurológicos, sin embargo, en cantidades mínimas, como las determinadas en este estudio, no presenta un riesgo para la salud (Cabrera-Marutz et al., 2014). Estos resultados son comparables con los reportados por Lanza et al. (2016), quienes identificaron la presencia de Cu en granos de cacao sin evidenciar niveles que representen un riesgo para la inocuidad del producto.

c. De Metales Traza

Los resultados obtenidos para los metales de Co, Fe, Zn, Ni y Cr, muestran concentraciones a nivel de trazas (tabla 13), sin que ninguna de las muestras superará los 0.2 mg/kg. Estos valores se consideran seguros para el consumo, ya que no representan un riesgo para la salud humana. Asimismo, actualmente no existen normativas específicas que establezcan límites máximos permisibles para estos metales en alimentos, lo que refuerza la consideración de que las concentraciones encontradas son tolerables y no tóxicas.

Los resultados obtenidos para Pb, Cd, As y Hg evidenciaron concentraciones a nivel traza en todas las muestras analizadas. De acuerdo con las normativas internacionales, los niveles máximos permisibles para estos metales son también reducidos, dado su potencial de toxicidad. En el caso del Pb, las concentraciones determinadas oscilan entre 0.0002 y 0.0003 mg/kg, valores considerablemente inferiores a los límites establecidos por las normas internacionales. El Codex Alimentarius fija un límite máximo de 1 mg/kg (todos los productos y subproductos) y 2 mg/kg (chocolate sin edulcorante), mientras que la Comisión de la Unión Europea (UE) establece un valor máximo de 2 mg/kg. Por otro lado, la normativa peruana no contempla actualmente al Pb dentro de los metales contaminantes regulados en el cacao. Estos resultados concuerdan con los reportados por Batallas et al. (2021), Del Aguila (2017) y Rojas et al. (2017), quienes determinaron bajas concentraciones de Pb en muestras de cacao.

El Cd es un metal altamente tóxico que representa un riesgo potencial para la salud cuando está presente en los alimentos. Por esta razón, su concentración está regulada en la mayoría de las normativas internacionales y nacionales de seguridad alimentaria. En las muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial, las concentraciones de Cd se han determinado a nivel de traza, con valores comprendidos entre 0.0195 mg/kg y 0.0596 mg/kg, los cuales se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por organismos como el Codex Alimentarius (0.8 mg/kg y 0.9 mg/kg), la Comisión de la Unión Europea (0.3 mg/kg – 0.5 mg/kg), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (0.8 mg/kg – 0.9 mg/kg) y la Norma Técnica Peruana (0.8 mg/kg – 0.9 mg/kg). Por lo tanto, los resultados obtenidos no superan los niveles establecidos por ninguna de las normas mencionadas, lo que indica que el contenido de Cd en las muestras analizadas es seguro y aceptable para consumo. Estos resultados son consistentes con los reportados por Intriago et al. (2023), Batallas et al. (2021), Huashuayo

(2021) y Santander et al. (2021), quienes también encontraron concentraciones de Cd dentro de los niveles permitidos.

El As y el Hg son metales considerados como contaminantes tóxicos en alimentos debido a sus efectos perjudiciales para la salud humana. Sin embargo, no todas las normativas internacionales, ni las normativas peruanas vigentes contemplan límites máximos permitidos para estos metales; en la mayoría de los casos, solo se le menciona como contaminantes sin establecer valores de referencia específica. En el presente estudio, las concentraciones de As fueron determinadas a nivel de traza, presentando valores (0.0001 mg/kg a 0.0002 mg/kg) significativamente inferiores a los niveles máximos establecidos por el Codex Alimentarius (0.5 mg/kg a 1 mg/kg), lo que indica que su presencia en las muestras es mínima y no representa riesgo a la salud. Asimismo, las concentraciones de Hg se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada. Según las normativas del Codex Alimentarius y Comisión de la Unión Europea, el límite máximo permisible para Hg en alimentos es de 0.02 mg/kg; por lo tanto, los resultados obtenidos cumplen con dicho parámetro. En consecuencia, las concentraciones determinadas en este estudio se encuentran dentro de los valores aceptables establecidos por las normativas internacionales vigentes, evidenciando la inocuidad del producto analizado respecto a este metal.

Las concentraciones de arsénico (As) determinadas en las muestras de grano de cacao seco oscilaron entre 0,0001 y 0,0002 mg/kg, mientras que las de mercurio (Hg) se encontraron por debajo del límite de detección del método analítico. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Rojas et al. (2017), quienes también informaron concentraciones de arsénico y mercurio por debajo del límite de detección en muestras de cacao.

Tabla 13*Análisis elemental de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial.*

ANÁLISIS ELEMENTAL (mg/kg)														
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Na (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Echarate	La Calzada	M1 seco	14.9046	1.6511	0.0316	0.0025	1.4172	0.0027	0.0002	0.0148	0.0002	0.0195	0.0002	< LD
		M2 seco	42.4787	1.6341	0.0461	0.0038	2.1909	0.0030	0.0004	0.1504	0.0002	0.0326	0.0002	< LD
		M3 seco	33.1024	2.1036	0.0375	0.0028	1.0013	0.0030	0.0003	0.0217	0.0002	0.0257	0.0001	< LD
		M4 seco	12.3420	1.6476	0.0806	0.0034	1.7450	0.0036	0.0004	0.0128	0.0002	0.0284	0.0001	< LD
	Pampa de Echarate	M5 seco	2.4789	1.7093	0.0370	0.0024	1.2501	0.0030	0.0001	0.0070	0.0002	0.0255	0.0002	< LD
		C.P. Kiteni	2.3723	1.8032	0.0494	0.0021	2.5784	0.0021	0.0007	0.0140	0.0003	0.0398	0.0001	< LD
	Valle de San Miguel	M7 seco	2.4910	2.0959	0.0513	0.0026	1.6877	0.0025	0.0004	0.0347	0.0002	0.0414	0.0001	< LD
		Cuenca de Lacco Yavero	9.8736	1.9347	0.0439	0.0029	2.3029	0.0022	0.0007	0.0071	0.0003	0.0373	0.0001	< LD
	Quellouno	M8 seco	7.4015	1.3974	0.0161	0.0020	1.9277	0.0026	0.0004	0.0141	0.0002	0.0385	0.0002	< LD
		M9 seco	9.8590	1.5700	0.0385	0.0015	2.8285	0.0024	0.0002	0.0072	0.0002	0.0367	0.0002	< LD
Vilcabamba		M1 tostado	7.4037	1.4573	0.0170	0.0020	1.1130	0.0026	0.0002	0.0080	0.0002	0.0383	0.0001	< LD
		M2 tostado	2.4828	2.0112	0.0494	0.0031	2.4094	0.0034	0.0005	0.0376	0.0002	0.0537	0.0001	< LD
		M3 tostado	2.4823	2.2423	0.0465	0.0022	0.9984	0.0030	0.0003	0.0189	0.0002	0.0477	0.0001	< LD
		M4 tostado	11.7514	1.6916	0.0471	0.0026	1.2551	0.0031	0.0003	0.0129	0.0002	0.0468	0.0002	< LD
		M5 tostado	12.3334	1.7129	0.0253	0.0022	1.2755	0.0027	0.0001	0.0305	0.0002	0.0509	0.0002	< LD
		M6 tostado	14.7928	1.6602	0.0746	0.0020	3.1430	0.0020	0.0007	0.0148	0.0002	0.0478	0.0001	< LD
		M7 tostado	14.7681	1.6310	0.0511	0.0018	1.5125	0.0022	0.0003	0.0085	0.0002	0.0484	0.0001	< LD
		M8 tostado	17.2549	1.6263	0.0408	0.0016	2.7328	0.0020	0.0007	0.0137	0.0003	0.0419	0.0002	< LD
		M9 tostado	14.8382	1.4373	0.0202	0.0021	2.4619	0.0022	0.0004	0.0131	0.0002	0.0491	0.0001	< LD
		M10 tostado	19.6695	1.4571	0.0181	0.0018	3.5746	0.0023	0.0002	0.0071	0.0002	0.0452	0.0002	< LD
Nombre	Pasta de cacao "Riqchari"	PC1 pasta comercial	7.4962	1.7214	0.0311	0.0028	3.2875	0.0027	0.0007	0.0197	0.0002	0.0505	0.0002	< LD
Comercial	Pasta de cacao "Maranura"	PC2 pasta comercial	7.5000	2.0529	0.0705	0.0045	3.6215	0.0028	0.0008	0.0223	0.0002	0.0596	0.0002	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

3.4.3 Análisis Elemental en “Cenizas” de Granos de Cacao Seco y Tostado.

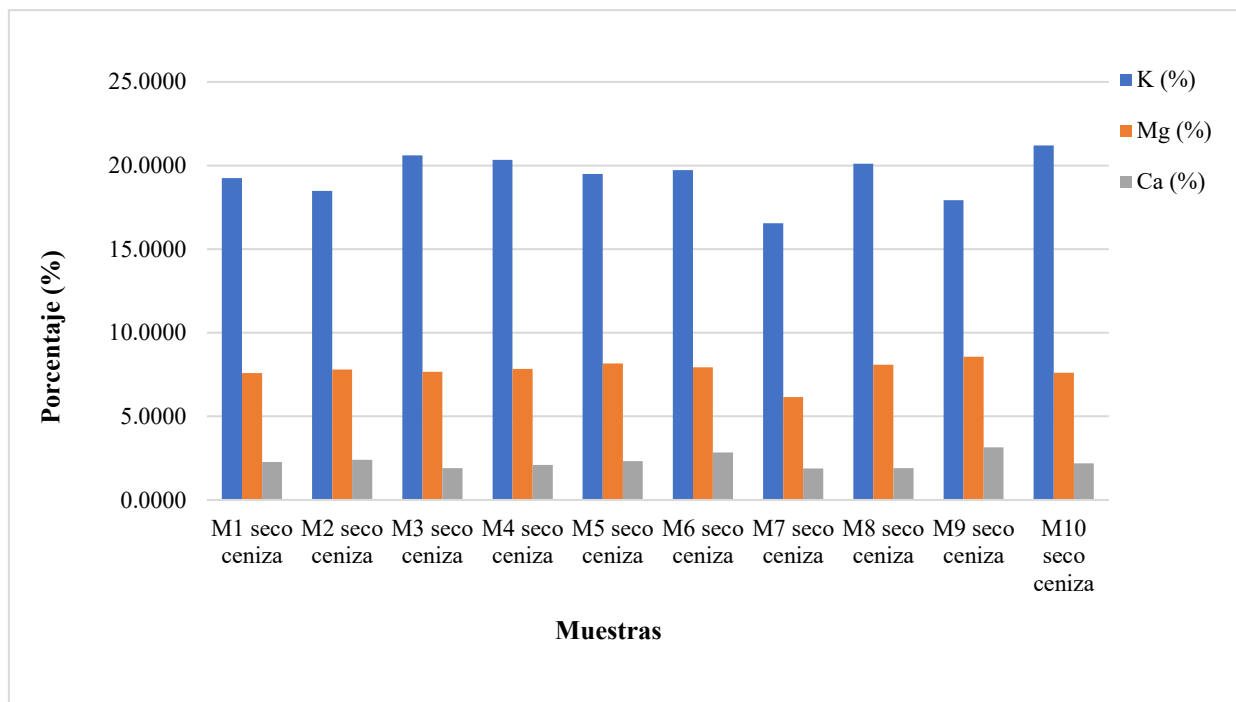
a. *De Metales Mayoritarios*

Los resultados porcentuales se muestran en la figura 19 donde los metales mayoritarios como el K, Mg y Ca en ceniza de grano de cacao seco de los tres distritos. Las cantidades porcentuales de K son elevadas en comparación con el Mg y Ca, incluso el K es el metal con cantidades porcentuales que son dos veces más que el Mg. Los resultados de K están entre 16.5500 % y 21.2065 % en ceniza de granos de cacao seco, donde la muestra M10 (C.P. de Estrella) es la que tiene la más elevada cantidad. Los minerales como el K, Mg y Ca se presentan en grandes cantidades en alimentos y asimismo en el cacao, la cantidad porcentual en cenizas de cacao es más elevado en comparación con las muestras de grano de cacao, porque las muestras de ceniza contienen solo la parte inorgánica, donde se muestra los metales que contiene.

Los resultados de Mg se han encontrado hasta 8.5717 % como máximo y es la muestra procedente de la zona del Centro Poblado de Estrella, perteneciente al distrito de Quellouno. Por otro lado, los resultados de Ca son relativamente bajos frente al K y Mg: sin embargo, el Ca se encontró entre 1.8894 y 3.1473 %, estos valores son bajos pero significativos dentro de la composición elemental del cacao. Al comparar los resultados entre las muestras de grano de cacao seco y las cenizas de grano de cacao seco: las cantidades porcentuales encontradas en las muestras de ceniza de grano de cacao son mucho más elevadas y es porque, en la muestra de ceniza ya no existe materia orgánica y solo queda materia inorgánica, donde la parte inorgánica se encuentra en más concentración.

Figura 19

Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Mg y Ca) de granos de cacao seco.



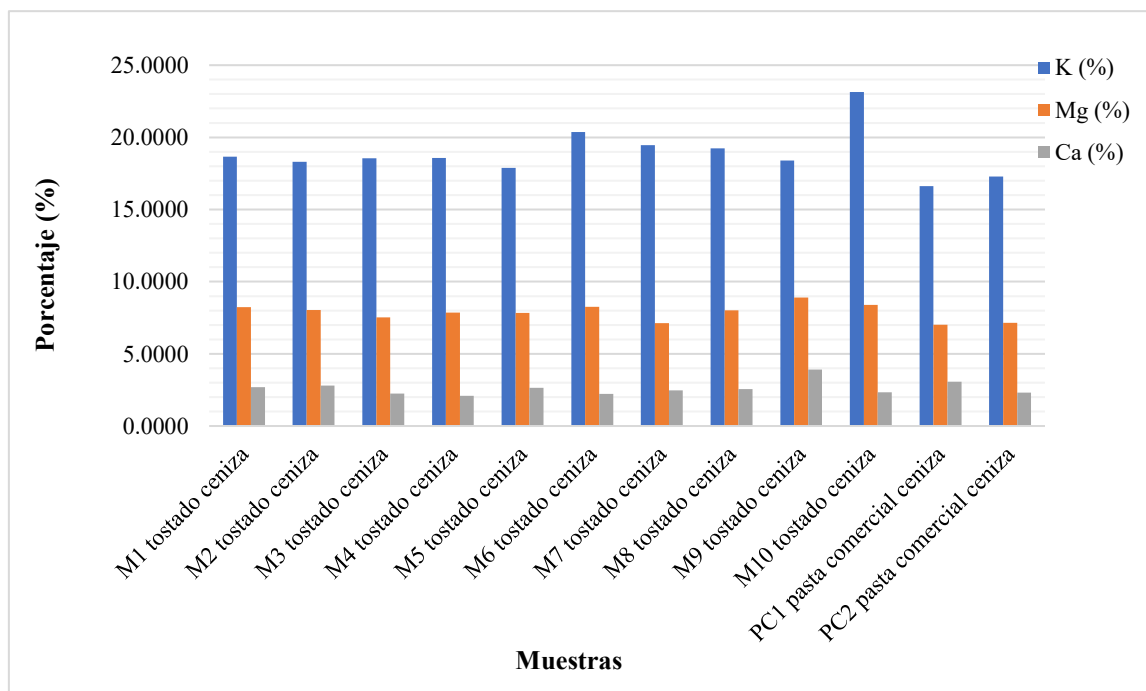
Los resultados de ceniza de granos de cacao tostado y pasta de cacao comercial se presentan en la figura 20, En ella se observa que los porcentajes de los metales mayoritarios (K, Mg y Ca) son similares a los obtenidos en la ceniza del grano de cacao seco; sin embargo, en este caso se evidencia un ligero incremento en las concentraciones. Donde el K se mantiene como el metal de mayor concentración, alcanzando un valor máximo de 23.1304 % en la M10 de la zona de Centro Poblado de Estrella – Quellouno.

El Mg y Ca se presentaron en cantidades de hasta un 8.9064 % y 3.9026 % en la M9 respectivamente, muestra que pertenece a la zona de Centro Poblado de Estrella, perteneciente al distrito de Quellouno. Los resultados obtenidos entre la ceniza de grano de cacao seco y tostado; son similares, pero con un ligero incremento en los resultados en ceniza de grano de cacao tostado. Así mismo, los resultados de ceniza de pasta de cacao

comercial, son similares entre las dos muestras y comparando con las cenizas de grano de cacao tostado, sus resultados son parecidos.

Figura 20

Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Mg y Ca) de granos de cacao tostado y pasta comercial.



b. De Metales Minoritarios

Los resultados del análisis elemental para los metales de Na, Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, As y Hg se han encontrado en concentraciones bajas en muestras de ceniza de grano de cacao seco, tostado y pasta de cacao comercial, como se muestra en la tabla 14. Las concentraciones de Na en las cenizas son elevadas, que llegaron hasta 7991.69 mg/kg en la muestra M5 (tostado), proveniente de la zona de Pampa Echarate.

Las concentraciones de Mn y Cu en cenizas son similares: donde el Mn se ha encontrado hasta 11.1250 mg/kg y el Cu con 5.2298 mg/kg como máximo. Los resultados de contenido de Mn en cenizas de grano de cacao seco, tostado y pasta de cacao son

concentraciones muy bajas, por lo que no representan un riesgo para la salud. Los resultados de las concentraciones de Cu, también son muy bajos y no excede los niveles máximos permisibles de las normativas como: el Codex Alimentarius (20 mg/kg y 35 mg/kg) y Comisión de la Unión Europea (50 mg/kg). Los resultados obtenidos coinciden con lo descrito por Lanza et al. (2016), quienes reportaron la presencia de Cu en granos de cacao en concentraciones que no comprometieron la inocuidad del producto.

c. De Metales Traza

Los resultados obtenidos para los metales como el Fe, Co, Zn Ni y Cr evidencian concentraciones a nivel de trazas como se muestra en la tabla 14, no estando incluidos en las normativas sobre contaminantes en alimentos. Por lo tanto, estos metales no representan un riesgo para la salud. Asimismo, las concentraciones de Pb, Cd, As y Hg se detectaron en niveles traza: sin embargo, las normativas vigentes para estos metales y metaloides establecen límites estrictos debido a su toxicidad.

El Pb es un metal tóxico y los resultados en todas las muestras se han encontrado por debajo de los niveles máximos permisibles de acuerdo a las normativas internacionales como: el Codex Alimentarius (1 mg/kg y 2 mg/kg) y la Comisión de la Unión Europea (2 mg/kg) sin embargo, en la normativa nacional, si bien las normas técnicas peruanas lo reconocen como contaminante, pero no establece una concentración específica, lo que dificulta una evolución comparativa directa. De manera similar, Batallas et al. (2021), Del Aguila (2017) y Rojas et al. (2017), reportaron bajas concentraciones de Pb en muestras de cacao, sin evidenciar niveles que comprometieran la inocuidad del producto.

Las concentraciones de Cd determinadas en las muestras de ceniza se ubicaron en niveles traza, alcanzando la concentración de 0.0667 mg/kg como máximo: sin embargo, estos resultados están por debajo de los niveles máximos permisibles de las normativas como el Codex Alimentarius, Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura y las Normas Técnicas Peruanas, todas manejan las mismas concentraciones de 0.8 mg/kg y 0.9 mg/kg. Por otro lado, está la normativa de la Comisión de la Unión Europea que usa los niveles máximos de 0.3 mg/kg – 0.5 mg/kg, esta normativa es mucho más exigente en cuanto a las concentraciones del metal y, aun así, los resultados obtenidos de todas las muestras están por debajo de los niveles máximos permisibles de todas las normativas en mención. Los resultados obtenidos guardan concordancia con los descritos por Intriago et al. (2023), Batallas et al. (2021), Huashuayo (2021) y Santander et al. (2021), quienes también encontraron concentraciones de Cd dentro de los niveles permitidos

Para el caso de As y Hg en las muestras de ceniza de grano de cacao seco, tostado y pasta de cacao comercial, las concentraciones de As se han encontrado en concentraciones traza, lo que indica que se encuentran dentro de los niveles máximos establecidos, mientras que las concentraciones de Hg estuvieron por debajo del límite de detección de la técnica. Según el Codex Alimentarius, los niveles máximos permisibles son 0.5 mg/kg a 1 mg/kg para As y por otro lado 0.02 mg/kg para Hg según el Codex Alimentarius y Comisión de la Unión Europea. Por lo tanto, los resultados cumplen con la normativa vigente, dado que las concentraciones obtenidas se encuentran por debajo de la norma. Los resultados obtenidos guardan concordancia con los descritos por Rojas et al. (2017), quienes evidenciaron concentraciones de As y Hg inferiores al límite de detección en muestras de cacao.

Tabla 14

Análisis elemental en cenizas de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial.

ANÁLISIS ELEMENTAL - Cenizas (mg/kg)														
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Na (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Echarate	La Calzada	M1 seco ceniza	2087.59	5.2298	0.0730	0.0090	6.1898	0.0067	0.0005	0.0437	0.0002	0.0532	0.0012	< LD
		M2 seco ceniza	3699.42	3.0449	0.0872	0.0101	5.7622	0.0053	0.0010	0.6879	0.0002	0.0571	0.0018	< LD
		M3 seco ceniza	4751.77	4.0777	0.1055	0.0052	2.5090	0.0057	0.0006	0.0124	0.0002	0.0542	0.0019	< LD
		M4 seco ceniza	2580.65	2.8748	0.1415	0.0071	3.6684	0.0059	0.0007	0.0373	0.0002	0.0574	0.0021	< LD
	Pampa de Echarate	M5 seco ceniza	4896.14	3.4508	0.0642	0.0055	3.2891	0.0054	0.0003	0.3604	0.0014	0.0559	0.002	< LD
Vilcabamba	C.P. Kiteni	M6 seco ceniza	7565.89	4.5143	0.1352	0.0079	8.6368	0.0032	0.0021	0.3513	0.0006	0.0536	0.0015	< LD
	Valle de San Miguel	M7 seco ceniza	2636.36	4.1706	0.1129	0.0062	4.0090	0.0043	0.0008	0.3601	0.0008	0.0539	0.0017	< LD
		M8 seco ceniza	1343.28	4.6408	0.1108	0.0059	6.0642	0.0054	0.0020	0.1390	0.0009	0.0572	0.0011	< LD
	Cuenca de Lacco Yavero	M9 seco ceniza	2306.20	3.5941	0.0774	0.0072	5.5964	0.0057	0.0010	0.3154	0.0002	0.0570	0.0016	< LD
		M10 seco ceniza	4279.57	3.8904	0.1004	0.0047	8.0003	0.0051	0.0005	0.0545	0.0002	0.0507	0.0021	< LD
	Quellouno	M1 tostado ceniza	4129.75	3.8454	0.0755	0.0079	3.9892	0.0064	0.0005	0.2453	0.0003	0.0547	0.0018	< LD
		M2 tostado ceniza	5000.00	3.5383	0.0835	0.0099	5.8757	0.0058	0.0010	0.7875	0.0002	0.0595	0.0015	< LD
		M3 tostado ceniza	4408.23	3.9164	0.0854	0.0067	3.2119	0.0059	0.0057	0.3239	0.0013	0.0546	0.0014	< LD
		M4 tostado ceniza	3996.87	3.1007	0.1072	0.0068	3.5756	0.0056	0.0007	0.2578	0.0010	0.0560	0.0012	< LD
		M5 tostado ceniza	7991.69	4.3937	0.0594	0.0079	4.0245	0.0053	0.0003	0.5026	0.0023	0.0600	0.0014	< LD
M6 tostado ceniza		1883.12	4.9500	0.2279	0.0077	11.1250	0.0054	0.0020	0.3486	0.0010	0.0594	0.0019	< LD	
M7 tostado ceniza		3989.22	5.0588	0.1485	0.0067	5.5211	0.0049	0.0009	0.1506	0.0002	0.0583	0.0021	< LD	
M8 tostado ceniza		3236.15	4.8094	0.1116	0.0061	8.1330	0.0047	0.0019	0.1179	0.0002	0.0590	0.0023	< LD	
Nombre Comercial	Pasta de cacao "Riqchari"	M9 tostado ceniza	3014.98	3.7370	0.0766	0.0066	7.4688	0.0050	0.0010	0.1826	0.0002	0.0667	0.0021	< LD
		M10 tostado ceniza	3268.48	4.4557	0.0803	0.0052	10.3987	5.3600	0.0007	0.0490	0.0002	0.0584	0.0022	< LD
	Pasta de cacao "Maranura"	PC1 pasta comercial ceniza	5781.51	2.3571	0.0692	0.0061	7.0991	4.4700	0.0014	0.1360	0.0002	0.0624	0.0021	< LD
		PC2 pasta comercial ceniza	2970.03	3.0626	0.1270	0.0118	8.6579	4.6900	0.0017	0.1888	0.0002	0.0675	0.0021	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

3.4.4 Análisis Elemental en “Cenizas de Cáscara” de Grano de Cacao Seco y Tostado.

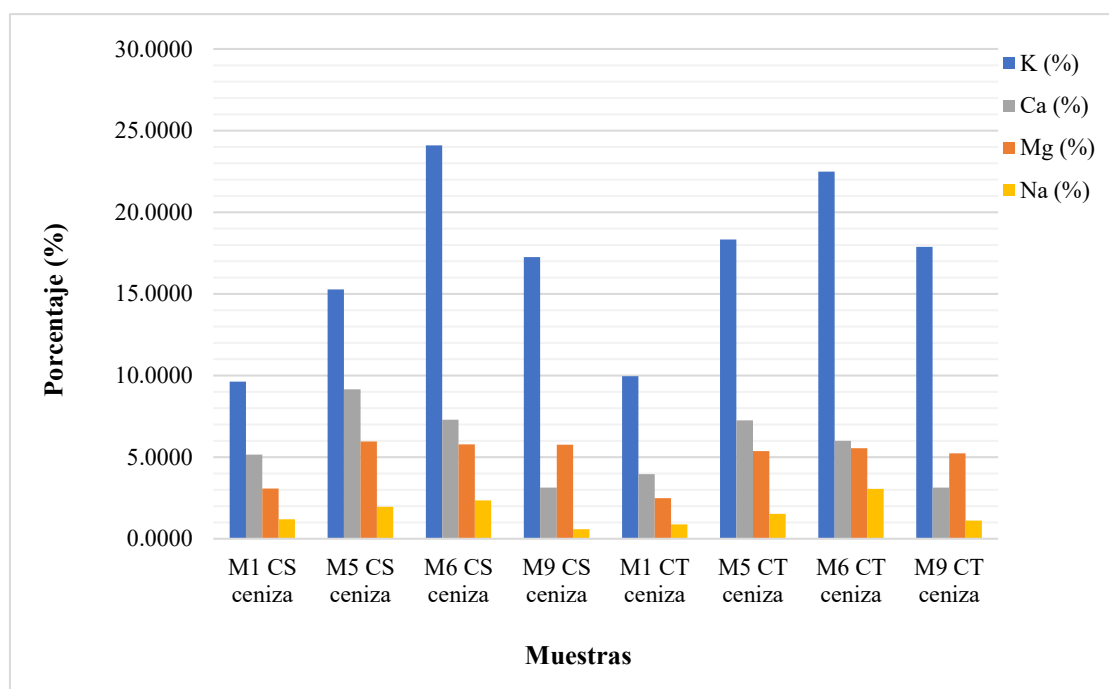
a. De Metales Mayoritarios

Los resultados porcentuales de los metales mayoritarios, tales como el K, Mg, Ca y Na en las muestras de ceniza de cáscara de cacao seco y tostado, evidenciaron valores elevados. El K presentó las concentraciones más altas, alcanzando un valor máximo de 24.0903 %. El Mg, si bien también se identificó como un metal mayoritario, se encontró en menores proporciones en comparación con el K, registrando un valor máximo de 5.9602 %. Cabe resaltar que las concentraciones más elevadas de estos metales se observaron principalmente en las muestras de cáscara de cacao seco.

Los resultados de Ca también mostraron valores relativamente elevados, alcanzando un valor máximo de 9.1514 %. En cambio, el Na presentó las menores concentraciones porcentuales en comparación con los demás metales mayoritarios, con valores que oscilan entre 0.5806 % y 3.0472 %. En general, los resultados porcentuales obtenidos en todas las muestras, como se observa en la figura 21, fueron elevados, lo cual se atribuye a que estos elementos forman parte de la composición elemental de las cáscaras del grano. Por ello, se observa una mayor presencia de estos metales en las cenizas provenientes de las cáscaras del grano de cacao, a diferencia de las muestras de ceniza del propio grano de cacao. Los resultados encontrados en las cenizas de cáscara del grano de cacao son considerablemente elevados, debido a que algunos metales tienden a migrar y concentrarse en la cáscara durante los procesos de fermentación y/o tostado del grano de cacao.

Figura 21

Comparación porcentual del análisis elemental en “cenizas” (K, Ca, Mg y Na) de cáscara de granos de cacao seco y tostado.



b. De Metales Minoritarios

Los resultados del análisis elemental en las muestras de ceniza (cáscara de cacao seco y tostado) para Co, Fe, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, As y Hg mostraron concentraciones mínimas. Por otro lado, las concentraciones de Cu y Mn fueron ligeramente más elevadas, como se observa en la tabla 15. En el caso del Mn, las concentraciones oscilan entre 1.2851 mg/kg y 10.1787 mg/kg, registrándose los valores más altos en comparación con los demás elementos trazas analizados. En cuanto al Cu, sus concentraciones fueron inferiores a las del Mn, con valores que variaron entre 1.7812 mg/kg y 5.9634 mg/kg. Si bien las concentraciones de Cu y Mn son relativamente mayores frente a otros metales, en general, se consideran bajas debido a que corresponden a cenizas provenientes de muestras de cáscara del grano de cacao.

c. De Metales Traza

Los resultados obtenidos para Co, Fe, Zn, Ni y Cr, se detectaron en concentraciones de traza. Estos metales, en tales niveles (tabla 15), no representan un riesgo para la salud, especialmente tratándose de muestras de cenizas provenientes de cáscara de cacao. Su presencia puede atribuirse a la composición elemental natural. Por otro lado, los metales potencialmente tóxicos como Pb, Cd, As y Hg se han encontrado en niveles traza, encontrándose en algunos casos por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada. Estos resultados evidencian una presencia mínima de dichos contaminantes y sugieren que las muestras analizadas cumplen con los estándares de calidad e inocuidad establecidos para alimentos.

Las concentraciones de los elementos determinados en las cascarillas de cacao evidencian la capacidad de esta estructura para acumular minerales y elementos traza, debido a que constituye la capa externa del grano y está en contacto directo con el ambiente durante el desarrollo y el procesamiento. Aunque en los antecedentes de la presente investigación no se identificaron estudios que reporten la composición elemental de cascarillas de cacao, los resultados obtenidos aportan información relevante sobre su composición y constituyen una base para futuras investigaciones.

Tabla 15
Análisis elemental en “cenizas de cáscara” de granos de cacao seco y tostado.

ANÁLISIS ELEMENTAL - Cenizas de Cáscara de Grano de Cacao (mg/kg)													
Distrito	Zona	Muestra (ID)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Echarate Quellouno	La Calzada	M1 CS ceniza	1.9314	0.0737	0.2154	6.9401	0.0008	0.0770	0.6810	0.0002	0.0514	0.0022	< LD
	Pampa de Echarate	M5 CS ceniza	2.5575	0.0656	0.0522	1.9212	0.0004	0.0002	0.0929	0.0002	0.0555	0.0032	< LD
	C.P. Kiteni	M6 CS ceniza	3.6627	0.2135	0.0204	5.9097	0.0004	0.0026	0.0994	0.0002	0.0538	0.0025	< LD
	C. P. Estrella	M9 CS ceniza	5.2260	0.1229	0.0255	1.2851	0.0017	0.0018	0.0944	0.0005	0.0553	0.0028	< LD
		M1 CT ceniza	1.7812	0.1463	0.3129	6.7084	0.0025	0.0003	0.4542	0.0005	0.0644	0.0028	< LD
		M5 CT ceniza	2.7676	0.0694	0.0478	2.3334	0.0029	0.0001	0.0995	0.0004	0.0578	0.0037	< LD
		M6 CT ceniza	4.2971	0.2787	0.0199	8.6332	0.0026	0.0031	0.0673	0.0002	0.0551	0.0032	< LD
		M9 CT ceniza	5.9634	0.1363	0.0277	10.1787	0.0020	0.0020	0.0497	0.0001	0.0539	0.0035	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

3.5 Resultados de la Técnica de Procesamiento y Análisis de Datos

3.5.1 Análisis de Componentes Principales (ACP) del Perfil Elemental de Granos de Cacao Seco, Tostado y Pasta Comercial.

El ACP, en una primera etapa, desarrolla un análisis estadístico descriptivo, considerando los valores máximos, mínimo, media y desviación típica de cada variable evaluada; como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16
Datos estadísticos descriptivos de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.

Variable	Obs.	Obs. con datos perdidos	Obs. sin datos perdidos	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica
Na (mg/kg)	22	0	22	2.372	42.479	12.276	9.852
Cu (mg/kg)	22	0	22	1.397	2.242	1.739	0.238
Co (mg/kg)	22	0	22	0.016	0.081	0.042	0.018
Fe (mg/kg)	22	0	22	0.002	0.005	0.002	0.001
Mn(mg/kg)	22	0	22	0.998	3.621	2.105	0.847
Zn (mg/kg)	22	0	22	0.002	0.004	0.003	0.000
Ni (mg/kg)	22	0	22	0.000	0.001	0.000	0.000
Cr (mg/kg)	22	0	22	0.007	0.150	0.022	0.030
Pb (mg/kg)	22	0	22	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd (mg/kg)	22	0	22	0.019	0.060	0.041	0.010
As (mg/kg)	22	0	22	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (%)	22	0	22	0.075	0.203	0.131	0.036
Mg (%)	22	0	22	0.359	0.737	0.526	0.106
K (%)	22	0	22	1.007	1.888	1.399	0.233

El ACP realiza la construcción de la matriz de correlación a partir de los contenidos totales de los metales analizados. Posteriormente, se determina el porcentaje de variabilidad explicada por cada componente principal y la varianza acumulada, lo que permite identificar la proporción de información representada por los primeros componentes en el conjunto de datos (tabla 17)

Tabla 17

Matriz de correlación de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.

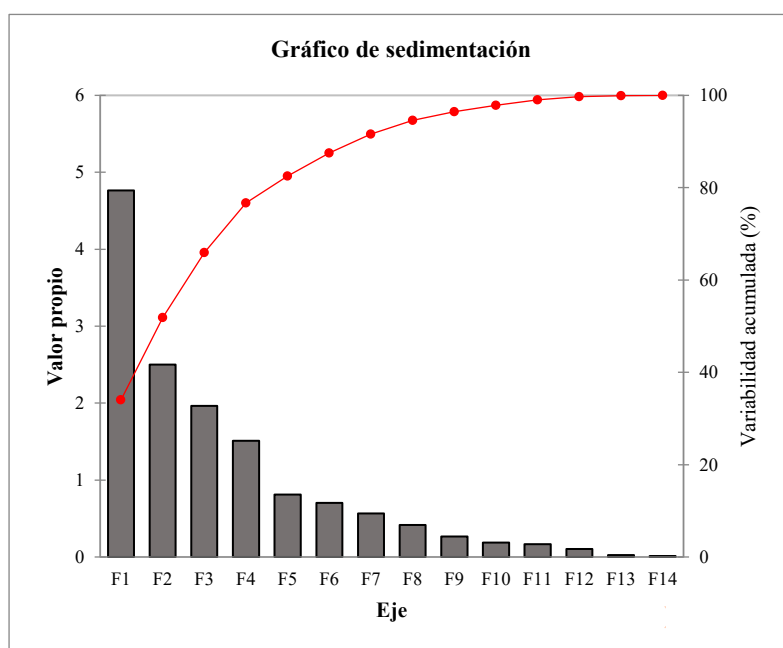
FACTORES	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Valor propio	4.7640	2.5021	1.9653	1.5085	0.8128	0.7042	0.5673	0.4171	0.2647	0.1886	0.1657	0.1036	0.0238	0.0122
Variabilidad (%)	34.0284	17.8721	14.0378	10.7752	5.8057	5.0297	4.0521	2.9796	1.8910	1.3474	1.1833	0.7402	0.1699	0.0875
% acumulado	34.0284	51.9005	65.9384	76.7136	82.5193	87.5490	91.6010	94.5806	96.4717	97.8191	99.0024	99.7426	99.9125	100.0000

Nota: Los F1, F2, F3,...,F14 representan a los metales como al Na, Cu, Co hasta el K; considerando que son 14 variables analizados.

La figura de sedimentación muestra en el eje X los componentes principales (F1, F2, F3,...F14) y en el eje Y los valores propios correspondientes a cada uno. La línea roja representa el % acumulado de varianza explicada. En esta figura se observa que los componentes más importantes son el F1 y F2. El componente F1 presenta un valor propio cercano a 5, lo que indica que representa una gran parte de la variabilidad total de los datos. Por su parte, el componente F2 tiene un valor de 2, lo que demuestra que también contribuye de manera significativa al análisis y la explicación de la varianza total; entre estos dos componentes hacen el 51.90 %. Indicando que más de la mitad de la información total de las variables se tiene entre estos dos componentes (figura 22).

Figura 22

Sedimentación de muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.

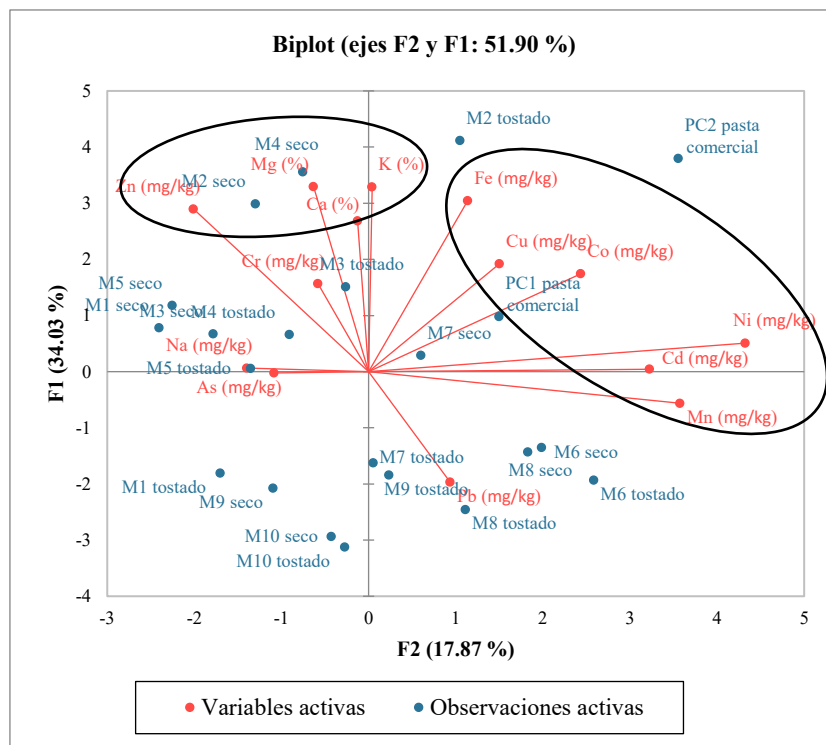


La información más completa sobre las relaciones existentes entre el contenido de metales y las muestras se obtiene a través de la figura bivariado (biplot). En esta figura se representan de manera conjunta y resumida las cargas de las variables y la distribución de las muestras, permitiendo visualizar las correlaciones y asociaciones entre los metales analizados y los diferentes tipos de muestras estudiadas.

- El componente F1 (34.03 %) está representado por el eje F1, agrupa principalmente a los metales Cu, Co, Fe, Ni, Cd y Mn, los cuales se proyectan en el eje positivo. Esto indica que dichos metales presentan mayores concentraciones en las muestras M1 y M2 de pasta comercial y M2 tostado. Por el contrario, las muestras M9 seco, M10 seco, M10 tostado y M1 tostado se proyectan en la zona negativa del eje, lo que sugiere que estas presentan bajas concentraciones de metales en comparación con las demás.
- El eje 1 representa la asociación de las muestras con el contenido de metales, donde las muestras de cacao tostado y pasta comercial se relacionan con una mayor concentración de Cu, Co, Ni, Cd y Mn. Esta tendencia podría estar asociada a los procesos de tostado y molienda, etapas en las cuales algunos metales pueden concentrarse con mayor facilidad en las muestras.
- El componente F2 (17.87 %) está representado por eje F2 y se encuentra asociado principalmente con los metales de Zn, Mg, Ca, y K, los cuales se proyectan en la parte superior del gráfico. Estos metales se asocian con las muestras M2 y M4 seco, lo que indica que dichas muestras presentan un mayor contenido de estos metales. Por otro lado, las muestras ubicadas en la zona inferior del eje F2 presentan menores concentraciones de estos metales, donde las muestras M9 y M10 tostado se encuentran ubicadas.
- El eje F2 refleja principalmente la composición mineral natural del cacao, evidenciando que las muestras de cacao seco presentan un mayor contenido de macronutrientes, mientras que las muestras tostadas y pasta comercial muestran reducción de dichos componentes; probablemente como consecuencia del procesamiento térmico al que son sometidos (figura 23).

Figura 23

Biplot de las muestras de cacao seco, tostado y pasta comercial.



3.5.2 Análisis de Componentes Principales (ACP) para el Análisis Elemental de “Cenizas” de Granos de Cacao Seco, Tostado y Pasta Comercial.

El ACP se aplicó a los resultados del análisis elemental de cenizas de granos de cacao seco, tostado y pasta comercial, utilizando los datos cuantitativos obtenidos mediante la técnica de MP-AES. En una primera etapa, se efectuó el análisis estadístico descriptivo, considerando los valores máximos, mínimo, media y desviación típica de cada variable evaluada, tal como se muestra en la tabla 18.

Tabla 18

Datos estadísticos descriptivos de muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.

Variable	Obs.	Obs. con datos perdidos	Obs. sin datos perdidos	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica
Na (mg/kg)	22	0	22	1343.2835	7991.6897	3900.7686	1682.0628
Cu (mg/kg)	22	0	22	2.3571	5.2298	3.9415	0.7729
Co (mg/kg)	22	0	22	0.0594	0.2279	0.1027	0.0378
Fe (mg/kg)	22	0	22	0.0047	0.0118	0.0072	0.0018
Mn (mg/kg)	22	0	22	2.5090	11.1250	6.0366	2.4158
Zn (mg/kg)	22	0	22	0.0032	5.3600	0.6646	1.7042
Ni (mg/kg)	22	0	22	0.0003	0.0057	0.0012	0.0011
Cr (mg/kg)	22	0	22	0.0124	0.7875	0.2569	0.2049
Pb (mg/kg)	22	0	22	0.0002	0.0023	0.0006	0.0006
Cd (mg/kg)	22	0	22	0.0507	0.0675	0.0576	0.0041
As (mg/kg)	22	0	22	0.0011	0.0023	0.0018	0.0004
Ca (%)	22	0	22	1.8894	3.9026	2.4689	0.4758
Mg (%)	22	0	22	6.1591	8.9064	7.8084	0.5879
K (%)	22	0	22	16.5500	23.1304	19.0977	1.5267

El ACP realiza la matriz de correlación a partir de los contenidos totales de los metales analizados. Posteriormente, se determina el porcentaje variabilidad explicada por cada componente principal y la varianza acumulada corresponde a las muestras de ceniza de grano de cacao seco, tostado y pasta comercial, con el fin de identificar los componentes que expliquen la mayor proporción de la variabilidad total de los datos. (tabla 19).

Tabla 19

Matriz de correlación de muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.

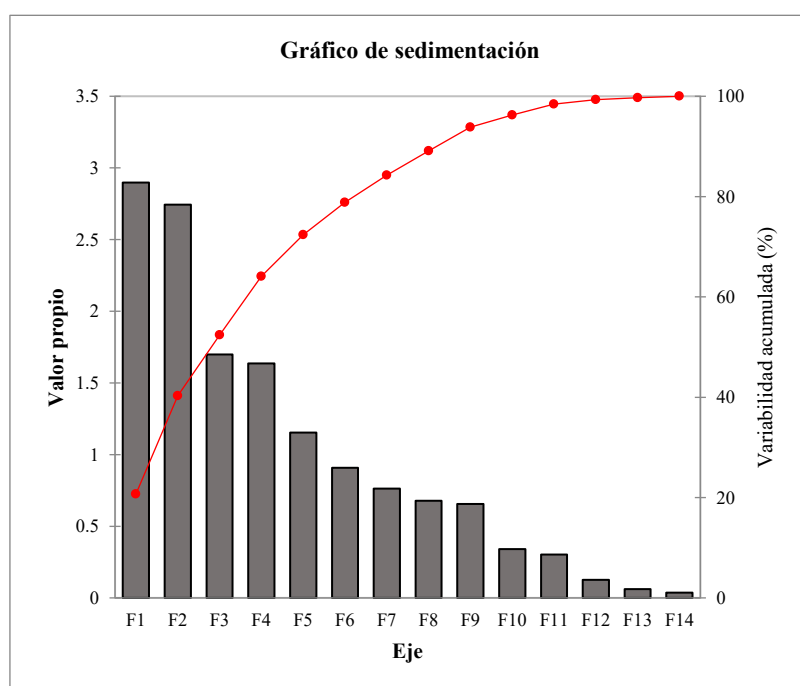
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Valor propio	2.8982	2.7446	1.6991	1.6361	1.1535	0.9068	0.7630	0.6776	0.6557	0.3410	0.3015	0.1252	0.0612	0.0365
Variabilidad (%)	20.7011	19.6042	12.1361	11.6862	8.2395	6.4772	5.4502	4.8402	4.6836	2.4355	2.1536	0.8946	0.4370	0.2610
% acumulado	20.7011	40.3053	52.4414	64.1275	72.3670	78.8443	84.2945	89.1347	93.8183	96.2538	98.4074	99.3019	99.7390	100.0000

Nota: Los F1, F2, F3,..., F14 representan a los metales como al Na, Cu, Co hasta el K; considerando que son 14 variables analizados.

La figura de sedimentación muestra en el eje X los componentes principales (F1, F2, F3,...,F14) y en el eje Y el valores propios correspondientes a cada uno. La línea roja representa el porcentaje (%) acumulado de varianza explicada, donde los componentes más representativos son F1 y el F2. El componente F1 presenta un valor propio aproximado de 3.2, lo que indica que explica la mayor parte de la variabilidad de los datos, mientras que el componente F2 posee un valor de 2.8, contribuyendo también de manera significativa al análisis; entre estos dos componentes hacen el 40.31 % de variabilidad total. Estos dos componentes reflejan las principales diferencias entre las muestras analizadas como se presenta en la siguiente figura 24.

Figura 24

Sedimentación de las muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.



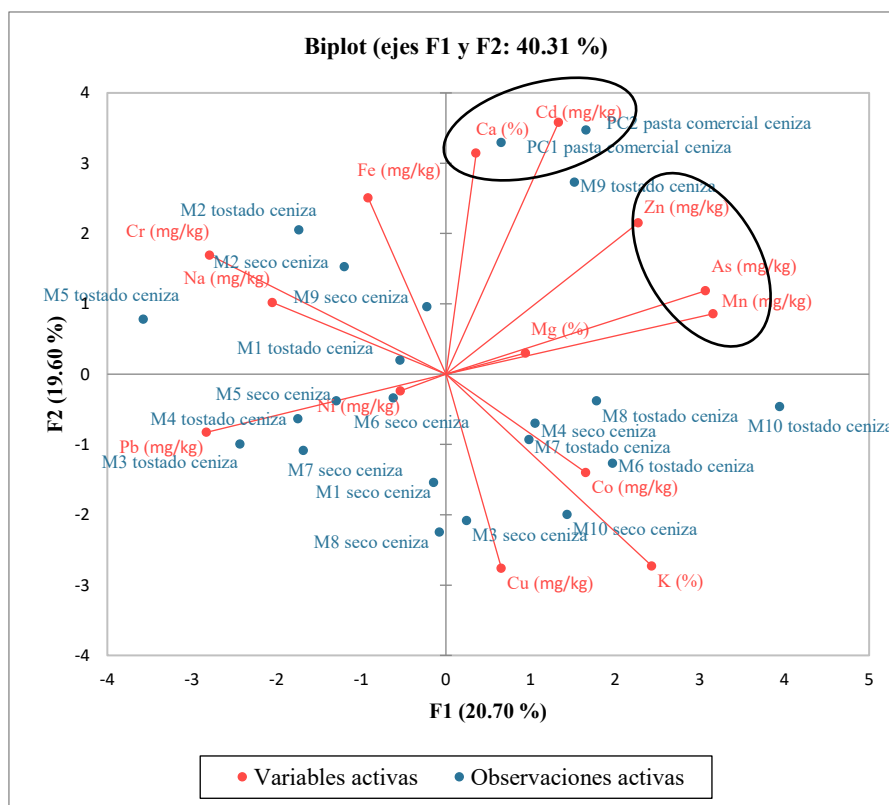
El análisis de componentes principales (ACP) permite identificar, a través del gráfico de bivariado (biplot), la relación existente entre el contenido de metales y las muestras de manera resumida y conjunta, tal como se observa en la figura 25. Esta figura

facilita la interpretación de las asociaciones entre los metales analizados y los diferentes tipos de muestras de cacao evaluados.

- El componente F1 (20.70 %) agrupa principalmente a los metales de Cu y K, los cuales se proyectan hacia el eje positivo, situadas en el extremo derecho del gráfico. Esto indica que dichos metales se encuentran en mayor concentración en las muestras M6 tostado ceniza, M10 seco ceniza y M10 tostado ceniza. Por otro lado, en el extremo izquierdo del eje F1 se agrupan metales como el Pb y Cr, los cuales se asocian con las muestras M3, M4, M5 tostado ceniza, así como M7 seco ceniza, lo que sugiere que estas muestras presentan concentraciones relativamente altas de Pb y Cr.
- El componente F2 (19.60 %) agrupa principalmente a los metales de Fe, Ca y Cd en la parte superior del gráfico, mientras que en el cuadrante inferior derecho se ubican los metales de As, Mn y Zn. Las muestras M9 tostado ceniza, M1 y M2 pasta comercial ceniza se encuentran próximas a los metales como el Fe, Cd y Ca, lo indica que presentan altas concentraciones. Por otro lado, la agrupación de As, Mn y Zn en el cuadrante inferior derecho evidencia una correlación positiva entre estos metales, donde las muestras más cercanas, M8 y M10 tostado ceniza, muestran concentraciones relativamente elevadas de dichos metales.

Figura 25

Biplot de muestras de cenizas de cacao seco, tostado y pasta comercial.



3.5.3 Análisis de Componentes Principales (ACP) para el Análisis Elemental de “Cenizas de Cáscara” de Granos de Cacao Seco y Tostado.

El ACP se aplicó a los resultados del análisis elemental de cenizas de cáscara de granos de cacao seco y tostado, utilizando los resultados cuantitativos obtenidos mediante la técnica del MP-AES. En una primera etapa, se efectuó el análisis estadístico descriptivo, considerando los valores máximos, mínimo, media y desviación típica de cada variable analizada, tal como se presenta en la tabla 20.

Tabla 20

Datos estadísticos descriptivos de las cenizas de cáscara de cacao seco y tostado.

Variable	Obs.	Obs. con datos perdidos	Obs. sin datos perdidos	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica
Cu (mg/kg)	8	0	8	1.7812	5.9634	3.5234	1.5374
Co (mg/kg)	8	0	8	0.0656	0.2787	0.1383	0.0755
Fe (mg/kg)	8	0	8	0.0199	0.3129	0.0902	0.1111
Mn (mg/kg)	8	0	8	1.2851	10.1787	5.4887	3.2952
Zn (mg/kg)	8	0	8	0.0004	0.0029	0.0017	0.0010
Ni (mg/kg)	8	0	8	0.0001	0.0770	0.0109	0.0267
Cr (mg/kg)	8	0	8	0.0497	0.6810	0.2048	0.2326
Pb (mg/kg)	8	0	8	0.0001	0.0005	0.0003	0.0001
Cd (mg/kg)	8	0	8	0.0514	0.0644	0.0559	0.0039
As (mg/kg)	8	0	8	0.0022	0.0037	0.0030	0.0005
Na (%)	8	0	8	0.5806	3.0472	1.5786	0.8253
Ca (%)	8	0	8	3.1276	9.1514	5.6378	2.1853
Mg (%)	8	0	8	2.4882	5.9602	4.9016	1.3401
K (%)	8	0	8	9.6188	24.0903	16.8569	5.2114

El ACP realiza la matriz de correlación a partir de los contenidos totales de los metales analizados. Posteriormente, se obtiene el porcentaje de variabilidad y varianza acumulado correspondiente a las muestras de cáscara de grano de cacao seco y tostado, tal como se muestra en la tabla 19.

Tabla 21

Matriz de correlación de las muestras de cenizas de cáscara de cacao seco y tostado.

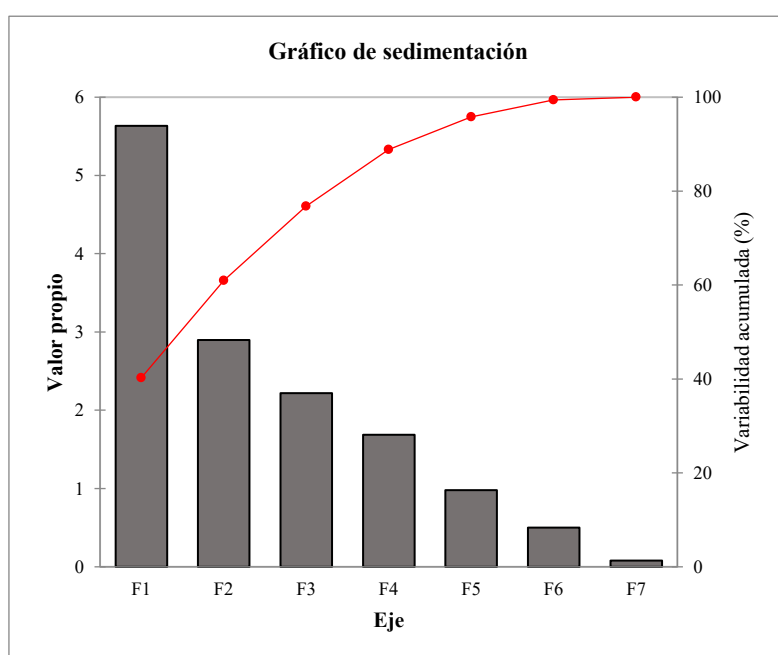
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Valor propio	5.6358	2.8965	2.2201	1.6863	0.9785	0.5023	0.0804
Variabilidad (%)	40.2559	20.6893	15.8581	12.0448	6.9892	3.5882	0.5745
% acumulado	40.2559	60.9452	76.8033	88.8481	95.8373	99.4255	100.0000

Nota: Los F1, F2, F3,...,F17 representan a los metales como al Na, Cu, Co hasta el K; considerando que son 14 variables analizados.

La figura de sedimentación muestra en el eje X los componentes (F1, F2, F3, F4, F5, F6 y F7) y en el eje Y los valores propios correspondientes a cada uno. La línea roja representa el porcentaje (%) acumulado de varianza explicada, donde los componentes más

representativos son el F1 y el F2. El componente F1 presenta un valor propio aproximado a 6, lo que indica que explica la mayor parte de la variabilidad de los datos, mientras que el componente F2 tiene un valor aproximado de 3, siendo también relevante para el análisis. A partir de estos componentes, los dos primeros componentes explican 60.95 % de variabilidad total, reflejando las principales diferencias entre las muestras analizadas, como se observa en la figura 26.

Figura 26
Sedimentación de las muestras de cenizas de cascara de cacao seco y tostado.



El análisis de componentes principales (ACP) permite identificar, a través del gráfico de bivariado (biplot), la relación que existe entre el contenido de metales y las muestras de manera resumida y conjunta, como se muestra en la figura 24. En dicha figura se representan los dos primeros componentes principales (F1 y F2), los cuales explican el 60.95 % de la variabilidad total de los datos, siendo F1 el más representativo, seguido de F2.

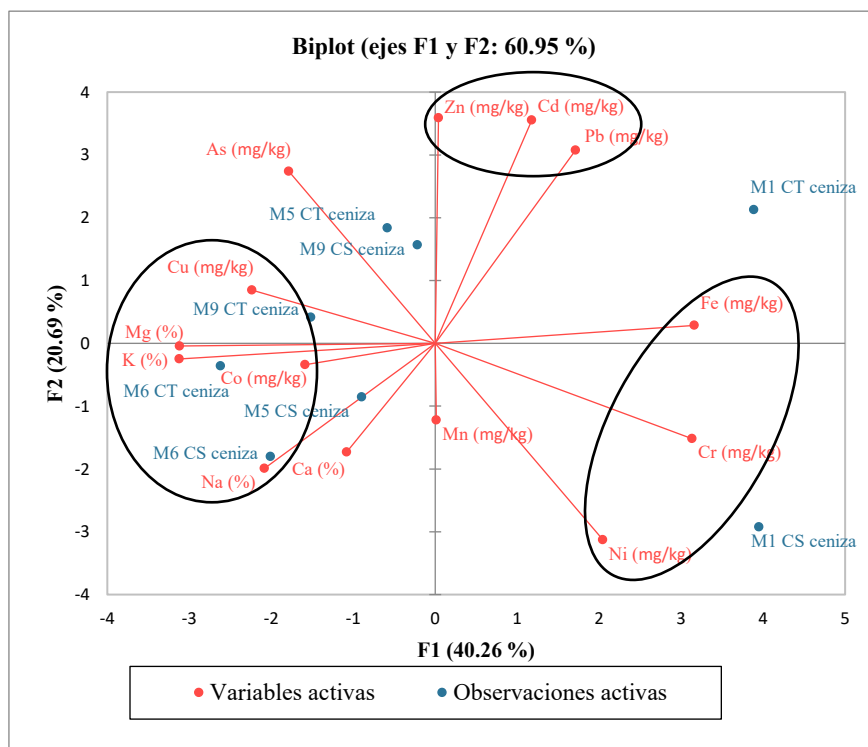
- El componente F1 (40.26 %) presenta claramente dos grupos de variables. En el eje F1 en el lado derecho (valores positivos) se ubican los metales de Fe, Cr y Ni, los

cuales muestran una correlación positiva entre sí. Las muestras M1 CT ceniza y M1 CS ceniza se proyectan próximas a estos metales, indicando que presentan mayores concentraciones de Fe, Cr y Ni. En cambio, en el lado izquierdo del eje (valores negativos) se agrupan los metales de Mg, K, Co, Cu y Na, los cuales también presentan una correlación positiva entre ellos, pero en sentido opuesto. Las muestras M5 CS ceniza, M6 CT ceniza, M6 CS ceniza y M9 CT ceniza se relacionan con este grupo, lo que indica que contienen mayores concentraciones de Mg, K, Co, Cu y Na, reflejando una composición elemental diferente respecto al grupo anterior.

- El componente F2 (20.69 %) está influenciado principalmente por Zn, Cd y Pb en la parte superior y por Mn y Ca en la parte inferior del eje. En la parte superior del eje F2, los metales como el Zn, Cd y Pb presentan una alta correlación positiva entre sí, lo que indica que tienden a acumularse conjuntamente en determinadas muestras. Las muestras M5 CT ceniza y M9 CS ceniza se encuentran relativamente próximas a estos metales, lo que sugiere una moderada concentración de Zn, Cd y Pb en dichas muestras. Por otro lado, los metales como el As y Cu muestran una ligera asociación entre sí, aunque ninguna muestra se proyecta cercana a estos metales, lo que sugiere bajas concentraciones con las muestras analizadas.

Figura 27

Biplot de las muestras de cenizas de cáscara de cacao seco y tostado.



CONCLUSIONES

Primero.- Los granos de cacao seco presentaron un contenido máximo de humedad, ceniza y grasa de 7.1684 %, 3.6476 % y 68.7764 %, respectivamente; mientras que los granos de cacao tostado alcanzaron valores máximos de 0.9552 %, 3.7343 % y 78.8705 %, respectivamente. Estos resultados evidencian que el proceso de tostado disminuye el contenido de humedad e incrementa el contenido graso, manteniéndose prácticamente constante el contenido de cenizas.

Segundo.- Las concentraciones obtenidas en el análisis elemental de Ca, Mg, K, Na, Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, As y Hg en granos de cacao seco y tostado fueron bajas. Los elementos Ca, Mg, K y Na correspondieron a los elementos mayoritarios, debido a que forman parte de la composición química natural del cacao. En cuanto a los elementos contaminantes, las concentraciones de Cu (2.1036 y 2.2423 mg/kg), Pb (0.0002 y 0.0002 mg/kg), Cd (0.0414 y 0.0537 mg/kg), As (0.0001 y 0.0002 mg/kg) y Hg (< LD) se hallan por debajo de los niveles máximos establecidos por las normas nacionales (Normas Técnicas Peruanas) e internacionales (Codex Alimentarius, Comisión de la Unión Europea y la Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura). Asimismo, en los granos de cacao tostado, las concentraciones de estos metales evidenciaron un ligero incremento debido al tratamiento térmico, sin superar los límites establecidos por la normativa vigente.

Tercero.- Los granos de cacao seco y tostado presentan características químicas y composicionales similares, lo que evidencia su buena calidad. El cacao seco muestra mayor contenido de humedad (7.1684 %), mientras que el tostado presenta mayor contenido de grasa (78.8705 %); el contenido de cenizas se mantuvo prácticamente constante en ambos casos (3.6476 % y 3.7343 %). En

cuanto al análisis elemental, las concentraciones determinadas fueron similares y se encontraron por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente. Asimismo, el análisis de componentes principales (ACP) mostró un solapamiento entre las muestras de cacao seco y tostado, sin una separación clara según el tratamiento, lo que indica que el proceso de tostado no produjo cambios significativos en el perfil elemental del cacao.

RECOMENDACIONES

- Primero.-** Se recomienda mantener un adecuado control de la humedad durante el almacenaje y procesamiento de los granos de cacao, especialmente en el cacao seco, para garantizar la estabilidad del producto y conservar sus características fisicoquímicas antes del tostado.
- Segundo.-** Es aconsejable realizar monitoreos periódicos del contenido elemental en los granos de cacao, tanto secos como tostados, para asegurar que las concentraciones se mantengan dentro de los límites máximos permisibles, cumpliendo con las normativas nacionales e internacionales de seguridad alimentaria.
- Tercero.-** Para impulsar y posicionar el cacao Chuncho en mercados internacionales, se recomienda realizar más estudios científicos y tecnológicos que profundicen en las características y bondades de sus genotipos. Esta variedad posee una alta calidad, con atributos de sabor, aroma y composición química que la hacen competitiva a otras variedades de cacao reconocidas a nivel mundial, constituyéndose en una valiosa carta de presentación del cacao peruano.

REFERENCIAS

- Agilent. (2022). Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES). 66.
- Alimentarius, C. (2017). *Petición de observaciones en el trámite 3 sobre el anteproyecto de niveles máximos para el cadmio en el chocolate y productos derivados del cacao.*
- Alimentarius, C. (2019). *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos.*
- Andrade, J., Rivera, J., Chire, G. C., & Ureña, M. O. (2019). Propiedades físicas y químicas de cultivares de cacao *Theobroma cacao* L. de Ecuador y Perú - Enfoque UTE. 10, 1-12.
- Anyimah-Ackah, E., Ofosu, I. W., Lutterodt, H. E., & Darko, G. (2019). Exposures and risks of arsenic, cadmium, lead, and mercury in cocoa beans and cocoa-based foods: a systematic review. *Food Quality and Safety*, 3(1), 1-8. doi:10.1093/fqsafe/fyy025
- INTERNATIONAL, A. (2015). *Standard Method Performance Requirements (SMPRs) for Total Vitamin B6 (Pyridoxine) in Infant and Adult/ Pediatric Nutritional Formula.*
- Balaram, V. (2020). Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. *Microchemical Journal*, 159, 105483. doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105483>
- Barceló, J., & Poschenrieder, C. (1992). Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Laboratorio de Fisiología Vegetal , Facultad de Ciencias. Universidad Autonoma de Barcelona - España.*
- Barrientos, F. P. (2014). La Cadena de valor del cacao en Perú y su oportunidad en el mercado mundial. *Scielo*, Vol. 18 N°37.
- Bastidas, F. E. V. (2016). *Análisis proximal, compuestos fenólicos, alcaloides, ácidos grasos y actividad antioxidante de dos lotes de Chocolate Piura Milk, Cacaosuyo.* UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA,
- Batallas, M., Preciado, M., & Pesantez, F. (2021). Evaluación de cadmio y plomo en almendras de cacao por espectroscopia de absorción atómica. *Ciencia Unemi*, 14(37), 49-59. doi:10.29076/issn.2528-7737vol14iss37.2021pp49-59p
- Bautista, A., Arnaud, M. d. R., & Carrillo, R. (2011). Elementos traza en dos áreas agrícolas. . *Instituto Politécnico Nacional - CIIDIR - Oaxaca México.*, 29.
- Brantley, S. L., McDowell, W. H., Dietrich, W. E., White, T. S., Kumar, P., Anderson, S. P., . . . Richter, D. D. J. E. S. D. (2017). Designing a network of critical zone observatories to explore the living skin of the terrestrial Earth. 5(4), 841-860.
- Cabrera-Marutz, C. D., Velásquez-Alcalá, S., & Vrhovac-Biljesko, J. (2014). Enfermedades profesionales en la industria del cobre: extracción, manufactura y reciclaje %J Medicina y Seguridad del Trabajo. 60, 756-778.
- Castillo, E., Alvarez, C., & Contreras, Y. (2018). Caracterización fisicoquímica de la cáscara del fruto de un clon de cacao (*theobroma cacao* l.) Cosechados en Caucagua estado Miranda.Venezuela. *Revista de Investigación*, 42, 15.
- Celi, S. K. D., Chamorro, P. M. C., Ballesteros, J. J. G., & Barrigas, R. D. A. (2024). Beneficios de la fermentación de cacao (*Theobroma cacao*) en la industria alimentaria. *Tierra Infinita*, 10(1), 131-142. doi:10.32645/26028131.1310
- Codini, M., Díaz, V. F., Ghirardi, M., & Villavicencio, I. (2004). OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO. *Dialnet*, 7.
- Convención, M. p. d. L. (2022). *Programa municipal de educacion, cultura y ciudadanía ambiental de la municipalidad provincial de La Convención.*

- Cori, D., Chambi, M., Gúzman, L., Quintanilla, J., & Ramos, O. E. (2021). Optimización del método de digestión ácida en sistema de microondas para la determinación de concentraciones pseudo-totales de Fe, Mn y Zn en sedimentos de la cuenca Katari bajo, La Paz, Bolivia - *Revista Boliviana de Química*. 38, 13-27.
- Del Aguila, E. A. (2017). *Determinación de Cadmio y Plomo en granos de cacao, frescos, secos y en licor de cacao (Theobroma cacao)*. Universidad Nacional Agraria de la Selva - Perú,
- Echarate, M. d. d. (2024). *Plan operativo institucional multianual (POIM)*.
- Europea, C. (2021). *Reglamento (UE)2021/1323 de la Comisión (18314732 18314732)*.
- Europea, C. (2023). *REGLAMENTO (UE) 2023/915 DE LA COMISIÓN de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) n.o 1881/200*. Diario Oficial de la Unión Europea
- Falco, G., Nadal, M., Llobet, J., & Domingo, J. (2012). *Riesgo tóxico por metales presentes en los alimentos: Toxicología alimentaria.*: Ediciones Díaz de Santos.
- Florida, R. N., Claudio, M. S. L., & Gómez, B. R. (2018). EL pH Y LA ABSORCIÓN DE CADMIO EN ALMENDRAS DE CACAO ORGÁNICO (*Theobroma cacao L.*) EN LEONCIO PRADO, HUÁNUCO, PERÚ. *Folia Amazónica*, 27(1), 69-90. doi:10.24841/fa.v27i1.458
- Galán, H. E., & Romero, B. A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Universidad de Sevilla*.
- Gallarta, G. F., Sanz, A. J., & Galbán, B. J. (1992). Generación de hidruros - Espectrometría de Absorción Molecular UV-VIS en fase gas. Determinación de arsénico, antimonio y selenio. *Dialnet*, 33.
- García, C. L. F. (2010). Catálogo de CULTIVARES DE CACAO DEL PERÚ. *Ministerio de Agricultura*, 112.
- Gobierno Regional del Cusco. (2018). Instalación y mejoramiento del servicio de control para establecer áreas de baja prevalencia de moscas de la fruta en selva y ceja de selva de la región Cusco.
- Gómez, González, T. L., Bravo, L., Vaquero, M. P., Bastida, S., & Sánchez, M. F. J. (2011). Efectos beneficiosos del chocolate en la salud cardiovascular %J Nutrición Hospitalaria. *Scielo*, 26, 289-292.
- Gómez, Villanueva, S., & Henríquez, M. (2019). Tendencia mundial en la elaboración de productos derivados del cacao. *INGENIERÍA UC*, vol. 26, núm. 2., 11.
- Gomis, Y. V. (2008). Espectroscopia de emisión y absorción atómica. *Universidad de Alicante*., 20.
- González, O. S. (2021). *Revisión de métodos para la fermentación de cacao y análisis de la fermentación combinada de cacao criollo y forastero.*, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano,
- Gutiérrez, S. M. (2021). *TECNOLOGIA DE TOSTADO DEL GRANO DE CACAO Camara peruana del cafe y cacao*, 11.
- Herrera, C., Tello, M., Ibañez, I., Velasquez, L., Mancini, M., & Alvarez, S. (2001). Digestión proteica con microondas y su aplicación en preparación de muestras para análisis de harina de pescado - *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. 46, 487-494.
- Houston, M. C., & Harper, K. J. (2008). Potassium, magnesium, and calcium: their role in both the cause and treatment of hypertension. *Journal of clinical hypertension (Greenwich, Conn.)*, 10(7 Suppl 2), 3–11. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7176.2008.08575.x>

- Huashuayo, J. (2021). *Determinación de Cadmio y Plomo en granos de cacao (Theobroma cacao L.) procedentes de tres sectores del distrito de Ayna-Ayacucho*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Perú,
- INACAL. (2021). *Guía de Implementación de la Norma Técnica Peruana NTP-ISO 2451. Granos de cacao. Especificaciones y requisitos de calidad*.
- INEI. (2017). *CUSCO - Compendio Estadístico*.
- Intriago, Chávez, G. G., Vásquez, C. L., Alvarado, V. K., Revilla, E. K., Vera, C. J., . . . Maddela, N. R. (2023). Contenido de cadmio y caracterización fisicoquímica de almendras y pasta de cacao (Theobroma cacao). *Innovaciencia Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 11(1). doi:10.15649/2346075x.3411
- Intriago, Talledo, S. M. V., Cuenca, N. G. J., Macías, B. J. R., Álvarez, A. J. R., & Menjívar, F. J. C. (2019). Evaluación del contenido de metales pesados en almendras de cacao (Theobroma cacao L) durante el proceso de beneficiado. *Pro Sciences: Revista de Producción, Ciencias e Investigación*, 3(26), 17-23. doi:10.29018/issn.2588-1000vol3iss26.2019pp17-23
- ISO: Reference materials — General and statistical principles for certification, (2006).
- Jiménez, C., Cruz, M. d. C., Juárez, C., Chávez, N., Gopar, R., Marin, K., . . . Cabello, A. (2017). Enfermedad renal crónica en México y su relación con los metales pesados., 55(6), 725-734.
- Lamz, A., & González, M. (2013). La salinidad como problema en la agricultura: la mejora vegetal una solución inmediata. 34, 31-42.
- Landoni, M. F., & Verde, C. R. (2002). SNC. Fármacos estimulantes centrales y antiepilépticos., 10.
- Lanza, J., Churión, P., Liendo, N., & López, V. (2016). Evaluación del contenido de metales pesados en cacao (Theobroma cacao L.) de Santa Bárbara del Zulia, Venezuela., 28, 106-115.
- Londoño, L. F., Londoño, P. T., & Muñoz, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal - Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial., 14, 145-153.
- López, Cunias, M., & Carrasco, Y. (2020). El cacao peruano y su impacto en la economía nacional - Revista Universidad y Sociedad., 12, 344-352.
- López, & Hernández, E. (2010). El proceso de fermentación del CACAO (Theobroma cacao L.) Instituto Nacional de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias.
- López, S., & Gil, A. (2017). Características germinativas de semillas de Theobroma cacao L. (Malvaceae) "cacao". . 24, 609-618.
- Lopez, Y. (2000). Relaciones hídricas en el continuo Agua-Suelo-Planta -Atmosfera. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuarias.
- Magro, G., Laterza, V., Tosto, F., & Torrente, A. (2025). Manganese Neurotoxicity: A Comprehensive Review of Pathophysiology and Inherited and Acquired Disorders. *Journal of xenobiotics*, 15(2), 54. <https://doi.org/10.3390/jox15020054>
- Márquez, B. M. (2014). *CENIZAS Y GRASAS - "Refrigeración y congelación de alimentos: terminología, definiciones y explicaciones"*. Universidad Nacional de San Agustín - Arequipa,
- Méndez, V. L. M. (2020). Manual de prácticas de Análisis de Alimentos. *Universidad Veracruzana*, 150.
- Mendoza, B., Parra, L. M. M., Almas, L., & Rodríguez, V. (2014). EVALUACIÓN DE DOS MÉTODOS DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN EL ANÁLISIS DE TEJIDO FOLIAR DE CAÑA (Saccharum officinarum L.). *Ciencia y Tecnología . UTEQ*, 12.

- Merma, I., & Julca, A. (2012). Descripción del medio y bases de zonificación del Alto Urubamba, Cusco, Perú %J *Ecología Aplicada*. 11, 13-21.
- MIDAGRI. (2009). Superárboles de Cacao Chuncho del Cusco. *Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego*, 64.
- MIDAGRI. (2024). *Observatorio de COMMODITIES - Cacao*.
- MINAGRI. (2016). *Estudio del CACAO en el Perú y en el Mundo. UN ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN Y EL COMERCIO*. Dirección de Estudios Económicos e Información Agraria
- MINAGRI, M. d. A. y. R. (2016). Estudio del CACAO en el Perú y en el Mundo. 90.
- MINAGRI, M. d. A. y. R. (2016). Estudio del CACAO en el Perú y en el Mundo. UN ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN Y EL COMERCIO. *Dirección de Estudios Económicos e Información Agraria, 1ra. Edición*.
- Mohammed, E., Mohammed, T., & Mohammed, A. (2018). Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. *MethodsX*, 5, 10. doi:10.1016/j.mex.2018.07.016
- NTP. (2007). *DIRECTRICES GENERALES SOBRE MUESTREO CAC/GL 50*. Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales-INDECOP
- NTP. (2008). *Procedimientos de muestreo para inspección por atributos. Parte 1: Esquemas de muestreo clasificados por limite de calidad aceptable (LCA) para inspeccion lote por lote*.
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2022). *Principios de bioquímica de Lehninger*.: Artmed Editora.
- Olesik, J. W. (2014). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 309-336).
- Ordoñez, E., Quispe, Y., & García, L. (2020). Cuantificación de fenoles, antocianinas y caracterización sensorial de nibs y licor de cinco variedades de cacao, en dos sistemas de fermentación - *Scientia Agropecuaria*. 11, 473-481.
- Penagos, M. A. (2019). *Estandarización del proceso de fermentación de cacao (Theobroma cacao L.) en función de la relación entre la masa de grano y el volumen del cajón fermentador*. Universidad Nacional de Colombia,
- Pérez, É., & Gómez, H. (2020). Técnicas de espectrometría atómica para el análisis de la composición elemental de materiales nanoestructurados artificiales. *Universidad Politécnica de Valencia*.
- Pérez, E., Guzmán, R., Álvarez, C., Lares, M., Martínez, K., Suniaga, G., & Pavani, A. (2021). Cacao, cultura y patrimonio: un hábitat de aroma fino en Venezuela - *RIVAR (Santiago)*. 8, 146-162.
- Polo, C., & Sulca, L. (2018). Metales Pesados : Fuentes y su toxicidad sobre la salud humana. *Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann (Tacna- Perú)*, 02.
- Prieto, J., Gonsáles, C. A., Román, A. D., & Prieto, F. (2009). Contaminacion y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo - México*.
- Quellouno, M. d. d. (2021). *Programa municipal EDUCCA - educación, cultura y ciudadanía ambiental*.
- Quevedo, O., Luna, B., Carballeira, E., & Rodríguez, A. C. (2003). Determinación de As (III) y As (V) en aguas naturales por generación de hidruro con detección por espectrometría de absorción atómica. *CENIC Ciencias Químicas*, 34, 6.
- Quintero, M. L., & Díaz, K. M. (2004). El mercado mundial del cacao - *Agroalimentaria*. 9, 47-59.

- Ramírez, A. D. K., Sánchez, B. N. A., Santana, P. F. A., & Bravo, Z. R. C. (2022). IMPORTANCIA DEL SECADO DE SEMILLA DE CACAO (THEOBROMA CACAO L.) PARA LA INDUSTRIA. . *Científica MQRinvestigar*, 6, 19.
- Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., & Gonzalez, E. E. (2016). Contaminación por Metales Pesados: Implicaciones en Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. *Revista de Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, Vol. 16.
- Rivera, F. R. D., Mecías, G. F. W., Guzmán, C. Á. M., Peña, G. M. M., Medina, Q. H. N., Casanova, F. L. M., . . . Nivela, M. P. E. (2012). EFECTO DEL TIPO Y TIEMPO DE FERMENTACIÓN EN LA CALIDAD FÍSICA Y QUÍMICA DEL CACAO (*Theobroma cacao L.*) TIPO NACIONAL. *Ciencia y Tecnología*, 5(1), 6.
- Rodríguez, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados %J MEDISAN. 21, 3372-3385.
- Rodríguez, D. (2021). Metales pesados y salud. *Universidad de Ciencias Médicas de Holguín*, 25(4).
- Rojas, R., Rodriguez, C., Ruiz, C., Portales, R., Neyra, E., Patel, K., . . . Hurtado, J. (2017). Cacao Chuncho del Cusco. *Universidad Peruana Cayetano Heredia*, 120.
- Rosales, J. C., Luis; Cajacuri, Jhomara; Luis, Jorge; Chávez, Carlos. (2021). Identificación de Cadmio y Plomo en los cultivos de cacao ubicados en la zona de Satipo - Junín %J Tecnia. 31, 83-89.
- Scheindlin, S. (2007). A new look at the xanthine alkaloids. *Reflections*, 7.
- Santander, W., Garay, R., Verde, C., & Mendieta, O. (2021). Determinación del contenido de cadmio en suelos, frutos, granos fermentados y secos, licor de cacao y chocolate en zonas productoras de la Región San Martín - Revista de la Sociedad Química del Perú. 87, 39-49.
- SENASA. (2012). Reglamento de Organización y Funciones. *Servicio Nacional de Sanidad Agraria - Perú*, 21.
- Thomas, E., Lastra, S., & Zavaleta, D. (2023). Catálogo de cacaos de Perú. *Biodiversity International y MOCCA*, 149.
- Tirado, D. F., Montero, P. M., & Acevedo, D. (2015). Estudio Comparativo de Métodos Empleados para la Determinación de Humedad de Varias Matrices Alimentarias %J Información tecnológica. 26, 03-10.
- Torres, M. J. L., & Furcal, B. P. (2020). Determinación de concentraciones de cadmio en plantaciones de *Theobroma cacao L.* en Costa Rica. *Revista Tecnología en Marcha*. doi:10.18845/tm.v33i1.5027
- Ureña, P. M., & Sandoval, A. A. (2021). Innovación tecnológica en cacao andino
- Producto 6: Prototipo de fermentador portátil ecológico, optimización del proceso de fermentación. *FONTAGRO*, 83.
- Valenzuela B, A. (2007). EL CHOCOLATE, UN PLACER SALUDABLE %J Revista chilena de nutrición. 34, 180-190.
- Velásquez, V. M. I., Galvis, L. C., Mejía, C. C. A., & Zapata, G. J. E. (2022). Implicaciones de la acumulación de Cadmio en la cadena productiva del cacao %J Manglar. 19, 391-397.
- Vilcabamba, M. d. d. (2016). Plan estrategico de educación del distrito de Vilcabamba. 62.
- Wilches, O. W. A., Sandoval, C. Y. P., & Cruz, C. G. N. (2022). Contaminantes presentes en granos y productos de cacao (THEOBROMA CACAO L.) a nivel mundial, una revisión. *Revista Ciencia y Tecnología El Higo*, 12(2), 45-58. doi:10.5377/elhigo.v12i2.15209

ANEXOS

ANEXO 1

Muestras de cacao seco y tostado de los 3 distritos: Echarate, Quellouno y Vilcabamba

a. Muestras de cacao seco (1 kg por muestra)



b. Muestras divididas en 2 partes (cacao seco y tostado)



ANEXO 2

Muestras de cacao (sin cascarilla) semi-triturados para determinar humedad.

**ANEXO 3**

Determinación de cenizas de las muestras de cacao.



ANEXO 4

Preparación de muestra para determinar grasa de las muestras de cacao seco y tostado.

a. Grano de cacao sin cascarilla.



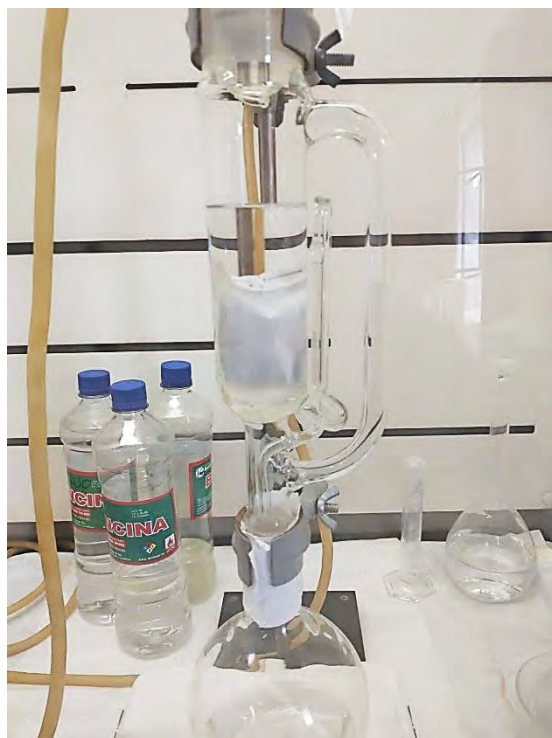
b. Grano de cacao triturado.



c. Muestra introducida en el Soxhlet



d. Muestra desgrasándose



ANEXO 5

Digestión acida de muestras de cacao.

a. Muestras en los vasos expres plus.



b. Muestras en el Digestor.

**ANEXO 6**

Muestras digeridas, aforadas y filtradas.

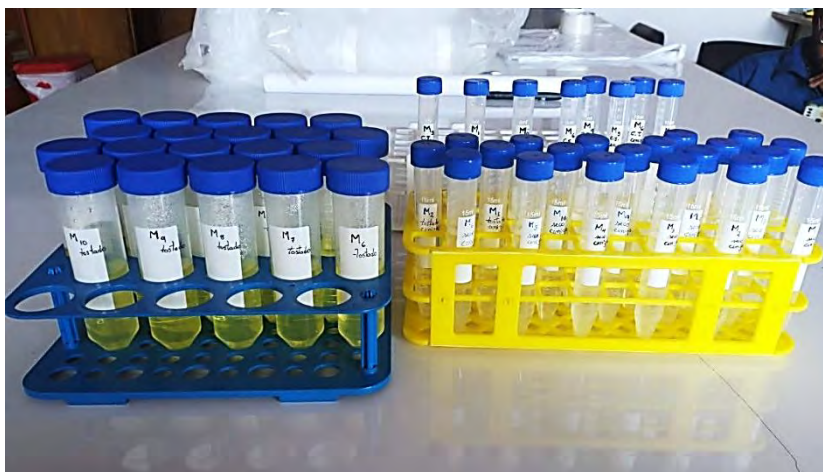
a. Muestras traspasadas a las fioas.



b. Muestras digeridas y aforadas a 25 mL y 10 mL.



c. Muestras filtradas y traspasadas a los tubos falcón



ANEXO 7

Determinación elemental por la técnica de MP-AES de las muestras de cacao.

a. Equipo de MP-AES



b. Muestras listas para la leer.



c. Muestras en proceso de lectura.



ANEXO 8

Certificado del CMR de chocolate.

a. Material de Referencia.



b. Certificado del Material Referencia.

JOINT RESEARCH CENTRE
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - BD512

DARK CHOCOLATE

Mass Fraction		
	Certified value [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Cd	0.302 ¹⁾	0.013
Cu	14.3 ²⁾	0.7
Mn	15.7 ²⁾	0.6
Ni	3.01 ²⁾	0.23

Certified values are values that fulfil the highest standards of accuracy.

¹⁾ The given value represents the mean value measured by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. Absence of gross errors was confirmed in an interlaboratory comparison. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of Units (SI).

²⁾ The given values represent the unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of Units (SI).

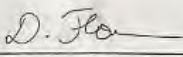
³⁾ The uncertainty is the expanded uncertainty of the certified value with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 250 mg.

Geel, March 2018
Latest revision: December 2018

Signed: 

Dr Doris Florian
Head of Unit Reference Materials
European Commission, Joint Research Centre
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials
Retieseweg 111
B-2440 Geel, Belgium

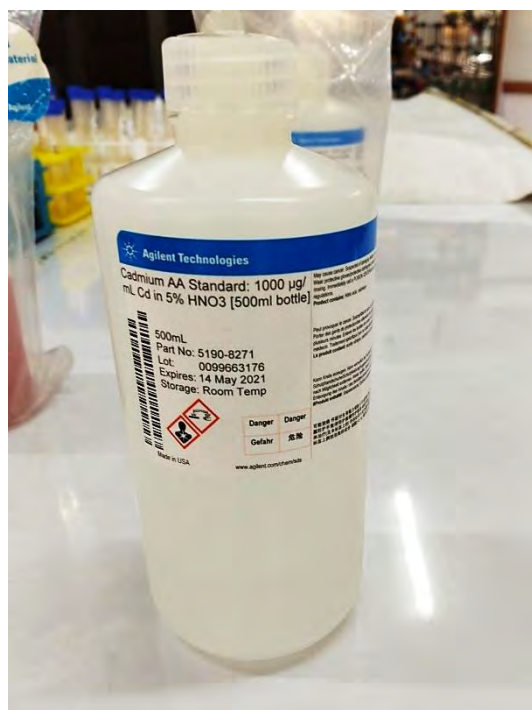
All following pages are an integral part of the certificate.

Revision 4.0.2.0

ANEXO 9

Estándares multielementales que se usó para las curvas de calibración.

a. Estandar de Cd



b. Multielemental de Na, Ca, Mg, k y Al



c. Estandar de Co



d. Certificado del estandar de Pb

Agilent

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Agilent Product Name: Lead AA Standard (1000 µg/mL Pb in 5% HNO₃)
Agilent Part No.: 5190-8286
Lot No.: 001132184

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Pb	Pb	7439-92-1	5% HNO ₃	1000 ± 2 µg/mL (w/v)
				1003 ± 2 µg/g (w/w)

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (AAS), electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure lead (Pb) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with AASIM Type 1 Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3113, lot #101026. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware; (2) avoid splashing directly from the CRM's original container; (3) use a minimum sub-sample size of 100 µL; (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric glassware and pipettes; (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM; and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP (15-25 °C). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimize exposure to moisture or high humidity.

Period of Validity: Agilent assumes the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchase will be refunded if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Sample for review:
Chad Anderson
 Chad Anderson, Creating Office

Date of release: 28 August 2019
Date of expiration: 19 June 2021

e. Certificado del estándar de Cd

 **Agilent**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Agilent Product Name: Cadmium AA Standard 1000 µg/mL Cd in 5% HNO₃
Agilent Part No: 5190-9271
Lot No: 000603010

Product Specifications

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Cd	Cd	7440-43-9	5% HNO ₃	1001 ± 4 µg/mL (w/v) 999 ± 4 µg/g (w/w)

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (flame AAS or graphite furnace AAS), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure cadmium (Cd) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with ASTM Type I Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3108, lot #120110. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: Agilent recommends that this solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferrers; (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container; (3) use a minimum sub-sample size of 500 µL; (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes; (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM; and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 36 (15-30 °C). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimum exposure to moisture or high humidity.

Period of Validity: Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchase will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Sample lot approval:

 Chuck Goodrich, Certifying Officer

Date of release: 24 February 2010
 Date of expiration: 15 May 2017

f. Certificado del estándar multielemental

 **Agilent**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Agilent Product Name: Inorganic Multi-element Standard #1
Agilent Part No: 5130-0422
Lot No: 0170202010

1000 ppb

Product Specifications

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Conc.
As	As	7440-38-2	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ba	Ba	7440-39-3	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Be	Be	7440-41-1	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
B	B	7440-42-0	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Br	Br	7440-43-9	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ca	Ca	7440-43-9	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cd	Cd	7440-43-9	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Co	Co	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cu	Cu	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Fe	Fe	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ga	Ga	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ge	Ge	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Hf	Hf	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Hg	Hg	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
In	In	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
K	K	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Li	Li	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Mg	Mg	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Mn	Mn	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Mo	Mo	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Nb	Nb	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Na	Na	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ni	Ni	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
P	P	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Pb	Pb	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
S	S	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Se	Se	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Si	Si	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Sn	Sn	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Sr	Sr	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ta	Ta	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Tb	Tb	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ti	Ti	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Tl	Tl	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
V	V	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
W	W	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL
Zn	Zn	7440-48-4	5% HNO ₃	100.0 ± 0.5 µg/mL

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic absorption spectroscopy (flame AAS or GFAAS), microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to the certified concentration shown above by gravimetric methods using single element concentrates that were certified using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and are directly traceable to the NIST SRMs listed below. The solution was stabilized using high purity reagent grade (HNO₃) and diluted with filtered (0.22 µm) 18 M-ohm deionized water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3108, lot #120110. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Sample lot approval:

 Chuck Goodrich, Certifying Officer

Date of release: 12 March 2010
 Date of expiration: 2 July 2017

g. Certificado del estándar de Fe

 **Agilent**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Agilent Product Name: Iron AA Standard 1000 µg/mL Fe in 5% HNO₃
Agilent Part No: 5190-9208
Lot No: 000603010

Product Specifications

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7782-61-8	5% HNO ₃	1003 ± 3 µg/mL (w/v) 999 ± 3 µg/g (w/w)

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (flame AAS or graphite furnace AAS), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure iron (Fe) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with ASTM Type I Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3108, lot #140872. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferrers; (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container; (3) use a minimum sub-sample size of 500 µL; (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes; (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM; and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 36 (15-30 °C). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimum exposure to moisture or high humidity.

Period of Validity: Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchase will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Sample lot approval:

 Chuck Goodrich, Certifying Officer

Date of release: 12 May 2010
 Date of expiration: 16 March 2017

h. Certificado del estándar de Zn

 **Agilent**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Agilent Product Name: Zinc AA Standard 1000 µg/mL Zn in 5% HNO₃
Agilent Part No: 5190-9208
Lot No: 010070223

Product Specifications

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Zn	Zn	7440-46-6	5% HNO ₃	1000 ± 2 µg/mL (w/v) 999 ± 2 µg/g (w/w)

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (flame AAS or graphite furnace AAS), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure zinc (Zn) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with ASTM Type I Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3108, lot #120110. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferrers; (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container; (3) use a minimum sub-sample size of 500 µL; (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes; (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM; and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 36 (15-30 °C). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimum exposure to moisture or high humidity.

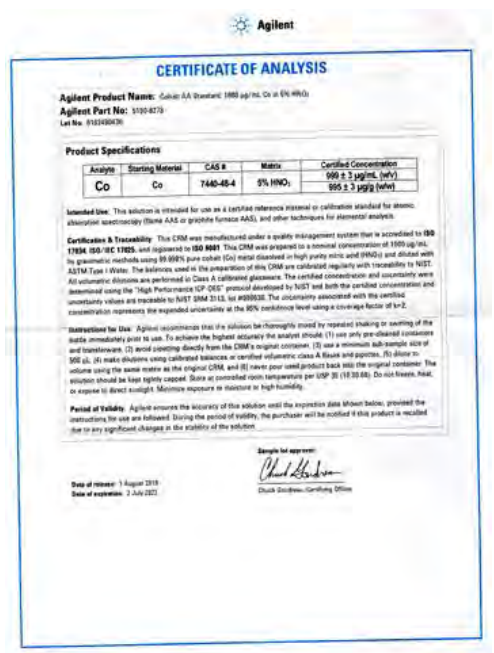
Period of Validity: Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchase will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Sample lot approval:

 Chuck Goodrich, Certifying Officer

Date of release: 12 March 2010
 Date of expiration: 2 July 2017

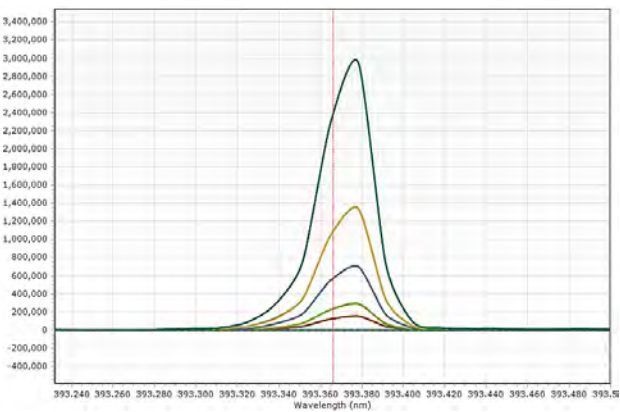
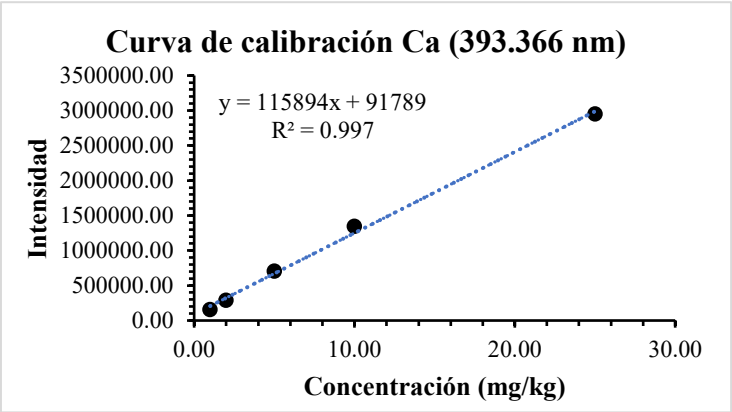
i. Certificado del estándar de Co



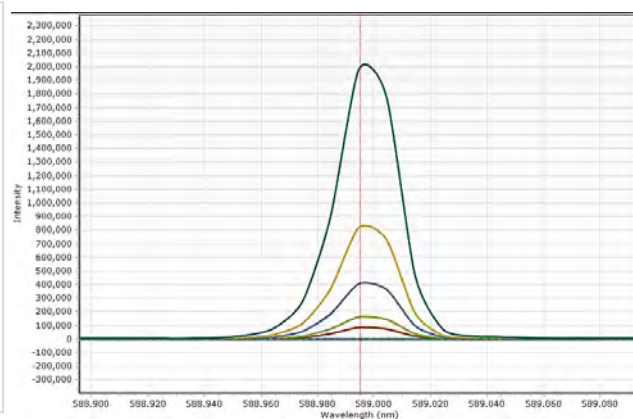
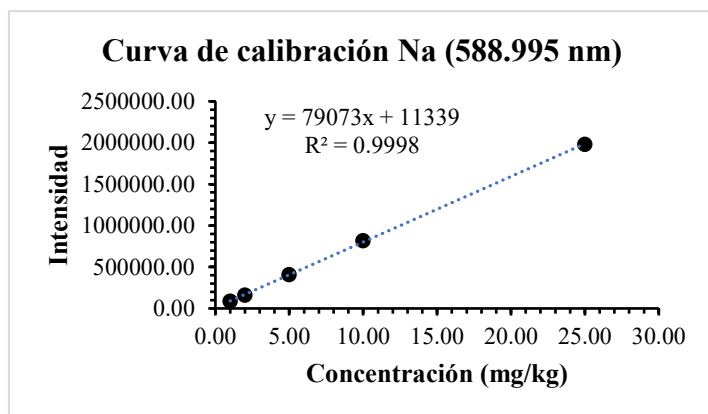
ANEXO 10

Curvas de calibración y los espectros de los 15 elementos.

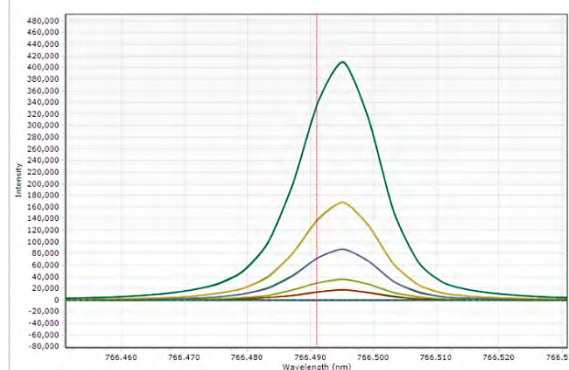
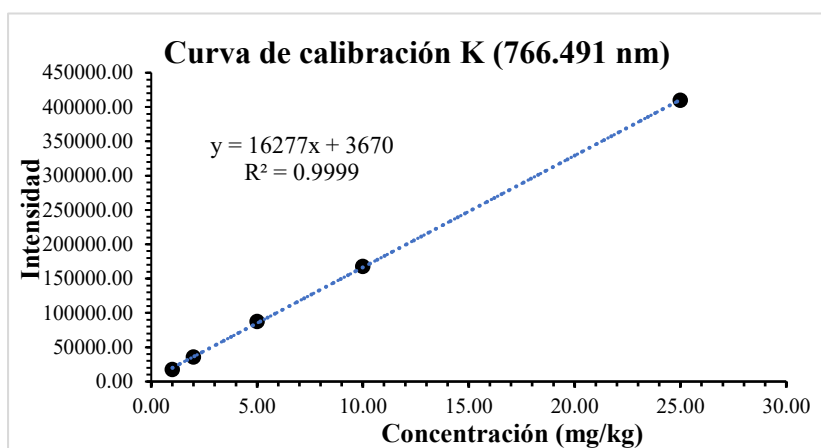
Ca	393.366 nm	
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.00
Standard 1	1.00	154554.04
Standard 2	2.00	289995.58
Standard 3	5.00	702518.73
Standard 4	10.00	1345547.49
Standard 5	25.00	2949774.40



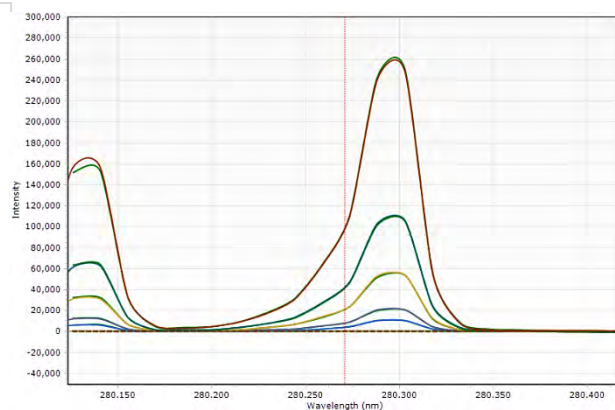
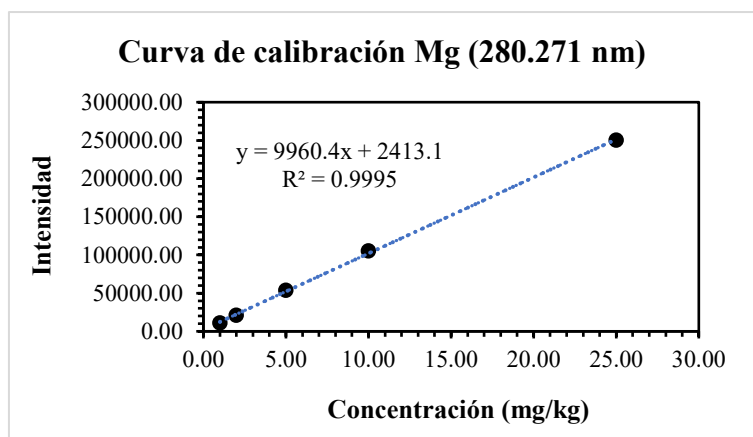
Na 588.995		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.46
Standard 1	1.00	86374.91
Standard 2	2.00	162136.81
Standard 3	5.00	406998.53
Standard 4	10.00	819406.90
Standard 5	25.00	1981926.85



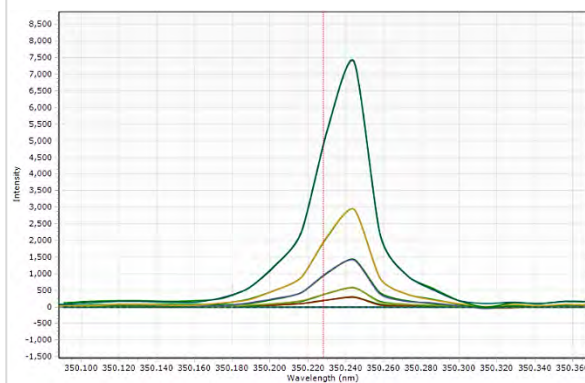
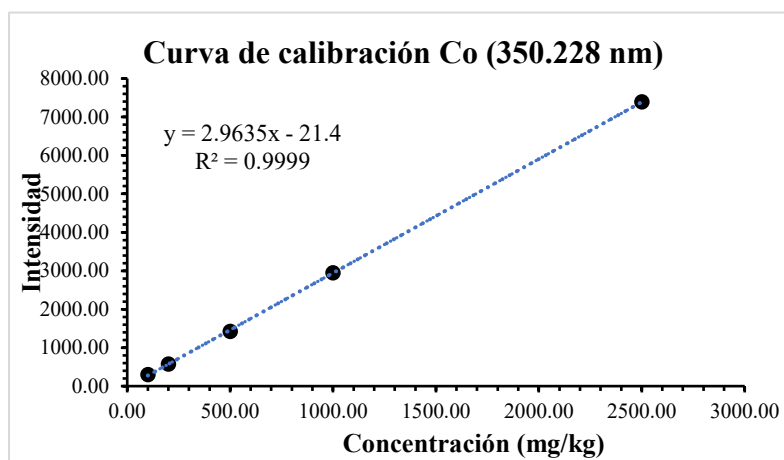
K 766.491 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	-0.17
Standard 1	1.00	17611.05
Standard 2	2.00	35729.67
Standard 3	5.00	87482.88
Standard 4	10.00	167704.01
Standard 5	25.00	409745.02



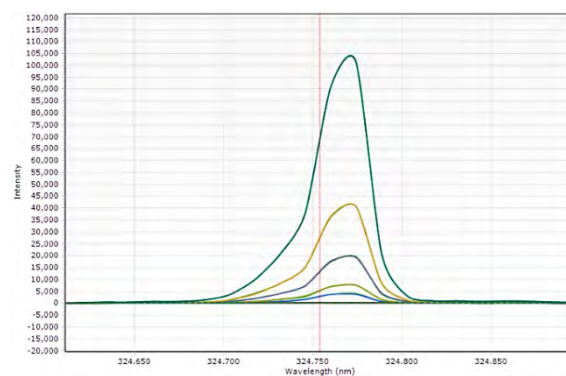
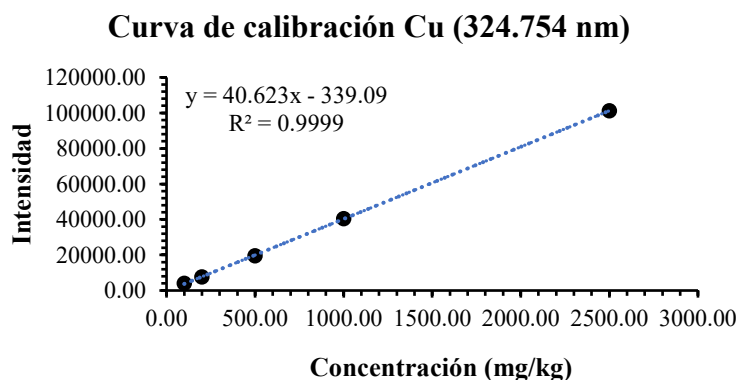
Mg 280.271 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.07
Standard 1	1.00	10756.60
Standard 2	2.00	20828.15
Standard 3	5.00	53610.60
Standard 4	10.00	105052.86
Standard 5	25.00	250115.88



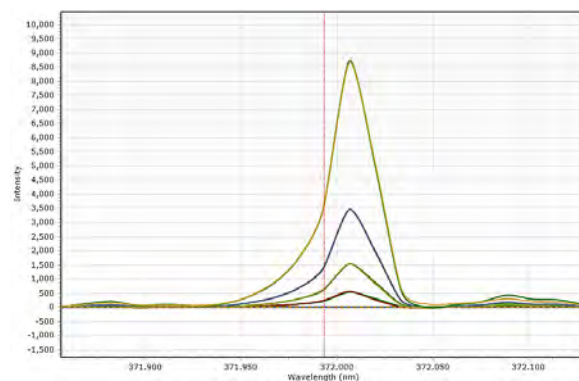
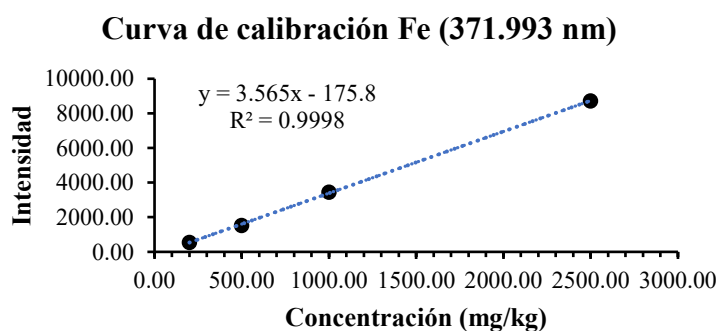
Co 350.228 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.01
Standard 1	100.00	298.81
Standard 2	200.00	576.65
Standard 3	500.00	1423.83
Standard 4	1000.00	2944.41
Standard 5	2500.00	7392.34



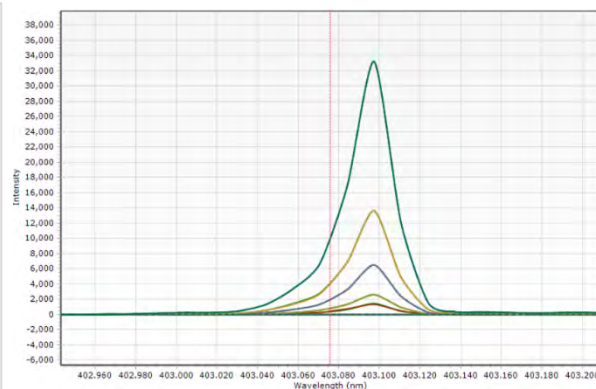
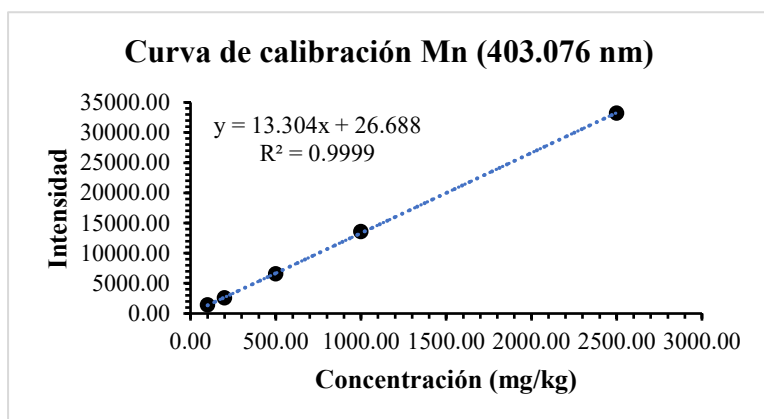
Cu 324.754 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	-0.01
Standard 1	100.00	4033.66
Standard 2	200.00	7704.37
Standard 3	500.00	19516.92
Standard 4	1000.00	40518.22
Standard 5	2500.00	101208.87



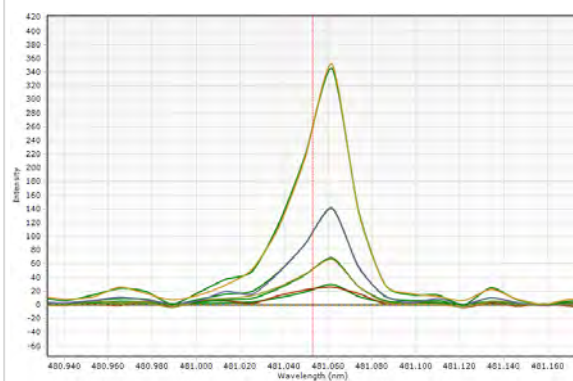
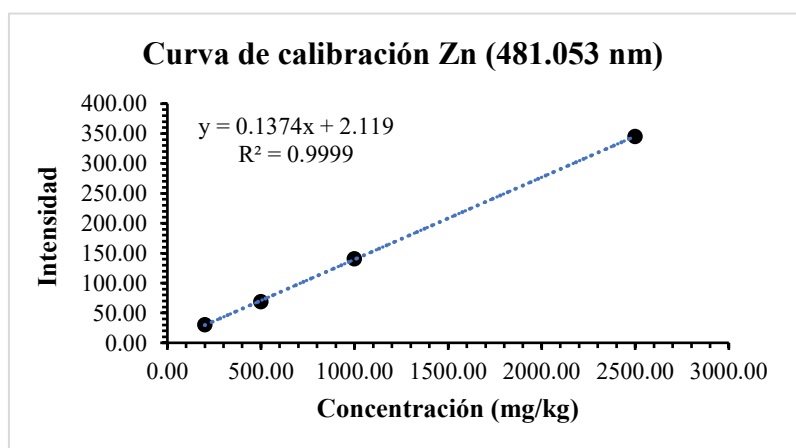
Fe 371.993 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.00
Standard 1	200.00	553.41
Standard 2	500.00	1537.12
Standard 3	1000.00	3457.17
Standard 4	2500.00	8722.22



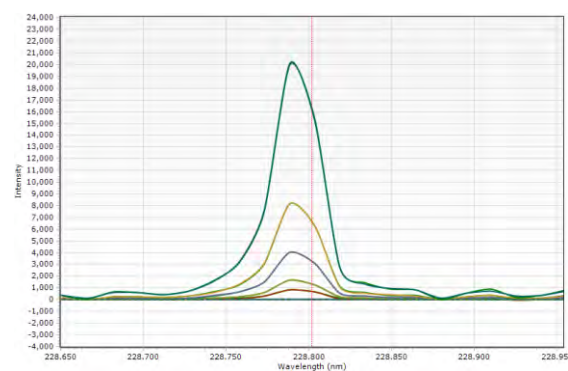
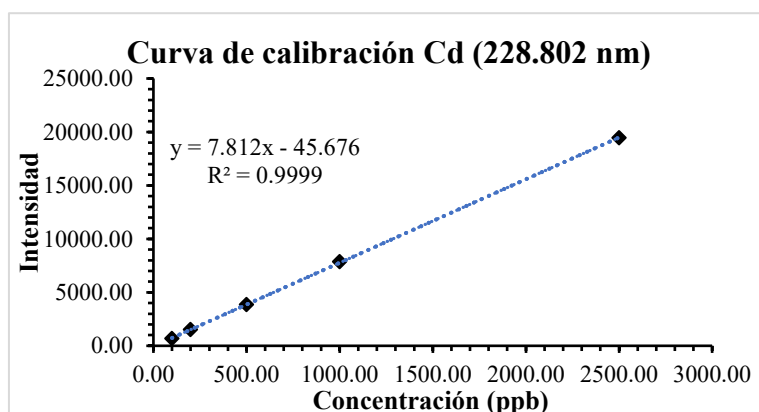
Mn 403.076 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.04
Standard 1	100.00	1391.71
Standard 2	200.00	2600.33
Standard 3	500.00	6542.65
Standard 4	1000.00	13590.86
Standard 5	2500.00	33216.18



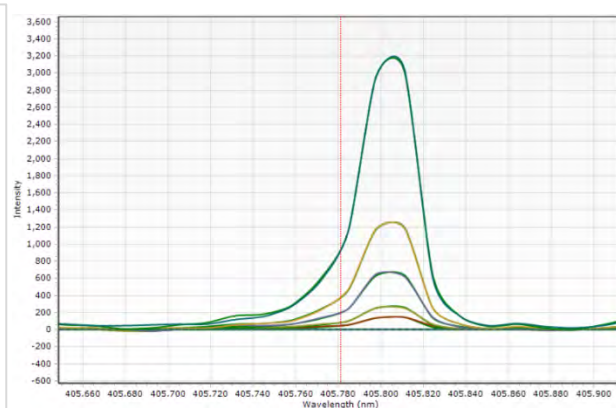
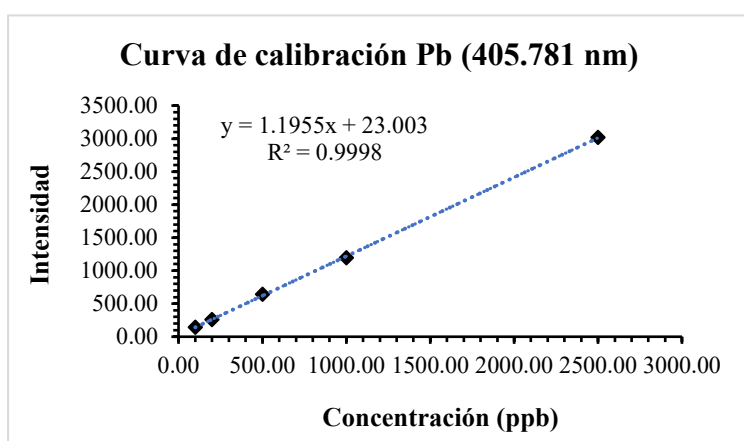
Zn 481.053 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.05
Standard 1	200.00	30.49
Standard 2	500.00	68.88
Standard 3	1000.00	140.74
Standard 4	2500.00	345.45



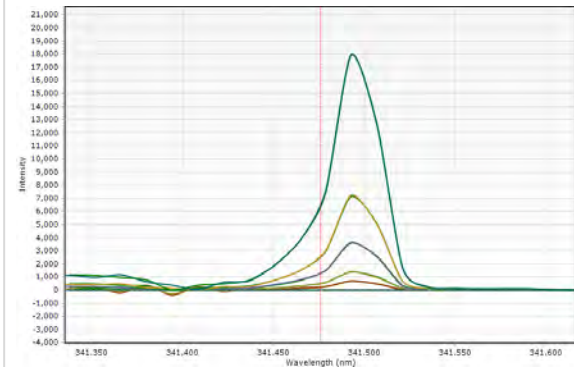
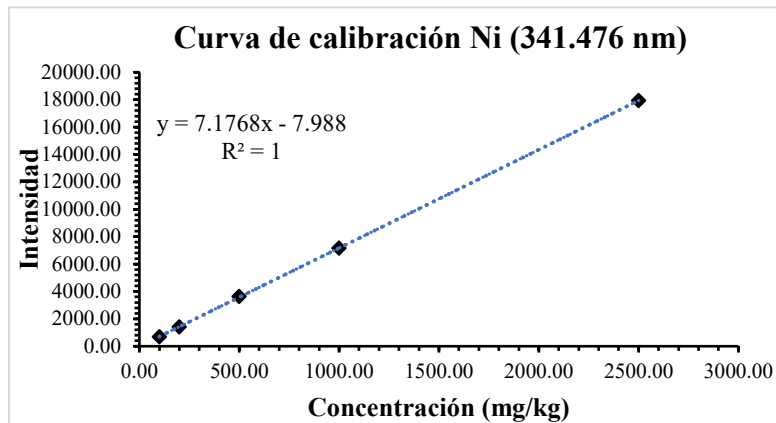
Cd 228.802 nm		
Estándar	Concentración (ppb)	Intensidad
Blank	0.00	-114.60
Standard 1	100.00	674.33
Standard 2	200.00	1528.00
Standard 3	500.00	3839.84
Standard 4	1000.00	7874.29
Standard 5	2500.00	19446.83



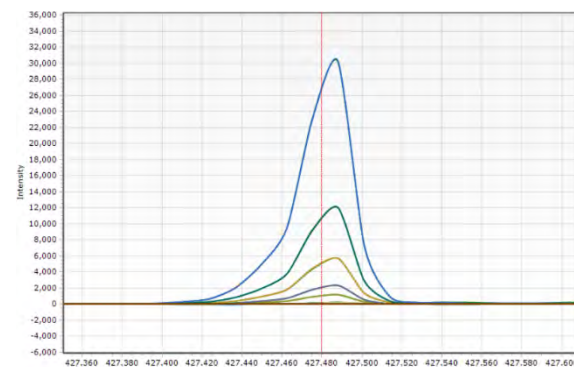
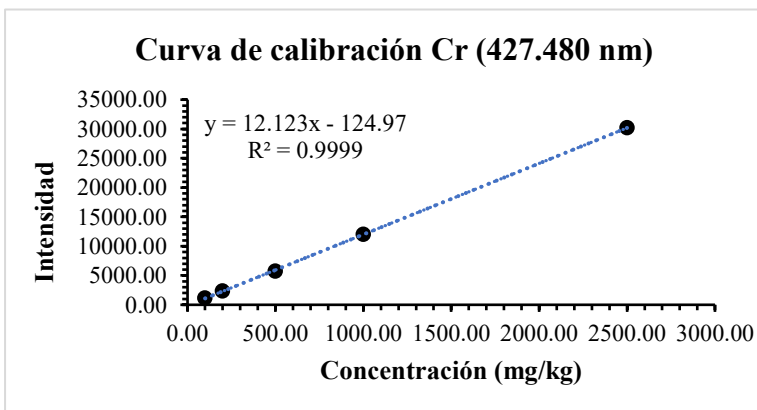
Pb 405.781 nm		
Estándar	Concentración (ppb)	Intensidad
Blank	0.00	-0.01
Standard 1	100.00	142.37
Standard 2	200.00	259.01
Standard 3	500.00	642.89
Standard 4	1000.00	1194.00
Standard 5	2500.00	3017.35



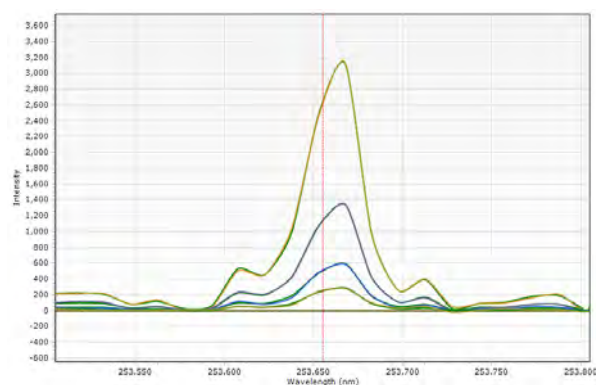
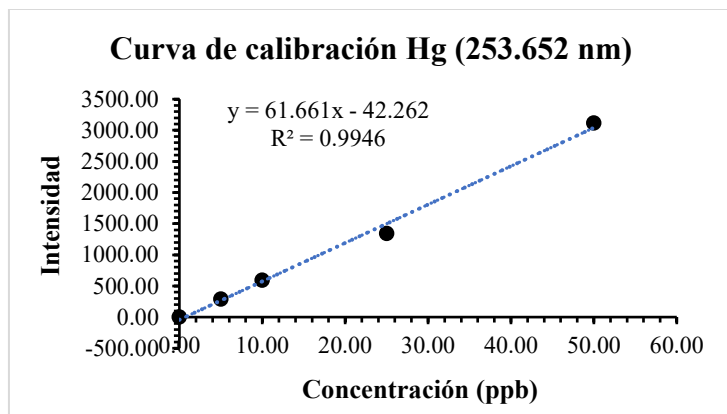
Ni 341.476 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.06
Standard 1	100.00	690.30
Standard 2	200.00	1406.44
Standard 3	500.00	3624.97
Standard 4	1000.00	7172.42
Standard 5	2500.00	17925.96



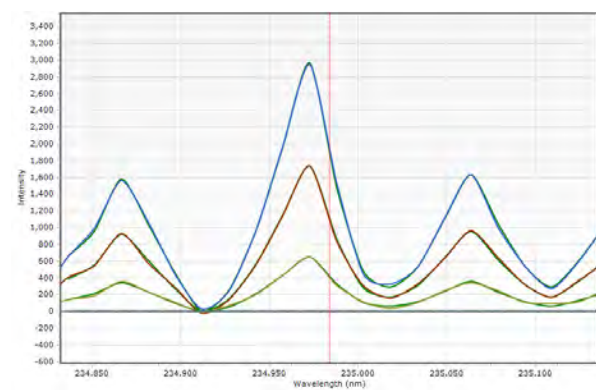
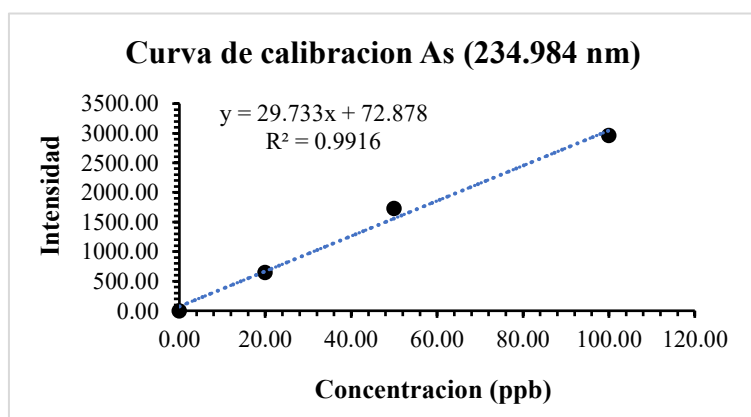
Cr 427.480 nm		
Estándar	Concentración (mg/kg)	Intensidad
Blank	0.00	0.05
Standard 1	100.00	1171.85
Standard 2	200.00	2347.55
Standard 3	500.00	5758.18
Standard 4	1000.00	12026.77
Standard 5	2500.00	30199.00



Hg 253.652 nm		
Estándar	Concentración (ppb)	Intensidad
Blank	0.00	0.22
Standard 1	5.00	290.62
Standard 2	10.00	593.25
Standard 3	25.00	1339.81
Standard 4	50.00	3114.27



As 234.984 nm		
Estándar	Concentración (ppb)	Intensidad
Blank	0.00	1.19
Standard 1	20.00	648.41
Standard 2	50.00	1733.47
Standard 3	100.00	2962.97



ANEXO 11

- *Ejemplo de cálculos de humedad de grano de cacao seco.*

$$\% \text{ de humedad} = \frac{P_1 - P_f}{P_f - P_0} \times 100$$

$$\% \text{ de humedad} = \frac{67.6305 - 48.3157}{48.3157 - 20.2446} \times 100$$

$$\% \text{ de humedad} = 4.8139$$

- *Ejemplo de cálculos de ceniza de grano de cacao seco.*

$$\% \text{ de ceniza} = \frac{P_f - P_1}{P_m} \times 100$$

$$\% \text{ de ceniza} = \frac{18.7803 - 18.7083}{2.0359} \times 100$$

$$\% \text{ de ceniza} = 3.5905$$

- *Ejemplo de cálculos de grasa de grano de cacao seco.*

$$\% \text{ de grasa} = \frac{P_{bg} - P_{bv}}{P_m} \times 100$$

$$\% \text{ de grasa} = \frac{54.9071 - 52.0001}{5.0140} \times 100$$

$$\% \text{ de grasa} = 57.9776$$

- *Ejemplo de cálculo de conversión de mg/kg a porcentaje (%) para los elementos mayoritarios donde; 1 % = 10 000 mg/kg*

$$\text{Por tanto: } \% = \frac{\text{mg/kg}}{10\,000}$$

$$\text{Sustituyendo el valor: } \% = \frac{1\,639.5071}{10\,000} = 0.1640 \%$$

ANEXO 12

- *Desviación estándar de los resultados del análisis elemental de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial.*

Análisis Elemental												
Muestra (ID)	Na (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
M1 seco	± 0.01	± 0.05	± 0.002	± 0.0005	± 0.02	± 0.0005	± 0.00001	± 0.007	± 0.00001	± 0.008	± 0.00001	< LD
M2 seco	± 0.01	± 0.02	± 0.003	± 0.0002	± 0.02	± 0.0009	± 0.00002	± 0.009	± 0.00001	± 0.009	± 0.00001	< LD
M3 seco	± 0.03	± 0.03	± 0.001	± 0.0003	± 0.01	± 0.0005	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	± 0.007	± 0.00001	< LD
M4 seco	± 0.02	± 0.03	± 0.001	± 0.0003	± 0.04	± 0.0003	± 0.00002	± 0.006	± 0.00001	± 0.008	± 0.00001	< LD
M5 seco	± 0.03	± 0.01	± 0.005	± 0.0005	± 0.03	± 0.0004	± 0.00001	± 0.008	± 0.00001	± 0.006	± 0.00001	< LD
M6 seco	± 0.04	± 0.04	± 0.004	± 0.0004	± 0.05	± 0.0005	± 0.00004	± 0.007	± 0.00002	± 0.008	± 0.00001	< LD
M7 seco	± 0.01	± 0.02	± 0.008	± 0.0001	± 0.05	± 0.0002	± 0.00002	± 0.005	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
M8 seco	± 0.02	± 0.03	± 0.003	± 0.0003	± 0.02	± 0.0003	± 0.00003	± 0.006	± 0.00002	± 0.005	± 0.00001	< LD
M9 seco	± 0.02	± 0.06	± 0.002	± 0.0002	± 0.03	± 0.0002	± 0.00002	± 0.007	± 0.00001	± 0.006	± 0.00001	< LD
M10 seco	± 0.05	± 0.05	± 0.006	± 0.0004	± 0.04	± 0.0004	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	± 0.003	± 0.00001	< LD
M1 tostado	± 0.02	± 0.06	± 0.005	± 0.0006	± 0.05	± 0.0003	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
M2 tostado	± 0.04	± 0.02	± 0.002	± 0.0005	± 0.03	± 0.0004	± 0.00003	± 0.008	± 0.00001	± 0.004	± 0.00001	< LD
M3 tostado	± 0.01	± 0.08	± 0.001	± 0.0008	± 0.03	± 0.0003	± 0.00002	± 0.009	± 0.00001	± 0.001	± 0.00001	< LD
M4 tostado	± 0.03	± 0.09	± 0.003	± 0.0002	± 0.05	± 0.0005	± 0.00002	± 0.006	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
M5 tostado	± 0.02	± 0.05	± 0.004	± 0.0003	± 0.08	± 0.0004	± 0.00001	± 0.003	± 0.00001	± 0.003	± 0.00001	< LD
M6 tostado	± 0.05	± 0.06	± 0.002	± 0.0001	± 0.06	± 0.0004	± 0.00004	± 0.007	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
M7 tostado	± 0.03	± 0.05	± 0.006	± 0.0004	± 0.10	± 0.0002	± 0.00002	± 0.009	± 0.00001	± 0.002	± 0.00001	< LD
M8 tostado	± 0.08	± 0.08	± 0.005	± 0.0004	± 0.04	± 0.0006	± 0.00004	± 0.005	± 0.00002	± 0.003	± 0.00001	< LD
M9 tostado	± 0.05	± 0.04	± 0.008	± 0.0002	± 0.05	± 0.0009	± 0.00002	± 0.005	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
M10 tostado	± 0.02	± 0.07	± 0.003	± 0.0001	± 0.06	± 0.0008	± 0.00002	± 0.009	± 0.00001	± 0.006	± 0.00001	< LD
PC1 pasta comercial	± 0.02	± 0.03	± 0.005	± 0.0005	± 0.09	± 0.0005	± 0.00005	± 0.008	± 0.00001	± 0.005	± 0.00001	< LD
PC2 pasta comercial	± 0.01	± 0.02	± 0.005	± 0.0004	± 0.04	± 0.0005	± 0.00004	± 0.010	± 0.00001	± 0.004	± 0.00001	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

- *Desviación estándar del análisis elemental en cenizas de granos de cacao (seco y tostado) y pasta comercial.*

Análisis Elemental - Cenizas												
Muestra (ID)	Na (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
M1 seco	± 3.11	± 0.10	± 0.006	± 0.0003	± 0.09	± 0.0002	± 0.00004	± 0.005	± 0.00001	± 0.008	± 0.00002	< LD
M2 seco	± 4.05	± 0.08	± 0.004	± 0.0005	± 0.10	± 0.0009	± 0.00007	± 0.015	± 0.00001	± 0.005	± 0.00003	< LD
M3 seco	± 2.10	± 0.05	± 0.010	± 0.0007	± 0.08	± 0.0005	± 0.00005	± 0.005	± 0.00001	± 0.004	± 0.00001	< LD
M4 seco	± 2.04	± 0.01	± 0.009	± 0.0006	± 0.06	± 0.0008	± 0.00003	± 0.006	± 0.00001	± 0.008	± 0.00002	< LD
M5 seco	± 3.08	± 0.03	± 0.012	± 0.0005	± 0.12	± 0.0004	± 0.00006	± 0.015	± 0.00005	± 0.005	± 0.00005	< LD
M6 seco	± 6.07	± 0.06	± 0.016	± 0.0002	± 0.08	± 0.0004	± 0.00004	± 0.010	± 0.00003	± 0.008	± 0.00003	< LD
M7 seco	± 4.05	± 0.03	± 0.005	± 0.0007	± 0.06	± 0.0001	± 0.00003	± 0.009	± 0.00004	± 0.006	± 0.00001	< LD
M8 seco	± 1.04	± 0.07	± 0.003	± 0.0003	± 0.08	± 0.0003	± 0.00007	± 0.012	± 0.00002	± 0.003	± 0.00004	< LD
M9 seco	± 2.02	± 0.04	± 0.001	± 0.0004	± 0.04	± 0.0002	± 0.00006	± 0.010	± 0.00001	± 0.007	± 0.00001	< LD
M10 seco	± 2.15	± 0.03	± 0.007	± 0.0003	± 0.09	± 0.0005	± 0.00008	± 0.008	± 0.00003	± 0.004	± 0.00002	< LD
M1 tostado	± 3.13	± 0.10	± 0.005	± 0.0008	± 0.09	± 0.0003	± 0.00006	± 0.009	± 0.00001	± 0.005	± 0.00002	< LD
M2 tostado	± 8.34	± 0.08	± 0.006	± 0.0004	± 0.06	± 0.0007	± 0.00004	± 0.010	± 0.00001	± 0.004	± 0.00003	< LD
M3 tostado	± 6.18	± 0.06	± 0.007	± 0.0006	± 0.05	± 0.0006	± 0.00003	± 0.012	± 0.00008	± 0.003	± 0.00004	< LD
M4 tostado	± 2.23	± 0.09	± 0.005	± 0.0004	± 0.04	± 0.0005	± 0.00004	± 0.014	± 0.00006	± 0.002	± 0.00001	< LD
M5 tostado	± 6.22	± 0.11	± 0.008	± 0.0006	± 0.06	± 0.0007	± 0.00005	± 0.010	± 0.00012	± 0.005	± 0.00002	< LD
M6 tostado	± 1.05	± 0.05	± 0.004	± 0.0004	± 0.05	± 0.0008	± 0.00004	± 0.009	± 0.00009	± 0.005	± 0.00002	< LD
M7 tostado	± 2.13	± 0.06	± 0.010	± 0.0008	± 0.10	± 0.0002	± 0.00006	± 0.010	± 0.00001	± 0.007	± 0.00003	< LD
M8 tostado	± 2.18	± 0.05	± 0.009	± 0.0003	± 0.08	± 0.0004	± 0.00007	± 0.009	± 0.00002	± 0.007	± 0.00005	< LD
M9 tostado	± 2.05	± 0.04	± 0.015	± 0.0004	± 0.08	± 0.0009	± 0.00004	± 0.012	± 0.00001	± 0.005	± 0.00002	< LD
M10 tostado	± 1.23	± 0.08	± 0.011	± 0.0002	± 0.10	± 0.0006	± 0.00006	± 0.013	± 0.00001	± 0.006	± 0.00003	< LD
PC1 pasta comercial	± 3.25	± 0.07	± 0.008	± 0.0006	± 0.09	± 0.0005	± 0.00008	± 0.009	± 0.00001	± 0.003	± 0.00001	< LD
PC2 pasta comercial	± 2.37	± 0.06	± 0.009	± 0.0004	± 0.10	± 0.0008	± 0.00009	± 0.011	± 0.00001	± 0.004	± 0.00001	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

- *Desviación estándar análisis elemental en cenizas de cascara de granos de cacao seco y tostado.*

Análisis Elemental – Cenizas de Cascara de Grano de Cacao												
Muestra (ID)	Na (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Co (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)
M1 CS ceniza	± 0.03	± 0.09	± 0.007	± 0.0010	± 0.10	± 0.0002	± 0.00009	± 0.010	± 0.00001	± 0.008	± 0.00003	< LD
M5 CS ceniza	± 0.05	± 0.10	± 0.003	± 0.0009	± 0.08	± 0.0005	± 0.00001	± 0.009	± 0.00001	± 0.005	± 0.00002	< LD
M6 CS ceniza	± 0.02	± 0.06	± 0.009	± 0.0009	± 0.11	± 0.0003	± 0.00010	± 0.009	± 0.00001	± 0.006	± 0.00002	< LD
M9 CS ceniza	± 0.05	± 0.05	± 0.010	± 0.0011	± 0.08	± 0.0006	± 0.00006	± 0.009	± 0.00003	± 0.009	± 0.00001	< LD
M1 CT ceniza	± 0.09	± 0.06	± 0.008	± 0.0007	± 0.11	± 0.0002	± 0.00002	± 0.015	± 0.00003	± 0.007	± 0.00006	< LD
M5 CT ceniza	± 0.07	± 0.03	± 0.004	± 0.0006	± 0.07	± 0.0004	± 0.00002	± 0.010	± 0.00002	± 0.005	± 0.00007	< LD
M6 CT ceniza	± 0.06	± 0.05	± 0.003	± 0.0008	± 0.05	± 0.0001	± 0.00003	± 0.008	± 0.00001	± 0.004	± 0.00006	< LD
M9 CT ceniza	± 0.05	± 0.04	± 0.005	± 0.0005	± 0.05	± 0.0002	± 0.00003	± 0.008	± 0.00001	± 0.004	± 0.00005	< LD

Nota: LD indica valores por debajo del límite de detección del método analítico.

MATRIZ DE CONSISTENCIA

Problema	Objetivo	Hipótesis	Variable	Indicadores	Metodología
Problema General ¿Cumplirán los límites máximos permisibles establecidos en la normativa vigente las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado (<i>Theobroma cacao L.</i>) provenientes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención - Cusco?	Objetivo General Evaluar la presencia de metales en granos de cacao seco y tostado (<i>Theobroma cacao L.</i>) en muestras recolectadas de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención-Cusco en función a las normativas nacionales e internacionales vigentes.	Hipótesis general Las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado (<i>Theobroma cacao L.</i>) en muestras provenientes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba de la provincia de La Convención - Cusco, superan los límites máximos permisibles establecidos por la normativa nacional e internacional vigente.	Variables Independientes - Muestras de grano de cacao Chuncho procedentes de los distritos de Echarate, Quellouno y Vilcabamba. Dimensiones - Procedencia geográfica - Características del grano	- Distrito de procedencia de la muestra - Código de la muestra - Lugar específico de recolección - Tamaño y buen estado de las muestras	TIPO DE INVESTIGACIÓN Cuantitativo NIVEL DE INVESTIGACIÓN Descriptivo - comparativo DISEÑO No experimental – transversal POBLACIÓN Granos de cacao seco de la variedad Chuncho. MUESTRA 10 muestras de grano de cacao seco.
Problemas Específicos ¿Cuáles son los contenidos de humedad, grasa y cenizas en las muestras de granos de cacao seco y tostado? ¿Cuáles son las concentraciones de metales presentes en los granos de cacao seco y tostado, determinadas mediante la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES)? ¿Cuáles son las diferencias en los perfiles de las muestras de granos de cacao seco n comparación con los granos de cacao tostado?	Objetivos Específicos - Determinar la humedad, grasa y cenizas de las muestras de granos de cacao seco y tostado. - Analizar el contenido de metales en granos de cacao seco y tostado, mediante la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES). - Comparar los perfiles de las muestras: granos de cacao seco vs. granos de cacao tostado.	Hipótesis específica - Las muestras de granos de cacao seco y tostado presentan contenidos de humedad, grasa y cenizas dentro de rangos determinados y medibles. - Los granos de cacao seco y tostado presentan concentraciones de metales cuantificables mediante la técnica instrumental de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-AES). - El proceso de tostado modifica significativamente los perfiles de composición (humedad, grasa, cenizas y contenido de metales) de los granos de cacao.	Variables Dependientes - Concentración de metales esenciales y tóxicos en granos secos, tostados y cascara de cacao Chuncho. - Porcentaje de ceniza, grasa y humedad en granos secos y tostados de cacao Chuncho. Dimensiones - Humedad - Grasa - Cenizas - Contenido de metales	% de humedad % de grasa %de ceniza - Concentración de metales (mg/kg)	

