

# ALTERNATIVA DE REMOCION DE CADMIO EN GRANOS DE CACAO

Paul Cedeño <sup>1</sup>, Alejandro Altamirano <sup>2</sup>, Luis Duicela <sup>1</sup> Galo Cedeño <sup>1</sup>

<sup>1</sup> ESPAM-MFL, Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí, Manuel Félix López, Manabí, Ecuador

<sup>2</sup> Universidad Central del Ecuador

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	2
2. EL CULTIVO DE CACAO EN ECUADOR .....	2
• POS COSECHA DEL CACAO .....	3
3. CADMIO .....	3
4. PROBLEMÁTICA DEL CADMIO EN CACAO .....	4
5. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CADMIO .....	4
6. AGENTES QUELANTES .....	5
7. MEDIOS ACIDOS .....	5
8. CONCLUSIONES .....	6
9. LITERATURA CITADA .....	6

Email: [wpcedeno@espam.edu.ec](mailto:wpcedeno@espam.edu.ec)

---

### Información del artículo

*Tipo de artículo:*

Artículo original

*Recibido:*

dd/mm/aaaa

*Aceptado:*

dd/mm/aaaa

*Licencia:*

BY-NC-SA 3.0

CC

### Resumen

El cacao ecuatoriano es bien cotizado en el mercado mundial por sus excelentes atributos organolépticos de sabor y aroma. Sin embargo, en la actualidad se conoce que existen áreas cacaoteras del país que presentan concentraciones significativas de Cd en el suelo, lo cual se convierte en una seria amenaza por la contaminación del grano, dado el comprobado efecto negativo que representa el Cd para la salud humana. En este sentido, existe una alta preocupación en toda la cadena productiva del cacao a nivel nacional, debido a que la Comunidad Europea impuso nueva normativa a partir del 2019, donde empezó a exigir al cacao y todos sus derivados unos niveles máximos de Cd para poder exportar el cacao hacia Europa. En este contexto, surge la necesidad desde la parte estatal y privada, de articular acciones inmediatas para establecer líneas de trabajo con fines de generar tecnologías de corto, mediano y largo plazo, para la remediación de suelos contaminados y medidas de remoción del Cd en granos para exportación. En esta revisión, pretende dar a conocer el estado del arte de técnicas de remoción de Cd mediante el uso de agentes quelantes y medios ácidos, realizados en cultivo de arroz y aguas contaminadas por este metal, teniendo eliminación máxima de iones de cadmio de (90%) a un pH de 4. Estas investigaciones abren la oportunidad de realizar iniciativas para trabajar con estas metodologías en la cadena de valor del cacao, que además de la remediación de suelos contemple también procesos pos cosecha e industrialización.

**Palabras clave:** Cacao, cadmio, agentes quelantes, medios ácidos

---

---

## Abstract

Ecuadorian cocoa is well valued in the world market for its excellent organoleptic attributes of flavor and aroma. However, it is currently known that there are cocoa-producing areas in the country that present significant concentrations of Cd in the soil, which becomes a serious threat due to grain contamination, given the proven negative effect that Cd represents on health. human. In this sense, there is high concern throughout the cocoa production chain at the national level, because the European Community imposed new regulations as of 2019, where it began to require maximum levels of Cd from cocoa and all its derivatives to be able to export cocoa to Europe. In this context, the need arises from the state and private part, to articulate immediate actions to establish lines of work in order to generate short, medium and long-term technologies for the remediation of contaminated soils and measures for the removal of Cd in grains. For export. In this review, it is intended to present the state of the art of Cd removal techniques through the use of chelating agents and acid media, carried out in rice cultivation and water contaminated by this metal, having a maximum elimination of cadmium ions of (90 %) at a pH of 4. These investigations open the opportunity to carry out initiatives to work with these methodologies in the cocoa value chain, which in addition to soil remediation also includes post-harvest and industrialization processes.

**Keywords:** *Cocoa, cadmium, chelating agents, acid media*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

La distribución de cacao para los chocolates en el mundo provienen de cuatro variedades principales: Forastero, Criollo, Trinitario y Nacional. Cada variedad crece en diferentes regiones tropicales y produce granos de cacao con diferentes características de sabor. Las variedades Trinitario, Criollo y Nacional, que se cultivan en América Central y del Sur, producen los cacaos “finos”, que representan aproximadamente el 5% de la producción mundial de granos de cacao, estos cacaos finos se caracterizan por su sabor y color deseables, y se usan generalmente para hacer chocolates oscuros especiales (Beckett 2008, Kongor *et al*, 2016).

Ecuador es el principal proveedor de cacao fino en el mundo, en 2015 exportó 260.000 toneladas de cacao, teniendo en cuenta que el 88 % fue granos secos y el 12 % semielaborados, de los cuales el 29 % de grano y el 11 % de semielaborados tienen como destino Europa (ANECACAO, 2015). Actualmente la presencia de metales pesados (cadmio), en suelos, planta, mazorca de cacao pero principalmente en almendras de cacao, ponen en riesgo las exportaciones de cacao, sobre todo porque a partir del 1 de enero del 2019 rigen nuevos valores para metales pesados en la Unión Europea,

disminuyendo los niveles actuales, el Codex alimentario actualmente establece para la Unión Europea niveles de cadmio para: Chocolate semiamargo 0,3 ppm/kg; chocolate amargo 0,8 ppm/Kg (Codex Alimentarius, 2015). En varias provincias del Ecuador como El Oro, Esmeraldas y Manabí entre otras se han encontrado niveles superiores a los permitidos en almendra provocando preocupación nacional (Mite, Carrillo y Durango, 2010).

## 2. EL CULTIVO DE CACAO EN ECUADOR

El cacao es una planta que por muchos años ha llegado a tener gran importancia cultural, ecológica y económica (López, Ramírez, Espinosa, Moreno, Ruiz, Villareal, González 2008), su origen radica en la cuenca amazónica superior (Ramos, González, Zambrano y Gómez, 2013). Por muchos años este rubro fue el motor principal de las divisas Ecuatorianas antes de la llegada del petróleo en Ecuador. Menda *et al.* (2007) manifiesta que el cacao se clasifica en tres variedades de árboles, la más conocida es la variedad forastero que representa el 90 % del cacao producido en el mundo, se encuentra en África del Oeste y Brasil. El segundo es el criollo que produce cacao fino de aroma cultivado en el Caribe, Venezuela, Nueva Guinea Papúa, etc. También se menciona la variedad

trinitario que es un cruce entre Criollo y Forastero y finalmente aparece la variedad Nacional que Según lo expuesto por Loor, (2009) la población nativa de *Theobroma cacao L.* de Ecuador, conocida como Nacional, es famosa por su fino sabor a cacao desde principios del siglo XX, sin embargo ha sido sometido a erosión genética debido principalmente a introducciones sucesivas de germoplasma extraño cuyos descendientes híbridos reemplazaron gradualmente las plantaciones nativas. Trabajos expuestos por Motamayor, Lachenaud, Da Silva, Loor y Kuhn (2008) brindan nuevos conocimientos sobre la diversificación de las especies de cacao en la Amazonía en general, enmarcándolos en 10 grupos genéticos,

Organización Internacional del Cacao [ICCO] en el 2016 menciona que las plagas y enfermedades causan graves pérdidas en el rendimiento de la producción de cacao en todo el mundo, el uso de agroquímicos es actualmente inevitable. Mientras tanto, los países consumidores de cacao han expresado su preocupación con respecto a los riesgos para la salud asociados con el uso de agroquímicos en la producción de cacao, esta preocupación de seguridad alimentaria que afectan al cacao se relacionan con los residuos de pesticidas y otras sustancias dañinas como la ocratoxina “A” (OTA), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los ácidos grasos libres (FFA) y los metales pesados como el plomo y el cadmio

- **POS COSECHA DEL CACAO**

Para iniciar el proceso pos cosecha se debe partir de la cosecha donde se recolectan frutos sanos, del cual se retiran las almendras que se colocan en sacos o directamente en las cajas de fermentación, consecutivamente, en condiciones adecuadas, se manifiestan una serie de transformaciones físicas y químicas que le permiten desarrollar su calidad. Un punto muy importante es que el cacao adecuadamente fermentado y seco, produce el verdadero sabor a chocolate, lo que está determinado por su genética (Calderón 2002, Calderón, 2004, Enríquez, 2004, Palacios, 2008 y Quiroz, 2013).

Dentro del proceso poscosecha la fermentación aporta grandes beneficios a la calidad del cacao, (Rivera, 2012) menciona varios tipos de fermentadores y los diferentes tiempos de fermentación usados por los productores de cacao de la zona norte y central de la provincia de Manabí, en el cual se estudiaron cuatro fermentadores: saco de yute, montón, caja de madera y tina plástica, con una capacidad para almacenar 60 kg de cacao y tiempos de fermentación de 2 a 5 días, de los fermentadores y los

tiempos utilizados por los productores se presentan las mejores características de calidad entre los cuatro y cinco días de fermentación en cajas de madera. Por otro lado Enríquez, (1985), manifiesta que posiblemente el método de gavetas Rohan es el que puede usarse con más ventajas para las micro fermentaciones, ya que las gavetas son fáciles de manejar y permiten principalmente el proceso de muestras pequeñas destinadas para investigación.

### 3. CADMIO

Según (Chávez, He, Stoffella, Mylavarapu, Li y Baligar, 2016) el cadmio (Cd) es un metal que se encuentra principalmente en la corteza terrestre y siempre se presenta en combinación con el zinc. El cadmio y el plomo se encuentran de manera natural en la corteza terrestre en forma de minerales, de donde pueden ser absorbidos por las plantas y tomados de ellas por el ser humano, lo que constituye un riesgo potencial para la salud (Prieto, González, Román y Prieto, 2009). La planta de cacao absorbe metales pesados del suelo y los concentra en las semillas (Augstburger *et al.*, 2002). Según Gideon *et al.*, (2016) mencionan que existe una alta correlación en la contaminación de cadmio entre el suelo, el árbol de cacao y las almendras, lo que permite estimar que si un suelo está contaminado con cadmio pudiera llegar la contaminación hasta las almendras. Peter, (2010) investigó que en casi todos los casos, la contaminación de Cd del suelo se produce con una contaminación de Zn 200 veces mayor, debido a que estos elementos generalmente son contaminantes, tienen propiedades similares en los suelos y las plantas, y se absorben y se desplazan fácilmente a los brotes de las plantas, Cd y Zn deben considerarse juntos. Castebianco (2018) refiere que el cadmio en el fruto del cacao se constituye de manera desigual, en el Ecuador se ha encontrado que la mayor cantidad de cadmio se acumula en el jugo y la pulpa (mucílago) del cacao, el mismo autor menciona que, el cadmio en el fruto del cacao se constituye de manera desigual, el cadmio puede moverse hacia la testa y la almendra del cacao y terminar finalmente en el chocolate. Mite, Carrillo y Durango, (2010) mencionan que las plantas de cacao, el cadmio se distribuye en hojas, raíces, mazorca y almendras de cacao, los niveles de cadmio en almendras de cacao pueden presentarse en el siguiente orden: mayor cantidad en mucilago luego en la testa y en menor cantidad en el cotiledón.

**Cuadro 1.** Cantidades de cadmio en diferentes partes de la almendra de cacao.

Pasaje El Oro	La Mana	Mocache	Buena Fé	Quevedo
---------------	---------	---------	----------	---------

Almendra de cacao	3 Fincas			2 Fincas			2 Fincas			3 Fincas			1 Finca
Mucilago	7,4	8,9	4,1	1,1	2,5	0,6	0,9	1,5	1,9	1,8	1,0		
Testa	2,13	2,86	0,99	0,45	0,35	0,26	0,25	0,31	0,28	0,3	0,18		
Cotiledón	1,28	2,55	0,96	0,32	0,38	0,22	0,20	0,25	0,23	0,26	0,12		

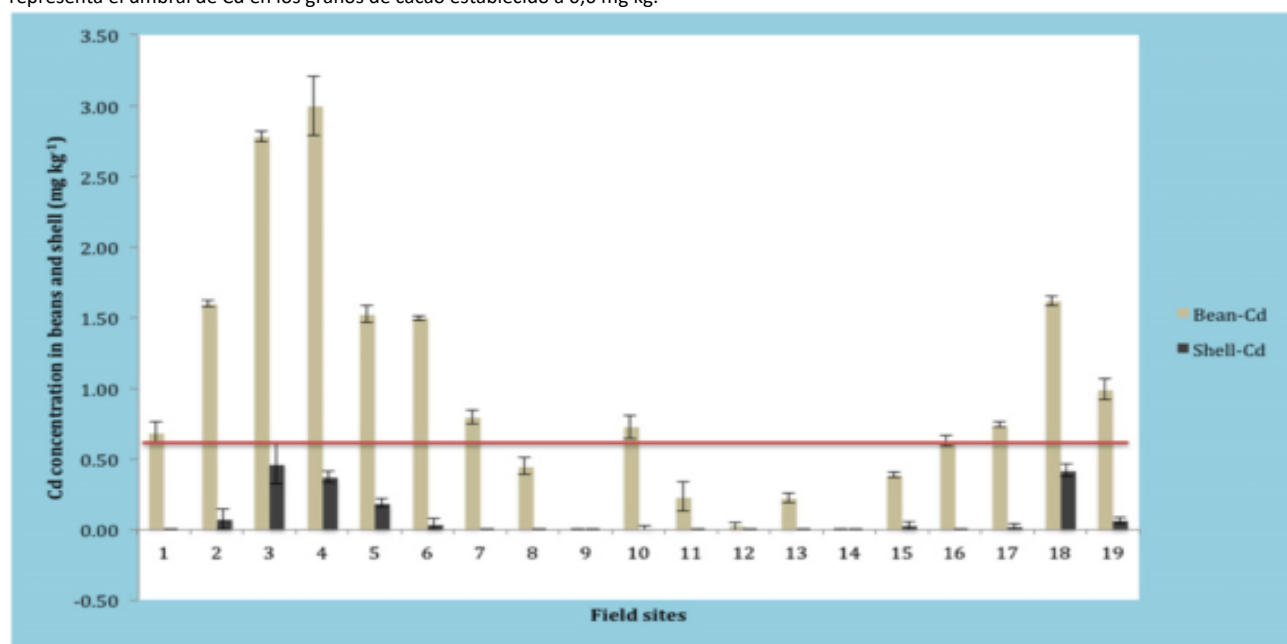
Mite, Carrillo, Durango (2010)

#### 4. PROBLEMÁTICA DEL CADMIO EN CACAO

Estudios realizados por (Barraza *et al*, 2017) mencionan que los contenidos de cadmio encontrados en el suelo

están concentrados en la capa superior (20 cm) y en la planta de cacao están distribuido de manera heterogénea encontrándose contenidos de este metal en hojas, cascara y almendras de cacao, superior a 0,8 mg/kg., del 50% de las muestras tomadas de 31 fincas en las regiones costeras del Amazonas norte y el Pacífico expuestas a la producción y refinación de petróleo, estos resultados coinciden con (Chávez *et al.*, 2016), el cual tomo 19 muestras del sur Ecuatoriano teniendo resultados heterogéneos, en cascara y almendra de cacao que se muestran en el figura 1.

**Figura 1.** Concentración de cadmio en granos de cacao y cascara de 19 fincas en el sur de Ecuador. Las barras representan el error estándar, y la línea representa el umbral de Cd en los granos de cacao establecido a 0,6 mg kg.



(Chávez *et al* 2016)

#### 5. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CADMIO

Actualmente se vienen desarrollando diferentes métodos para remover el cadmio ya sea del suelo, agua o directamente de alimentos, estudios realizados por (Benredjem, Delimi y Khelalf, 2011) muestra que la extracción de cadmio por Na<sub>2</sub>EDTA sumado a la aplicación de microondas indujo un proceso de extracción de dos pasos: una extracción rápida dentro de la primera hora y una posterior liberación gradual que se produjo en las siguientes dos horas, la eficiencia de extracción de cadmio aumenta progresivamente a medida que se incrementa la concentración de Na<sub>2</sub>EDTA, el número de extracción y relación líquido fosfato en el rango de 5-200,

otra técnica de extracción de metales es la formación de complejos de coordinación, siendo el ácido etilendiaminotetraacético EDTA el agente acomplejante más utilizado por su bajo coste, alta eficiencia de capturar metales y buena estabilidad de complejos, sin embargo, su baja biodegradabilidad y efectos de inhibiciones microbiológicas son algunos de los problemas asociados a su uso (Giannis y Gidaracos, 2005, Zhang *et al.*, 2013, Li, Wu, Luo, y Christie, 2018;).

También se encuentran investigaciones donde se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro en presencia de extracto de piel de mandarina como adsorbente para la eliminación de iones de cadmio de solución contaminada realizado por, (Ehrampoush, Mohammad M., Mohammad H. y Mahvi, 2015), donde se utilizaron nanopartículas de óxido de hierro preparadas por el método de co-

precipitación y extracto de cáscara de mandarina para prevenir la acumulación y reducir el diámetro de las partículas, a medida que se incrementó la concentración de extracto de cáscara de mandarina de 2 a 6%, el tamaño promedio de las nanopartículas de óxido de hierro sintetizado disminuyó de 200 a 50 nm. La eliminación máxima de iones de cadmio (90%) ocurrió a pH 4 y adsorbente. Dosis de 0,4 g / 100 ml, siendo los iones de cadmio solubles en pH ácido.

Los agentes quelantes en la actualidad se están utilizando para la remoción de metales pesados en arroz como mencionan (Zou et al 2019), los cuales desarrollaron un método económico para reducir el Cd del salvado de arroz contaminado con cadmio, mediante ácido cítrico, los resultados mostraron que una disminución significativa de Cd fue alcanzada por 0,15 M de ácido cítrico con 60 min de incubación a 40 °C. La óptima relación líquido-sólido fue de 15 mL/g. La eficiencia de eliminación de Cd fue superior al 94%. Recientes investigaciones realizadas para determinar la distribución en pasto *Pennisetum purpureum* (hierva de elefante), en presencia de 30 mg/L de Cd y diferentes tipos y concentraciones de agentes quelantes (ácido etilendiaminotetraacético disodio dihidrato (EDTA), nitrilotriacético), mostraron niveles de acumulación de Cd significativamente más bajos, (Aekkacha, Usa, Pantawat, Penradee y Somchai 2019). Teniendo en cuenta diferentes métodos de extracción expuesto por diferentes autores, investigaciones realizadas por (Mite, Carrillo y Durango 2010), sugieren también estrategias sencillas tales como el proceso de escurrido del cacao, que consiste en dejar la masa de cacao recién sacado escurriendo, esto permite lavar la pulpa del grano de cacao antes que llegue al proceso de fermentación, este proceso pudiera eliminar cantidades significativas de contaminación sin afectar a calidad del grano.

## 6. AGENTES QUELANTES

Los quelantes según (Pérez y Azcona 2012), son compuestos heterocíclicos formados por reacción de un ion metálico como ion central, con dos o más grupos funcionales del mismo ligando. Por otro lado (Feng et al., 2019) menciona que los agentes quelantes son sustancias químicas que, al poseer pares de electrones en su estructura, estos pueden formar complejos de coordinación con metales de transición, cuando una sustancia química posee varios pares de electrones como el EDTA (Ácido etilendiaminotetracético) puede capturar metales formando complejos muy estables que pueden ser aprovechados para remoción de metales pesados como el

cadmio de matrices orgánicas como proteínas de productos alimenticios, El EDTA tiene constantes de formación de complejos muy altas, lo que le permite extraer metales pesados, por ejemplo el EDTA tiene una constante de formación de  $2,9 \times 10^{16}$  con el  $\text{Cd}^{2+}$ , el ácido cítrico también ha demostrado su eficiencia como agente quelante en la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en arroz con el beneficio de ser una sustancia química biodegradable y de origen natural (Feng et al., 2019; Zou et al., 2019).

Sin embargo, los agentes quelantes y los medios ácidos no pueden aplicarse al mismo tiempo en un proceso de extracción, esto es debido a la reacción que sufren los agentes quelantes con los protones en el seno de la solución, en otras palabras, al descender el pH más abajo del pKa del agente quelante se produce la protonación de los ácidos carboxílicos en los agentes quelantes, esto reduce su eficiencia para donar pares de electrones, la atracción electrostática entre los cationes y el quelante también se ve afectada, por lo que se recomienda no utilizar ambos procesos al mismo tiempo (Feng et al., 2019). Por otro lado, es posible utilizar ambos procesos de manera complementaria de manera de desarrollar nuevos procesos de remoción de metales pesados en productos alimenticios

## 7. MEDIOS ACIDOS

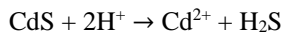
Los metales pesados como el cadmio, plomo, níquel, cromo pueden ser susceptibles a disolverse de sus matrices a través de adición de ácidos orgánicos o inorgánico (Yu, Ho, Tsai, Chang, y Lee, 1996). Dentro de los procesos químicos de suelos a nivel de la rizósfera, las raíces de las plantas generan distintos ácidos orgánicos de bajo peso molecular, entre los más comunes tenemos, ácido cítrico, fórmico, acético, láctico (Feng, Shan, Zhang, y Wen, 2005).

La acidificación natural de los suelos en estos procesos produce un aumento de la biodisponibilidad de metales pesados como cadmio permitiendo su absorción y propagación dentro de la cadena trófica (Giannis y Gidaracos, 2005). Otro proceso natural que influye en la biodisponibilidad de metales pesados es la formación de complejos de coordinación con metabolitos como polifenoles (Belščak, Ksenija, Ana, Višnja, y Komes 2018) o materia orgánica (Manahan, 2000), los cuales capturan metales dentro de su matriz o fase.

El pH es un factor fundamental en operaciones de extracción, precipitación, encapsulamientos o recuperación de metales, rangos de pH en zonas ácidas producen un desplazamiento en equilibrios de solubilidad en metales permitiendo su liberación de menas,

sedimentos, suelo o matrices orgánicas (Benredjem, Delimi, y Khelalfa, 2016; Callesen, Clarke, Lazdinš, Varnagiryte-Kabasinskiene, y Raulund-Rasmussen, 2019; Terán, Soto, Carlosena, Andrade, y Prada, 2018).

Los medios ácidos pueden incluso liberar metales que forman sales con constantes de solubilidad ( $K_{sp}$ ) extremadamente bajos como el CdS ( $K_{sp}$ )  $10^{-27}$  este último puede disolverse en presencia de ácidos minerales (Skoog, West, Holler y Crouch 2015) liberando cadmio divalente como se muestra en la ecuación:



Como es evidente, la influencia del pH puede ser aprovechada en la extracción de metales tanto preciosos en minería como pesados, como una aplicación medioambiental y agroindustrial, dentro de la extensa literatura científica se ha reportado la aplicación de medios ácidos en la extracción de cadmio en rocas naturales fosfatadas, suelos, arroz y proteínas de arroz (Benredjem et al., 2016; Feng et al., 2019; Wei, Chen, y Wang, 2016; Zhang, Chen, Xu, Zhu, y Zhu, 2019) Con estos antecedentes, se abre la posibilidad de utilizar medios ácidos con la finalidad de extraer cadmio de almendras de cacao como una manera de optimización a los procesos agroindustriales tradicionales.

## 8. CONCLUSIONES

Hace varios años en Ecuador se vienen realizando trabajos direccionados a la identificación de cadmio en suelo, plantas y almendras de cacao, generando información importante, que al momento está permitiendo realizar trabajos de mitigación principalmente en campo mediante fertilización, por otro lado existen alternativas con resultados positivos para remover cadmio mediante agentes quelantes y medios ácidos, realizados en arroz y aguas contaminadas por este metal, estas investigaciones abren la oportunidad de realizar iniciativas para trabajar con estas metodologías en cacao en procesos que no solo contemple la fertilización, sino también en procesos pos cosecha e industrialización.

## 9. LITERATURA CITADA

Aekkacha T., Usa S., Pantawat S. Penradee C. y Somchai T. 2019. Effect of EDTA and NTA on cadmium distribution and translocation in *Pennisetum purpureum* Schum cv. Mott. *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04103-z>.

ANECACAO (Asociación nacional de exportadores de cacao). 2015. Reporte ejecutivo de estadísticas de exportación. (En línea). Consultado 10 de octubre 2018. Disponible en: <http://www.anecacao.com>

Augstburger, F; Aceto, M; Malandrino, M; Mentaste, E; Sarzanini, C y Barberis, R. 2002. Distribution and Mobility of Metals in Contaminated Sites. Chemometric Investigation of Pollutant Profiles. *Environmental Pollution*, 119: 177

Barraza F., Schreck, E., Leveque, T., Uzu, G., López F., Ruales, J., Prunier, J., Marquet, A., Maurice, L. 2017. Cadmium bioaccumulation and gastric bioaccessibility in cacao: A field study in areas impacted by oil activities in Ecuador. *Environmental Pollution* 229 (2017) 950-963.

Beckett, T. 2008. Chapter 2. Cocoa beans: From tree to factory. In: *Industrial chocolate manufacture and use*. 4th Edition ed. Oxford, UK: John Wiley & Sons.

Benredjem, Z., Delimi, R., Khelalf A. 2016. Cadmium extraction from phosphate ore. Effect of microwave Arabian Journal of Chemistry 9, S446-S450. 2011 doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.016.

Belščak A., Ksenija D, Ana Hudek, Višnja B., y Komes, D. (2018). Overview of polyphenols and their properties. In C. M. Galanakis (Ed.), *Polyphenols: Properties, Recovery and Applications* (pp. 18-19): Publishing publications

Castebianco, J. 2018. Técnicas de remediación de metales pesados con potencial aplicación en el cultivo de cacao. Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador. *Revista de Ciencias de la Vida*. Vol. 27(1). p 21-35.

Calderón, D. 2004. Caracterización y evaluación de acesión de cacao Amazónico con énfasis en su comportamiento sanitario y productivo. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Tesis Ing. Agr. Universidad Técnica de Babahoyo. 79

Calderón, L. 2002. Evaluación de los compuestos fenólicos del cacao (*Theobroma cacao* L.) de tipo fino y ordinario de producción Nacional durante la fermentación en relación con la calidad. Tesis Lic. en Química, Quito Ecuador, Pontificia Universidad Católica.

Callesen, I., Clarke, N., Lazdinš, A., Varnagiryte-Kabasinskiene, I., y Raulund-Rasmussen, K. 2019. Nutrient release capability in Nordic and Baltic forest soils determined by dilute nitric acid extraction – Relationships with indicators for soil quality, pH and sustainable forest management.

- Ecological Indicators, 96, 540-547. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.09.027>
- CODEX Alimentarius. 2015. "Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos. CODEX STAN193-1995."
- Kongor, J., Hinneh, M., Van W., Afoakwa, E., Boeckx, P., Dewettinck, K. 2016. Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao*) bean flavour profile - A review. *Food Res Int.*82:44
- Chavez, E; He, Z. Stoffella, P. , Mylavarapu, R. Li, Y. y Baligar, V. (2016). Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plant-available cadmium in Ecuadorian soils under cacao production. *Chemosphere*, 150, 57-62. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.013.
- Ehrampoush M., Mohammad M., Mohammad H. y Mahvi A. 2015 Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. DOI 10.1186/s40201-015-0237-4
- Enríquez, 1985. Curso sobre el cultivo de cacao. (Materiales de enseñanza # 22). CATIE. Turrialba, Costa Rica. p 184-188.
- Enríquez, G. 2004. Cacao Orgánico. Guía para productores ecuatorianos. Botánica del cacao. Grupos genéticos. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias INIAP. Manual N° 54. Quito - Ecuador. p. 51-54.
- Feng, M., Shan, X., Zhang, S., y Wen, B. 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ Pollut*, 137(2), 231-240. doi: 10.1016/j.envpol.2005.02.003
- Giannis, A., y Gidarakos, E. 2005. Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *J Hazard Mater*, 123(1-3), 165-175. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.050.
- Gideon R; Chang I; Bekele I; Bekele F; Wison L; Majarah K; Harrinanan L. 2016 Relationships between Cadmium in Tissues of Cacao Trees and Soils in Plantations of Trinidad and Tobago.
- Manahan, S. E. 2000. Fundamentals of aquatic chemistry. In c. P. Llc (ed.), environmental science, technology, and chemistry (p. 96-98). Boca Raton: CRC Press LLC
- Menda, B y Pinto, L. 2007. Programa de cacao en el estado de Lara (En línea).eC.Consultado, 05 de mayo 2019. Formato PDF.Disponible en <http://www.canacacao.org/>
- Mite, F, Carrillo, M & Durango, W. 2010. "Avances del monitoreo de presencia de cadmio en almendras de cacao, suelos y aguas en Ecuador". Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). XII Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo. Ecuador, 2010. Recuperado de: <http://www.secsuelo.org/wpcontent/uploads/2015/06/6.-Francisco-Mite.-Cadmio.-INIAP.pdf>
- Motamayor JC, Lachenaud P, da Silva e Mota JW, Loor R, Kuhn DN. Geographic and Genetic Population Differentiation of the Amazonian Chocolate Tree (*Theobroma cacao* L) 3 (10): e3311. doi: 10.1371/journal.
- Li, Z., Wu, L., Luo, Y., & Christie, P. 2018. Changes in metal mobility assessed by EDTA kinetic extraction in three polluted soils after repeated phytoremediation using a cadmium/zinc hyperaccumulator. *Chemosphere*, 194, 432-440. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.005
- Loor R.G., Risterucci A. M, Courtois B, Fouet O, Jeanneau M, Rosenquist E, Amores F, Vasco V, Medina M. 2009. Tracing the native ancestors of the modern *Theobroma cacao* L. population in Ecuador (*Theobroma cacao* L). DOI 10.1007/s11295-008-0196-3.
- ICCO (Organización Internacional del cacao). 2016 informe anual. [https://www.icco.org/about-us/international-cocoa-greements/cat\\_view/1-annual](https://www.icco.org/about-us/international-cocoa-greements/cat_view/1-annual)
- Palacios, A. 2008. Establecimientos de parámetros (físicos, químicos y organolépticos) para diferenciar y valorizar el cacao (*Theobroma cacao* L.) producido en dos zonas identificadas al norte y sur del litoral ecuatoriano. Tesis Ing. Agr. Universidad Técnica de Manabí. EC. 257 p
- Pérez, P. y Azcona, M. 2012. Los efectos del cadmio en la salud *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, vol. 17, núm. 3, julio-septiembre p. 199-205.

- Peter, S. 2010. Trace Elements in Soils In: chapter 17 (Rufus L.) Cadmium and Zinc Page 414. *Chemosphere*, 156, 252-261. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.106>
- Prieto, J, González, C; Román, A; y Prieto, F. 2009. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Trop. Subtrop. Agroecosyst.* 10(1):29 – 44
- Quiroz, D. 2013. Comportamiento productivo, sanitario y de calidad en 12 clones de cacao (*Theobroma cacao* L.) en la zona Quevedo y Tenguel. Tesis Ing. Agr. Universidad Técnica Estatal de Quevedo. p. 25
- López, O., Ramírez G., Espinosa S., Moreno, J., Ruiz, C., Villarreal, J., González, O., 2008. La moniliasis un desafío para lograr la sostenibilidad del sistema cacao en México. *Tecnología en marcha*, 21(1), 97-110. Recuperado de [http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec\\_marcha/article/view/1343](http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/1343).
- Ramos, G., González, N., Zambrano, A., y Gómez, Á. 2013. Olores y sabores de cacao (*Theobroma cacao* L.) Venezolanos obtenidos usando un panel de catación entrenado. *Revista Científica UDO Agrícolas.*, 13 (1), 114-127. Recuperado de <http://www.bioline.org.br/pdf?cg13014>
- Rivera, R; Mecías, F; Guzmán, A; Peña, M; Medina, H; Casanova L; Barrera A y Nivelá, P. 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), 7- 2. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4149700.pdf>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2015). Chapter 9-Disoluciones acuosas y sus equilibrios In A. Vega Orozco (Ed), *Fundamentos de Química Analítica* (9 ed., pp. 153-195). México: Cengage Learning.
- Terán, J., Soto, R., Carlosena, A., Andrade, J., y Prada, D. 2018. Determination of cadmium in sediments by diluted HCl extraction and isotope dilution ICP-MS. *Talanta*, 186, 272-278. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.054>.
- Wei, M., Chen, J., y Wang, X. 2016. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na<sub>2</sub>EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks. *Chemosphere*, 156, 252-261. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.106>
- Yu., K.-C., Ho., S.-T., Tsai., L.-J., Chang., J.-S., y Lee., S.-Z. 1996. Remobilization of zinc from alluvial river sediment fractions affected by EDTA, DTPA and EGTA. *War. Sci. Tech.*, 34, 125-113.
- Zou, Y., Zhang, C., Ju, X., Wang, Z., Wu, Y., Yuan, J., He, R. (2019). Effect of removing cadmium with citric acid on the physicochemical and microstructure properties of rice bran. *Food Control*, 98, 290-296. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.11.044>
- Zhang, T., Liu, J., Huang, X., Xia, B., Su, C., Luo, G., Qiu, R. 2013. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils using new selective EDTA derivatives. *J Hazard Mater*, 262, 464-471. doi: [10.1016/j.jhazmat.2013.08.069](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.069)
- Zhang, Q., Chen, H., Xu, C., Zhu, H., & Zhu, Q. 2019. Heavy metal uptake in rice is regulated by pH-dependent iron plaque formation and the expression of the metal transporter genes. *Environmental and Experimental Botany*, 162, 392-398. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.03.004>