

ALTERNATIVA ECOEFICIENTE PARA EL APROVECHAMIENTO DE CÁSCARA DE HUEVO, RESIDUO DERIVADO DE LA INDUSTRIA DE OVOPRODUCTOS.

María T. Castañeda¹ y Damián E. Stechina²

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (Facultad de Ciencias Exactas-U.N.L.P.) 47 y 115 -(1900) La Plata (Argentina). e-mail: castaneda@biotec.org.ar

² Facultad de Ciencias de la Alimentación –U.N.E.R. Monseñor Tavella 1450 - (3200) Concordia (Argentina).

Resumen: Con el propósito de hallar una alternativa ecoeficiente para el uso de cáscara de huevo, obtenida como descarte durante la producción de ovoproductos, se diseñó un proceso para aislar CO_3Ca por medio de la separación física de la corteza con la membrana proteica adherida a ésta. El producto obtenido a partir de la molienda de la corteza aislada, fue caracterizado de acuerdo al protocolo de JECFA para aditivos alimenticios. Mediante el equipo diseñado, se pudo obtener un rendimiento de proceso del 64,5%, con una eficiencia de separación global del 94,8% y eficiencias individuales de corteza y membrana del 96,2% y 57,9%, respectivamente. En cuanto a la caracterización del CO_3Ca obtenido, se obtuvo un título del 96%, 0,27% de sustancias insolubles en ácidos y 2,1% de magnesio y sales alcalinas. Estos resultados demuestran que el proceso diseñado es eficaz para la separación de la membrana proteica de la corteza cálcica, obteniéndose un producto que se encuentra muy cerca de las especificaciones del CAA.

Palabras claves: cáscara de huevo, carbonato de calcio, ovoproductos.

INTRODUCCIÓN

La producción de huevos y ovoproductos es una de las actividades industriales más dinámicas de Entre Ríos, representando el 28,7% del Valor de Producción Provincial (Schell *et al.*, 2010). La capacidad de integración de los diferentes eslabones de producción, permitió un elevado crecimiento general de la industria avícola y, en particular, de las empresas elaboradoras de ovoproductos.

Con certificaciones de proceso y producto, las empresas han logrado ingresar a los mercados extranjeros más exigentes, lo que les significa un compromiso de mejora continua de la calidad. De acuerdo a este criterio, la gestión ambiental juega un papel muy importante, y, dentro de ésta, la búsqueda de alternativas ecoeficientes a los residuos derivados del proceso.

La cáscara de huevo, constituye por si misma, un residuo de la industria de ovoproductos. La

mayor parte de este residuo es comúnmente dispuesto como relleno sanitario sin ningún tratamiento previo, generando problemas en cuanto a olores putrefactos y control de plagas. Solamente una mínima proporción de este residuo ha sido empleado como abono o acondicionador del suelo, debido a su alto contenido en calcio, magnesio y el fósforo (Tacon, 1982).

Estudios llevados a cabo por Thapon y Bourgeois (1994), indican que la cáscara representa el 11% del peso total del huevo, de la cual aproximadamente un 4% corresponde a la membrana proteica y el resto a una corteza cálcica. La cáscara de huevo esta compuesta de un 94% de carbonato de calcio, 1% de fosfato de calcio, 1% de carbonato de magnesio y 4% de sustancias orgánicas (Stadelman, 2000).

El CO_3Ca es un mineral abundante en la naturaleza, formando parte de rocas calizas, a

partir de las cuales se extrae químicamente y se comercializa en forma micronizada o precipitado. Se emplea como aditivo en diversas industrias, a saber: plásticos, pinturas, detergentes, papel, resinas, cosmética y alimenticia, entre otras. En esta última industria, el CO_3Ca se emplea como neutralizante, texturizante, antiaglutinante, colorante, gelificante, etc. En los últimos años han surgido investigaciones acerca del aprovechamiento de la cáscara como suplemento alimenticio por ser considerada una fuente rica en calcio (Suguro, Horiike, Masuda, Kuno, y Kokubu, 2000). Por otra parte, se ha demostrado que el calcio obtenido de la trituración de cáscara de huevo se absorbe más fácilmente en el intestino delgado de ratas de laboratorio, que el comercial extraído químicamente (Omi y Ezawa, 1998).

En la cáscara, el CO_3Ca se encuentra en forma de cristales ubicados en los intersticios de una matriz de fibras proteicas interconectadas en una proporción de 1:50 (Romanoff y Romanoff, 1949). A su vez, la corteza está adherida a la membrana proteica por medio de numerosos conos y asociaciones de fibras. En cuanto a la membrana, ésta es rica en arginina, ácido glutámico, metionina, histidina, cistina y prolina (Britton y Hale, 1977). Adicionalmente han sido reportados estudios donde se evidencia la presencia de colágeno tipo X en la membrana (Arias *et al.* 1991). La importancia de este tipo de colágeno se ha reportado previamente por Ishikawa *et al.* (1999). La potencialidad en el uso de la membrana, requiere un proceso de separación de la corteza, capaz de no dañar la estructura del colágeno.

El objetivo de este trabajo fue obtener CaCO_3 a partir de la corteza de cáscara de huevo, sin alterar la integridad química de la membrana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización de la cáscara de huevo.

Se caracterizaron las cáscaras obtenidas a partir de la roturación manual de huevo, en cuanto a % cáscara en relación al peso total del huevo, % corteza y % de membrana, en función a los diferentes grados del huevo (CAA, Cap. VI, Art. 492). Por otro lado, se determinó para cada uno de los grados, el porcentaje de carbonato de calcio, por método volumétrico con HCl como ácido reaccionante. La mezcla de reacción

contenía 0.5 g. de corteza molida y 10 mmol de HCl. El ácido no reaccionante se cuantificó por titulación con Na(OH) 0.1N, previamente valorado con biftalato de potasio como droga patrón. El contenido de CO_3Ca , se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación (1):

$$\% \text{CO}_3\text{Ca} = \frac{X \text{ mol CO}_3\text{Ca} \times 100,09 \text{ g/mol CO}_3\text{Ca} \times 100}{Xg \text{ muestra}} \quad (1)$$

Determinación de la diferencia de densidades entre la corteza y la membrana.

La diferencia de densidad ($\Delta\rho$) entre la corteza y la membrana, se determinó empleando agua destilada como soporte y evaluando la diferencia de peso resultante del incremento de un volumen de 1 ml en el volumen total de agua.

Diseño del equipo de separación.

Con la finalidad de separar la membrana de la corteza, se diseñó un equipo basándose en la diferencia de densidades entre ellas. Como medio de soporte de la cáscara se empleó agua y un flujo de aire para mantener en suspensión la cáscara. Las burbujas de aire, a su vez, actúan sobre las tensiones superficiales del sistema trifásico partícula / gas / agua, favoreciendo selectivamente la hidrofobicidad de las porciones y colaborando, de este modo, con la separación de las mismas.

El equipo consistió en un tanque de 4 litros, al cual se le adosó en el fondo un sistema de aspersión de aire, conectado por medio de una válvula a un compresor. Como se puede observar en la Fig. (1), se adicionó también un agitador de montaje vertical tipo propeller, el cual generó un flujo axial de elevada turbulencia, evitando que quede cáscara en zonas estancas. Este agitador se conectó a la red por medio de un variador de potencia, a fin de regular la velocidad del mismo, hasta encontrar el punto óptimo de operación.



(A)



Fig. 1: Equipo diseñado para la separación de corteza y membrana. (A) instalación y (B) tanque de separación.

Descripción del proceso de separación y aislamiento de corteza y membrana.

Una vez construido el equipo de separación se definieron las etapas de proceso Fig. (2).

A partir de las corrientes obtenidas (corteza, membrana y cáscara no separada) se obtiene el rendimiento de proceso (eq. 2), la eficiencia global del proceso (eq. 3) y las eficiencias individuales (eq. 4) y (eq. 5).

$$\eta = \frac{\text{Peso final productos}}{\text{Peso inicial cáscara}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Ef global} = \frac{\text{Peso cort.} + \text{Peso mem.}}{\text{Peso final productos}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Ef cort} = \frac{\text{Peso cort.}}{\% \text{ cort.} \times \text{Peso final productos}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Ef mem} = \frac{\text{Peso mem}}{\% \text{ mem} \times \text{Peso final productos}} \times 100 \quad (5)$$

Obtención y caracterización de CO_3Ca .

Una vez obtenida la corteza seca libre de membrana, se procedió a molerla empleando un molino a altas revoluciones, hasta obtener un polvo fino. El mismo fue caracterizado de acuerdo al protocolo de JECFA (2004) para aditivos alimenticios. Los ensayos llevados a cabo, teniendo en cuenta la naturaleza de la materia prima, fue título mínimo a 200°C por 4 h, sustancias insolubles en ácidos y determinación de magnesio y sales alcalinas.

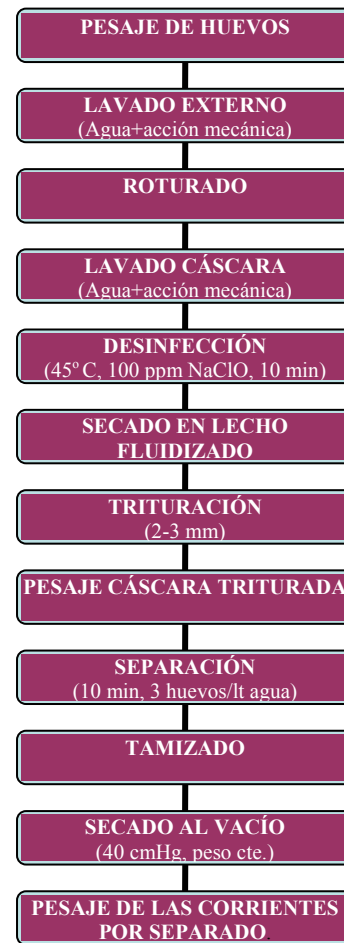


Fig. 2: Diagrama de flujo del proceso de separación corteza-membrana.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la cáscara de huevo.

El porcentaje respecto al peso del huevo entero varió respecto al grado del huevo, encontrándose que el porcentaje disminuye al disminuir el grado del huevo (peso). No obstante, solo se hallaron diferencias estadísticamente significativas en los huevos de grado C, no así en los grados A y B (Tabla 1). Este dato es relevante ya que la mayoría de huevos que ingresan a las industrias de ovoproductos son de grado A o en menor proporción B. Si bien en general podemos observar que existe una correlación entre los pesos y el porcentaje de cáscara seca, queda demostrado en los datos individuales, que

Tabla 1. Caracterización de la cáscara de huevo¹.

Grado	Peso	% cáscara	% corteza		% membrana		% CO ₃ Ca
			% absoluto	% relativo	% absoluto	% relativo	
A	> 58 g.	9,08 ^b	8,78 ^b	96,59 ^a	0,31 ^a	3,41 ^a	89,33 ^a
B	> 55 g.	8,64 ^b	8,40 ^b	97,30 ^a	0,23 ^a	2,70 ^a	95,15 ^b
C	> 48 g.	7,50 ^a	7,26 ^a	96,77 ^a	0,24 ^a	3,23 ^a	96,69 ^b

¹Letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$), según test LSD.

dicha correlación no es directa y, por lo tanto, el porcentaje de cáscara depende de otros factores como pueden ser, la alimentación, la edad del ave, el tiempo de desarrollo, etc. (Ortiz García – Nao, 2002).

Respecto a las proporciones de las partes constituyentes de la cáscara (corteza y membrana) no se observaron diferencias estadísticamente significativas en los porcentajes relativos (Tabla 1), lo que significa, que independientemente del grado de los huevos que se reciban, la proporción de corteza y membrana que se extraigan de la cáscara serán aproximadamente iguales, lo cual es de vital importancia a la hora de dimensionar los equipos en función de la cantidad de cáscara a procesar y las cantidades de los productos a obtener.

En forma similar ocurrió con los porcentajes absolutos (Tabla 1), con la salvedad que se hallaron diferencias significativas entre el porcentaje medio absoluto de corteza entre los grados A y B con el grado C. Esta diferencia se debe al menor peso de la cáscara, con lo cual aún teniendo proporciones similares de sus partes constituyentes que los demás grados, por ser la corteza la porción mayoritaria en peso, su proporción absoluta de acuerdo al peso del huevo se ve disminuida.

En cuanto al contenido de carbonato de calcio, se pudo observar que la cantidad de carbonato de calcio aumentó al disminuir el peso del huevo. Las diferencias observadas son estadísticamente significativas para los huevos de grado A (los de mayor peso). Nuevamente, el contenido de carbonato de calcio está ligado a otros factores, principalmente a la alimentación del ave (Ortiz García – Nao, 2002).

Diferencia de densidad entre la corteza y la membrana.

Las densidades de las correspondientes partes constituyentes de la cáscara, resultaron ser:

Densidad media de la corteza: 2,2342 g/ml.

Densidad media de la memb.: 1,0476 g/ml.

$\Delta\rho = 1,1866$ g/ml

Como puede apreciarse, existe una considerable diferencia de densidad, lo cual permite emplear métodos físicos de separación que aprovechen esta característica.

Separación de la corteza y la membrana.

Luego de tratada la cáscara de acuerdo al proceso descrito en la Fig. 2, se logró obtener tres porciones bien definidas: corteza libre, membrana libre, producto no separado (Fig. 3).

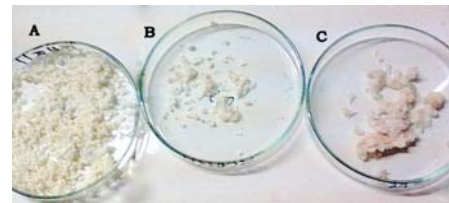


Fig. 3: Productos obtenidos del proceso de separación. (A) corteza libre, (B) producto sin separar, (C) membrana libre.

Una vez obtenidos los productos se calculó el rendimiento del proceso y la eficiencia de separación (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de eficiencia de proceso.

Parámetro	Global	Cáscara	Membrana
η	64,46 %	-	-
E_f	94,85 %	96,16 %	57,87 %

El factor esencial que influyó sobre dicha eficiencia, en comparación a los ensayos de prueba realizados anteriormente, fue el tamaño de los trozos. A menor tamaño se

observó mayor separación de los productos. Esto puede deberse a la fuerza cizalla que ejerció el pilón sobre la cáscara, la cual produciría la reducción de tamaño de la corteza, despegándola en parte de la membrana, la cual se conserva en trozos mas grandes debido a la su mayor elasticidad.

La baja eficiencia de recuperación de la membrana puede asociarse directamente a la forma que se aisló la misma de los trozos que no se separaron correctamente (vaciando el contenido en un tamiz para luego separarlo por medio de pinzas) y por la naturaleza misma de la membrana húmeda que tendió a adherirse en el tamiz, dificultando su extracción.

La forma de aislamiento, anteriormente descrita, sería la razón del bajo rendimiento obtenido. El mismo debe considerarse aproximado debido a que el peso inicial de cáscara se tomó a la salida del mortero, donde el producto no estaba completamente seco, por lo que pudo haberse sobreestimado dicho pesor.

Caracterización del CO₃Ca obtenido.

A partir de los ensayos efectuados (Tabla 3) se observó que el carbonato de calcio, obtenido por trituración de la corteza, resultó con valores muy cercanos a los de las especificaciones del CAA.

Tabla 3. Caracterización del CO₃Ca obtenido de acuerdo a especificaciones del CAA.

Ensayo	Especificación CAA	CO ₃ Ca obtenido
Título mín. a 200°C por 4h.	> 98 %	96,1 %
Sustancias insolubles en ácidos Mg y sales alcalinas	< 0,2%	0,27 %
	< 1 %	2,1 %

El producto obtenido requeriría ser sometido a diferentes procesos de purificación, a fin de poder emplearlo como aditivo alimenticio.

CONCLUSIONES

El método diseñado resultó ser económico y ecoeficiente para la remoción de membrana de la corteza cálcica, alcanzándose un rendimiento de proceso aceptable y muy buena eficiencia de extracción. El CaCO₃ obtenido a partir de la molienda de la corteza, demostró estar muy cerca de los límites fijados por el CAA, lo cual resulta ser muy prometedor, y requiere seguir indagando en técnicas de purificación.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por la Fundación del Nuevo Banco de Entre Ríos, a través de la beca de innovación tecnológica (año 2010). Se agradece especialmente al Ing. Damián Stechina (Cátedra de Tecnología de la Conservación de los Alimentos- Fcal-UNER) por proveer el espacio de trabajo y por los valiosos aportes realizados.

BIBLIOGRAFÍA

- Arias, J. L.; Fernandez, M. S.; Dennis, J. E.; Caplan, A. E. (1991). Collagens of the Chicken Eggshell Membranes. *Connective Tissue Research*. 26: 37-45.
- Britton, W. M.; Hale, K. K. (1977). Amino acid analysis of shell membranes of eggs from young and old hens varying in shell quality. *Poultry Science Association Inc.* 56: 865-871.
- Ishikawa, S. I.; Suyama, K; Satoh, I. (1999). Biosorption of actinides from dilute waste actinide solution by egg - shell membrane. *Appl Biochem Biotechnol*. 77 - 79(0): 521-533.
- Omi, N.; Ezawa, I. (1998). Effect of eggshell Ca on preventing of bone loss after ovariectomy. *Journal of Home Economics Japan*, 49: 27.
- Ortiz García – Nao, D. A. (2002). La granja de puesta: nutrición y sanidad de aves. *Lecciones sobre el huevo*. Instituto de estudios del huevo. Madrid, 30-42.

- Romanoff, A. L.; Romanoff A. J. (1949). The avian egg. John Wiley & Sons; New York, 918.
- Schell, E. L.; Cumini, M. L.; Cislighi, A. M.; Bujía, D. (2010). Información de la actividad Avícola en Entre Ríos: Período Enero-Mayo 2010. Subsecretaría de Producción Animal. Dirección General de Ganadería y Avicultura, 19.
- Stadelman, W. J. (2000). Eggs and egg products. In: Francis, F.J. (Ed.), Encyclopedia of Food Science and Technology, second ed. John Wiley & Sons, New York, 593–599.
- Suguro, N.; Horiike, S.; Masuda, Y.; Kunou, M.; Kokubu, T. (2000). Bioavailability and commercial use of eggshell calcium, membrane proteins and yolk lecithin products. In J. S. Sim, S. Nakai, & W. Guenter (Eds.), Egg nutrition and biotechnology. New York: CABI, 219–232
- Tacon, A. G. J. (1982). Utilisation of chick hatchery waste: The nutritional characteristics of day-old chicks and egg shells. *Agric. Wastes* 4, 335–343.
- Thapon, J. L.; Bourgeois, C. M. (1994). L'Oeuf et les ovoproduits; Lavoisier Technique et Documentation; Paris; 344.