

Extracción de calcio en solución a partir de cáscara de huevo

Extraction of calcium in solution from eggshell

D.L. Vázquez-Martínez ^a, J. L. Henkel-García ^a, F. Legorreta-García ^a, F. R. Barrientos-Hernández ^a
G. Urbano-Reyes ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Cáscaras de huevo de gallina, fueron procesadas mediante trituración, y posteriormente se estudió la temperatura más adecuada de calcinación. Se efectuó un estudio del efecto de la disolución de la cáscara de huevo calcinada, evaluando el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido acético (C₂H₄O₂). Se analizó el efecto de la concentración del ácido, de la temperatura y de la agitación. Los estudios cristalográficos pusieron en evidencia que después de la calcinación, se obtuvo CaCO₃ como fase mayoritaria. Se encontró que el ácido acético a una concentración de 0.8 molar, disuelve con más efectividad la cáscara de huevo calcinada en comparación con el ácido clorhídrico 4 molar. Así mismo, se estableció que a una temperatura de 50 °C con ácido acético y con agitación se obtuvo un porcentaje de disolución del 93.58 % en masa. Finalmente, la solución conteniendo las especies de Ca, se secó, posteriormente se calcinó a 800°C, y se realizó un análisis cristalográfico encontrándose únicamente la fase del óxido de calcio, confirmando así la presencia del ion calcio en la solución, conteniendo 0.4g de calcio por cada gramo de ceniza calcinada.

Palabras Clave:

Cáscara de huevo, ácido clorhídrico, ácido acético, óxido de calcio.

Abstract

Chicken eggshells were processed by crushing, and then the most suitable calcination was studied. A study of the effect of the dissolution of the calcined eggshell was carried out, evaluating hydrochloric acid (HCl) and acetic acid (C₂H₄O₂). The effect of acid concentration, temperature and agitation was analyzed. Crystallographic studies show that after calcination, CaCO₃ was obtained as the majority phase. Acetic acid at a concentration of 0.8 molar was found to dissolve calcined eggshell more effectively compared to 4 molar hydrochloric acid. Likewise, it was established that at a temperature of 50 °C with acetic acid and with stirring, a dissolution percentage of 93.58% by mass was obtained. Finally, the solution containing the Ca species was dried, subsequently calcined at 800 °C, and a crystallographic analysis was carried out, finding only the calcium oxide phase, thus confirming the presence of the calcium ion in the solution.

Keywords:

Eggshell, hydrochloric acid, acetic acid, calcium oxide

1. Introducción

Desafortunadamente, grandes cantidades de cáscara de huevo son desechadas por las industrias ovo-productoras, desaprovechando así, el 94 % en masa de carbonato de calcio presente en este material (Cruz y col., 2020). El carbonato de calcio extraído de minas, se utiliza para alimentación animal, suplementos dietéticos y plásticos, pudiendo ser sustituido por aquel contenido en la cáscara de huevo. El calcio es absorbido por el ser humano depositándose en los huesos, que son reserva de calcio del organismo y soporte mecánico del cuerpo. Las necesidades de calcio en el organismo incrementan durante la gestación, la adolescencia y en la edad adulta (Díaz y col., 2013), (Fernández y col., 2008), (Orozco y col., 2004). En grupos vulnerables, la dieta no es suficiente para completar las

necesidades fisiológicas de este nutriente, convirtiéndose en una necesidad. La deficiencia de calcio debilita el hueso y pone en peligro su función mecánica, teniendo consecuencias inmediatas para la salud. (Mora y col., 2000, Ilich y col., 2000). El aporte adecuado de calcio, ha sido relacionado con una protección frente a diversas enfermedades de alta prevalencia tales como hipertensión, cáncer, cálculos renales, síndrome metabólico, diabetes. Así mismo, diversas investigaciones señalan su importancia en la prevención y control de la obesidad. (Ortega y col., 2015). El calcio es un nutriente umbral, ya que la masa ósea aumenta a medida que incrementa la ingesta de calcio hasta el punto en que se satisfacen las necesidades mecánicas; por encima de ese nivel, no se produce más retención de calcio y el sobrante simplemente se excreta al consumir la cantidad de agua adecuada (Heaney y col., 1982).

*Autor para la correspondencia: jorge.henkel16@gmail.com

Correo electrónico: anaid_urual@hotmail.com (Diana L. Vázquez-Martínez), jorge.henkel16@gmail.com (Jorge L. Henkel-García), profe_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta-García), profe_3193@uaeh.edu.mx (Francisco R. Barrientos-Hernández), gustavo_urbano@uaeh.edu.mx (Gustavo Urbano-Reyes).

Desde el punto de vista de ingeniería de materiales, la cáscara de huevo es un excelente precursor para la producción de óxido de calcio, hidróxido de calcio y bicarbonato de sodio de alta pureza (Naemchanthara y col., 2008), (Brun y col., 2013). En el trabajo de investigación de Cruz-Romo y col. establecieron un análisis del ciclo de vida de la cáscara de huevo, con el propósito de identificar los diferentes impactos ambientales generados en el proceso de obtención de hidróxido de calcio, proponiendo alternativas que permitan mitigar el impacto ambiental (Cruz y col., 2020). En otra investigación realizada por Puspitasari y col., sintetizaron carbonato de calcio de cáscaras de huevo. Aplicaron una mecanosíntesis durante 10 h y el tiempo de sinterización durante 120 min a una temperatura de 900, 1000, 1100 y 1200 °C. Los resultados tanto de difracción de rayos X como de Raman, muestran la interacción del carbonato de calcio obtenido con óxido de calcio, calcinados a 1200 °C (Puspitasari y col., 2020). Los resultados de Supriyanto y col. muestran la síntesis de CaCO₃ y CaO a partir de residuos de cáscara de huevo de codorniz con un tamaño inferior a 46,24 nm y 104,54 nm respectivamente. Los resultados de FTIR mostraron cambios en el grupo funcional de carbonato de calcio a óxido de calcio debido al proceso de calcinación (Supriyanto y col. 2019).

También se examinó el CaO puro obtenido calentando la cáscara de huevo a 900 °C (Nath y col., 2021). El CaO derivado de la cáscara de huevo se reemplazó con 5%, 10% y 15% del peso del cemento del mortero y se estudió la actividad antibacteriana contra E. Coli y se encontró que era muy eficaz. Se observó que, al aumentar el contenido de CaO, la capacidad de la muestra para matar bacterias aumentaba en la superficie. Este uso de cáscara de huevo tratada térmicamente en mortero puede ser un excelente compuesto antibacteriano.

También, la cáscara de huevo ha sido utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de materiales poliméricos. Tal es el trabajo de Andrade y col. quienes realizaron un polímero a partir del quitosano y le adicionaron carbonato de calcio obtenido de la cáscara de huevo, sintetizándose el polímero en forma de películas plastificadas (Andrade y col., 2015). Un estudio realizado por Juan Vélez y col., sintetizaron hidroxiapatita a partir de cáscaras de huevo calcinadas, a fin de obtener hidroxiapatita a 1050°C, utilizando un horno de combustión. (Vélez y col., 2014).

Con la finalidad de incrementar la cantidad de calcio en los alimentos, la cáscara de huevo es también utilizada en la industria de alimentos, como en el caso del trabajo de investigación de Corgniali y col. en donde cáscaras de huevo, se secaron en horno a 180°C por 10 minutos y se molieron en molinillo manual por 2 minutos. Se mezclaron las cáscaras trituradas con jugo de limón a razón de 100 mL de jugo por cada 5g de cáscara de huevo triturada, se realizaron dos muestras, una en un tiempo de 20 minutos y otra durante 120 minutos. La solución rica en calcio (120 min), aporta 348 mg de calcio por cada 100 mL de solución, y la emplearon para la elaboración de galletas. (Corgniali y col., 2019).

En otra investigación, los autores mezclaron cáscara de huevo en polvo a un tamaño de 250 µm al 26.25% en masa para la elaboración de pasta tipo fettuccini con harina de trigo. Los autores obtuvieron un porcentaje promedio de 9.06% de calcio, que fue muy superior al de una pasta comercial (0.035%); al no haberse detectado la presencia de salmonella, se concluyó que la cáscara de huevo puede aumentar el valor nutricional de este popular alimento sin que se comprometa su inocuidad (Rosas y col., 2018). También la cáscara de huevo molida a un tamaño de partícula inferior a 45 µm y mezclada con yogurt para fortificarlo con relación de 1.54 g/500mL, se presenta libre de microorganismos patógenos y apto para el consumo humano (Pérez y col., 2018).

Es evidente que los trabajos mencionan un importante incremento de calcio en los alimentos de consumo cotidiano, sin

embargo, los compuestos dentro de los alimentos reportados se encuentran en estado sólido y para lograr un mayor aprovechamiento durante la digestión, el nutriente debe ser completamente disuelto; y la mayor parte de calcio se absorbe en forma de iones (Cudeiro y col., 2005). Hasta donde se investigó, no se encontraron trabajos que estudien la obtención de Ca en solución a partir de la cáscara de huevo; de tal manera que el aporte al conocimiento científico de este trabajo, es plantear un procedimiento alternativo que de apertura al estudio de las condiciones más convenientes que permitan la máxima extracción de calcio, produciendo un líquido con especies iónicas de calcio en solución acuosa.

2. Desarrollo experimental

2.1 Preparación y calcinación a 600 °C

Las cáscaras de huevo de gallina de rancho con una edad entre 8 y 12 meses, se trituraron mediante un mortero de cerámica. Posteriormente, se calcinaron a una temperatura de 600°C en atmósfera de aire durante 4 h, en una mufla con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y enfriamiento natural.

2.2 Disolución de la ceniza: Estudio del efecto del ácido, de la temperatura y de la agitación.

La disolución se realizó por triplicado con 1 gramo de ceniza calcinada, adicionando agua destilada con ácido acético o ácido clorhídrico hasta completar una solución de 100 mL. A continuación, se dejó reposar durante 15 minutos, tiempo suficiente para remover el producto gaseoso (CO₂) en su totalidad, terminando la reacción se filtró en un embudo con papel filtro. Se estimó que la ceniza corresponde mayoritariamente al carbonato de calcio, por lo tanto, al disolverse completamente, pasa a través del papel filtro; y los residuos sólidos de ceniza no disueltos, contienen principalmente restos de material orgánico que no se lograron descomponer durante la calcinación, quedando como residuos insolubles de color negro en el papel filtro; por esta razón se estima el cálculo del porcentaje de carbonato de calcio disuelto, de la siguiente manera:

$$(1) \quad \%CaCO_{3(dis)} = \left(\frac{M_{ci} - M_{cf}}{M_{ci}} \right) * 100$$

Donde:

$\% CaCO_{3(dis)}$ = Porcentaje de carbonato de calcio disuelto

M_{ci} = Masa de la ceniza inicial total

M_{cf} = Masa de la ceniza final que queda en el papel filtro.

Posteriormente, se estudió el efecto del ácido clorhídrico (HCl) de la marca Aldrich y del ácido acético (CH₃COOH) marca Meyer, evaluados a diferentes concentraciones (0.519, 0.692 y 0.866 mol/l en el caso del ácido acético y 6.04, 12.22 y 16.09 mol/l para el ácido clorhídrico) a temperatura ambiente. Además, se estudió el efecto de la temperatura 17, 30, 40, 50 y 60 °C, sin agitación empleando ácido acético a 0.866 mol/l. Finalmente, se investigó el efecto de la agitación empleando ácido acético a 0.866 mol/l a una temperatura de 50°C.

2.3 Obtención del óxido de calcio

Del proceso anterior, se obtienen dos productos: la ceniza insoluble y la solución translúcida, el primer producto, se secó a 100°C y se midió su masa, a fin de calcular de manera teórica, el CaCO₃ disuelto. La solución translúcida conteniendo las especies

de calcio se calentó a 100°C hasta su sequedad; obteniéndose un polvo blanco, el cual, fue calcinado a 800 °C durante 2 horas obteniéndose un polvo blanco grisáceo, al cual se determina su masa y se caracteriza por difracción de rayos X.

2.4. Estudio Cristalográfico (DRX)

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X a temperatura ambiente, los materiales se analizaron con un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, el rango de 2 theta se ejecutó de 5–100°, la fuente de irradiación fue de Co K α 1 ($\lambda=1.789010$ Å), con un detector curvo, 30 mA de corriente y un voltaje de 25 kV. Los patrones de difracción de rayos X se indexaron con el programa Match.

3 Resultados y discusión

3.1 Estudio Cristalográfico (DRX)

En la Figura 1a) se presenta el estudio cristalográfico de la cáscara de huevo calcinada a 600°C. El eje de las ordenadas se refiere a los conteos y se observa principalmente la fase cristalina del carbonato de calcio (CaCO₃) obtenido de la ficha PDF 2: 96-901-5482. En la Figura 1b) se observa que a 700°C se obtienen dos fases: el óxido de calcio (CaO), ficha PDF 2: 96-900-6717 y el CaCO₃. Estos resultados son acordes a aquellos mostrados por Naemchan y colaboradores (Naemchan, 2008). Por esta razón se elige la temperatura de 600°C para calcinar la cáscara de huevo, debido a que el carbonato de calcio es una sal completamente soluble en ácidos débiles, no siendo así para el óxido de calcio.

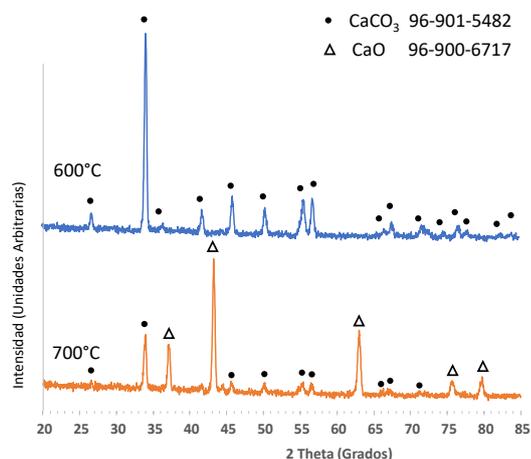


Figura 1. Reactividad térmica en atmósfera de aire de la cáscara de huevo calcinada a a) 600°C y b) 700 °C.

3.3 Estudio de la concentración del ácido acético y del ácido clorhídrico

En la Figura 2 se muestra el efecto de la disolución del carbonato de calcio con ácido clorhídrico o con ácido acético, los cuales fueron utilizados en el estudio a temperatura ambiente y sin agitación. Se realizaron mediciones de pH a las diferentes concentraciones obteniendo los valores cercanos a cero para las

soluciones que contenían el ácido clorhídrico y valores de 5.07, 5.1 y 5.13 para las soluciones conteniendo ácido acético. Se puede observar en la Figura 2a una mayor eficacia de disolución del ácido acético frente al ácido clorhídrico. Asimismo, se observa que a pesar de la concentración del ácido clorhídrico, los valores de disolución son inferiores al 20%. Debido a este comportamiento de mayor disolución con ácido acético, de aquí en adelante, se muestran los experimentos empleando únicamente éste ácido.

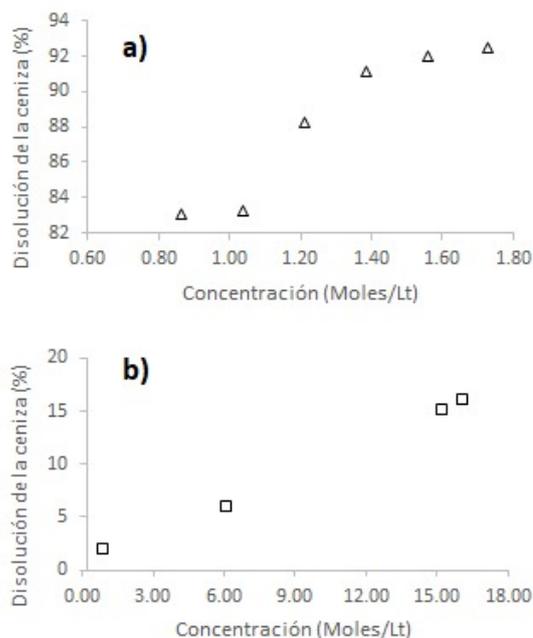


Figura 2. Comparación del efecto del a) ácido acético y b) ácido clorhídrico a temperatura ambiente y sin agitación.

3.4 Estudio del efecto de la concentración empleando ácido acético a 50°C y a temperatura ambiente

3.5

En la figura 3 se presenta el efecto de la concentración del ácido acético a dos diferentes temperaturas: 50°C y temperatura ambiente. Se puede observar que a la misma concentración de 0.866 mol/l el porcentaje de disolución incrementa de manera significativa al aumentar la temperatura. Por lo anterior, se considera una temperatura de 50 °C la más adecuada para realizar la disolución de la cáscara de huevo calcinada.

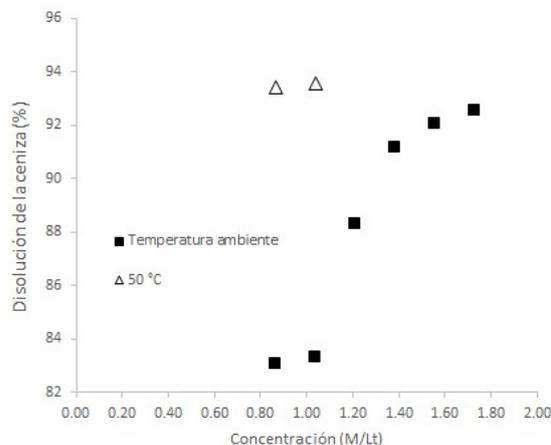


Figura 3. Efecto de la concentración en la disolución a 50°C y a temperatura ambiente empleando ácido acético

3.3 Estudio del efecto de la temperatura

En la figura 4 se muestra el efecto que tiene la temperatura en la disolución de la ceniza fijando en 0.866 mol/l. de la concentración de ácido acético y sin agitación. Se puede observar que el cambio más significativo se encuentra entre los 40°C y los 50°C. A 50°C, se obtuvo un porcentaje de disolución del 93.26%, mientras que a 60°C solo se observó un incremento del 0.14%, siendo la diferencia no significativa, por lo que se decidió fijar la temperatura a 50 °C como la más adecuada para los demás experimentos.

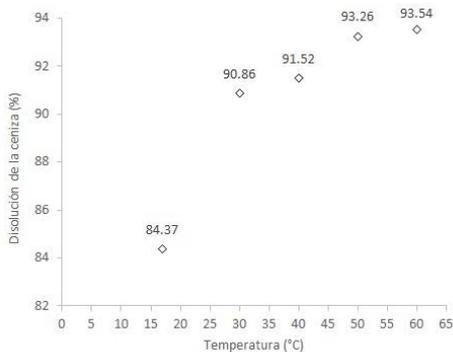


Figura 4. Efecto de la temperatura en función de la disolución y sin agitación

3.4 Estudio comparativo con y sin la aplicación de los parámetros más adecuados.

En la Figura 5 se puede apreciar el aumento cercano al 10% en la disolución del soluto conforme a los parámetros evaluados de temperatura y agitación.

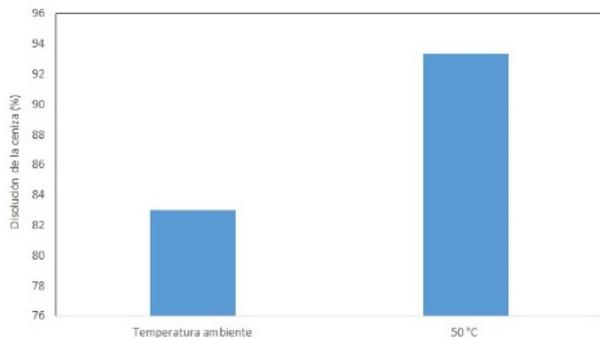


Figura 5. Estudio comparativo a temperatura ambiente y sin agitación y aplicando una temperatura de 50°C con agitación.

3.5 Obtención del óxido de calcio

Con la finalidad de demostrar la presencia del calcio dentro de la solución, esta última se llevó a sequedad y posteriormente se calcinó a 800 °C. A esta temperatura, las especies tales como oxalatos de calcio se descomponen quedando únicamente CaO. El estudio cristalográfico del polvo resultante se muestra en la figura 6. Se puede observar como fase mayoritaria cristales de óxido de calcio corroborados con la ficha PDF 2: 96-900-6717. La masa del óxido de calcio obtenida es acorde a la esperada según la reacción estequiometría:



El carbonato de calcio que se muestra en la reacción con una masa de 1g disuelto en las condiciones más adecuadas se filtra, se lleva a su sequedad y se calcina obteniendo una masa de 0.5g (+/- 0.02g) de óxido de calcio, de los cuales 0.4g (+/- 0.02g) son únicamente de calcio, evidenciando que están contenidos en la solución antes de ser secada y calcinada.

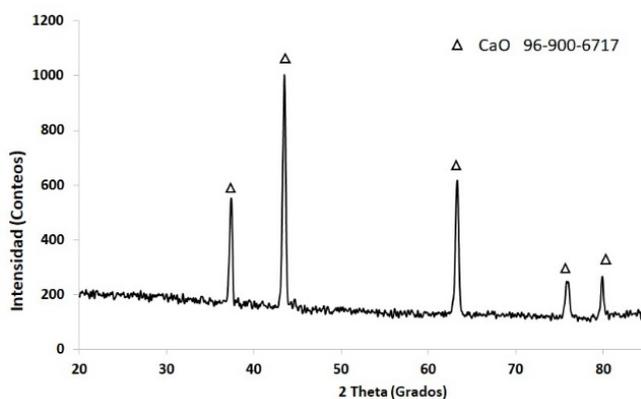


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de óxido de calcio.

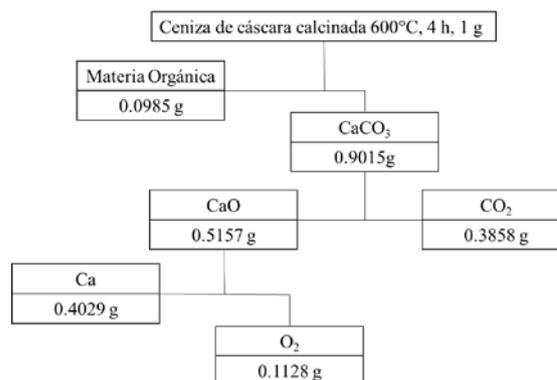


Figura 7. Diagrama de flujo con el balance de masa del proceso.

Se presenta en la figura 7 un análisis de la composición química calculada, en base al promedio de las pruebas realizadas por triplicado. También se puede observar que se obtuvo 0.4g (+/- 0.02g) de calcio en solución por cada gramo de ceniza disuelta en el ácido acético y con las condiciones planteadas en este trabajo. Se calculó la desviación estándar de cada prueba obteniéndose un promedio de 0.65.

4 Conclusiones

En este trabajo, se pone en evidencia que la cáscara de huevo calcinada a 600°C se compone principalmente de CaCO₃. Se encontró mayor eficacia de disolución aplicando el ácido acético comparado con el ácido clorhídrico. Las variables más adecuadas encontradas en el presente estudio para realizar la disolución son: una temperatura de 50°C, una concentración de 0.866 mol/l de ácido acético con agitación constante, en un tiempo de reacción de 15 minutos. Se demuestra además un contenido de 0.4g de calcio por cada gramo de ceniza calcinada. Se sugiere que la

solución obtenida, pueda ser estudiada en el aprovechamiento de calcio en seres vivos.

Agradecimientos

Se agradece fehacientemente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a la Unidad Central de Laboratorios por el espacio y los recursos aportados para la realización de este trabajo. Al Doctor Felipe Legorreta García por el completo apoyo y compromiso para el desarrollo de este proyecto, al igual que a todos los colaboradores por todo el trabajo realizado para impulsar este proyecto.

Referencias

- Andrade, Y. A., (2015). Informador Técnico, supl. Suplemento 1: Simposio de Materiales Poliméricos; Cali, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria – ASTIN, Colombia.
- Brun, L. R., Lupo, M., Delorenzi, D. A., Di Loreto, V. E., & Rigalli, A. (2013). Chicken eggshell as suitable calcium source at home. *International journal of food sciences and nutrition*, 64(6), 740-743. DOI: <https://doi.org/10.3109/09637486.2013.787399>
- Cruz-Romo, L. J., Lagos-Melo, A., & Rosero-Achicanoy, S. G. (2020). Análisis del ciclo de vida en la obtención de hidróxido de calcio a partir de cáscara de huevo. *Revista Biumar*, 4(1), 30-40. DOI: <https://doi.org/10.31948/BIUMAR4-1-art4>
- Corgniali, Y. A., (2019). Tesis: Elaboración de solución rica en calcio a partir de cáscara de huevo, aplicada a galletas libres de gluten y lactosa. Composición química y evaluación sensorial, Argentina
- Cudeiro Mazaira, F. J., (2005). Fisiología y fisiopatología de la nutrición. I curso de especialización en nutrición, 37-42, España
- Díaz Herrera, J. (2013). Calcio y embarazo. *Revista Médica Herediana*, 24(3), 237-241.
- Fernández-Ortega, M. (2008). Consumo de fuentes de calcio en adolescentes mujeres en Panamá. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 58(3), 286-291
- Heaney, R. P., Gallagher, J. C., Johnston, C. C., Neer, R., Parfitt, A. M., & Whedon, G. D. (1982). Calcium nutrition and bone health in the elderly. *The American journal of clinical nutrition*, 36(5), 986-1013. DOI: <https://doi.org/10.1093/ajcn/36.5.986>
- Ilich, J. Z., & Kerstetter, J. E. (2000). Nutrition in bone health revisited: a story beyond calcium. *Journal of the American college of nutrition*, 19(6), 715-737. DOI: <https://doi.org/10.1080/07315724.2000.10718070>
- Mora Alvarado, D., Alfaro Herrera, N., & Portuquez, C. F. (2000) Aporte del agua de bebida a los requerimientos de calcio de la población costarricense. *Revista Costarricense de Salud Pública*, 9(16), 16-31.
- Naemchanthara, K., Meejoo, S., Onreabroy, W., & Limsuwan, P. (2008). Temperature effect on chicken egg shell investigated by XRD, TGA and FTIR. In *Advanced Materials Research* (Vol. 55, pp. 333-336). Trans Tech Publications Ltd. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.333>
- Nath, D., Jangid, K., Susaniya, A., Kumar, R., & Vaish, R. (2021). Eggshell derived CaO-Portland cement antibacterial composites. *Composites Part C : Open Access*, 5, 100123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100123>
- Orozco, P., Garrofa, E. V., & Salmeron, M. Z. (2004). Evaluación de la ingesta de calcio en la población adulta de España: estudio INDICAD. *Revista Española de Enfermedades Metabólicas Oseas*, 13(6), 117-121.
- Ortega Anta, R. M., López-Sobaler, A. M., & Jiménez Ortega, A. I. (2015). El calcio y la salud. *Nutr. Hosp.*, 10-17.
- Pérez, G., Guzmán, J., Duran, K., Ramos, J., & Acha, V., Aprovechamiento de las cáscaras de huevo en la fortificación de alimentos. *Revista ciencia, tecnología e innovación*, 16 (18), 29-38.
- Puspitasari, P., Utomo, D. M., Zhorifah, H. F. N., Permanasari, A. A., & Gayatri, R. W. (2020). Physicochemical determination of Calcium Carbonate (CaCO₃) from chicken eggshell. In *Key Engineering Materials* (Vol. 840, pp. 478-483). Trans Tech Publications Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5115670>
- Rosas, R., Gómez, N. O., Tomás, E., Hernández, A., Dorantes, J. D., García, B., & Vázquez, G. A., (2018). Valorización de cáscaras de huevo como suplemento de calcio en pasta tipo fettuccine.. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 5(10), 1-6. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v5i10.2878>
- Supriyanto, N. S. W., Sukarni, Puspitasari, P., & Permanasari, A. A. (2019). Synthesis and characterization of CaO/CaCO₃ from quail eggshell waste by solid state reaction process. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2120, No. 1, p. 040032). AIP Publishing LLC. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5115670>
- Vélez, J., Cardona, N., Gómez, j., & López, E. (2014). Síntesis de hidroxiapatita por combustión a partir del carbonato de calcio obtenido de cáscaras de huevo de gallina. *Revista colombiana de materiales*, (5), 97-102.