

LIFE EGGSHELLENCE: SIMBIOSIS INDUSTRIAL ENTRE LAS EMPRESAS OVOPRODUCTORAS Y LAS EMPRESAS CERÁMICAS

Quereda Vázquez, María Francisca^{1*}; Segarra Ferrando, Carmen¹; Soriano, Marisa¹; Catalán, Miguel²; Vigil, Francisco²; Peris, Amparo³; Baldonado, Ana³

¹Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE), Universitat Jaume I, España

²Mainer, S.L., España

³Euroatomizado, S.A., España

*paqui.quereda@itc.uji.es

Resumen

Se estima que en Europa se generan alrededor de 150.000 toneladas de cáscaras de huevo cuyo destino son los vertederos. A menudo producen problemas, como malos olores o crecimiento de bio-organismos que suscitan quejas o denuncias. Los dos países involucrados en este proyecto, España y Portugal están produciendo actualmente 5.500 toneladas al año de residuos de cáscaras de huevo, en el caso de Portugal y 16.000 toneladas al año, en el caso de España. Los costes de transporte de estos residuos a los vertederos y de depósito oscilan entre 25 y 200 € por tonelada, lo cual supone en el caso de empresas ovoproductoras de tamaño medio un coste de entre 50 y 100.000 € al año.

En concordancia con los principios de la Economía Circular, el objetivo del proyecto europeo LIFE EGGSHELLENCE es demostrar la viabilidad técnica del uso de la cáscara de huevo como materia prima secundaria en la fabricación de azulejos. Para ello debe eliminarse la membrana adherida a la cáscara, lo cual se ha conseguido desarrollando un prototipo que permite separar la membrana de la propia cáscara, obteniendo bio-CaCO₃ mediante un proceso simple y de bajo coste.

Este bio-CaCO₃ se ha caracterizado desde un punto de vista físico-químico y microestructural y posteriormente se ha empleado en la fabricación de azulejos cerámicos, inicialmente a escala de laboratorio, posteriormente a escala piloto y finalmente a escala industrial.

Palabras clave: economía circular; simbiosis industrial; baldosas cerámicas; cáscara de huevo; bio-carbonato cálcico

1. Introducción

La gestión de residuos es uno de los problemas más emergentes de la industria alimentaria. Centrándonos en las empresas ovoproductoras, la producción industrializada de ovoproductos en Europa (por ejemplo, en forma de polvo, líquido y congelado) ofrece grandes beneficios económicos pero también genera una gran cantidad de residuos, principalmente cáscara de huevo (alrededor del 11% del peso total del huevo).

Se estima que a nivel europeo se generan 150.000 toneladas/año de cáscaras de huevo en las empresas ovo-productoras (Vilarinho, et al., 2022a; Vilarinho, et al., 2022b). Las cáscaras de huevo están compuestas mayoritariamente por carbonato cálcico (95% del peso de la cáscara), carbonato de magnesio (1%), fosfato de calcio (1%) y agua (Vilarinho, et al., 2022b; Hester, 2016). Por lo tanto, una vez separada la membrana, pueden convertirse en una fuente alternativa de carbonato cálcico. Uno de los usos del carbonato cálcico en Europa es en la fabricación de azulejos cerámicos. En efecto, el principal requerimiento que se les exige a las baldosas de azulejo es que presenten una alta estabilidad dimensional. Esto se consigue mediante

bajas contracciones de cocción, lo cual va unido a una alta porosidad, que además supone una mayor facilidad en su colocación. Por otro lado, es necesario que las piezas cocidas presenten una elevada proporción de fases cristalinas con una mínima presencia de fases amorfas para evitar que presenten una alta expansión por humedad como consecuencia de su elevada porosidad. La estabilidad dimensional, la alta porosidad y la formación de fases cristalinas se consiguen con la introducción de carbonatos cálcicos y/o magnésicos en la composición (Amorós, et al., 2010). Los óxidos de calcio y magnesio reaccionan con las fases amorfas provenientes de la deshidroxilación de los minerales arcillosos para formar silicatos y silicoaluminatos cálcicos y/o magnésicos estables frente a la acción de la humedad.

Por todo ello, en concordancia con los principios de la Economía Circular, el objetivo del proyecto europeo LIFE EGGHELLENCE (Life Eggshellence, 2023) es demostrar la viabilidad técnica del uso de la cáscara de huevo como materia prima secundaria en la fabricación de azulejos.

Los dos países involucrados en este proyecto están produciendo 5.500 toneladas/año (Portugal) y 16.000 toneladas/año (España), con unos costes asociados de transporte y tratamiento o vertido de 25 a 200 euros/tonelada. Esto puede suponer costes del orden de 50.000 a 100.000 euros anuales en el caso de empresas ovo-productoras de tamaño medio.

La viabilidad de esta solución nace del hecho del gran consumo de carbonato cálcico de la industria cerámica europea. Esta industria es líder mundial en la producción de baldosas cerámicas de alta calidad, representando más del 10% de la producción mundial. España e Italia son los mayores productores de la UE. Los azulejos son el tipo de baldosa cerámica que se utiliza para el revestimiento de paredes y representan más del 25% de las baldosas cerámicas. Consumen grandes cantidades de carbonato cálcico, entre el 10 y el 15 % en peso, junto con arcillas y arenas. De acuerdo con la producción de baldosas cerámicas y teniendo en cuenta estos porcentajes, a nivel europeo el sector cerámico consume anualmente 300.000 toneladas de carbonato cálcico (de las cuales 150.000 corresponden a las empresas cerámicas españolas y 30.000 a las portuguesas). Considerando estos datos y que mediante el proceso de separación diseñado en LIFE EGGHELLENCE aproximadamente el 75% de la cáscara de huevo puede ser transformada en bio-carbonato cálcico, la industria cerámica podría absorber en ambos países y a nivel europeo la totalidad de las cáscaras de huevo producidas por las empresas ovo-productoras.

2. Metodología

Para poder demostrar la viabilidad técnica del uso del bio-carbonato procedente de la cáscara del huevo en azulejos cerámicos ha sido necesario en primer lugar estudiar el sistema de separación de la membrana más adecuado, para posteriormente desarrollar un prototipo que realice esta separación a escala piloto y finalmente desarrollar composiciones de azulejos cerámicos que incorporen el bio-carbonato.

2.1. Estudio de sistemas de separación de la membrana

2.1.1. Tamizado

Inicialmente se emplearon tamices planos con las siguientes luces de malla: 2,6; 2,8 y 3 mm. En todos los casos se tamizaron vía seca muestras de cáscara procedente del proceso industrial de obtención de ovoproductos. Posteriormente, una vez determinada la luz de malla óptima, se procedió a construir un tamiz rotatorio (Figura 1).

2.1.2. Molienda

Durante los ensayos de tamizado se observó que la eficacia en la separación de la membrana aumentaba si previamente al tamizado se realizaba una molienda de la cáscara. Para ello se construyó un molino de rodillos (Figura 2), con una distancia de separación entre rodillos ajustable (desde 2 mm hasta 0,5 mm).



Figura 1. Tamiz rotatorio construido para la separación de la membrana.



Figura 2. Proceso de molienda de la cáscara en molino de rodillos.

2.2. Caracterización físico-química de la cáscara de huevo

2.2.1. Composición química

La determinación de la composición química se ha llevado a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. También se ha determinado el carbono total mediante un analizador de carbono modelo CS-200 de la firma LECO. Para la realización del ensayo, se pesa una porción de muestra adecuada y se somete a un proceso de calentamiento en un horno de inducción con atmósfera de O_2 . El CO_2 desprendido en el proceso de combustión se mide mediante un detector de Infrarrojo (IR). Además se ha determinado el contenido en nitrógeno (presente en la fracción orgánica) con un analizador elemental modelo TN-436 de la firma LECO. Finalmente, se determinó el contenido de carbonatos mediante calcimetría con el calcímetro de Bernard.

2.2.2. Observación de la microestructura

Las muestras de cáscara se observaron y fotografiaron con un microscopio estereoscópico provisto de dispositivo fotográfico. Posteriormente, se observaron, tanto en superficie como en sección transversal, empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB).

2.3. Desarrollo del prototipo

Una vez optimizado el proceso de separación a escala piloto, se construyó un prototipo para la separación de la membrana de la cáscara (Figura 3). El prototipo consta de los siguientes sistemas:

1. Molienda primaria con un molino de rodillos (1).
2. Tamizado (luz de malla de 2,6 mm) en un tamiz rotatorio (2).
3. Molienda secundaria con un molino de rodillos (3).

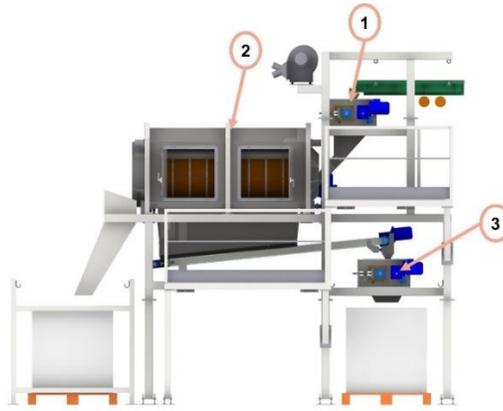


Figura 3. Esquema del prototipo construido para la separación de la membrana.

2.4. Desarrollo de composiciones de azulejos cerámicos con el bio-carbonato procedente de la cáscara del huevo

El material resultante del proceso de separación, denominado bio-carbonato por estar compuesto en más del 95% de carbonato cálcico, se introdujo en composiciones de azulejos cerámicos en un 5% en sustitución parcial del carbonato cálcico mineral. Las composiciones se prepararon inicialmente a escala de laboratorio, posteriormente a escala piloto, y finalmente a escala industrial.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio de sistemas de separación de la membrana

En la Figura 4 se muestra el aspecto del residuo procedente del proceso de obtención de ovoproductos, apreciándose una gran cantidad de membrana. También se aprecia el mayor tamaño de la membrana respecto a la cáscara, motivo por el que se pensó que el tamizado podía ser una buena opción para la separación de los dos materiales.



Figura 4. Aspecto de la cáscara de huevo con membrana.

Por ello, se realizaron pruebas con cáscara de huevo recién producida con tamices de 2,6, 2,8 y 3 mm. En todas las pruebas, la observación de las dos fracciones (rechazo y cernido) reveló que el rechazo estaba compuesto principalmente por membrana y el cernido estaba compuesto principalmente por cáscara de huevo (Figura 5). Para cuantificar el porcentaje de membrana aún presente en la cáscara de huevo separada, se determinó el contenido de carbonatos con el calcímetro Bernard. Los porcentajes de las dos fracciones, así como su contenido en carbonatos, se detallan en la Tabla 1.



Figura 5. Aspecto de la membrana (imagen izquierda, rechazo del tamiz) y de la cáscara (imagen derecha, cernido).

Tabla 1. Resultados de la separación con tamices de diferente luz de malla

Tamiz (mm)	Rechazo (%)	Cernido (%)	Carbonatos en el rechazo (%)	Carbonatos en el cernido (%)
2,6	42,3	57,7	70	97
2,8	39,1	60,9	61	95
3,0	35,8	64,2	55	92

En todas las pruebas de tamizado se obtienen porcentajes muy elevados de rechazo y además se retiene un alto porcentaje de carbonato cálcico en el rechazo. Se estima que la cáscara de huevo contiene entre un 5 y un 10% de membrana, por lo que estos resultados indican que el tamizado no está resultando totalmente efectivo. En este punto se pensó que el proceso debería iniciarse con un tratamiento mecánico para potenciar la separación de la membrana y posteriormente, reducir el porcentaje de fracción rechazada así como la cantidad de cáscara de huevo adherida a la membrana. Tras diferentes pruebas, se propuso una molienda con dos rodillos con separación ajustable como tratamiento inicial previo al tamizado. También se pensó que un tamiz rotatorio era el más eficiente para un proceso continuo como será el caso una vez instalado el prototipo en empresas ovoproductoras. Para el tamiz rotatorio se propuso inicialmente una luz de malla de 2,6 mm ya que en este caso el porcentaje de membrana en la cáscara de huevo era muy bajo (Tabla 1, a mayor contenido de carbonatos menor debe ser el contenido de membrana).

Una vez construido el molino de rodillos y el tamiz rotatorio se realizaron pruebas para determinar la separación óptima de los rodillos. En la Tabla 2 se muestran los ensayos realizados y los resultados obtenidos. Cuanto más ancha es la separación de los rodillos, mayor número de veces se pasaba el material. Esto se debe a que con separaciones más estrechas se obtenía un mayor tiempo de residencia y, a continuación, una separación más eficaz en el tamiz rotatorio. Los porcentajes de las dos fracciones obtenidas tras el tamiz rotatorio así como su contenido en carbonatos, se detallan en la misma Tabla 2. De estos resultados, si se comparan con los de la Tabla 1 (sin tratamiento previo al tamizado), puede concluirse que la molienda mejora la separación de la membrana. En todos los casos sigue habiendo un alto porcentaje de rechazo (25-30% de la muestra total), que contiene una cantidad considerable de cáscara de huevo, es decir, carbonato cálcico (70-80%). El contenido de carbonato cálcico en el cernido es muy elevado en todos los casos, pero se obtiene una separación más satisfactoria con separaciones de 1 y 0,5 mm en los rodillos. Por el contrario, no se ha observado prácticamente ninguna influencia del número de pasadas por el molino de rodillos. A partir de estos resultados, se ha considerado óptima una separación de los rodillos de 1 mm.

Tabla 2. Resultados de la separación con molino de rodillos y tamiz rotatorio

Separación de los rodillos (mm)	Número de pasadas	Rechazo (%)	Cernido (%)	Carbonatos en el rechazo (%)	Carbonatos en el cernido (%)
2	3	30,5	69,5	77	98
1	2	24,5	75,5	72	99
1	1	24,9	75,1	74	99
0,5	2	23,9	76,1	73	98
0,5	1	23,6	76,4	72	98

En este punto se procesó una alta cantidad de cáscara de huevo con este proceso y el material resultante (bio-carbonato) se caracterizó desde un punto de vista químico. A continuación (Tabla 3) se muestra la composición química del bio-carbonato cálcico y los contenidos de C y N tanto del bio-carbonato como de la membrana, separada manualmente de la fracción residual. A partir de este análisis se han calculado los porcentajes de la fase mayoritaria, CaCO_3 , obteniéndose un 94% y de las dos minoritarias, MgCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,3 y 0,7% respectivamente, lo cual está de acuerdo con la bibliografía (Vilarinho, et al., 2022b; Hester, 2016). A partir de estos porcentajes puede establecerse que la fracción orgánica remanente es del 4%. Este mismo porcentaje puede obtenerse si se descuenta la pérdida por calcinación asociada a los carbonatos de calcio y magnesio a la pérdida total del bio-carbonato. Otra forma de calcular la fracción orgánica es a partir del contenido de nitrógeno del bio-carbonato y el de la membrana. Los valores obtenidos, 0,42 y 8,3% respectivamente, permiten establecer un porcentaje de fracción orgánica en el bio-carbonato del 5%, muy cercano al 4% determinado previamente. Finalmente, a partir del dato de C total del bio-carbonato, descontando el C asociado a los carbonatos de calcio y magnesio, obtenemos un contenido de C orgánico del 1,1%. Este C orgánico es el que puede provocar problemas de corazón negro en los azulejos fabricados con el bio-carbonato. Debe indicarse, no obstante, que este contenido, una vez introducido el bio-carbonato en la composición cerámica en un porcentaje máximo del 15%, únicamente incrementará el contenido de C orgánico de la composición en un 0,16%. Este incremento no se considera elevado ya que no se pretende la sustitución total del carbonato mineral por el bio-carbonato, por lo que el aumento de C orgánico en la composición será inferior. En este punto se consideró que el proceso de separación de la membrana era adecuado y se procedió a construir el prototipo.

Tabla 3. Composición química del bio-carbonato y de la fracción rechazada (membrana).

Muestra	Bio-carbonato	Fracción rechazada
CaO (%)	53,0	--
MgO (%)	0,61	
Fe_2O_3 (%)	0,01	
Na_2O (%)	0,13	
K_2O (%)	0,06	
P_2O_5 (%)	0,31	
Pérdida por calcinación (%)	45,58	
C (%)	12,6	
N (%)	0,42	8,3

3.2. Desarrollo del prototipo

Una vez optimizado el proceso de separación a escala piloto, se construyó un prototipo para la separación de la membrana de la cáscara (Figura 3). Se realizaron 22 ensayos para ajustar las variables de funcionamiento (separación y velocidad de los rodillos y velocidad del tamiz rotativo). En casi todos ellos se obtuvo una elevada eliminación de la membrana (incluso superior a la obtenida antes de la construcción del prototipo final).

En la Figura 6 se muestran imágenes, tomadas con el microscopio estereoscópico, de 20 fragmentos de cáscara de huevo procedentes de una de las pruebas realizadas. Estos 20 fragmentos posteriormente se

observaron empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB). De su estudio por MEB se obtuvo que el fragmento 12 (Figura 7 izquierda) es el único que contiene una fracción importante de membrana. Por el contrario, los fragmentos 7 (Figura 7 derecha) y 11 no contienen prácticamente membrana y el resto de fragmentos presentan contenidos de membrana ligeramente superiores a los fragmentos 7 y 11 pero muy inferiores al fragmento 12. Puede concluirse por tanto, que el prototipo construido está funcionando correctamente ya que la cantidad de partículas que todavía contienen una proporción significativa de membrana es muy pequeña.

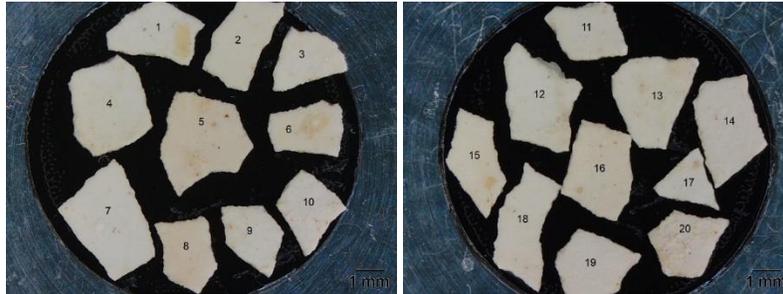


Figura 6. Aspecto de los fragmentos de cáscara seleccionados, vistos con el microscopio estereoscópico.

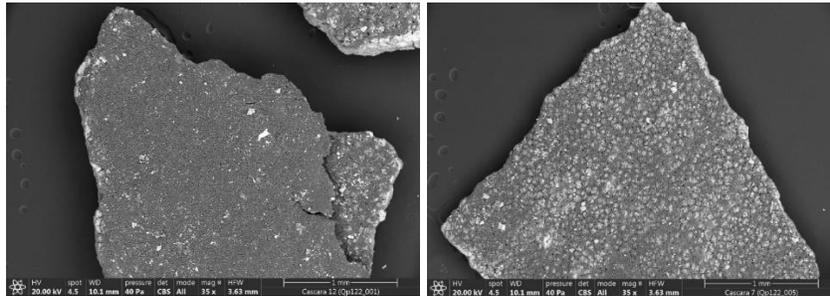


Figura 7. Micrografía MEB de los fragmentos 12 (izquierda) y 7 (derecha) identificados en la Figura 6.

3.3. Desarrollo de composiciones de azulejos cerámicos con el bio-carbonato procedente de la cáscara del huevo

El desarrollo de composiciones se ha realizado inicialmente a escala de laboratorio, posteriormente a escala piloto y finalmente a escala industrial. El bio-carbonato se introdujo en sustitución parcial del carbonato cálcico mineral. El porcentaje utilizado en todas las pruebas fue del 5% (aproximadamente 1/3 del contenido total de carbonatos, 14%). En las pruebas de laboratorio y piloto se ha comprobado que las composiciones que incorporan bio-carbonato presentan las mismas propiedades tras la cocción que las que sólo contienen carbonato mineral siendo los únicos cambios asociados a la introducción de bio-carbonato la necesidad de incrementar ligeramente el consumo de desfloculante y la presión de prensado de los azulejos. En la Figura 8 se muestran las baldosas de azulejo obtenidas a escala piloto.



Figura 8. Baldosas de 15x15 cm de azulejo obtenidas con la composición estándar (izquierda) y con la composición con un 5% de bio-carbonato (derecha).

Finalmente se ha realizado una prueba industrial en la que se han fabricado aproximadamente 15 tn de polvo atomizado con un 5% de bio-carbonato y otras 15 tn de la composición estándar. Con estos polvos atomizados se han fabricado aproximadamente 1000 m² de baldosas de azulejo de 30x90 cm, no observándose cambios en el tamaño de las baldosas ni defectos en la superficie vidriada. En la Figura 9 se muestra una de las baldosas obtenidas con el polvo atomizado que contiene un 5% de bio-carbonato.



Figura 9. Baldosa de azulejo obtenida industrialmente con la composición con un 5% de bio-carbonato.

4. Conclusiones

Las cáscaras de huevo, una vez separada la membrana, están compuestas fundamentalmente por carbonato cálcico, resultando un subproducto de gran interés para la industria cerámica por ser una alternativa al carbonato cálcico mineral. Para lograr separar la membrana se ha construido un prototipo capaz de procesar 10 tn diarias de cáscara obteniendo bio-carbonato prácticamente exento de membrana. La fabricación de azulejos cerámicos sin defectos a escala industrial con un 5% de bio-carbonato permite concluir la viabilidad de empleo de este subproducto procedente de las empresas ovoproductoras en la fabricación de azulejos, lo cual permitirá establecer un proceso de simbiosis industrial entre los dos sectores.

Agradecimientos

Este proyecto está financiado por el Programa LIFE 2014-2020 de Medio Ambiente y Acción por el Clima de la Unión Europea con referencia LIFE19 ENV/ES/000121 y co-financiado por el IVACE. Asimismo, los autores agradecen a la empresa AGOTZAINA, socia del proyecto, el haber facilitado muestras de cáscara y de bio-carbonato una vez instalado el prototipo en sus instalaciones.

Referencias

Amorós, J., Orts, M., Mestre, S. & García, F., 2010. Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties. J. Eur. Ceram. Soc., Volumen 30, pp. 17-28. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.001.

Life Eggshellence: <http://www.lifeeggshellence.eu> (acceso: 27 Marzo 2023).

Hester, P., 2016. Egg innovations and strategies for improvements. s.l.:Academic press.

Vilariño, I., Fillipi, E. & Seabra, M., 2022a. Bio-CaCO₃ from eggshell waste as raw material for eco-ceramic products. s.l., Materials 2022 - XX Congresso da Sociedade Portuguesa de Materiais, XI International Materials Symposium | II Iberian Congress on Materials Science and Technology, Materials Proceedings. <https://www.mdpi.com/2673-4605/8/1/58>

Vilariño, I., Fillipi, E. & Seabra, M., 2022b. Development of eco-ceramic wall tiles with bio-CaCO₃ from eggshells waste. Open Ceramic, p. 100220. DOI:j.oceram.2022.100220.