

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO COMO UMA MATÉRIA-PRIMA ALTERNATIVA PARA SUPORTE CERÂMICO POROSO

Virgínia Siqueira Gonçalves ⁽¹⁾ (virginiasiqueiragoncalves@gmail.com), Elias Rocha Gonçalves Júnior ⁽²⁾ (eliasrgjunior1@gmail.com)

⁽¹⁾ Universidade Cândido Mendes - Campos (UCAM); CEPECAM – Centro de Pesquisa da Cândido Mendes

⁽²⁾ Faculdade Multivix (MULTIVIX); Coordenação das Engenharias

RESUMO: *Este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade do uso de resíduo de casca de ovo na obtenção de material cerâmico poroso a base de anortita. As matérias-primas utilizadas foram caulim, resíduo de casca de ovo in natura e resíduo de casca de ovo calcinado. Estas foram caracterizadas quanto à difração de raios X e composição química. Duas formulações foram preparadas: MV1 - 80 % em massa de caulim + 20 % em massa de resíduo de casca de ovo in natura e MV2 - 80 % em massa de caulim + 20 % em massa de resíduo de casca de ovo calcinado. As peças cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas entre 900 e 1200 °C. Foram avaliadas pelas propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, perda de massa e resistência à tração. Análise microestrutural foi feita via microscopia confocal a laser. Os resultados indicaram à viabilidade do uso desse resíduo na fabricação de material cerâmico poroso a base de anortita com potencial para ser empregado em membrana de filtração, independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo usado, sem ser necessária a realização de calcinação.*

PALAVRAS-CHAVE: CASCA DE OVO, RESÍDUO, SUPORTE POROSO, RECICLAGEM, PROPRIEDADES.

INCORPORATION OF AVIAN EGGSHELL WASTE AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL FOR POROUS CERAMIC SUPPORT

ABSTRACT: *This work aimed to evaluate the possibility of using eggshell residue in obtaining porous ceramic material based on anorthite. The raw materials used were kaolin, fresh eggshell residue and calcined eggshell residue. These were characterized by X-ray diffraction and chemical composition. Two formulations were prepared: MV1 - 80% by weight of kaolin + 20% by weight of fresh eggshell residue and MV2 - 80% by weight of kaolin + 20% by weight of calcined eggshell residue. The ceramic pieces were formed by uniaxial pressing and sintered between 900 and 1200 °C. Were evaluated by properties: linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent density, loss of mass and tensile strength. Microstructural analysis was performed via laser confocal microscopy. The results indicated the feasibility of using this residue in the manufacture of porous ceramic material based on anorthite with the potential to be used in a filtration membrane, regardless of the type of eggshell residue used, without the need for calcination.*

KEYWORDS: EGGSHELL, WASTE, POROUS SUPPORT, RECYCLING, PROPERTIES.



1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um interesse crescente na valorização de resíduos sólidos como matérias-primas renováveis de baixo custo aplicado principalmente para produzir materiais cerâmicos tradicionais. De fato, as matérias-primas tradicionais usadas na indústria cerâmica poderiam ser substituídas por resíduos sólidos (TARHAN *et al.*, 2016; ANDREOLA *et al.*, 2016), resultando geralmente em consideráveis benefícios econômicos, sociais e ambientais.

Sabe-se que o ovo galináceo é amplamente utilizado como alimento nutritivo em todo o mundo. Por esse motivo, há o processamento de alimentos. A indústria utiliza grandes quantidades de ovos de aves para a fabricação de vários produtos, como pão, maionese, macarrão, misturas de bolo e *fast foods*, entre outros. Como resultado, a indústria de processamento de alimentos produz uma enorme quantidade de resíduos sólidos, conhecido como resíduos de casca de ovo em todo o mundo. O resíduo da casca de ovo é um material sólido não biodegradável composto basicamente de calcita (~ 95% em peso) e substâncias orgânicas (~ 5% em peso) (PARSONS *et al.*, 1982; FRASER *et al.*, 2002). Em geral, os resíduos de casca de ovo galináceo são principalmente descartados em lixões e aterros sanitários, causando impactos econômicos e ambientais significativos. Além disso, o Brasil implementou uma nova política muito restritiva de disposição de resíduos sólidos, o que aumentou a pressão regulatória sobre tais métodos de disposição final. Essa situação estimulou a busca de soluções tecnológicas sustentáveis para a valorização dos resíduos de casca de ovo poluentes.

As membranas cerâmicas são materiais porosos utilizadas em processos de filtração em vários processos industriais (BENITO *et al.*, 2005; SARKER *et al.*, 2012; HARABI *et al.*, 2014) . O suporte poroso considerado parte essencial da membrana cerâmica geralmente é muito caro devido ao alto custo das matérias-primas e condições de sinterização utilizadas (HARABI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2008). Nos últimos anos, essa situação estimulou o desenvolvimento de novos suportes cerâmicos porosos com o uso de matérias-primas tradicionais baratas, como argilas comuns e caulim (SARKER *et al.*, 2012; HARABI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2008; HEDFI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2016). No entanto, apesar do fato que os resíduos de casca de ovo galináceo serem produzidos na indústria de processamento de alimentos em grande quantidade a cada ano, atenção insuficiente foi dedicada à incorporação de resíduos de casca de ovo na produção de suporte cerâmico poroso.

O objetivo deste estudo é investigar a adequação da incorporação de resíduos de casca de ovo galináceo como matéria-prima de baixo custo em uma estrutura de caulim, na produção de suporte cerâmico poroso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram caulim e resíduo de casca de ovo de galináceo. Utilizaram-se o caulim comercial e os resíduos de casca de ovo in natura. A amostra foi coletada em uma planta de processamento de alimentos localizada em Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil. Os resíduos de casca de ovo in natura foram triturados em pó e peneirados através de uma peneira de malha 150 mesh (<106 µm). Parte do pó residual de casca de ovo in natura foi calcinada a 1000 °C por 3 h. Este material é referido a seguir como resíduo de casca de ovo calcinado.

A composição química das matérias-primas foi determinada utilizando espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica. A perda ao fogo das matérias-primas foi determinada calculando a diferença de % em peso entre a amostra seca a 110 °C e uma amostra calcinada a 1000 °C por 1 h.

A análise mineralógica qualitativa dos minerais presentes, tanto no caulim quanto no resíduo de casca de ovo foi realizada através da difração de raios X (DRX), utilizando-se radiação monocromática de Cu-K α à velocidade de 3° por minuto, e varredura de 2θ variando de 10° a 75°, em um difratômetro convencional (Shimadzu, modelo XRD 7000). As fases cristalinas foram identificadas comparando-se as intensidades e posições dos picos de Bragg com os listados nos cartões JCPDS-ICDD.

No presente trabalho foram formuladas duas massas cerâmicas, baseadas no trabalho de Zaiou *et al.* (2016): i) massa cerâmica MV1: 80% em massa de caulim e 20% em massa de resíduo de casca de ovo in natura; e ii) massa cerâmica MV2: 80% em massa de caulim e 20% em massa de resíduo de casca de ovo calcinado. Ambos resíduos de casca de ovo foram usados em substituição ao material de carbonato tradicional, no caso carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO₃). Neste trabalho, o resíduo de casca de ovo foi usado como agente formador de poros, em vez do material tradicional de carbonato (calcita). As formulações cerâmicas foram misturadas e homogeneizadas em um misturador cilíndrico por 15 min. O teor de umidade foi ajustado para 7% em peso de água (massa de umidade/massa seca).

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG/DTG) das massas cerâmicas foram feitas em um analisador térmico simultâneo ATG-ATD, marca NETZSCH, JUPITER STA 449C, da temperatura ambiente até 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise térmica dilatométrica das massas cerâmicas foi realizada usando um dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402 C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final de 1300 °C.

As amostras foram prensadas uniaxialmente usando pressão de compactação de 75 MPa em uma matriz de aço cilíndrica de 25 mm de diâmetro (4 g). A prensa manual utilizada é da marca MetalPEM, de 15 toneladas. Após a compactação, as amostras passaram pelo processo de secagem a 110 °C por 24 h em estufa da marca Nova Instruments, modelo NI1512.

Para a realização da etapa de sinterização, foram selecionadas quatro temperaturas de sinterização: 900, 1000, 1100 e 1200 °C, onde para cada temperatura quatro amostras foram sinterizadas. O forno utilizado é da marca Nova Instruments, modelo NI1384, tipo mufla.

Os suportes cerâmicos foram caracterizados em termos de densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e resistência à flexão. Os valores de densidade aparente foram determinados pelo método de imersão em Archimedes em água. Os valores de absorção de água foram determinados a partir das diferenças de peso entre as peças sinterizadas e as saturadas com água (imersão em água a ferver durante 2 h). Devido à geometria dos suportes sinterizados (discos cilíndricos), a resistência à flexão (δf) foi determinado a partir da expressão dada por $\delta f = 2,7\delta t$ (MPa) (HEDFI *et al.*, 2016), onde $\delta t = 2F/\delta dh$ é a resistência à tração determinada pelo método de compressão diametral. F é a carga de ruptura determinada usando uma máquina de teste universal (Instron, modelo 5582) com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min, D é o diâmetro da amostra e h é a espessura da amostra. Análise microestrutural da superfície fraturada dos suportes sinterizados foi realizada por microscopia de varredura a laser usando um microscópio confocal (Microscópio laser de medição 3D, Lext OLS4000).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O padrão de DRX da amostra de caulin é mostrado na Figura 1. As seguintes fases cristalinas foram identificadas: caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), quartzo (SiO_2) e mica ($KAl_2Si_3AlO_{10} (OH)_2$), com predominância de caulinita. Para amostra de casca de ovo in natura, como mostrado na Figura 2, a calcita ($CaCO_3$) é a fase cristalina detectada. Já o resíduo de casca de ovo calcinado é composto essencialmente de portlandita ($Ca(OH)_3$), como mostra a Figura 3.

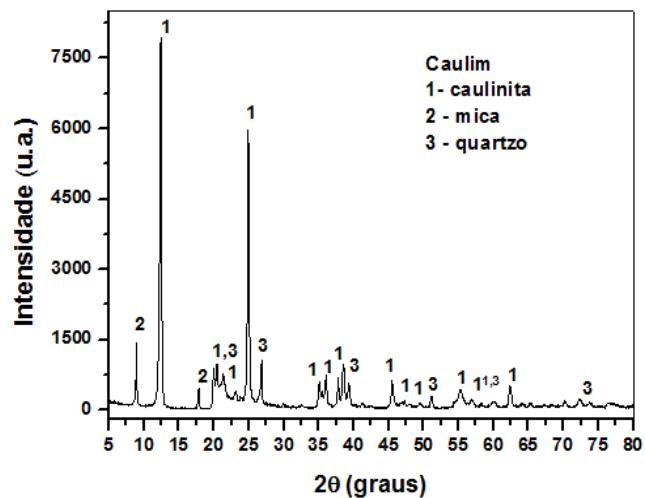


FIGURA 1. Difratograma de raios X do Caulim. Fonte: Acervo Próprio (2019).

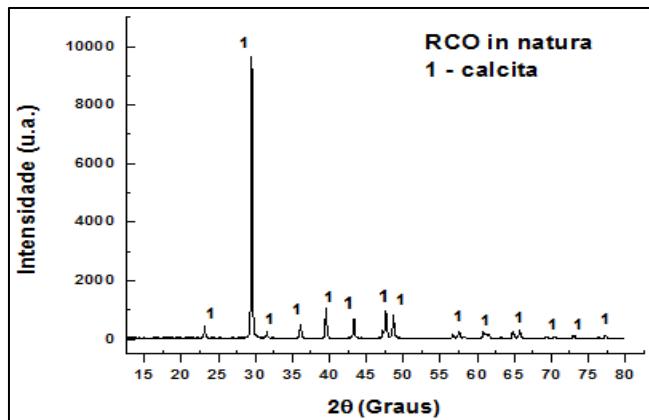


FIGURA 2. Difratograma de raios X do resíduo de casca de ovo in natura. Fonte: Acervo Próprio (2019).

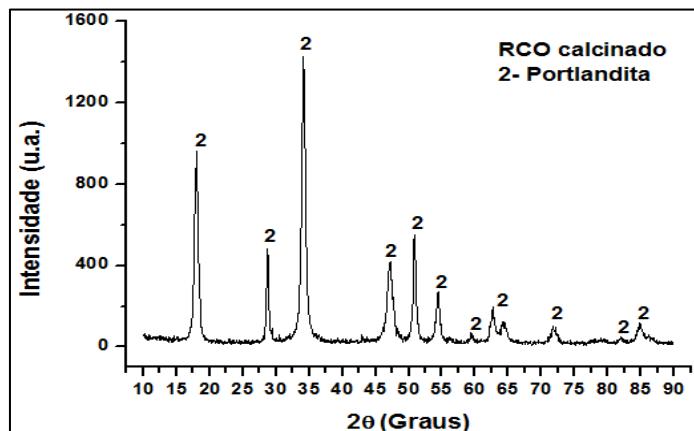


FIGURA 3. Difratograma de raios X do resíduo de casca de ovo calcinado. Fonte: Acervo Próprio (2019).

A composição química e a perda ao fogo das matérias-primas utilizadas são apresentadas na Tabela 1. A amostra de caulim é constituído principalmente por SiO₂ (46,99% em peso) e Al₂O₃ (39,00% em peso). Estes resultados estão de acordo com a difração de raios X resultados (Fig. 1). A perda ao fogo é relativamente alta (12,90% em peso) e está relacionada principalmente à desidroxilação de caulinita (SANTOS *et al.*, 1989). As composições químicas das amostras de resíduos de casca de ovo utilizadas neste trabalho, conforme mostrado na Tabela 1, foram composto essencialmente de óxido de cálcio (CaO). A alta perda ao fogo (45,60% em peso) da amostra de resíduos de casca de ovo in natura pode atribuída à decomposição e combustão da matéria orgânica de calcita, enquanto a perda por ignição (8,91% em peso) da amostra de resíduos de casca de ovo calcinada pode ser atribuída à desidratação da portlandita. Tais resultados estão de acordo com o raio X resultados de difração (Figuras 2 e 3).

TABELA 1. Composição química (% em peso) das matérias-primas usadas.

Componentes	Caulim	Resíduo de Casca de Ovo in Natura	Resíduo de Casca de Ovo Calcinado
CaO	0.05	52.51	90.61
SiO₂	46.99	-	-
Al₂O₃	39.00	-	-
K₂O	0.64	0.80	-
SO₃	-	0.99	0.42
SrO	-	0.10	0.08
Fe₂O₃	0.27	-	-
MgO	0.05	-	-
MnO	0.05	-	-
Na₂O	0.06	-	-
P₂O₅	0.09	-	-
TiO₂	0.05	-	-
P.F.*	12.90	45.60	8.91

*P.F. = Perda ao Fogo

Fonte: Acervo Próprio (2019).

As curvas ATD-ATG para as formulações cerâmicas são apresentadas na Figura 4. Para a formulação MV1 (Figura 4a), as A curva DTA mostrou três eventos endotérmicos acompanhados

de perdas de massa (curva TG): i) um evento a ~ 90 ° C devido à evolução da água fisicamente adsorvida nas partículas sólidas; ii) um evento intenso a $\sim 555,0$ °C devido à desidroxilação de caulinita que se transforma em metacaolinita amorfa (isto é, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \uparrow \text{H}_2\text{O}$) (SANTOS *et al.*, 1989); e iii) um evento a $\sim 790,0$ °C devido à decomposição de calcita na amostra de resíduos de casca de ovo bruta (ou seja, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

A curva DTA também mostrou dois eventos exotérmicos. Um evento exotérmico entre ~ 200 e 400 ° C acompanhou a perda de massa devido à queima de matéria orgânica. A $\sim 1001,0$ °C, um evento exotérmico intenso sem perda de massa também pode ser observada. Este evento é devido à reação entre metacaolinita amorfa e óxido de cálcio, resultando na formação das fases de aluminossilicato de cálcio, principalmente anortita. De fato, o caminho preferencial da reação em caulino / calcita as misturas são dadas por metacaolinita \rightarrow gehlenita \rightarrow anortita (JORDÁN *et al.*, 2001; TRAORÉ *et al.*, 2003). Essa reação também tende a inibir a formação de mulita.

A formulação MV1 apresentou uma perda de massa total de cerca de 19,05%. Na curva DTA da formulação MV2 (Figura 4b) foram identificados quatro eventos endotérmicos acompanhados de perdas de massa. Tais eventos endotérmicos em sequência como o aumento da temperatura estão relacionados à evolução da água fisicamente adsorvida, à desidratação da portlandita a $442,0$ ° C (ou seja, $\text{Ca}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CaO} + \uparrow \text{H}_2\text{O}$), desidroxilação da caulinita e decomposição residual de calcita. Um evento exotérmico sem perda de massa a $1002,0$ ° C corresponde à formação das fases de aluminossilicato de cálcio (JORDÁN *et al.*, 2001; TRAORÉ *et al.*, 2003). A formulação MV2 apresentou uma perda de massa total de cerca de 15,48%.

As curvas dilatométricas das formulações cerâmicas são mostradas na Figura 5. Ambas as formulações apresentaram evolução na sinterização muito semelhante. As pequenas diferenças observadas podem ser atribuídas à natureza dos resíduos de casca de ovo aviária utilizados. Inicialmente, foi observada uma ligeira expansão de até ~ 500 °C, causada principalmente pela expansão térmica das partículas sólidas das matérias-primas de partida. Ambas as formulações mostraram o início do encolhimento a $\sim 595,0$ °C (formulação MV1) e $562,7$ °C (formulação MV2) relacionada principalmente à desidroxilação da caulinita. A ~ 900 °C (formulação MV1) e ~ 950 °C (formulação MV2), observou-se um encolhimento acentuado nas curvas dilatométricas. Esse



comportamento está relacionado aos dois principais eventos que ocorrem simultaneamente, como a formação de fases de aluminossilicato de cálcio por meio de reações em estado sólido e sinterização. Finalmente, as taxas máximas de retração (dL / dt) a 980,1 ° C (formulação MV1) e 985,1 ° C (formulação MV2).

As micrografias confocais das superfícies fraturadas de suportes cerâmicos sinterizados são mostradas na Figura 6 (formulação MV1) e Figura 7 (formulação MV2). Observe que as microestruturas não tiveram grande diferença entre elas. Para todas as temperaturas de sinterização, os suportes de ambas as formulações são caracterizados por uma textura rugosa e estrutura altamente porosa. Pode-se observar um número muito grande de poros abertos de diferentes tamanhos. Tais microestruturas porosas tendem a favorecer boas propriedades de filtração dos suportes cerâmicos produzidos usando resíduos de casca de ovo aviária.

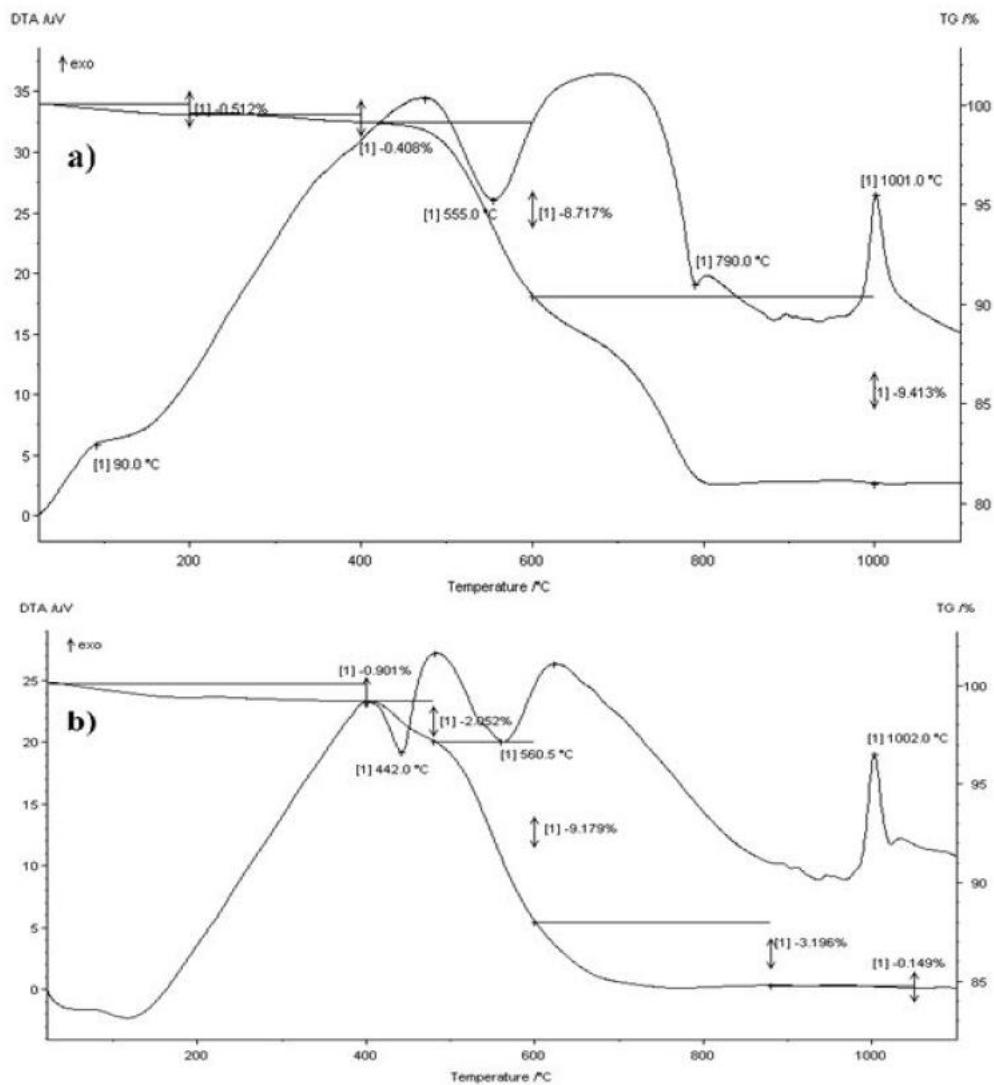


FIGURA 4. Curvas de ATD/ATG das formulações cerâmicas: a) MV1 e b) MV2.

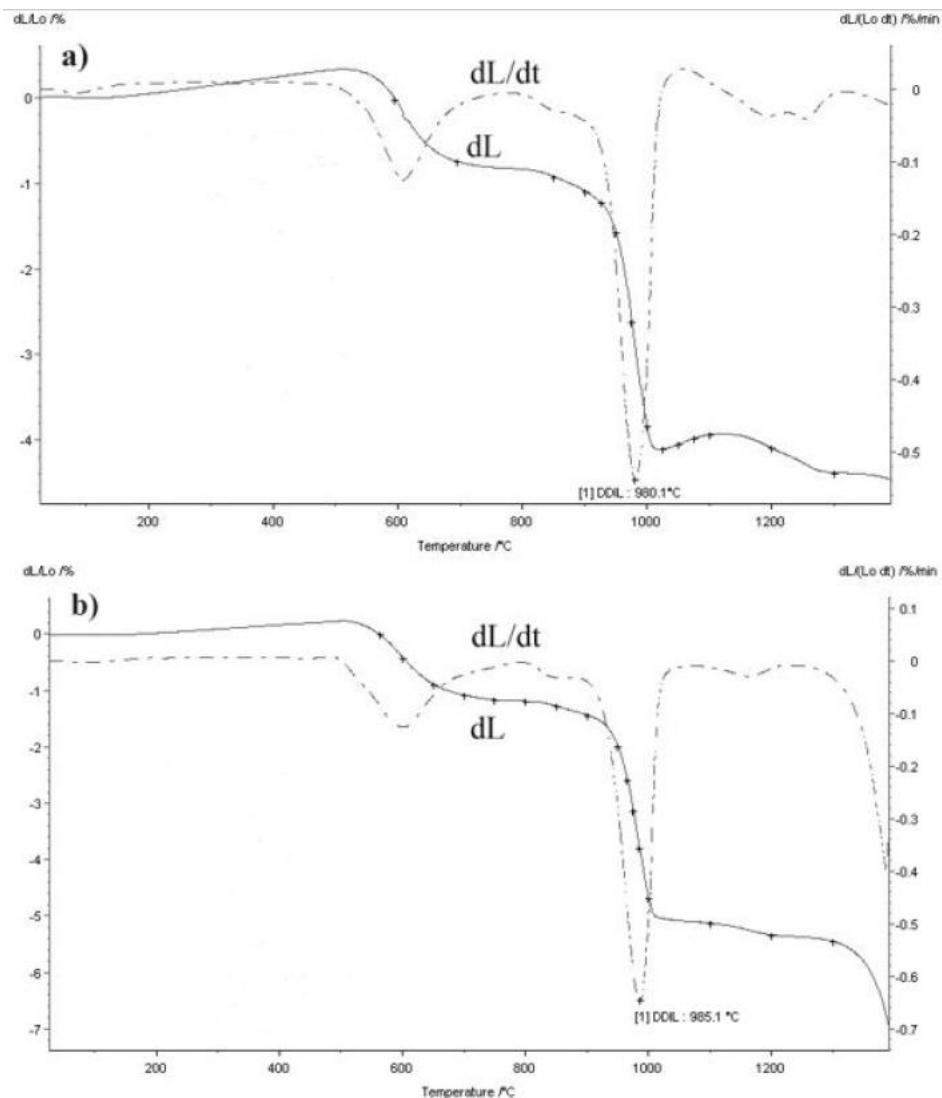


FIGURA 5. Curvas dilatométricas das formulações cerâmicas: a) MV1 e b) MV2.

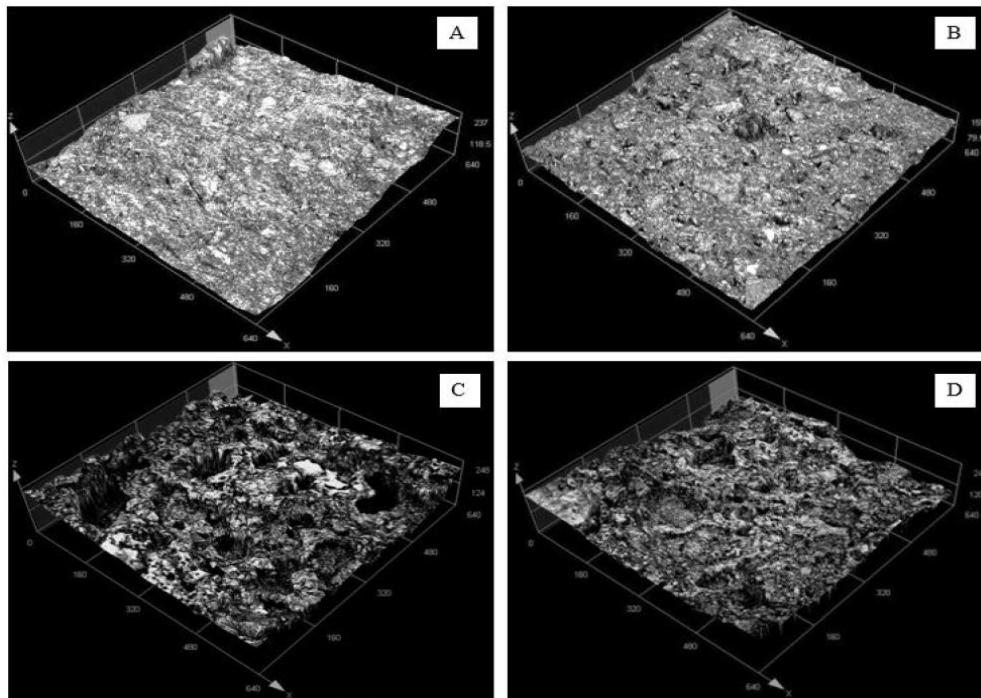


FIGURA 6. Micrografias de confocal-3D das superfícies de fratura dos suportes cerâmicos sinterizados (Formulação MV1): a) 900 °C; b) 1000 °C; c) 1100 °C; e d) 1200 °C.

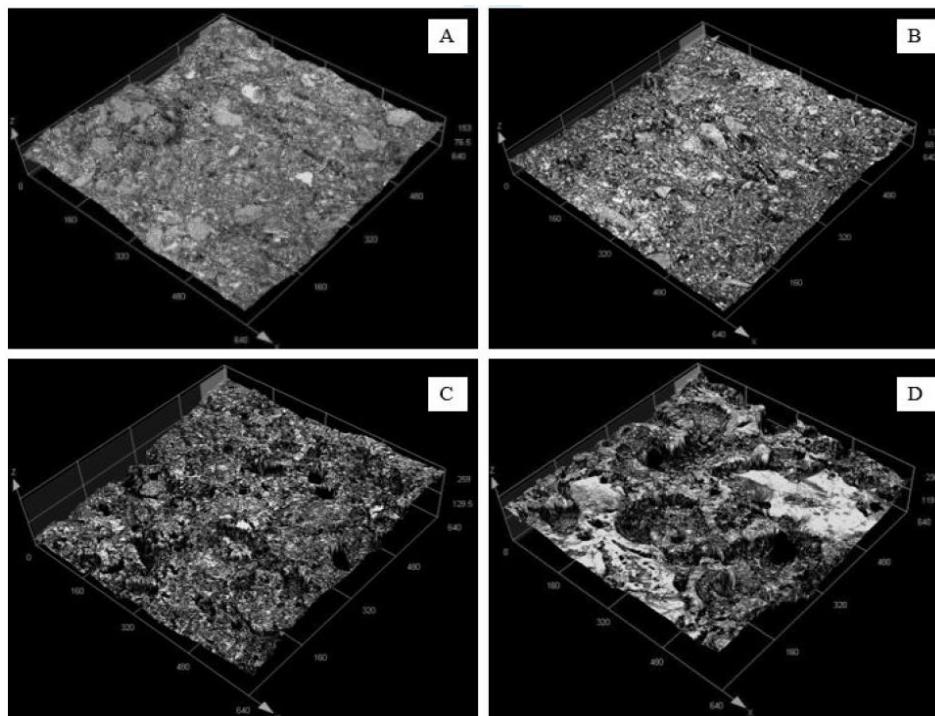


FIGURA 7. Micrografias de confocal-3D das superfícies de fratura dos suportes cerâmicos sinterizados (Formulação MV2): 900 °C; b) 1000 °C; c) 1100 °C; e d) 1200 °C.

A densidade aparente dos suportes sinterizados é mostrada na Figura 8. Os resultados demonstram que não foram observadas diferenças na densidade aparente dos suportes entre as formulações estudadas. Isso está de acordo com as microestruturas sinterizadas (Figuras 6 e 7) e absorção de água (Figura 9). Observe que os suportes sinterizados apresentaram baixo valores de densidade aparente (formulação MV1: 1,55 - 1,64 g / cm³ e formulação MV2: 1,58 - 1,64 g / cm³), devido aos efeitos inversos combinados de sinterização e perda de peso. Por outro lado, o aumento da temperatura de sinterização tende a diminuir a densidade aparente, independentemente da composição da formulação cerâmica. Esse achado está associado principalmente com a formação de maior quantidade de fase anortita, resultando em uma expansão no volume de suporte sinterizado (SOKOLÁR *et al.*, 2012).

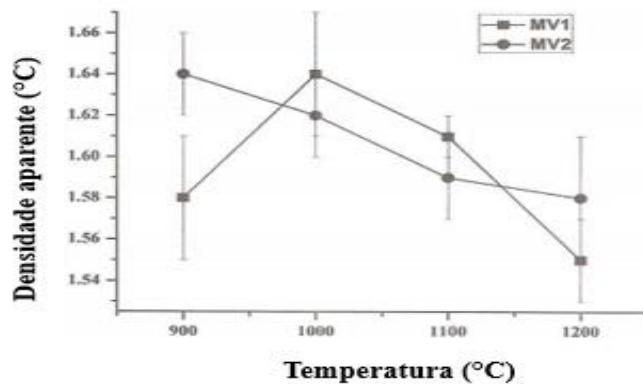


FIGURA 8. Densidade aparente dos suportes cerâmicos.

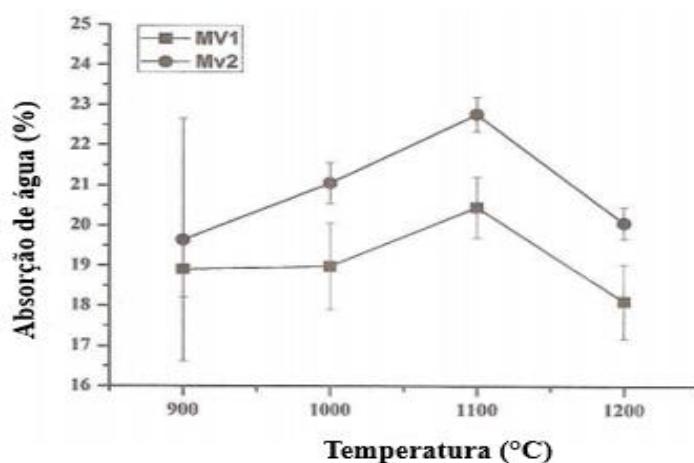


FIGURA 9. Absorção de água dos suportes cerâmicos.

A porosidade aparente dos suportes sinterizados é mostrada na Figura 10. Os resultados indicaram que há apenas pequenas diferenças a porosidade aparente dos suportes sinterizados. Esse comportamento está de acordo com a densidade aparente (Figura 8) e absorção de água (Figura 9). Para ambas as formulações, os suportes cerâmicos apresentaram altos valores de porosidade aparente: MV1: 31,25 - 33,06% e MV2: 31,86 - 36,26%. Esses resultados indicam que os suportes porosos sinterizados têm potencial para serem aplicada ao fabrico de membranas de filtração de baixo custo (LIMA *et al.*, 2011), independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo galináceo utilizado na formulação de corpo cerâmico.

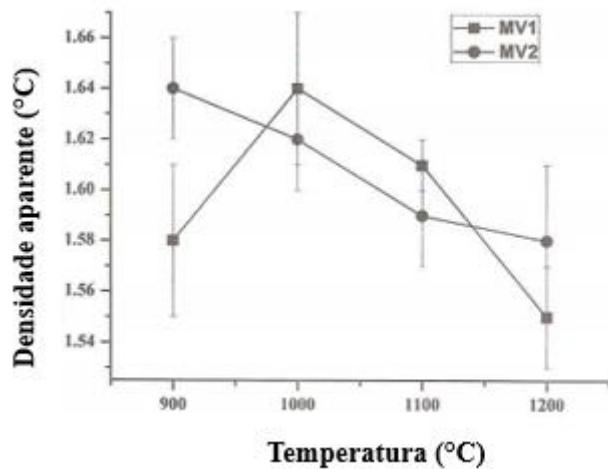


FIGURA 10: Porosidade aparente dos suportes cerâmicos.

A resistência à flexão dos suportes cerâmicos sinterizados é mostrada na Figura 11. Como esperado, a natureza dos resíduos de casca do ovo não tiveram influência significativa na resistência mecânica. Esse comportamento está de acordo com as microestruturas e propriedades físicas. Os resultados também mostraram que a resistência à flexão dos suportes cerâmicos aumentou com o aumento da temperatura de queima.

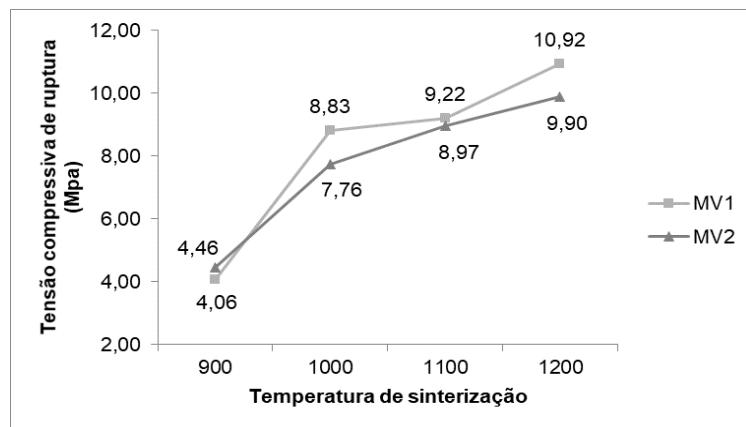


FIGURA 11. Tensão de ruptura a flexão dos suportes cerâmicos.

Esse achado está essencialmente associado a dois fatores principais: i) fase anortita formada por maior resistência mecânica (VODOVÁ *et al.*, 2014); e ii) maior grau de sinterização dos suportes cerâmicos, como mostrado nas curvas dilatométricas (Figura 5). Os suportes cerâmicos apresentaram valores de resistência à flexão na faixa de 10,96 - 29,50 MPa (formulação MV1) e 12,06 - 26,73 MPa (formulação MV2). Assim, os suportes cerâmicos porosos produzidos com resíduos de casca de ovo aviária têm resistência mecânica para aplicação em membranas de filtração (KOURAS *et al.*, 2017).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstrou que os resíduos de casca de ovo galináceos podem ser usados como matéria-prima de baixo custo para produzir poros nos suportes cerâmicos para aplicação em membranas de filtração. Isto é muito importante, porque a incorporação de resíduos de casca de ovo no corpo de caulin pode contribuir para reduzir os problemas ambientais do processamento de alimentos indústria em todo o mundo.

As formulações testadas usando resíduos de casca de ovo in natura e calcinados como fontes alternativas de matéria-prima apresentaram apenas pequenas alterações no comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades físicas e mecânicas dos suportes cerâmicos porosos produzidos em diferentes temperaturas de sinterização.

Os resultados de porosidade aparente e resistência à flexão mostraram que os suportes cerâmicos porosos poderiam ser convenientemente usados para produzir membranas cerâmicas

de filtração, com vantagens, incluindo a disposição final sustentável de resíduos de casca de ovo aviária da indústria de processamento de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ANDREOLA, F., BARBIERI, L., LANCELLOTTI, I., LEONELLI, C., MANFREDINI, T. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies, *Ceramics International*, 42, p. 13333–13338, 2016..
- BENITO, J. M.; CONESA, A.; RUBIO, F.; RODRIGUEZ, M. A. Preparação e caracterização de membranas tubulares de cerâmica para tratamento de emulsões oleosas. *J. Eur. Ceramic Soc.*, 25: 1895-1903, 2005.
- CHEN, G.; QI, H.; XING, W.; XU, N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. *Journal of Membrane Science*;318(1-2):38-44, 2008.
- FRASER, A.C.; CUSAK, M. Characterization of raw egg shell powder, *The Am. Microsc. Anal.* 53, 23-24, 2002.
- HARABI, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERABA, F.; GUECHI, A.; FOUGHALI, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 1329-1340, 2014.
- HEDFI, I.; HAMDI, N.; RODRIGUEZ, M. A.; SRASRA, E. Development of a low cost micro-porous ceramic membrane from kaolim and alumina, using the lignite as porogen agent, *Ceram. Int.* 42, 5089-5093, 2016.
- JORDÁN, M. M.; SANFELÍU, T.; DE LA FUENTE, C. Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 20 87–95, 2001.
- KOURAS, N.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; FOUGUALI, L.; POLICICCHIO, A.; STELITANO, S.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. *J. Eur. Ceram. Soc.* 37, 3159-3165, 2017.
- LIMA, R. C. O.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, M. C.; SILVA, S. D. Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V. 6, N.3 163-169, 2011.
- PARSONS, A.H. Structure of the eggshell. *Poult. Sci.*, v.61, p.2013-2021, 1982.
- SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, volume 1, 2^a. edição, Edgard Blücher, São Paulo, 1989.

SARKAR, S.; BAMDYOPADHYAY, S.; LARBOT, A.; CERNEAUX, S. New clay-alumina porous capillary supports for filtration application. *J. Membr. Sci.* 392-393, 130–136, 2012.

SILVA, L. C. A.; SILVA, E. A.; MONTEIRO, M. R.; SILVA, C.; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Appl. Clay Sci.*, v.102, p.121–127, 2014.

SOKOLÁŘ, R. et al. Mechanical properties of ceramic bodies based on calcite waste, *Ceramics International*, V. 38, Issue 8, pp. 6607-6612, 2012.

TARHAN, M. B.; AYDIN, T. The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. *Ceram. Int.* 42, 17110–17115, 2016

TRAORÉ, K.; KABRÉ, T. S.; BLANCHART, P. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International* 29, 377-383, 2003.

VODOVÁ, L.; SOKOVAR, R.; HROUDOVA, J. *Int. J. Civ. Environ. Struct. Constru. Archit. Eng.* 8, 717–720, 2014.

ZAIOU, S. et al. Sintering of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, *Ceramica*, V. 62, Issue 364, pp. 317-322, 2016.