

Estudo mineralógico de pozolanas de cinzas volantes por difratometria de raios X (*).

YUSHIRO KIHARA(**)(***),
JORGE KIYOSHI SHUKUZAWA(***) e
VALDIR APARECIDO ZAMPIERI(***)

ABSTRACT MINERALOGICAL STUDY OF FLY ASH POZZOLANS BY X-RAY POWDER DIFFRACTION

The study of pozzolans is increasing in the Portland cement industry, due to the advantages of their use, either technical, either economical. This paper describes the results of X-ray powder diffraction studies of fly ashes from thermoelectric usines from Figueiras (PR); Jorge Lacerda (SC); Charqueadas (RS); São Jerônimo (RS) and Presidente Médici (RS); they are used in the manufacture of pozzolanic Portland cement.

INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento dos custos energéticos nos últimos anos, a indústria cimenteira vem se empenhando, com afinco, na procura de novas fontes alternativas, visando baratear seus custos de produção. Além da substituição do óleo combustível por carvão mineral nos fornos rotativos, o incremento da produção de cimentos com adições vem despertando interesse especial junto aos produtores e autoridades governamentais. Como material de adição em cimentos portland pozolânicos, a cinza volante, proveniente de usinas termelétricas, tem demonstrado ser bastante vantajosa, tanto no aspecto técnico como econômico. Assim, o melhor conhecimento das características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas torna-se importante, na medida em que fornece subsí-

dios para estudos tecnológicos e aplicações no campo da construção civil.

Este trabalho trata da mineralogia das cinzas volantes das usinas termelétricas nacionais, cujo estudo foi desenvolvido por meio da técnica de difratometria de raios-X.

GENERALIDADES

Cinza volante é o subproduto de usinas termelétricas, resultante da combustão do carvão mineral, utilizado como combustível. É o resíduo sólido, finamente dividido, produto da calcinação de argilominerais, carbonatos, sulfetos e outros, formado na câmara de combustão das caldeiras. Após a combustão, as cinzas formadas são transportadas pelo fluxo dos gases e coletadas nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos. As cinzas volantes são consideradas materiais pozolânicos por apresentarem capacidade de reação com cal, em presença de água, em condições normais,

originando a formação de novos compostos com propriedades aglomerantes. Dentre as pozolanas artificiais são as mais utilizadas e conhecidas, representando no Brasil, mais de 90% das pozolanas utilizadas(1).

Quimicamente as cinzas volantes nacionais apresentam composição silico-aluminosa, com teores de SiO_2 e Al_2O_3 variando de 55% a 70% e 20% a 30%, respectivamente, com exceção das cinzas da Usina Termoelétrica de Figueira que possuem maior teor de Fe_2O_3 , em detrimento de SiO_2 e Al_2O_3 (Tabela I). Embora a composição química global varie dentro de limites mais ou menos definidos, as partículas individuais são extremamente heterogêneas, cuja composição depende essencialmente das condições de calcinação e características do carvão. Qualquer variação desses parâmetros, acarretará mudanças significativas na sua composição.

O carvão pulverizado, utilizado como combustível, principalmente aqueles

TABELA I				
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS VOLANTES NACIONAIS				
Termelétrica	Figueira (PR)	Jorge Lacerda (SC)	Charqueadas (RS)	Pres. Médici (RS)
PF	16,86	2,61	2,08	0,45
SiO_2	33,09	55,62	63,80	69,01
Al_2O_3	11,65	28,65	25,69	21,33
Fe_2O_3	32,65	7,15	4,10	6,30
CaO	1,58	1,36	1,66	0,54
MgO	1,14	0,94	0,75	0,54
SO_3	1,24	0,35	0,11	0,23
Na_2O	0,88	0,23	0,58	0,44
K_2O	1,51	2,32	1,38	1,12

(*) Trabalho apresentado ao XXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, Junho de 1983.

(**) Instituto de Geo-Ciências da Universidade de São Paulo.

(***) Associação Brasileira de Cimento Portland - Av. Torres de Oliveira, 76 - CEP 05347, Jaguaré, São Paulo, SP.

com alto teor em cinzas, é constituído de fragmentos muito heterogêneos quanto à composição mineralógica e ao poder calorífico. Alguns são constituídos essencialmente de matéria carbonosa, outros de mistura íntima, em proporções bem variadas, de matéria carbonosa e mineral (silicatos, sulfetos, carbonatos, etc). Desse modo quando da combustão do carvão, os minerais associados (argilominerais, sulfetos, carbonatos e outros) são liberados na forma de cinzas, cujas características composicionais e microestruturais variam segundo o sistema de calcinação. Nas termoelétricas mais antigas, o carvão mineral utilizado é britado e calcinado em fornalhas com grelha fixa ou móvel. As cinzas formadas depositam-se, principalmente, abaixo das grelhas ou nas suas extremidades. Somente uma pequena parte é transportada pelos gases, depositando-se ao longo das canaletas, nos pontos de mudanças de direção, ou expelidas pela chaminé. Neste sistema, 85% a 90% do material é fundido, apresentando aspecto escoriáceo e constituindo-se de fragmentos irregulares de formas angulosas e arredondadas, com granulação mais grosseira. As frações mais finas, transportadas pelos gases constituem 10% a 15%(2). No Brasil, somente as termelétricas de São Jerônimo (RS) e Jorge Lacerda (SC), têm sistema de calcinação de carvão em grelha.

Nas termoelétricas mais modernas, utiliza-se o carvão mineral pulverizado e sua combustão é efetuada por meio de queimadores, em câmaras de combustão. Uma parte das cinzas (botton slag), de aspecto mais grosseiro, deposita-se na parte inferior da câmara de combustão (10% a 20%) e o restante (80% a 90%) é transportado pelos gases e coletados nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, constituindo as cinzas volantes propriamente ditas (fly ash). Essas cinzas são de granulação muito fina (0,5µm a 200µm) e morfologicamente são arredondadas(2). No Brasil, as principais termelétricas movidas a carvão mineral, Jorge Lacerda (PR) têm sistema de calcinação por meio de queimadores, sendo os dois primeiros dotados de precipitadores eletrostáticos.

MINERALOGIA DAS FASES CRISTALINAS

As cinzas volantes são constituídas predominantemente por vidro sílico-alumínoso, quartzo, mulita, magnetita e hematita. Secundariamente, diferentes pesquisadores têm encontrado uma mineralogia complexa e variada, em função da composição do carvão, ambiente de armazenamento, condições de calcinação, etc. Simon e Jeffery(3), estudando cinzas inglesas, encontraram os seguintes constituintes secundários: cal livre (CaO), anidrita (CaSO₄), gipsita (CaSO₄ · 2H₂O), ferrito cálcico (2CaO · Fe₂O₃), anatásio (TiO₂) e aluminogama (Al₂O₃). Rehsi(4), estudando cinzas de lignito da Índia, encontrou gesso e melilita.

A mulita constitui uma das principais fases cristalizadas e tem importante papel, juntamente com o quartzo, na qualidade da pozolana. Entine(5) em estudos microscópicos de varredura, verificou que após 6 meses de hidratação, as partículas de cinzas volantes mais reativas, eram aquelas que continham inclusões de quartzo e mulita e não as totalmente vítreas. Nas cinzas, a mulita ocorre como inclusões aciculares na fase vítrea, à semelhança das agulhas de rutilo em quartzo. Sua gênese é decorrente das reações de mulitização da caulinita, quando do processo de combustão do carvão.

O quartzo é um mineral associado ao carvão, de origem detrítica e participa na formação da fase vítrea, podendo

transformar-se parcialmente em cristobalita, em condições particulares de alta temperatura. Normalmente ocorre sob forma angulosa e individualizada, embora sua ocorrência como inclusão possa também ser observada.

A magnetita e a hematita têm origem, principalmente, a partir de sulfetos de ferro na forma de pirita, marcassita e pirrotita. Ocorrem normalmente sob forma de opacos magnéticos esféricos ou como inclusões esféricas, regulares e irregulares na fase vítrea. Estão intimamente associados sob forma de grãos esféricos, sendo pouco comum observá-los na forma individualizada.

A composição mineralógica de cinzas volantes obtida por diversos autores pode ser observada na Tabela II.

ESTUDO EXPERIMENTAL

POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Princípios do método — Os raios-X são ondas eletromagnéticas, similares à luz, de comprimentos de onda muito curtos, entre 0,1Å e 10Å. Os cristais apresentam uma estrutura atômica cujos intervalos entre os planos reticulares são da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de ondas de raios-X. Em consequência, os raios-X são difratados pelos retículos cristalinos, como a luz é pelos cristais, produzindo fenômenos de interferência semelhantes. As condições de difração de uma radiação, para uma família de planos reticulares, é definida pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). A intensidade de reflexão de uma

TABELA II				
COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE CINZAS VOLANTES				
Componente	Cinzas do Japão (a)	Cinzas da Inglaterra		Cinzas dos Estados Unidos
		(b)	(c)	
Quartzo	5,4 - 11,8%	2,2 - 8,5%	1 - 8,5%	até 4%
Mulita	7,8 - 18,2%	6,5 - 14%	9 - 35%	até 16%
Magnetita	0,4 - 5,3%	1,1 - 2,7%	até 5%	até 30%
Hematita	—	0,8 - 2,6%	até 1%	até 8%
Vidro	69,4 - 84,4%	71 - 86%	52 - 87%	64 - 80%
Carbono	0,5 - 1,2%	0,6 - 3,1%	2 - 3,1%	até 19%

(a) Kokubo em doze amostras(6). (b) Watt e Thorne em sete amostras(7). (c) Simon e Jeffery em doze amostras(3).

mesma família de planos reticulares varia com a constituição da malha elemental e da natureza dos constituintes do cristal. Cada espécie cristalina apresenta um diagrama de difração característico, representado por raios de difração cuja posição e intensidade correspondem à sua estrutura cristalina. Numa mistura de substâncias cristalinas, pode ocorrer a superposição de diversas raios de difração de cristais distintos, o que pode dificultar a identificação das fases. A análise quantitativa por difratometria de raios-X fundamenta-se no princípio que as intensidades das raios de difração de uma fase cristalina são diretamente proporcionais à sua concentração. Klug e Alexander(8) demonstram esse princípio através da equação:

$$I_1 = \frac{K_1 x_1}{q_1 [x_1 u_1 + (1 - x_1) u_m]}, \text{ onde:}$$

I_1 = intensidade da raia do mineral;
 x_1 = concentração do mineral; q_1 = massa específica do mineral; u_1 = coeficiente de absorção de massa do mineral;
 u_m = coeficiente de absorção de massa da matriz.

Os métodos quantitativos baseiam-se na comparação da intensidade de raia de uma fase mineralógica a ser quantificada da amostra, com a intensidade da mesma raia de padrões adequadamente preparados ou selecionados(9).

Caracterização mineralógica qualitativa
 — Diversas amostras de cinzas volantes, representativas das usinas termelétricas de Figueira (PR), Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS), São Jerônimo (RS) e Presidente Médici (RS), foram submetidas à análise difratométrica qualitativa. Foi utilizado um difratômetro, marca RIGAKU, modelo Geigerflex 2037, equipado com goniômetro de varredura horizontal e tubo de cobre, com potência de 1,5 kW.

Com base nos difratogramas ilustrados na Figura 1, a fase cristalizada das diversas cinzas volantes revelou ser constituída de quartzo, mulita, hematita e magnetita, cuja distribuição e ocorrência pode ser visualizada na Tabela III. O exame mais acurado dos difratogramas permite observar a elevação do ruído de fundo entre 15° e 35° (halo de amorfização) devido à presença de material

TABELA III				
FASES CRISTALIZADAS EM CINZAS VOLANTES				
Procedência	Quartzo	Mulita	Hematita	Magnetita
Figueira (PR)	+++	+	+	+
Jorge Lacerda (S)	++	+++	+	+
Charqueadas (RS)	+++	++	+	+
São Jerônimo (RS)	++	++	+	+
Presidente Médici (RS)	+++	++	+	+

(+) Frequência baixa; (++) Frequência média; (+++) Frequência alta.

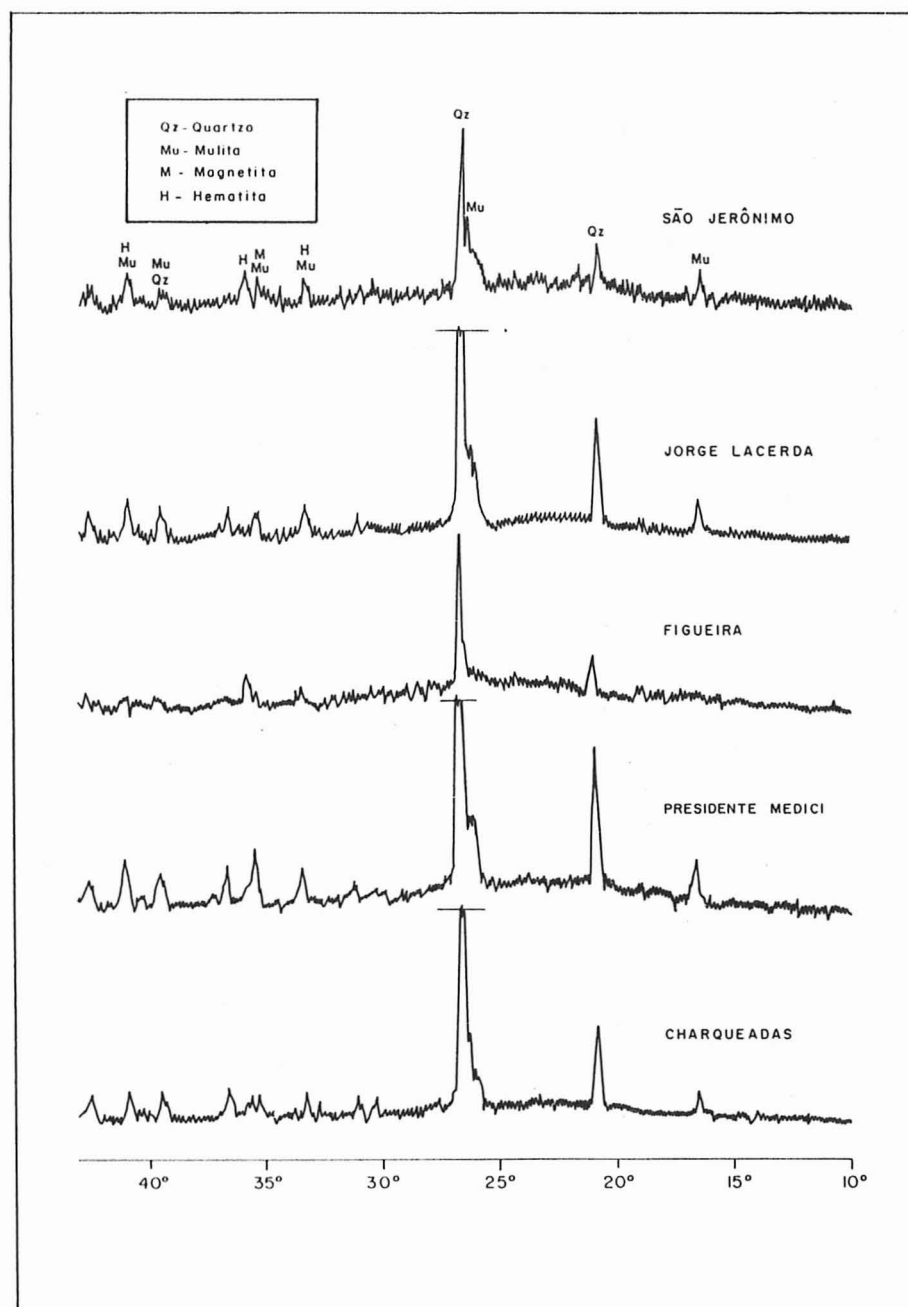


Figura 1 — Difratogramas das cinzas volantes nacionais.

TABELA IV									
COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS PADRÕES									
Série quartzo					Série mulita				
Padrão	Quartzo (g)	Matriz (g)	Fluorita (g)	Adição de quartzo	Padrão	Mulita (g)	Matriz (g)	Fluorita (g)	Adição de mulita
Q0	—	10,000	1,000	0%	M0		10,000	1,000	0%
Q1	1,000	9,000	1,000	10,0%	M1	1,000	9,000	1,000	10,0%
Q2	2,000	8,000	1,000	20,0%	M2	2,000	8,000	1,000	20,0%
Q3	3,000	7,000	1,000	30,0%	M3	3,000	7,000	1,000	30,0%

TABELA V		
RAIAS DE DIFRAÇÃO USADAS		
Composto	d (Å)	2θ°
Fluorita	3,15	27,0° ~ 29,5°
Quartzo	4,26	19,5° ~ 22,0°
Mulita	5,37	15,0° ~ 17,5°

TABELA VI				
COEFICIENTE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O MÉTODO DE PADRÃO INTERNO				
Mineral	Coefficiente A	Coefficiente B	Coefficiente de correlação (r)	Desvio quadrático médio (o)
Quartzo	41,417	2,843	0,9990	0,5%
Mulita	55,914	4,583	0,9979	1,0%

TABELA VII		
DETERMINAÇÃO DE QUARTZO E MULITA NA AMOSTRA JL-4		
Método	Quartzo (%)	Mulita (%)
adições	17	26
padrão interno	17	24

$$\% \text{ Mineral} = A \times \frac{I_{\text{mineral}}}{I_{\text{fluorita}}} + B$$

TABELA VIII			
RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÕES PELA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X			
Termelétrica	Amostra nº	Quartzo (%)	Mulita (%)
Figueira (PR)	F-1	10	< 5
	F-2	13	< 5
	F-3	13	< 5
Jorge Lacerda (SC)	JL- 0	17	21
	JL- 1	20	25
	JL- 2	14	15
	JL- 3	17	21
	JL- 4	17	24
	JL- 5	16	25
	JL- 6	16	23
	JL- 7	17	24
	JL- 8	17	21
	JL- 9	16	22
	JL-10	13	27
	JL-11	15	23
São Jerônimo (RS)	SJ-1	24	18
	SJ-2	15	17
Charqueadas (RS)	C-1	29	11
	C-2	40	16
	C-3	31	21
	C-4	32	24
Presidente Médici (RS)	PM-1	32	21
	PM-2	36	16

vítreo.

Como pode ser observado, as diferenças de composição mineralógica, do ponto de vista qualitativo, são pequenas, mesmo em se tratando de cinzas volantes de diversas procedências. A maior diferença foi notada nas amostras de Figueira, cujas intensidades das raías de difração de mulita são muito baixas. Além disso, a elevação do ruído de fundo, evidenciou alto teor de ferro nessas amostras. Complementarmente ao estudo difratométrico, a absorção sob microscópio de luz transmitida revelou que a fase vítrea é o componente principal das cinzas volantes examinadas, tendo sido verificada também, a presença de material carbonoso em quantidades significativas. **Quantificação de quartzo e mulita** — A confecção de curvas de calibração a partir de compostos puros para cinzas volantes é problemática, devido à presença de material carbonoso e vítreo em sua

composição, tendo-se optado, assim, pela utilização de uma metodologia combinada do método das adições e do padrão interno.

a) Método das adições: o método fundamenta-se em obter uma curva de calibração a partir da adição, em porcentagens crescentes, da fase mineralógica a ser quantificada na mistura. A partir da curva obtida, pode-se extrapolar o teor da fase de interesse na mistura.

b) Método do padrão interno: o método consiste em comparar a intensidade da fase mineralógica a ser dosada na mistura com a intensidade da raia selecionada de um componente (padrão interno), acrescido à mistura em proporção determinada. Utilizando-se de uma curva de calibração do fator analítico

$$I_R: \frac{I_{\text{mineral}}}{I_{\text{padrão}}} \text{ em função da concentra-}$$

ção desta fase em amostras com concentração conhecida (misturas padrão), calcula-se o teor da fase de interesse. Este método tem como grande vantagem a eliminação da medida do coeficiente de absorção da massa da mistura e é considerado o mais recomendado e utilizado na determinação quantitativa precisa de fases mineralógicas.

Preparação das amostras e condições operatórias — Inicialmente, foram preparadas duas séries de amostras padrões, adicionando-se na amostra de cinza volante JL-O, denominada ora em diante de matriz, quantidades crescentes de quartzo e mulita, e quantidades constantes de fluorita (10,0%), esta última com função de padrão interno (Tabela IV). Para uniformizar a granulometria das amostras padrões, a matriz, o quartzo, a mulita e a fluorita foram submetidas a moagem em almofariz de porcelana, de modo que passassem na peneira nº 200 (<74µm). Uma vez acertadas as proporções, as amostras padrões foram homogeneizadas e moídas simultaneamente no moinho vibratório Herzog, durante um minuto. As raia de difração selecionadas e os respectivos intervalos angulares de varredura são apresentados na Tabela V.

As intensidades das raia de difração foram obtidas por integração da área da raia de difração, com desconto do ruído de fundo (background), utilizando a

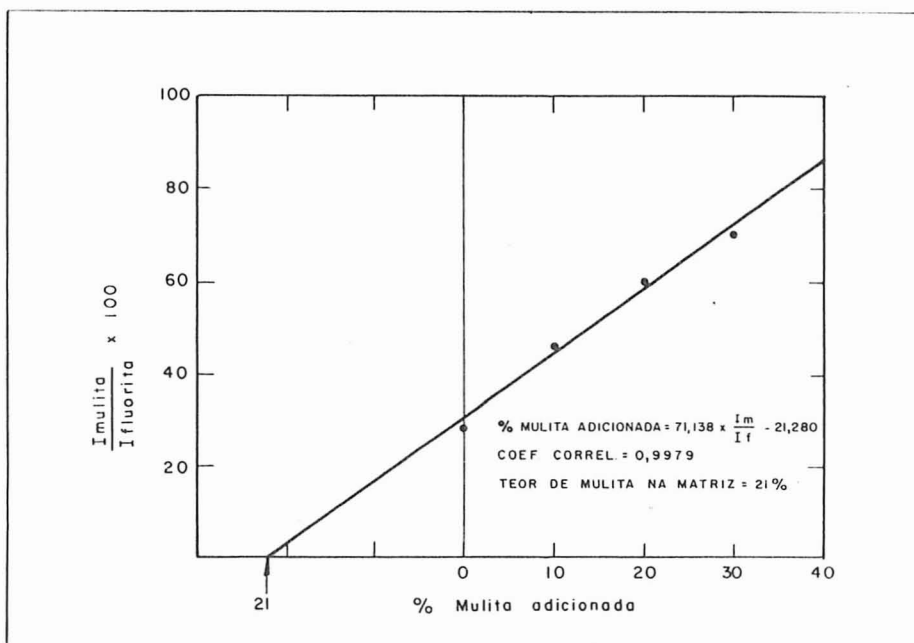


Figura 2 — Determinação do teor de mulita na matriz (amostra JL-O), pelo método das adições.

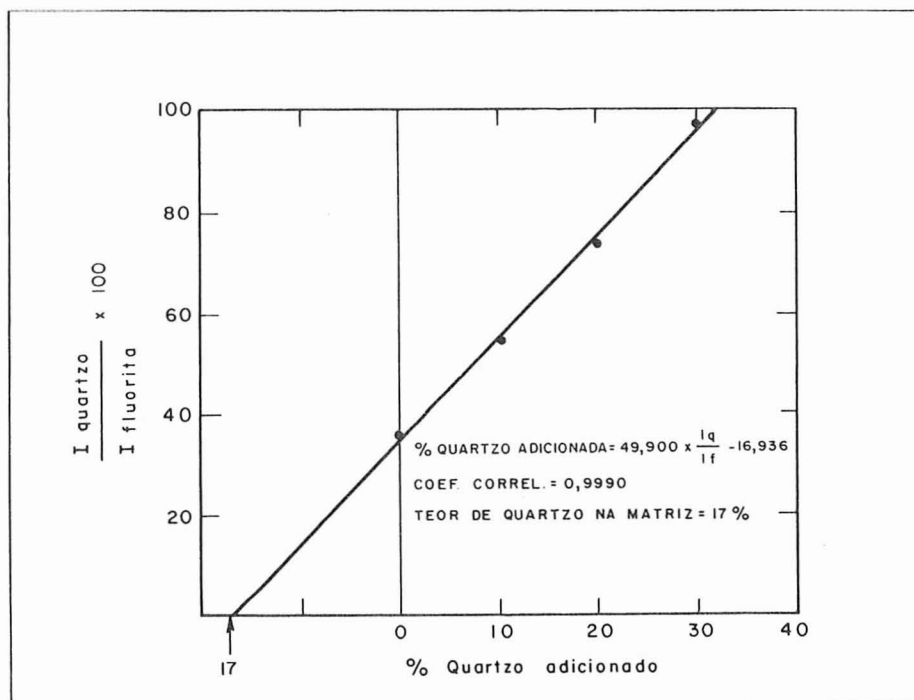


Figura 3 — Determinação do teor de quartzo, na matriz (amostra JL-O), pelo método das adições.

técnica de varredura descontínua (step scanning). A cada intervalo de 0,5° a intensidade da raia de difração foi submetida a um tempo de contagem de 10 segundos, sendo registrada tanto graficamente, como sob a forma de contagens, com auxílio da processadora Hewlet Packard 9810A. As condições operatórias, comuns às duas séries, fo-

ram as seguintes:

radiação. K-alfa do cobre
tensão. 35 kV
corrente. 15mA
velocidade de varredura 1°/min
fenda receptora. 0,30 mm
fenda divergente 1/2°
fenda de espalhamento. 1/2°
Curvas de calibração — Para a obtenção

da intensidade das raia de difração, foram preparadas 3 lâminas para cada amostra padrão, sendo considerada a média de três determinações na elaboração dos gráficos, que expressam a variação da intensidade da raia em função dos teores adicionados de quartzo e mulita. Como pode ser observado nas Figuras 2 e 3, as curvas não passam pela origem, cortando as abcissas em valores negativos. Em termos absolutos, estes valores representam os teores de quartzo e mulita presentes originalmente na matriz (amostra JL-O), que são de 17% e 21%, respectivamente. Uma vez conhecidos os teores de quartzo e mulita na matriz, procedeu-se à correção da porcentagem desses dois componentes nas amostras padrões, obtendo-se, assim, as curvas de calibração definitivas (Figuras 4 e 5).

A determinação dos teores de quartzo e mulita em amostras desconhecidas é feita mediante a adição de 10% de fluorita (padrão interno) e utilização dos coeficientes da curva de calibração (Tabela VI) que relacionam a intensidade relativa de cada componente com sua respectiva concentração na amostra. O desvio quadrático médio, expresso em termos absolutos, exprime o afastamento médio dos pontos da curva de calibração em relação à reta, tendo sido obtidos desvios de 0,5% e 1%, respectivamente para quartzo e mulita. De acordo com as curvas de calibração, verificou-se que o limite de detecção de quartzo e mulita em cinzas volantes, utilizando as raia de referência 4,26Å e 5,37Å, são de 3% e 5%, respectivamente.

Para comprovar a compatibilidade dos métodos de quantificação utilizados, a amostra JL-4, foi analisada pelo método das adições e pelo método do padrão interno. Pelos resultados que constam na Tabela VII, pode-se verificar que os dois métodos são compatíveis, observando-se menor dispersão na determinação do quartzo. A mulita, devido ao seu hábito acicular, é suscetível à orientação preferencial e, este fato explica, em parte, a maior dispersão encontrada.

Definidos os coeficientes da curva de calibração a serem utilizados, foram analisadas 26 amostras representativas da produção nacional de cinzas volantes,

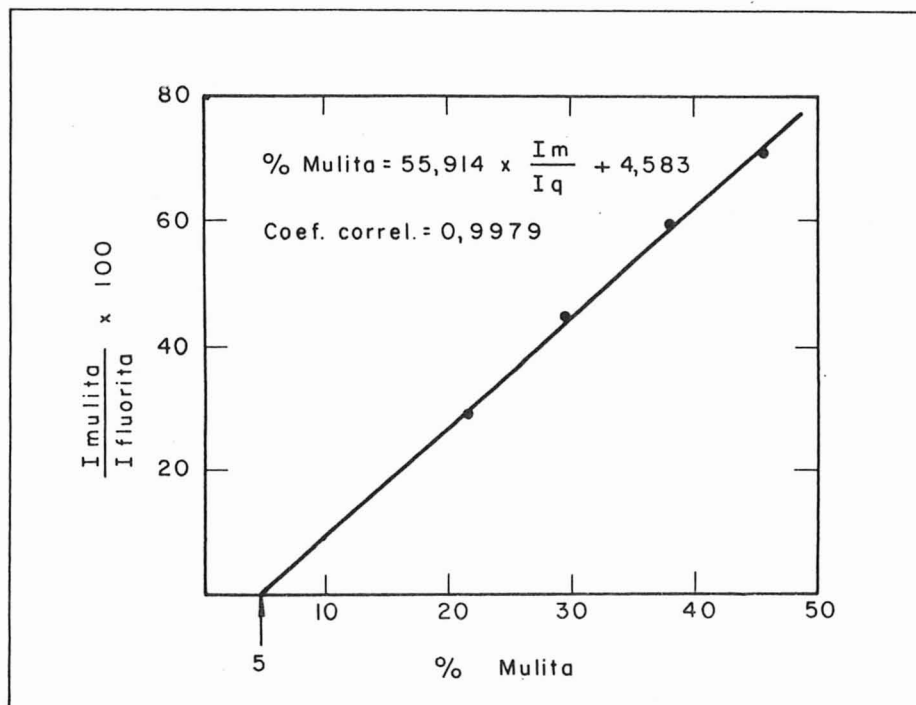


Figura 4 — Curva de calibração da mulita para o método do padrão interno.

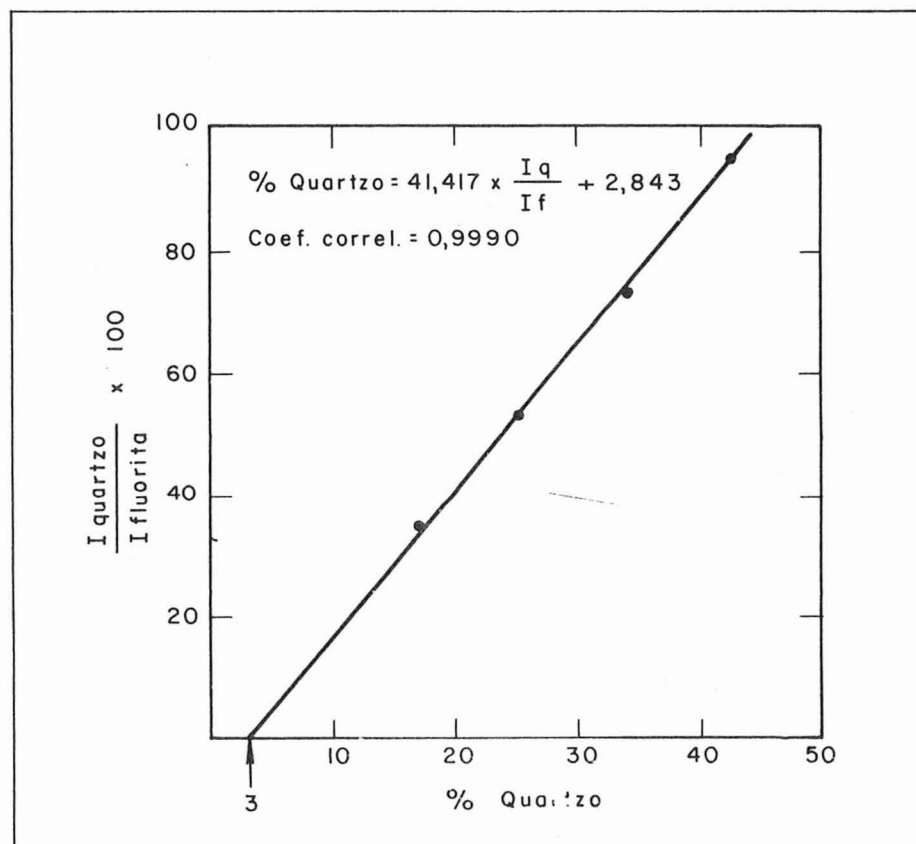


Figura 5 — Curva de calibração do quartzo para o método do padrão interno.

provenientes das cinco termelétricas, cujos resultados são apresentados na Tabela VIII.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

As cinzas volantes nacionais são constituídas mineralogicamente por uma fase

vítrea de natureza sílico-aluminosa e, secundariamente, por mulita, quartzo, hematita e magnetita. Associado aos grãos de cinzas é comum a ocorrência de carbono amorfo.

A formação da fase vítrea está relacionada à frequência de argilominerais presentes no carvão e às suas condições de combustão. Constitui o componente reativo nas reações pozolânicas com cal e sua presença é evidenciada pelo halo de amorfização observado nos difratogramas entre 15° e 35°.

A mulita origina-se, principalmente, da caulinita por reações de mulitização durante a combustão do carvão e encontra-se sob a forma de inclusões na fase vítrea. Ocorre com frequência nas cinzas de Jorge Lacerda (SC), São Jerônimo (RS), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS). Nas cinzas de Figueira (PR) foi detectada em baixas proporções, com teores menores que 5%.

O quartzo tem sua frequência diminuída na cinza, em função da temperatura de calcinação e finura do carvão, participando na formação da fase vítrea e

transformando-se parcialmente em cristobalita, em condições particulares de alta temperatura. Ocorre como grãos irregulares individualizados associados a partículas carbonosas e como inclusões na fase vítrea. Os teores mais altos de quartzo foram determinados nas cinzas de Presidente Médici (RS) e Charqueadas (RS). O teor de quartzo nas cinzas está relacionado, principalmente, à sua frequência no carvão que lhe deu origem. Os resultados obtidos indicam que os carvões do Rio Grande do Sul são mais quartzosos que os carvões do Paraná e Santa Catarina.

A hematita e magnetita ocorrem com baixa frequência em todas as cinzas estudadas e provêm da decomposição de pirita, marcassita e pirrotita dos carvões. A similaridade de composição e teor de compostos cristalizados presentes nas cinzas, com exceção da cinza de Figueira, faz supor que os teores de fase vítrea nas diferentes cinzas sejam similares, com tendência a ser maior na de Jorge Lacerda. Embora a frequência de material vítreo tenha importância significa-

tiva na reatividade da pozolana, a interação com outros fatores, tais como, distribuição granulométrica e morfologia das partículas, teor de carbono e composição química, influi decisivamente no comportamento pozolânico das cinzas, tornando, assim, complexa a investigação e compreensão dos fenômenos envolvidos.

CONCLUSÕES

As cinzas volantes brasileiras apresentam composições mineralógicas semelhantes, diferindo apenas na proporção de seus constituintes. São formadas por fase vítrea, carbono amorfo, mulita, quartzo, hematita e magnetita.

Quartzo e mulita foram quantificados com teores variando de 10% a 40% e 11% a 27%, respectivamente, com exceção na cinza de Figueira (PR), onde a mulita ocorre com teores menores que 5%. A metodologia aplicada na quantificação por difratometria de raios-X, revelou ser adequada, dada a natureza microcristalina de seus compostos cristalizados e a precisão analítica obtida.

Referências

1. Kihara, Y. e Shukuzawa, J.K. — Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil — *Cerâmica* 28 (145), 15, (1982).
2. Jarrige, A. — *Les cendres volantes: Propriétés, applications industrielles*, Eyrolles, Paris, 1971.
3. Simon, H.S. e Jeffery, J.W. — An X-ray study of pulverised fuel ash — *Journal of Applied Chemistry* 10, 328, (1960).
4. Rehsi, S.S. — Studies on Indian fly ashes and their use in structural concrete. In: *Symposium on Fly Ash Utilization*, 3rd, p. 231-245, Pittsburg, 1973.
5. Entine, V.B. et alii — On the hydration and hardening of cements with fly ash addition — *CRI Abstracts* 8 (1), 84, (1975).
6. Kokubo, M. — Fly ash and fly ash cement. In: *International Symposium on the Chemistry of Cement*, 5th, v. 4, p. 73-103, Tokyo, 1968.
7. Watt, J.D. e Thorne, D.J. — Composition and pozzolanic properties of pulverised fuel ash; part I: composition of fly ash from some British power stations and properties of their component particles — *Journal of Applied Chemistry* 15, 585, (1965).
8. Klug, H.P. e Alexander, L.E. — *X-ray diffraction procedures*, p. 412, John Wiley, London, 1954.
9. Formoso, M.L.L. — Difratometria de raios-X. In: *Sociedade Brasileira de Geologia — Técnicas analíticas instrumentais aplicada à geologia*, p. 5-26, Camboriú, 1980, (Bol. nº 4).

Registro na ABC - Trabalho nº 206