

Efeito da cominuição dos grãos de gesso antes da hidratação na microestrutura dos produtos hidratados



Jeferson Mack Souza de Oliveira^[1], Sandro Marden Torres^[2]

[1] jeferson_mack@uol.com.br. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba. [2] sandromardentorres@yahoo.co.uk. Universidade Federal da Paraíba

RESUMO

O gesso é um material de construção amplamente empregado, que alia eficiência técnico-econômica na sua utilização com aspectos positivos do ponto de vista ambiental na sua produção. Este trabalho tem como objetivo investigar o efeito da cominuição das partículas do gesso (hemidrato) sobre a microestrutura do produto hidratado (dihidrato). Um programa experimental foi concebido para avaliar o efeito de dois níveis de tempo de moagem (5 e 20 minutos) nas características microestruturais das fases hidratadas. A morfologia dos cristais de gesso foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Parâmetros estruturais do cristal foram determinados através de difração de raios X. Os dados sugerem uma forte influência do tempo de moagem na razão de aspecto dos cristais, com conseqüente repercussão nas propriedades microestruturais.

Palavras-chave: Gesso. Hemidrato. Moagem. Cominuição. Microestrutura.

ABSTRACT

Gypsum plaster is a widely used building material that combines technical and economic efficiency in its use with positive aspects from an environmental point of view in its production. This study aims to evaluate the effect of comminution of gypsum plaster particles (hemihydrate) on the microstructure of the hydrated product (dihydrate). An experimental program was designed to evaluate the effect of milling time from two levels (5 and 20 minutes) at microstructural characteristics of hydrated phases. The morphology of gypsum plaster crystals was analyzed by scanning electron microscopy. Crystal structural parameters were determined by X-ray diffraction. The data suggest a strong influence of milling time on the aspect ratio of the crystals, with consequent influence on the microstructural properties.

Keywords: *Gypsum plaster. Hemihydrate. Milling. Comminution. Microstructure.*

1 Introdução

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) é produzido a partir da gipsita, composta basicamente do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O Brasil possui a maior reserva mundial de gipsita, estando a maior parte das jazidas situadas no Norte e no Nordeste (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014). O grande interesse pela gipsita é atribuído a sua característica de desidratar, através de calcinação, e reidratar, apresentando a propriedade de perder e recuperar a água de cristalização.

Dependendo do processo de produção, a calcinação pode ser feita em fornos sob pressão atmosférica (via seca), por meio dos quais é obtido o hemidrato- β , ou em autoclaves (via úmida), por meio dos quais é obtido o hemidrato- α (RIDGE; BERETKA, 1969). Devido ao menor tempo de pega, maior resistência mecânica e custo mais elevado, o hemidrato- α tem sua maior utilização como gesso hospitalar, enquanto o hemidrato- β , com custo de produção mais baixo, predomina no gesso de construção nacional (ANTUNES, 1999).

Segundo Lewry e Williamson (1994), a diferença entre as duas formas de dihidrato obtidas da hidratação dos hemidratos (α e β) é o hábito do cristal.

Estudos morfológicos mostraram que o desenvolvimento da resistência na hidratação da pasta de hemidrato está relacionado ao intertravamento da estrutura, ao tamanho, à forma e a macrodefeitos dos cristais do dihidrato produzido (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

De uma maneira geral, as propriedades mecânicas do gesso endurecido ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oriundo da hidratação do hemidrato (α ou β), segundo Lewry e Williamson (1994), irão depender:

- (i) do tamanho e da forma dos cristais;
- (ii) da força da ligação entre os cristais;
- (iii) das impurezas existentes nos cristais;
- (iv) da quantidade de espaço vazio na massa endurecida, formada pela quantidade da água em excesso utilizada na mistura.

Portanto, as características cristalinas apresentadas pelas fases hidratadas (dihidrato) possuem uma relação direta com as propriedades mecânicas do material.

Neste trabalho foram investigados os efeitos da moagem do gesso (hemidrato), antes da hidratação, na estrutura cristalina do produto hidratado (dihidrato).

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

a) Gesso (sulfato de cálcio hemidratado)

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) utilizado é do tipo β (fundição), oriundo da região de Araripe, no estado de Pernambuco, obtido através da calcinação da gipsita a uma temperatura entre 125°C e 160°C sob pressão atmosférica, disponível comercialmente no mercado paraibano.

b) Água

A água utilizada nas sínteses das pastas foi destilada.

2.2 Preparação dos materiais

Todo o material utilizado foi caracterizado química e fisicamente, antes do preparo das misturas, pelas técnicas de caracterização descritas no item 2.5.

A mistura do material na preparação das pastas foi manual.

a) Gesso (hemidrato)

O gesso (hemidrato) foi utilizado com três configurações: sem moagem, com moagem de 5 minutos e com moagem de 20 minutos. A Tabela 1 descreve o planejamento da moagem.

Tabela 1 – Amostras do gesso (hemidrato).

Amostra	Tempo de moagem(min.)
B-00	0
B-05	5
B-20	20

Após a moagem, as amostras de gesso (hemidrato) moído e sem moagem foram hidratadas com relação água/gesso (a/g) igual a 0,4, e a partir delas foram confeccionados corpos de prova para avaliação da microestrutura, conforme planejamento descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Amostras do gesso hidratado (dihidrato).

Amostra	Tempo de moagem (min.)	a/g para confecção do gesso hidratado
B-0004	0	0,4
B-0504	5	0,4
B-2004	20	0,4

2.3 Processo de moagem

No processo de moagem foi utilizado um moinho de bolas, tipo triturador centrífugo, modelo CT – 242, potência 0,5 CV e frequência 50/60 Hz, fabricado pela Servitech, por períodos de 5 minutos e 20 minutos, com relação massa-bola de 1:3.

2.4 Condições de cura

Todas as pastas foram curadas à temperatura ambiente, pois, para o hemidrato até 45°C, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, acelerando a hidratação; acima de 45°C, o efeito é inverso (CLIFTON, 1973).

2.5 Técnicas de caracterização

a) Massa Unitária

A massa unitária é a relação entre a massa do material e seu volume sem compactar, considerando-se também os vazios entre os grãos. O ensaio da massa unitária do material foi realizado em conformidade com as prescrições da NBR 12127 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991), com o auxílio de um funil, por onde o material seco em estufa ($40 \pm 4^\circ\text{C}$) foi escoado e depositado no recipiente até o seu transbordamento e nivelamento final.

b) Massa Específica

A massa específica é definida como a massa do material por unidade de volume sem os vazios. O ensaio da massa específica do material em pó seguiu as prescrições da NBR NM 23 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000) e foi realizado por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier.

c) Superfície Específica

A superfície específica foi obtida de acordo com as prescrições da NBR NM 76 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998) – Método de Blaine, que se baseia na determinação da finura do material por meio da observação do tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada compactada do material, de dimensões e porosidade especificadas.

d) Análise química por fluorescência de raios X

A análise química foi realizada no equipamento Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800, da Shimadzu. Através de fluorescência

de raios X, foram obtidos os percentuais dos compostos das matérias-primas utilizadas e dos produtos hidratados.

e) Análise mineralógica por difração de raios X

As análises de difração de raios X foram feitas no equipamento DRX – D2 Phaser Bruker, modelo D5000, da marca Siemens, operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$, 30 kV e 10 mA, com varredura de 2θ entre 5° e 60° e passo de 0,02 $^\circ/\text{s}$.

f) Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica (DTA e TGA)

As curvas das análises térmica diferencial e termogravimétrica das amostras foram obtidas em um analisador térmico TGA/DTA – DTG – 60H da Shimadzu, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte de argônio com fluxo de 50 ml/min e intervalo de temperatura de 10°C a 1000°C , utilizando-se cadinhos de platina.

g) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Ambiental Quanta 450 FEI, equipado com detectores para elétrons secundários, elétrons retroespalhados, EDS e modo ambiental. As amostras secas com a superfície fraturada, oriundas do ensaio de tração na flexão, foram presas com fita de carbono e metalizadas com ouro.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterizações física e química

Os resultados dos parâmetros físicos do hemidrato estão mostrados na Tabela 3. A massa unitária atende ao limite mínimo exigido pela NBR 13207 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994).

A moagem causou cominuição das partículas, como atesta o resultado da finura Blaine do material. Entretanto, a amostra com vinte minutos de moagem (B-20) apresentou finura Blaine inferior à amostra com 5 minutos de moagem (B-05). Esse fato pode ser explicado pelo declínio do benefício da moagem na cominuição do material após certo limite de tempo de moagem, devido à aderência do material às paredes laterais da jarra do moinho, prejudicando a moagem (OLIVEIRA, 2014).

Tabela 3 – Parâmetros físicos do gesso (hemidrato).

Parâmetros Físicos	Amostras			Limite NBR 13207
	B-00	B-05	B-20	
Massa unitária [kg/m ³]	702	-	-	> 700
Massa específica [g/cm ³]	2,57	2,57	2,60	
Finura Blaine [cm ² /g]	8670,84	18438,47	13652,36	

A Tabela 4 apresenta a composição química do gesso (hemidrato) antes e depois da hidratação. Os teores de óxido de cálcio (CaO) e anidro sulfúrico (SO₃) estão atendendo aos limites exigidos pela NBR 13207 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994), cujos valores são maiores que

53% para o anidro sulfúrico e 38% para o óxido de cálcio. Pode-se observar que as características químicas das amostras não foram afetadas com o processo de moagem, apresentando uma relação CaO/SO₃ média de 0,74 antes da hidratação e de 0,75 após a hidratação.

Tabela 4 – Composição química do gesso (em porcentagem).

Características Químicas	Antes da hidratação			Após a hidratação		
	B-00	B-05	B-20	B-0004	B-0504	B-2004
Anidro sulfúrico (SO ₃)	55,61	56,96	56,55	55,97	56,01	55,58
Óxido de cálcio (CaO)	42,81	41,55	41,60	41,77	41,79	42,38
Óxido de silício (SiO ₂)	0,92	0,84	1,11	1,08	1,11	1,18
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,32	0,29	0,35	0,37	0,34	0,37
Carbonato de estrôncio (SrO)	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,20
Outros elementos	0,17	0,20	0,23	0,65	0,59	0,29
Total (%)	100	100	100	100	100	100

3.2 Caracterização mineralógica – antes da hidratação

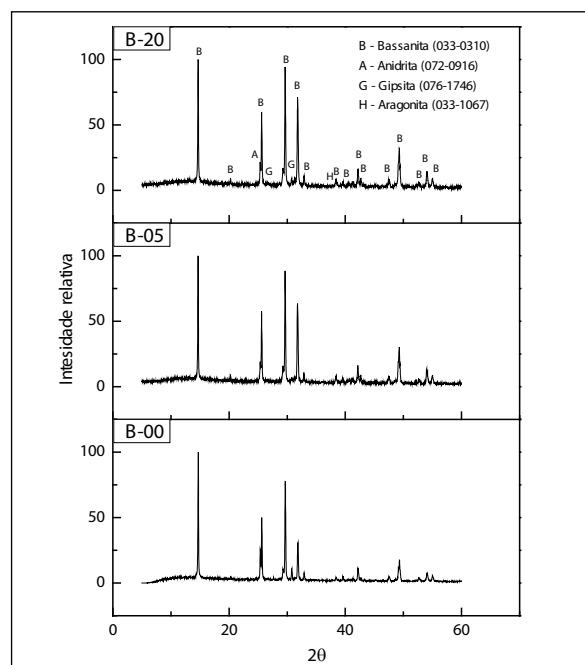
3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas da Figura 1 apresentam claramente a predominância de fases cristalinas com picos bem definidos em $2\theta = 14,7^\circ, 25,6^\circ, 29,6^\circ, 31,7^\circ, 42,2^\circ, 49,3^\circ$ e $54,0^\circ$, que são característicos do perfil do gesso beta.

As análises do DRX demonstram que as amostras são compostas predominantemente por hemidrato, pois são identificados os picos característicos da bassanita (CaSO₄·0,5H₂O).

Foi identificada uma baixa incidência de picos característicos das fases cristalinas da gipsita (CaSO₄·2H₂O) e da anidrita (CaSO₄). O aparecimento de picos característicos da gipsita pode estar associado: (i) à deficiência na calcinação ou (ii) a uma hidratação no armazenamento. A presença de picos característicos da anidrita e espécie carbonato sugere sua ocorrência no minério que originou o hemidrato.

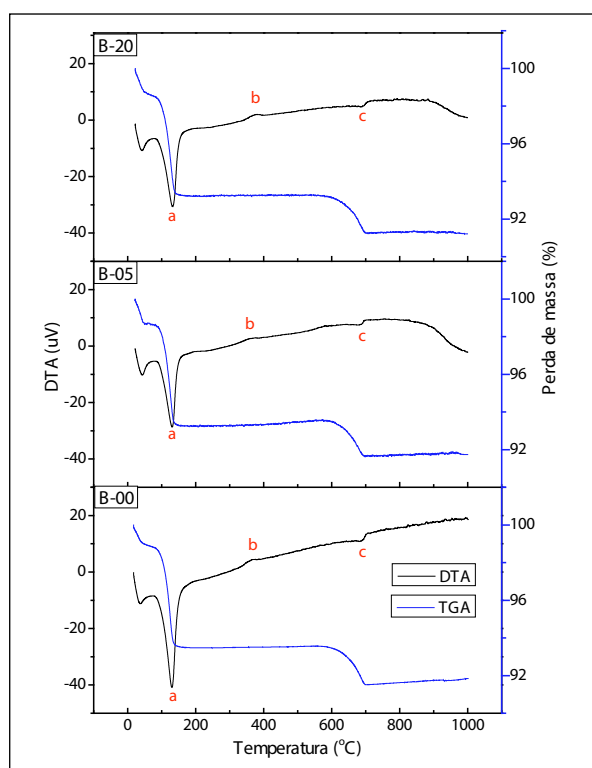
Figura 1 – Difratogramas do gesso (hemidrato) sem moagem e com tempo de moagem de 5 e 20 minutos.



3.2.2 Análise térmica

A Figura 2 apresenta as curvas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) do gesso em seu estado hemidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), sem processo de moagem (B-00) e com processos de moagem de 5 minutos (B-05) e 20 minutos (B-20).

Figura 2 – Curvas TGA e DTA do gesso (hemidratado) com tempos de moagem de zero, 5 e 20 minutos.



Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) apresentam um pico de decomposição com máxima em 130°C, referente à perda de água estrutural (MANDAL; MANDAL, 2002). Com o aumento de temperatura, há uma modificação no hemidrato, que passa de material anidro solúvel para anidro insolúvel; esse processo ocorre a uma temperatura entre 350°C e 400°C, aproximadamente, na qual a anidrita solúvel se torna insolúvel (CINCOTTO; AGOPYAN; FLORINDO, 1988; JOHN; CINCOTTO, 2007). A pequena perda de massa ocorrida a aproximadamente 690°C é atribuída à reação de liberação de carbono na decomposição de espécie carbonato presente no material, cuja presença é indicada nos difratogramas (Figura 1).

A relação da massa das moléculas de água dividida pela massa da molécula de hemidrato

($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), definida pelo cálculo estequiométrico, é 0,06, e a obtida com o auxílio da curva térmica gravimétrica também foi igual a 0,06.

Os gráficos da análise térmica diferencial (DTA) do hemidrato para os tempos de moagem estudados mostram a ocorrência de uma reação endotérmica (pico a) durante o processo de perda da água de cristalização. Com o aumento da temperatura, ocorre a transformação do hemidrato em anidrita III (solúvel) – com remoção completa da ½ molécula de água fortemente presa (MANDAL; MANDAL, 2002) – e, posteriormente, em anidrita II (insolúvel) (pico b). Essa transformação é caracterizada por uma mudança da estrutura cristalina (de ortorrômbica para ortorrômbica dipiramidal), sem, contudo, haver perda de massa.

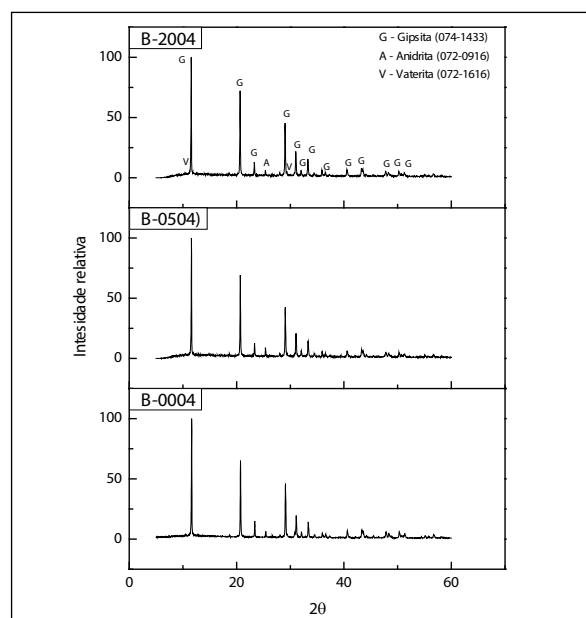
Observa-se ainda outra reação endotérmica (pico c), referente à perda de massa devida à liberação de carbono na decomposição de espécie carbonato (aragonita) presente no material (ver difratogramas na Figura 1).

3.3 Caracterização mineralógica – após a hidratação

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 3 mostra difratogramas de raios X do gesso sem moagem e com moagens de 5 e de 20 minutos, após a hidratação.

Figura 3 – Difratogramas de raios X do gesso hidratado (dihidrato) com tempos de moagem de zero, 5 e 20 minutos.



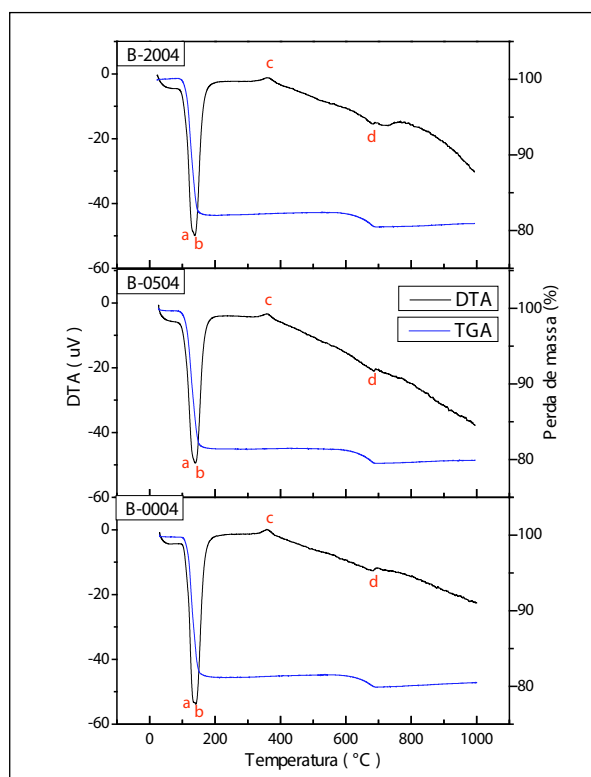
A interpretação dos difratogramas obtidos indica que as amostras são compostas essencialmente por dihidrato, pois são identificados os principais picos em $2\theta = 11,6^\circ, 20,7^\circ, 23,4^\circ, 29,1^\circ, 31,1^\circ, 31,2^\circ, 33,4^\circ, 40,7^\circ, 43,3^\circ, 43,6^\circ$ e $47,9^\circ$, característicos da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Não se observou a presença de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), o que indica que a hidratação foi completa.

Foram identificados alguns picos de baixa intensidade característicos da fase cristalina da anidrita (CaSO_4), provavelmente proveniente do gesso (hemidrato) utilizado (ver difratograma da Figura 1). Também foram encontrados picos de baixa intensidade caracterizando presença de espécie carbonato metaestável (vaterita), indicativa de carbonatação dos íons de cálcio disponíveis no processo de solidificação do dihidrato.

3.3.2 Análise térmica

A Figura 4 apresenta as curvas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) do gesso em seu estado hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para os diversos tempos de moagem.

Figura 4 – Curvas TGA e DTA do gesso hidratado (dihidrato) com tempos de moagem de zero, 5 e 20 minutos.



Os resultados da análise termogravimétrica apresentam um pico de decomposição com máxima em aproximadamente 130°C , referente à perda da água estrutural fracamente presa (MANDAL; MANDAL, 2002). Com o aumento de temperatura, há uma modificação no material, que passa de anidro solúvel para anidro insolúvel; esse processo ocorre a uma temperatura entre 350°C e 400°C , aproximadamente, na qual a anidrita solúvel se torna insolúvel (CINCOTTO; AGOPYAN; FLORINDO, 1988; JOHN; CINCOTTO, 2007).

A pequena perda de massa ocorrida a aproximadamente 680°C é atribuída à reação de liberação de carbono na decomposição de espécie carbonato presente no material, cuja presença é indicada nos difratogramas da Figura 3.

A relação da massa das moléculas de água dividida pela massa da molécula do dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), definida pelo cálculo estequiométrico, é 0,21, enquanto a obtida com a massa de água retirada da curva térmica gravimétrica foi 0,20 para todas as amostras.

A análise térmica diferencial (DTA) nas diversas composições do gesso em seu estado hidratado (dihidrato) mostra a ocorrência de reações endotérmicas – correspondentes aos picos *a*, *b* e *d* – e uma exotérmica – correspondente ao pico *c* –, caracterizando a presença de hemidrato a aproximadamente 130°C (pico *a*), anidrita solúvel (anidrita III) a aproximadamente 140°C (pico *b*) e, posteriormente, a transformação da anidrita solúvel em insolúvel (anidrita II), com remoção completa das moléculas de água fortemente presas (pico *c*) (MANDAL; MANDAL, 2002). Esse processo é caracterizado por uma mudança de estrutura (de ortorrômbica para ortorrômbica dipiramidal) sem, contudo, haver perda de massa.

Observa-se ainda a reação endotérmica (pico *d*) referente a uma discreta perda de massa devida à liberação de carbono na decomposição de espécie carbonato metaestável (vaterita) presente no material (ver difratogramas da Figura 3).

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias apresentadas na Figura 5 mostram a morfologia dos cristais das amostras do gesso hidratado (dihidrato), sem moagem antes da hidratação (B-0004) e com tempos de moagem antes da hidratação de 5 minutos (B-0504) e 20 minutos (B-2004).

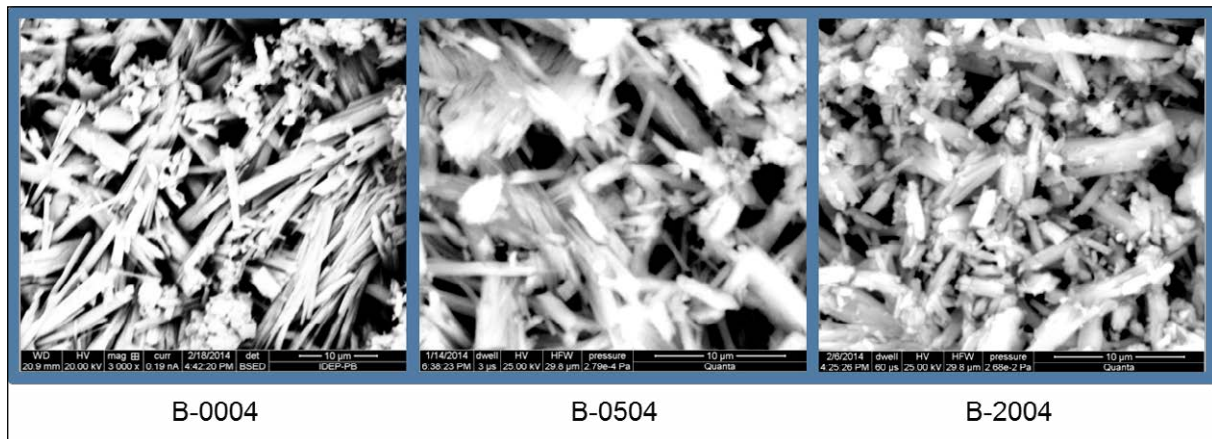
A hidratação do hemidrato resultou na formação de uma estrutura cristalina composta por um grande entrelaçamento de cristais fortemente ligados, predominantemente com forma de agulhas (acicular), para todas as amostras.

Entretanto, para as amostras confeccionadas com o hemidrato moído, as agulhas apresentaram

um menor comprimento e maior diâmetro, resultando numa menor razão de aspecto quando comparadas às apresentadas pelas amostras sem moagem.

Observou-se uma diminuição do tamanho dos cristais e dos poros da microestrutura com o aumento do tempo de moagem.

Figura 5 – Micrografia do gesso hidratado (dihidrato) sem moagem antes da hidratação (B-0004) e para os tempos de moagem antes da hidratação de 5 minutos (B-0504) e 20 minutos (B-2004).



4 Conclusões

A moagem não afetou as fases presentes no gesso (hemidrato), sendo elas constituídas predominantemente por bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), antes e depois da moagem, como mostram os difratogramas das fases antes da hidratação (Figura 1);

A moagem não afetou as fases presentes no gesso hidratado (dihidrato), sendo elas constituídas predominantemente por diidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como mostram os difratogramas das fases após hidratação (Figura 3);

A mistura com água afetou as características estruturais das fases do sistema $\text{Ca} - \text{SO}_4 - 0,5\text{H}_2\text{O}$, sendo todas constituídas predominantemente por hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) antes da mistura e por diidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) após o processo de hidratação e solidificação;

A morfologia dos cristais hidratados foi alterada na sua razão de aspecto pelo processo de cominuição;

Quanto maior o tempo de moagem, menor o comprimento dos cristais;

São esperadas mudanças nas propriedades mecânicas do diidrato obtido do gesso (hemidrato) previamente moído antes da hidratação, em conse-

quência das alterações sofridas pelos cristais, devido à relação direta entre as propriedades mecânicas e as características microestruturais do cristal (SINGH; MIDDENDORF, 2007; LEWRY; WILLIAMSON, 1994).

REFERÊNCIAS

ANTUNES, R. P. N. **Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso**. 1999.

145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

NBR 12127: Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas do pó. Rio de Janeiro, 1991. 4 p.

_____. **NBR 13207**: Gesso para construção civil. Rio de Janeiro, 1994. 2 p.

_____. **NBR NM 23**: Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000. 5 p.

_____. **NBR NM 76**: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998. 12 p.

CLIFTON, J. R. **Some aspects of the setting and hardening of gypsum plaster**. Technical Note 755. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1973.

CINCOTTO, M. A.; AGOPYAN, V.; FLORINDO, M. C. O gesso como material de construção - composição química (1ª parte). In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Tecnologia das Edificações**. São Paulo: Pini, 1988. p. 53-56.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2014**. Brasília: DNPM, v. 34, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 9 jan. 2015.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil**. São Paulo: Ibracon, 2007. p. 727-760.

LEWRY, A. J.; WILLIAMSON, J. The setting of gypsum plaster: Part I The hydration of calcium sulphate hemihydrate. **Journal of Materials Science**, n. 29, p. 5524-5528, 1994.

MANDAL, P. K.; MANDAL, T. K. Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 2, p. 313-316, Feb. 2002.

OLIVEIRA, J. M. S. **Solidificação do sulfato de cálcio dihidratado obtido por cominuição mecânica**. 2014. 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

RIDGE, M. J.; BERETKA, J. Calcium Sulfate hemihydrate and its hydration. **Reviews of the Pure and Applied Chemistry**, v. 19, p. 17-44, 1969.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, n. 53, p. 57-77, 2007.