

## CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES AMOSTRAS DO MINERAL GIPSITA DO POLO GESSEIRO DO ARARIPE: DO MACRO AO MICRO COM REFINAMENTO RIETVELD

E. C. SOUZA, R.A.P. OLIVEIRA, A.V. FERRAZ

Universidade Federal do Vale do São Francisco

[edjancastro@hotmail.com](mailto:edjancastro@hotmail.com)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1152-442X>

Submitted March 14, 2023 - Accepted June 16, 2023

DOI: 10.15628/holos.2023.14902

### RESUMO

O mineral gipsita é composto por sulfato de cálcio di-hidratado e tem como principal aplicação a produção de gesso. Nas jazidas do Polo gesseiro do Araripe ocorrem, *in natura*, diferentes variedades, identificadas pelos nomes: "Johnson", alabastro, "estrelinha", "cocadinha", "rapadura" e "boró". A caracterização das variedades de gipsita em fratura foi realizada por MEV e a caracterização do pó foi realizada por FRX e DRX. Por FRX, a presença de CaO foi detectada com uma variação

de peso de 42,5% a 47,1%, e SO<sub>3</sub> com uma variação de 48,1% a 53,2% em peso. A partir da análise por DRX, foi identificada a fase majoritária de gipsita, com a presença dos planos cristalinos característicos do mineral. A partir do refinamento pelo método Rietveld obteve-se um resultado  $\chi^2$  entre 0,86 e 1,11, e a partir deste, obter informações sobre a microestrutura das variedades de gipsita e sua célula unitária.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mineral Gipsita, Difração de raios-X, Fluorescência de raios-X, Método Rietveld, Polo Gesseiro do Araripe.

## CHARACTERIZATION OF DIFFERENT SAMPLES OF THE GYPSUM MINERAL FROM THE ARARIPE GYPSUM POLE: FROM MACRO TO MICRO WITH RIETVELD REFINEMENT

### ABSTRACT

The gypsum mineral is composed of calcium sulfate dihydrate and has as its main application the production of gypsum plaster. In the deposits of the Araripe gypsum pole there are, *in natura*, different varieties, identified by the names: "Johnson", alabaster, "estrelinha", "cocadinha", "rapadura" and "boró". The characterization of the varieties of gypsum in fracture was performed by SEM and the characterization of the powder was performed by FRX and DRX. By FRX, the presence of CaO was detected with a weight range of

42.5% to 47.1%, and SO<sub>3</sub> with a weight range of 48.1% to 53.2%. By XRD analysis, the majority gypsum phase was identified, with the presence of the crystalline planes characteristic of the mineral. From the refinement by the Rietveld method a  $\chi^2$  result between 0.86 and 1.11 was obtained, and it was possible to obtain information about the microstructure of the gypsum varieties and their unit cell.

**KEYWORDS:** Gypsum Mineral, X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence, Rietveld Method, Araripe Gypsum Pole.



## 1 Introdução

A gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no qual o cálcio (Ca) e o enxofre (S) necessários para a sua formação são derivados da erosão das rochas e transportados por águas que precipitam o mineral. A precipitação por evaporação das águas subterrâneas é favorecida em ambientes áridos e lagos salinos pouco profundos. A gipsita é composta pelos seguintes elementos químicos: cálcio (Ca), enxofre (S), oxigênio (O) e hidrogênio (H), onde as proporções em massa de óxidos e teor de água de cristalização são as seguintes: óxido de cálcio (CaO, 32,6%), trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ , 46,5%) e água de cristalização ( $\text{H}_2\text{O}$ , 20,9%) (Sharpe & Cork, 2006).

A gipsita *in natura* é formada por cristais do sistema de cristais monoclinicos com célula cúbica de face centrada (CFC) e pode também apresentar diferentes tipos de cristais, tais como: formas tubulares, prismáticas e lenticulares (Silva & Giulietti, 2010).

Segundo Klein & Dutrow (2012), as variedades mineralógicas de gipsita mais conhecidas são: espato acetinado, que apresenta um aspecto brilhante e fibroso; alabastro, que é finamente granulado com aspecto fibroso e amplamente utilizada em esculturas; e, Selenita, placosa, incolor e translúcida.

O grande interesse da indústria no mineral gipsita deve-se, principalmente, à sua característica de fácil desidratação. No processo de calcinação, o di-hidrato perde a sua água de cristalização a uma temperatura inicial de aproximadamente 90 °C e até cerca de 180 °C toma a forma de hemidrato de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) (Bouzit et al, 2019).

As fases que constituem o sistema de água sulfatada são: gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidritas ( $\text{CaSO}_4$ )  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (Schmid et al., 2020).

Segundo Sharp e Cork (2006), na sua forma calcinada, o gesso tem aplicações na produção de hemihidratos  $\alpha$  e  $\beta$ . O hemihidrato  $\beta$  é um produto que, quando reidratado, tem uma plasticidade elevada, até atingir a pega, momento em que começa a obter resistência mecânica. O  $\alpha$  é obtido através da calcinação em autoclave, sob pressão e temperatura controladas, com a utilização de variedades de gesso de maior pureza. A calcinação sob estas condições produz cristais densos e ordenados.

A microestrutura dos materiais pode ser observada através da utilização da técnica de difração de raios-X (DRX) com a ajuda de modelos matemáticos, como o método Rietveld (MR), para decifrar a estrutura cristalina e detalhes da célula unitária (Young, 1993; Rietveld, 1969). A célula unitária do di-hidratado tem uma estrutura de sistema cristalino monoclinico, formada por camadas interligadas por ligações de hidrogênio. A água de cristalização presente na composição do mineral é evidenciada pela ligação de hidrogênio, formada pelo hidrogênio da molécula da água e pelo oxigênio dos grupos sulfato (Henry et al., 2009).

No Polo gesseiro do Araripe são encontradas variedades de gipsita conhecidas como: (a) "Johnson", uma variedade caracterizada por apresentar uma estrutura com nódulos e estrelas podem ser encontradas; (b) alabastro de aspecto fibroso, com cor branca; (c) "estrelinha" com cristais radiantes em forma de estrela; (d) "cocadinha", gesso estratificado com raras películas de

argila verde; (e) "rapadura", variedade de coloração mais escura, estratificada em camadas mais espessas; (f) "boró", também conhecido como minério de pavimento, material que ocorre formando uma mistura com argila, encontrado na cobertura de depósitos (Oliveira et al. , 2012).

Lins (2018) relata que o Polo Gesseiro do Araripe fornece matéria-prima para cerca de 95% da produção brasileira de gesso, devido à facilidade de extração e logística.

Diante dos dados que relatam a relevância do mineral para a região, acrescidos do fato de não existirem estudos que caracterizem, microestruturalmente, estes diferentes tipos de gipsita, este trabalho visa caracterizar por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), com refinamento pelo método de Rietveld (MR), diferentes amostras do mineral gipsita do Polo gesseiro do Araripe para verificar a pureza e características microestruturais.

## 2 Metodologia

Foi feita uma visita de campo ao polo gesseiro do Araripe na cidade de Ouricuri localizada no estado de Pernambuco (Brasil) para recolher amostras dos diferentes tipos de mineral de gesso, tendo como objeto de estudo as seguintes variedades, como ilustrado na Figura 1.

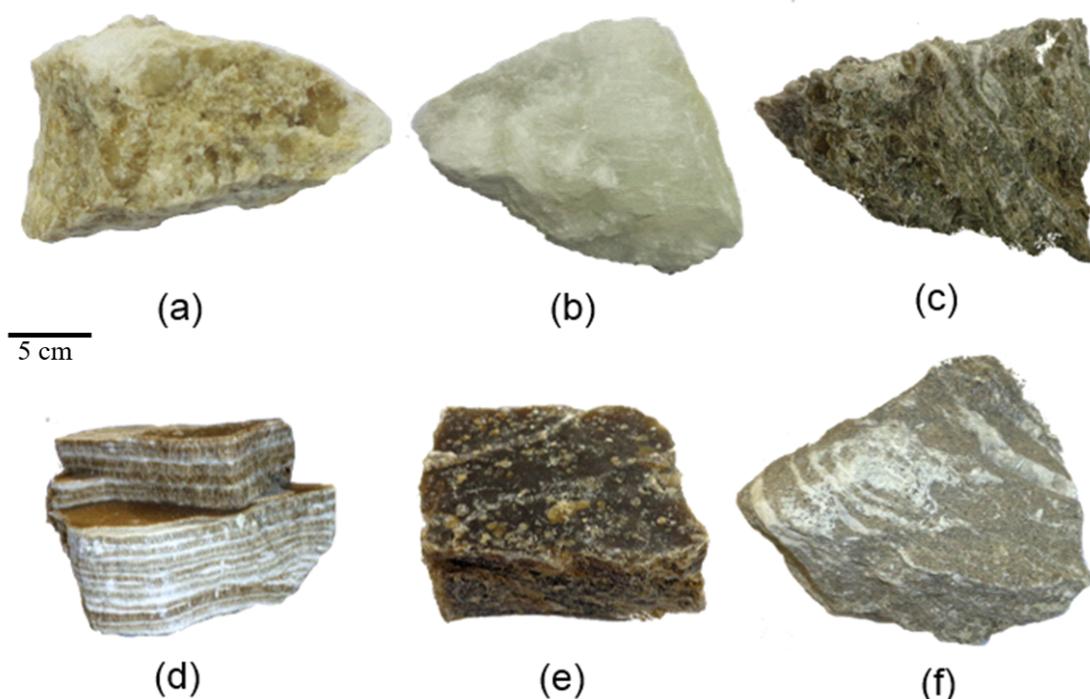


Figura 1: Variedades do mineral gipista: (a) Johnson, (b) alabastro, (c) estrelinha, (d) cocadinha, (e) rapadura e (f) boró.

As amostras foram trituradas individualmente num moinho de bolas TECNAL modelo TE-350, com uma velocidade de 617 rotações/minuto, durante 1,5 min. até à obtenção do pó. As amostras trituradas foram peneiradas separando-se a granulometria entre 150  $\mu\text{m}$  e 75  $\mu\text{m}$  (100 e 200 mesh, respectivamente) para caracterização por fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

A fim de analisar a morfologia, as amostras fraturadas foram metalizadas com ouro (Au) utilizando o equipamento Quorum modelo Q150R ES com uma corrente de 15mA/5min. As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico TESCAN, modelo VEGA 3XMU.

A determinação semiquantitativa da composição química das amostras foi obtida por FRX das amostras em pó através do equipamento EdX-720 Shimadzu com funcionamento em 50 kV e 30 mA sob vácuo, com tubo metálico de ródio (Rh).

As análises DRX foram feitas com um difratômetro de pó Xpert Pro MPD - Panalytical, com radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ ), com o tubo a funcionar a 40 kV/40 mA e leitura de 5° a 90° em 2 $\theta$ .

O software X'Pert HighScore Plus (2006) foi utilizado para identificar a fase cristalina e converter dados experimentais para leitura em GSAS+EXPGUI (2012), que neste trabalho foi utilizado para o método de refinamento Rietveld. O tamanho médio do cristalito foi determinado por dois métodos: Scherrer e Williamson-Hall, ambos obtidos a partir dos valores da largura a meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) dos picos de difração. A verificação de erros do arquivo de informação cristalográfica (CIF) obtida por refinamento foi realizada pelo software Encifer. A representação gráfica da estrutura foi concebida pelo software VESTA (Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural) utilizando os padrões cristalográficos obtidos no refinamento Rietveld para cada uma das amostras de gipsita.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por elétrons retroespalhados para verificar a morfologia da fratura das diferentes amostras de gipsita estão expostas na Figura 2.

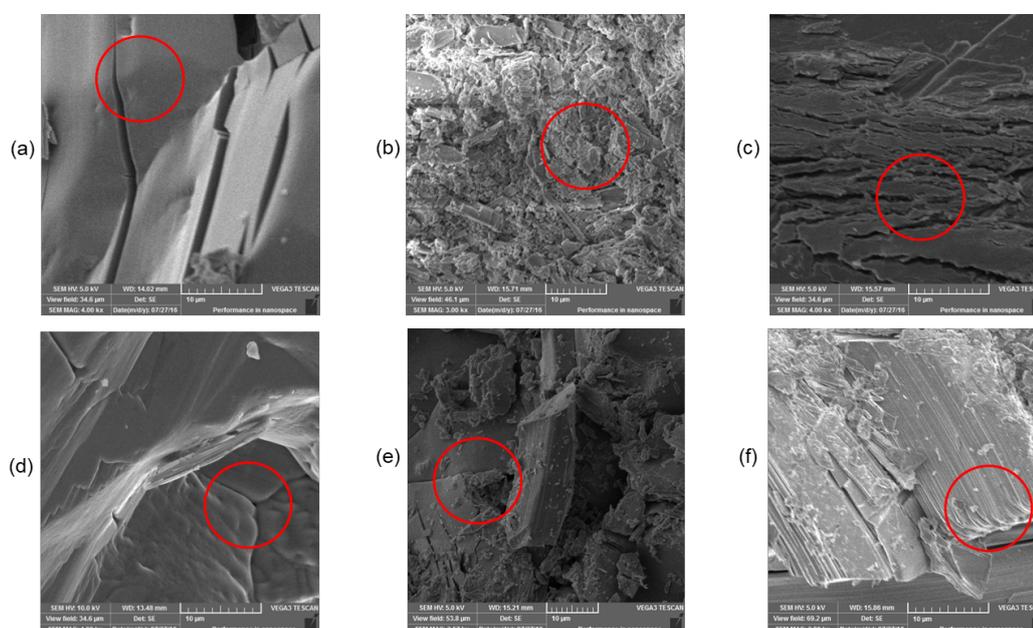


Figure 2: Micrografias das diferentes variedades do mineral gipsita: (a) Johnson, (b) alabastro, (c) estrelinha, (d) cocadinha, (e) rapadura e (f) boró.

A variedade Johnson, micrografia (a), apresenta cristais com morfologia regular bem estruturada; micrografia (b) mostra a morfologia do alabastro, variedade com grãos de menor extensão; a micrografia (c) mostra a morfologia da variedade estrelinha que apresenta cristais lenticulares; a micrografia (d) mostra a morfologia da variedade cocadinha com grãos horizontais; a micrografia (e) mostra a morfologia da variedade rapadura com a presença de fragmentos de superfície que remetem a grãos prismáticos; e a micrografia (f) mostra a morfologia em forma de placa da variedade boró, a variedade que compõe a primeira camada do minério de gesso.

### 3.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

Através da FRX foram obtidas as composições químicas semiquantitativas, em óxidos, das diferentes variedades de gipsita, conforme apresentado na Tabela 1. Observa-se que as amostras, de forma geral, apresentaram maior percentual em massa de óxidos que se referem aos grupos sulfato e óxido de cálcio, indicando pureza elevada. Além destes óxidos, foram também identificados nas amostras de gipsitas os seguintes: SrO, CuO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>.

Table 1: Análise semiquantitativa da composição química por FRX das variedades mineralógicas de gipsita.

Oxides	Variedades de Gipsita (% em massa)					
	Johnson	Alabastro	Estrelinha	Cocadinha	Rapadura	Boró
CaO	44,067	45,499	47,061	45,284	44,566	42,530
SO <sub>3</sub>	53,217	52,301	48,061	52,060	53,262	52,196
SrO	0,144	0,054	0,284	0,110	0,233	0,090
CuO	-	0,024	0,032	0,028	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,121	2,122	1,129	2,066	1,939	1,873
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0,731
MnO	-	-	0,099	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	0,452	-	0,956	0,448	-	2,173
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	0,004	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,227	-	-	0,235
MgO	-	-	1,750	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0,171

De acordo com estudos anteriores (Antunes et al., 2014; Sharpe & Cork, 2006), o estrôncio (Sr) pode estar associado ao mineral celestina (SrSO<sub>4</sub>), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), potássio (K) e ferro (Fe) podem fazer parte dos aluminossilicatos, o zircônio (Zr) pode estar relacionado com a zirconita (ZrSiO<sub>4</sub>) e o magnésio (Mg) pode estar relacionado com a dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

### 3.3 Difração de raios-X (DRX)

Os dados experimentais obtidos por DRX foram comparados com os parâmetros da ficha de referência do mineral gipsita (2300259) da “Crystallography Open Database” (COD). A partir das análises de fases realizadas pelo software X’Pert HighScore foi confirmada a presença de 100% da fase de gipsita, corroborando com a elevada pureza observada pelos resultados da FRX. A identificação de fases, em todas as amostras analisadas, pode ser observada na Figura 3.

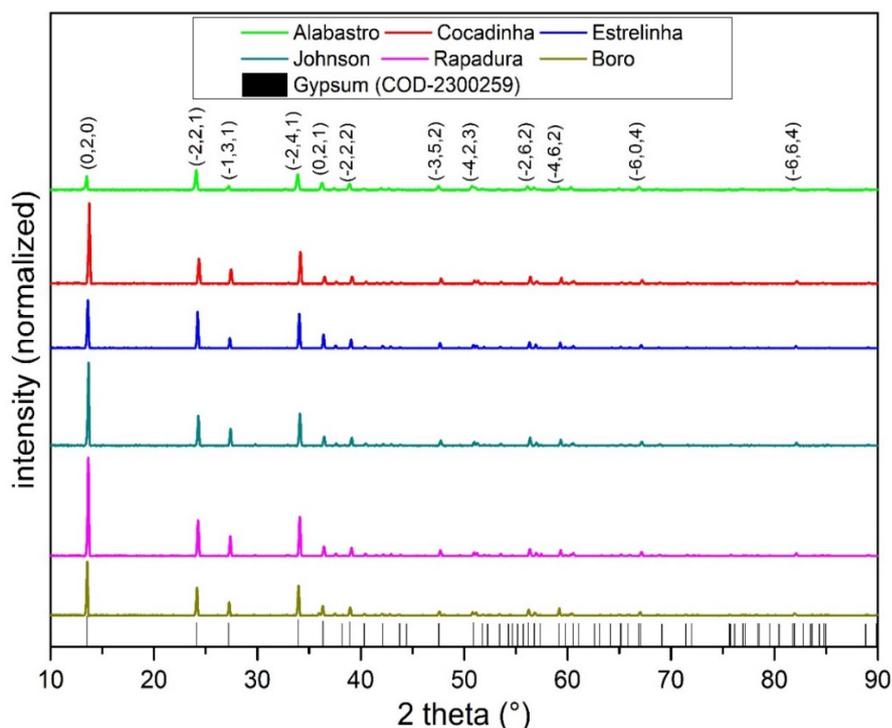
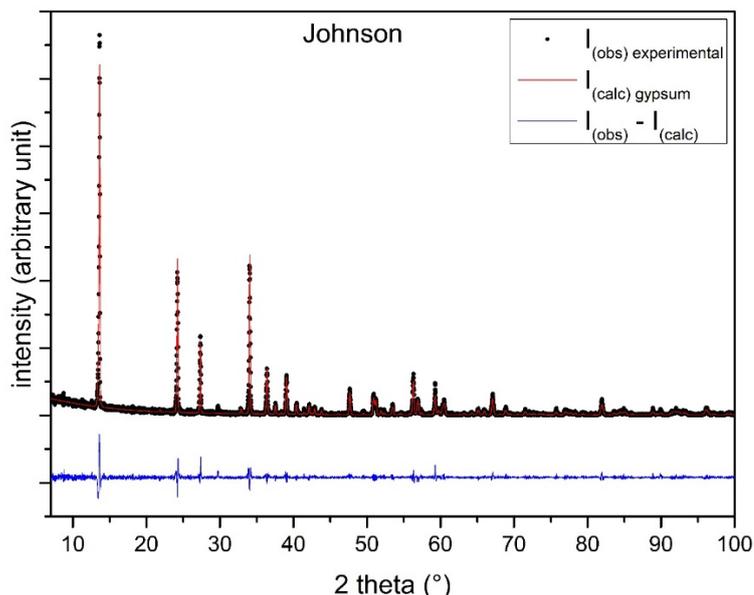


Figura 3: Identificação de fases e planos cristalográficos da gipsita.

Quando as posições dos picos experimentais são comparadas com os picos do padrão de referência, notou-se que têm variações de intensidade, que sugere à presença de orientação preferencial nos planos (020) e (-221), uma vez que as amostras analisadas são minerais *in natura*. Contudo, as posições em  $2\theta$ , mostram picos característicos de gipsita.

Através do refinamento pelo método Rietveld foi possível comparar a informação cristalográfica do mineral gipsita com o padrão cristalográfico previamente escolhido, e dessa forma, verificar a adequação do modelo refinado a partir do gráfico apresentado na Figura 4, que mostra o resultado do refinamento da amostra de gesso do tipo Johnson.



**Figura 4:** Difratograma obtido a partir do refinamento pelo MR para amostra de gipsita Johnson.  $I_{obs}$  representa as intensidades do padrão de referência e  $I_{cal}$  representa as intensidades calculadas.

Na Figura 4 é possível verificar que as intensidades relativas calculadas e observadas sofrem pequenos desvios, indicando boa convergência no refinamento, quando os indicadores estatísticos foram observados.

Devido à semelhança nos resultados obtidos no refinamento pelo MR, os difratogramas refinados de todas as amostras podem ser vistos no material suplementar (Figuras S1 a S6).

A Tabela 2 apresenta os indicadores estatísticos do refinamento expressos sob a forma de valores percentuais dos índices: ( $R_{WP}$ ) fator de perfil ponderado que demonstra a convergência do refinamento; ( $R_P$ ) ou R-standard que é o valor de referência para  $R_{WP}$ ; ( $R_F^2$ ) corresponde ao índice de Bragg e representa a qualidade do modelo estrutural refinado comparando as intensidades integradas; e  $\chi^2$ , que se refere ao fator de qualidade do refinamento. Segundo a literatura, quando  $\chi^2$  é igual a 1, significa que o espectro calculado se ajustou perfeitamente ao espectro experimental (Young, 1993).

**Tabela 2:** Indicadores estatísticos do refinamento.

	Variedades de gipsita					
	Johnson	Alabastro	Estrelinha	Cocadinha	Rapadura	Boró
$R_{WP}(\%)$	23,58	26,45	23,38	24,64	24,01	27,44
$R_P(\%)$	15,94	18,57	15,86	16,52	16,36	19,23
$R_F^2(\%)$	14,21	16,91	13,52	14,78	13,66	18,52
$\chi^2$	0,90	0,87	0,86	0,96	0,98	1,11

Os parâmetros que medem a qualidade do ajuste entre as intensidades variaram conforme a Tabela 2: o  $R_{WP}$  variou de 23,38% a 27,44% demonstrando a convergência do refinamento em relação ao  $R_P$  que variou de 15,86% a 19,23%, os valores de  $R_P$  refletem os valores esperados para

o  $R_{WP}$ ; o  $R_F^2$  variou de 13,52% a 18,52% evidenciando o quanto que o fator de estrutura desviou em relação ao padrão. Os valores de  $\chi^2$  encontrados no refinamento variaram de 0,86 a 1,11, o que torna o resultado do refinamento satisfatório na comparação do padrão experimental com o padrão de referência, enfatizando a elevada cristalinidade e pureza das variedades de gipsita *in natura*. A partir desse resultado obteve-se a anisotropia, o tamanho de cristalito e a célula unitária gipsita.

De acordo com Ungár (2008) o gráfico Williamson-Hall pode ser utilizado para avaliar qualitativamente a presença de anisotropia. Quando não há alta dispersão dos pontos no gráfico, revela uma baixa anisotropia.

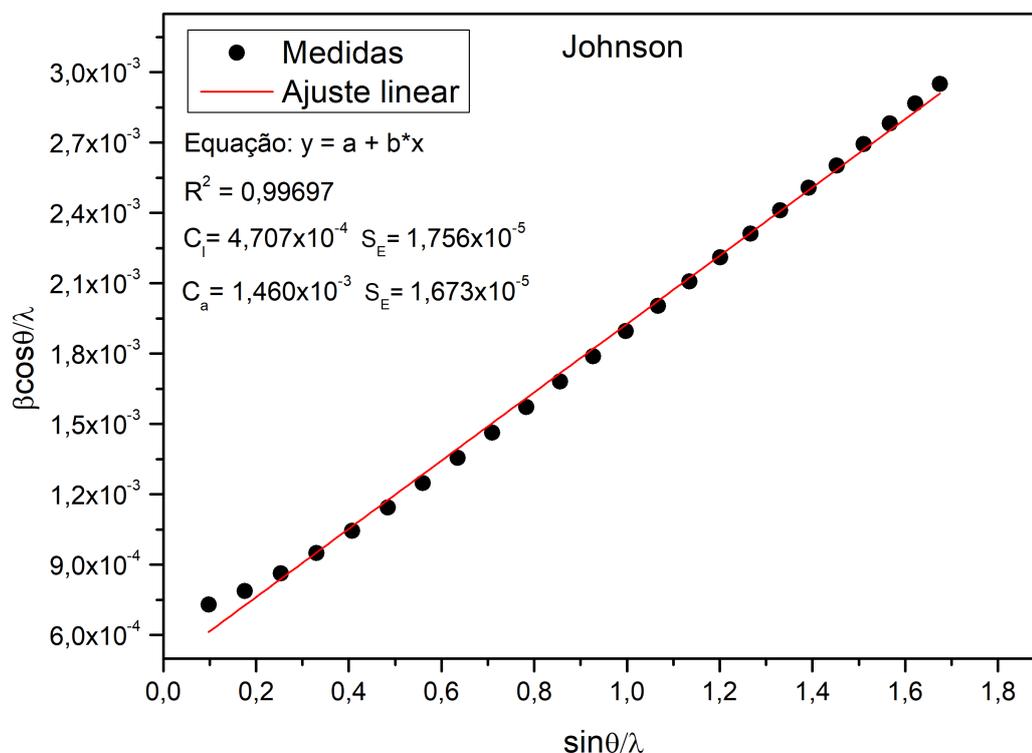


Figura 5: Gráfico WH com o ajuste linear ( $R^2$ ), coeficiente linear ( $C_i$ ), coeficiente angular ( $C_a$ ) e desvio padrão ( $S_e$ ) da amostra de gipsita Johnson.

A partir do método Williamson-Hall (WHM) foi calculado o tamanho médio do cristalito, observando o coeficiente linear da curva ajustada aos dados experimentais. A microdeformação ( $\epsilon$ ) foi determinada a partir do coeficiente angular. De acordo com a literatura, se a análise resultar em uma linha reta, indica uma amostra homogênea, se o modelo não se adequar em uma linha reta, indica uma amostra não homogênea (Williamson & Hall, 1953).

A partir da análise dos gráficos Williamson-Hall dos diferentes tipos de gipsita, foi possível observar que o ajuste linear tende a formar uma reta, indicando amostras homogêneas para as diferentes variedades de gipsita. Analisando a Figura 5, pode-se observar que houve um bom ajuste linear (próximo de 1,0), que segundo Gonçalves et al., (2012), representa homogeneidade de tamanho de cristalito e microdeformação, indicando que os índices de refração são constantes independentemente da direção considerada.

Os resultados obtidos para o tamanho de cristalito (D) das diferentes variedades de gipsita pelo método de Scherrer (MS) foram comparados com os obtidos pelo método Williamson-Hall (MWH), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho do cristalito pelo método de Scherrer e pelo método Williamson-Hall

Gypsum samples	Tamanho de cristalito por método		$\epsilon$
	D (nm) MS	D (nm) MWH	
Johnson	55,24	243,90	$1,50 \times 10^{-3}$
Alabastro	50,38	65,78	$4,41 \times 10^{-4}$
Estrelinha	61,18	151,74	$1,01 \times 10^{-3}$
Cocadinha	58,24	179,53	$1,18 \times 10^{-3}$
Rapadura	58,66	184,80	$1,22 \times 10^{-3}$
Boró	58,51	221,43	$1,35 \times 10^{-3}$

De acordo com a Tabela 3, nota-se que existe uma divergência entre os valores de "D" pelos métodos Scherrer e Williamson-Hall, o que já era esperado, devido ao método de Scherrer não considerar a microdeformação na rede cristalina.

De acordo com Gonçalves et al., (2012), quando a estrutura cristalina tem uma microdeformação reduzida, o tamanho determinado pela equação de Scherrer é próximo do tamanho real. Pode-se observar que, para a variedade alabastro, que tinha uma microdeformação menor, ambos os métodos mostraram os tamanhos médios de cristalito mais próximos, corroborando a análise MEV (Figura 2-b), corroborando também a análise DRX, que mostrou menor intensidade nos planos (0,2,0) e (1,3,1) (Figura 3), o que causou uma diminuição do tamanho do cristalito em comparação com as outras amostras pelo WHM.

As diferentes variedades de gipsita correspondem ao sistema de cristais monoclinicos que tem o grupo espacial I2/c. Os parâmetros cristalográficos são  $a = 5,67 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,53 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 118,484^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$ . Observa-se que os parâmetros de rede obtidos para as variedades mineralógicas de gesso estão próximos dos parâmetros da norma de referência e corroboram as análises anteriormente realizadas (Gonçalves et al., 2012; Comodi et al., 2008) que estudaram cristais de sulfato de cálcio di-hidratado sintetizados. As comparações dos parâmetros de rede para todas as amostras podem ser vistas na Tabela S1.

Eremin et al., (2016) observaram em suas análises experimentais os tamanhos de cristalito e microdeformação como respectivamente, (D) entre 120 e 148 nm e ( $\epsilon$ ) entre  $1,10 \times 10^{-4}$  e  $1,73 \times 10^{-3}$  no seu estudo de caracterização de hemihidratados de sulfato de cálcio.

A célula unitária da gipsita foi obtida a partir do refinamento pelo método de Rietveld (Figura 6). A célula unitária apresenta 98 átomos formando um total de 12 poliedros distribuídos em camadas ligadas por ligações de hidrogênio. A estrutura consiste em seis sítios octaédricos com o átomo central de cálcio (Ca) e 8 átomos de oxigênio adjacentes (O), além de seis sítios **tetraédricos**

formados por 4 átomos de oxigênio em torno do átomo de enxofre (S). Os hidrogênios (H) compõem a água presente na estrutura e estão ligados ao oxigênio do grupo sulfato pertencente ao sítio octaédrico na célula unitária.

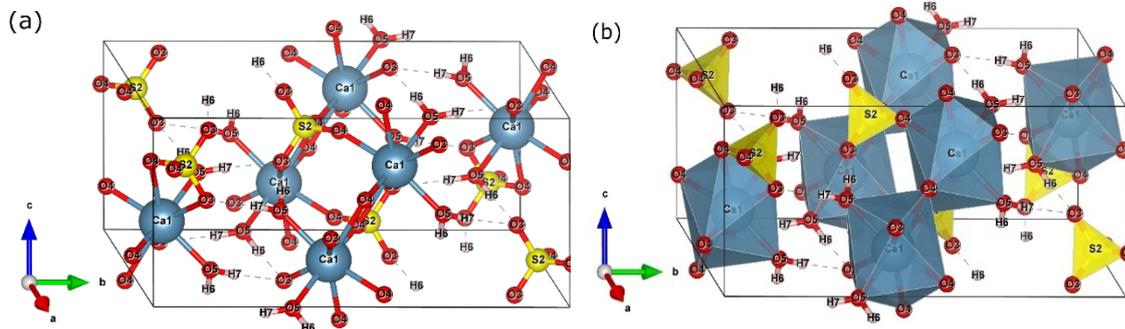


Figura 5:

Célula unitária da gipsita Johnson (a) ball-and-stick (b) vista poliédrica. Os átomos são representados pelos seus respectivos símbolos: (S) enxofre, (Ca) cálcio, (O) oxigênio e (H) hidrogênio.

A célula unitária obtida a partir do refinamento Rietveld da fase majoritária de sulfato de cálcio di-hidratado, conforme evidenciado na FRX e pela identificação de fases por DRX, para todas as variedades de gipsita foram semelhantes. Estes resultados refletem que as variedades de gipsita analisadas neste estudo apresentam similaridade microestrutural. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por Fukami et al., (2015) em sua síntese e caracterização de sulfato de cálcio di-hidratado, potencializando os resultados obtidos na caracterização macro e microestrutural das variedades de gipsita.

## 4 Conclusões

A caracterização das diferentes variedades de gipsitas revelou que, apesar da diferença de morfologia, as composições químicas das variedades mineralógicas não apresentaram variações significativas. Através da análise por MEV foi possível verificar que as amostras do mineral gipsita apresentaram diferentes morfologias, indicando um padrão regular placoso para a variedade conhecida como Johnson e morfologia estratificada para a variedade alabastro.

A partir da FRX observou-se que as amostras apresentavam baixos níveis de impurezas, confirmando a fase principal de sulfato de cálcio di-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) por DRX.

Através do refinamento pelo método Rietveld da fase majoritária de gipsita, foi obtido um ajuste de qualidade aceitável, com  $\chi^2$  próximo de 1. Os tamanhos de cristalitos pelos diferentes métodos calculados (MS e MWH) para as amostras analisadas foram próximos dos relatados na literatura.

A partir do refinamento foi possível obter detalhes sobre a estrutura cristalina do mineral gipsita, como: os parâmetros de rede e disposição dos átomos na célula unitária, o que confirma, ao comparar as técnicas utilizadas, a elevada pureza dos diferentes tipos de gipsita e o seu potencial para diferentes campos de aplicação.

## 5 Referências

- Antunes, V. et al. (2014). Characterization of gypsum and anhydrite ground layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, n. 11-12, p. 1026-1033.
- Bouzit, S. et al. (2019). Characterization of natural gypsum materials and their composites for building applications. *Applied Sciences*, v. 9, n. 12, p. 2443.
- Comodi, P. et al. (2008). High-pressure behavior of gypsum: A single-crystal X-ray study. *American Mineralogist*, v. 93, n. 10, p. 1530-1537.
- Eremin, A. et al. (2016). Determination of Calcium Sulfate Hemihydrate Modification by X-ray Diffraction Analysis. *Procedia engineering*, v. 165, p. 1343-1347, 2016.
- Fukami, T. et al. (2015). Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Single Crystals. *International Journal of Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 12, 2015.
- Gonçalves, N. S. et al, M. (2012). Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, p. 36-38, v. 72.
- Henry, P. F., Weller, M. T., & Wilson, C. C. (2009). Neutron powder diffraction in materials with incoherent scattering: an illustration of Rietveld refinement quality from nondeuterated gypsum. *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, n. 6, p. 1176-1188.
- Klein, C., & Dutrow, B. (2012). *Manual de ciências dos minerais*. 23ed., Bookman. 716p.
- Lins, C. A. C. (2018). *Informe Geoquímico da Bacia do Araripe: estados de Pernambuco, Piauí e Ceará*. CPRM.
- Oliveira, F. M. et al. (2012). Características mineralógicas e cristalográficas da gipsita do Araripe. *HOLOS*, 5, p. 71–82.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Acta Crystallographica*. n. 2, p. 65-71.
- Schmid, T., Jungnickel, R., & Dariz, P. (2020). Insights into the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system: A Raman-spectroscopic study. *Minerals*, v. 10, n. 2, p. 115.
- Sharpe R. & Cork G. (2006). Gypsum and anhydrite. In: Kogel JE, Kogel JE et al (eds) *Industrial minerals & rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, Littletown, p 519–540.
- Silva, R.; Giulietti, M. (2010). Fosfogesso: geração, destino e desafios. Em: OLIVEIRA, J.; FERNANDEZ, F.; CASTILHOS, S. (eds). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM; MCT, p 125-144.
- Ungár, T. (2008). Dislocation Model of Strain Anisotropy. *Powder Diffraction*, v. 23, p. 125-132.
- Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22-31.



Young, R. A. (1993). The rietveld method. International union of crystallography. Ed. Oxford University Press. v. 5, p. 1-38.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

SOUZA, E. D. C., Pessoa Oliveira, R. A., & de Vasconcelos Ferraz, A. . (2023). Characterization of different samples of the gypsum mineral from the Araripe gypsum Pole: from macro to micro with Rietveld refinement. *HOLOS*, 8(39). <https://doi.org/10.15628/holos.2023.14902>

#### ABOUT THE AUTHORS

##### E.C. SOUZA

Universidade Federal do Vale do São Francisco

E-mail: [edjancastro@hotmail.com](mailto:edjancastro@hotmail.com)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1152-442X>

##### R.A.P. OLIVEIRA

Universidade Federal do Vale do São Francisco

E-mail: [raquel.oliveira@univasf.edu.br](mailto:raquel.oliveira@univasf.edu.br)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8455-1226>

##### A.V. FERRAZ

Universidade Federal do Vale do São Francisco

E-mail: [andrea.ferraz@univasf.edu.br](mailto:andrea.ferraz@univasf.edu.br)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8043-1414>

Editor responsável: Franciulli Araújo



Submitted March 14, 2023

Accepted June 16, 2023

Published December 27, 2023

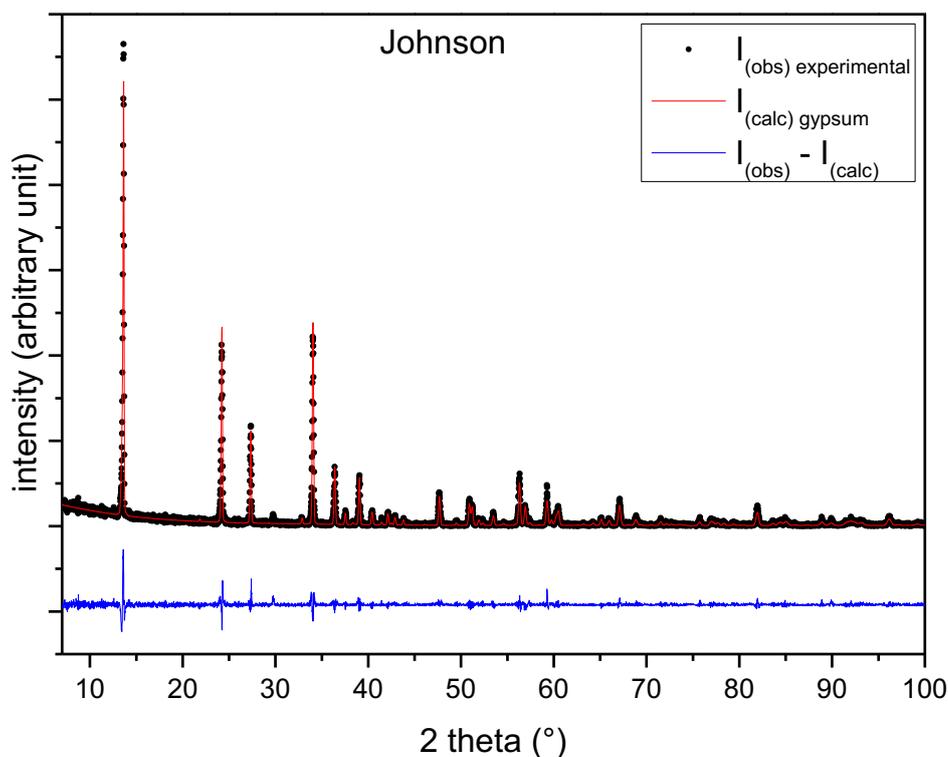


### Associated Content

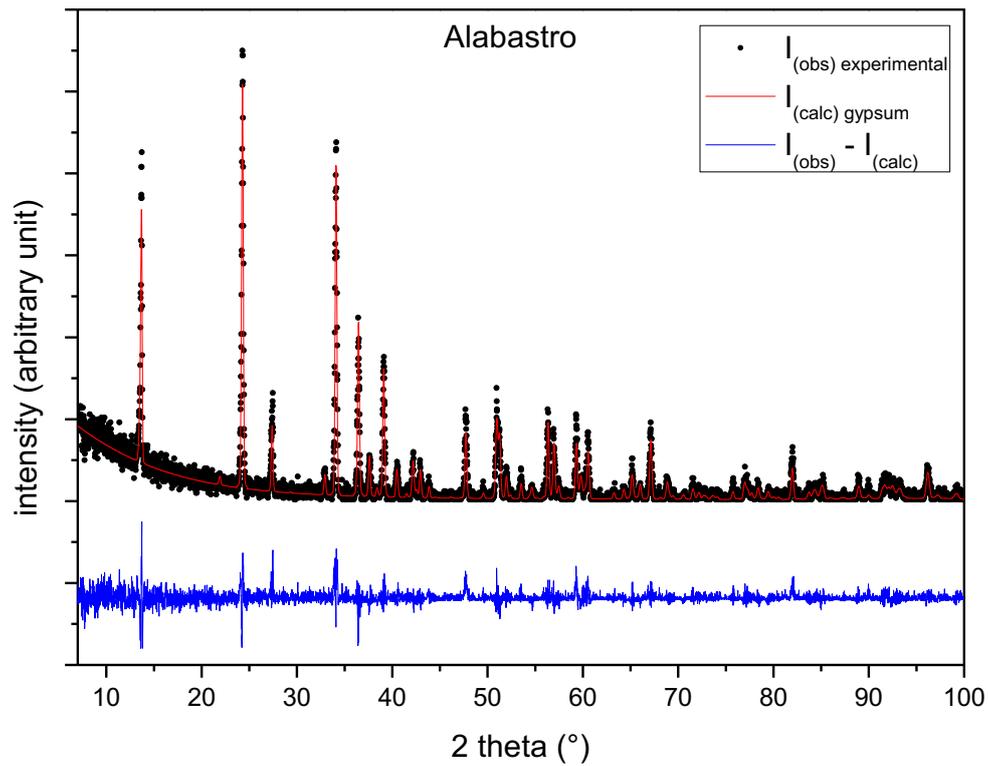
This material containing additional information about the research will be available free of charge via the Internet.

## 6 Rietveld refinement

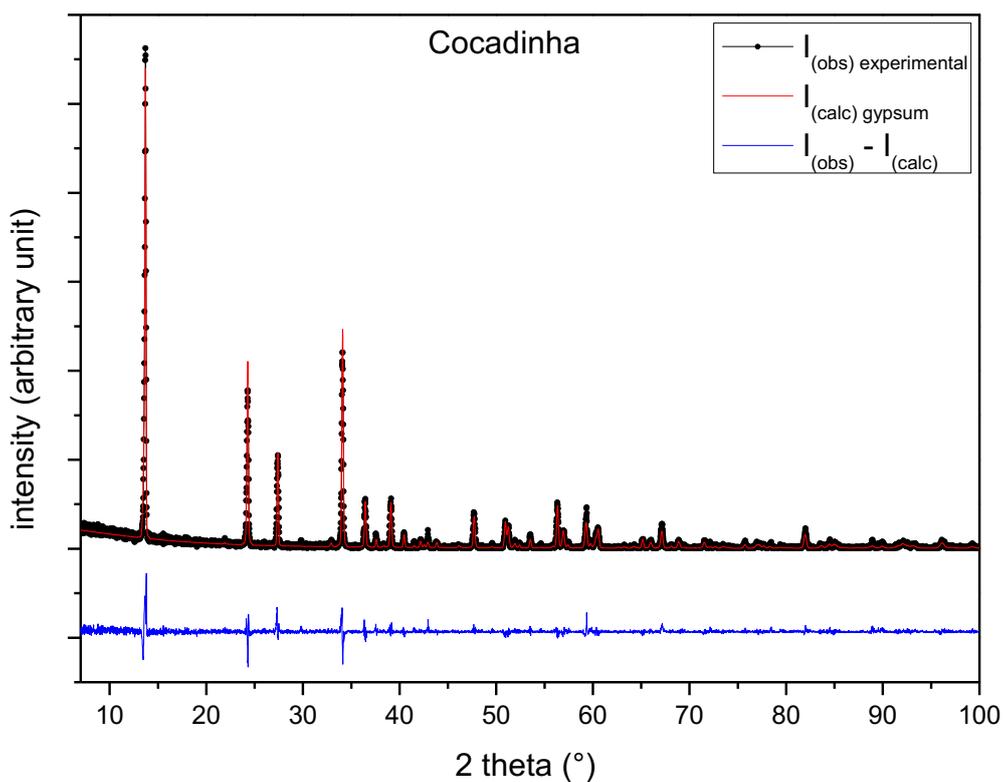
**Figure S1** Through refinement by the Rietveld method it was possible to compare each of the plaster varieties with the standard and to verify the fit of the refined model from the graphs presented in Figures S1 to S6.



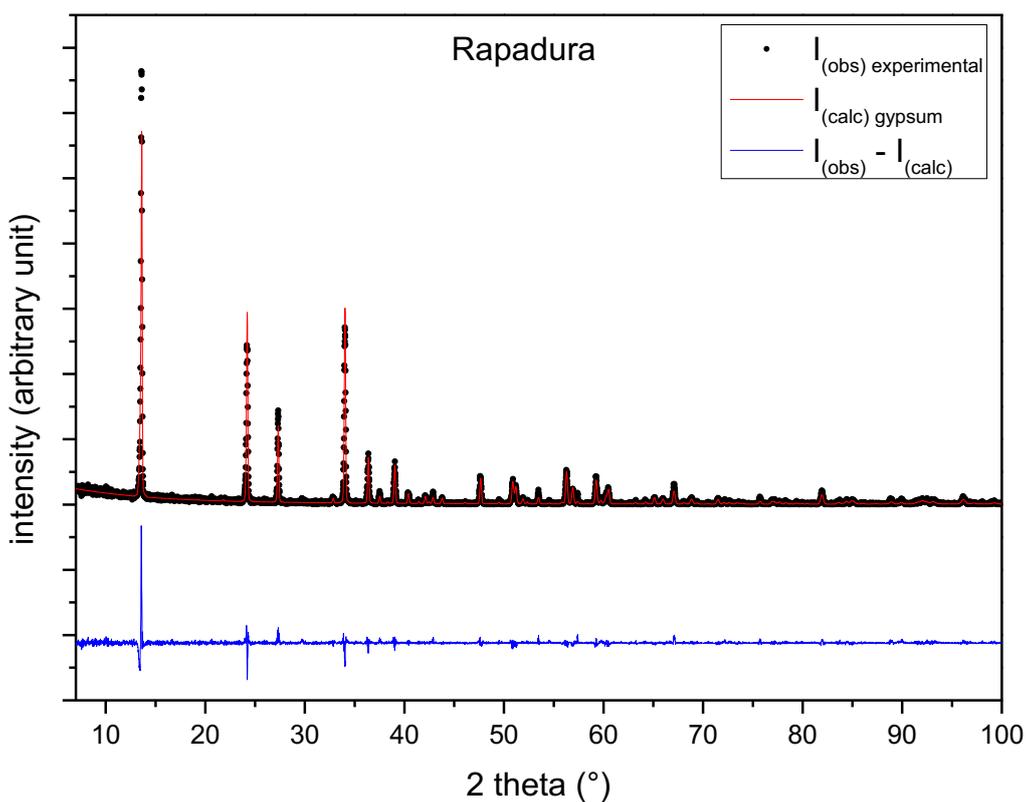
**Figure S2** Refined diffractogram for the Johnson sample.  $I_{\text{obs}}$  represents the intensities of the reference standard and  $I_{\text{cal}}$  represents the calculated intensities.



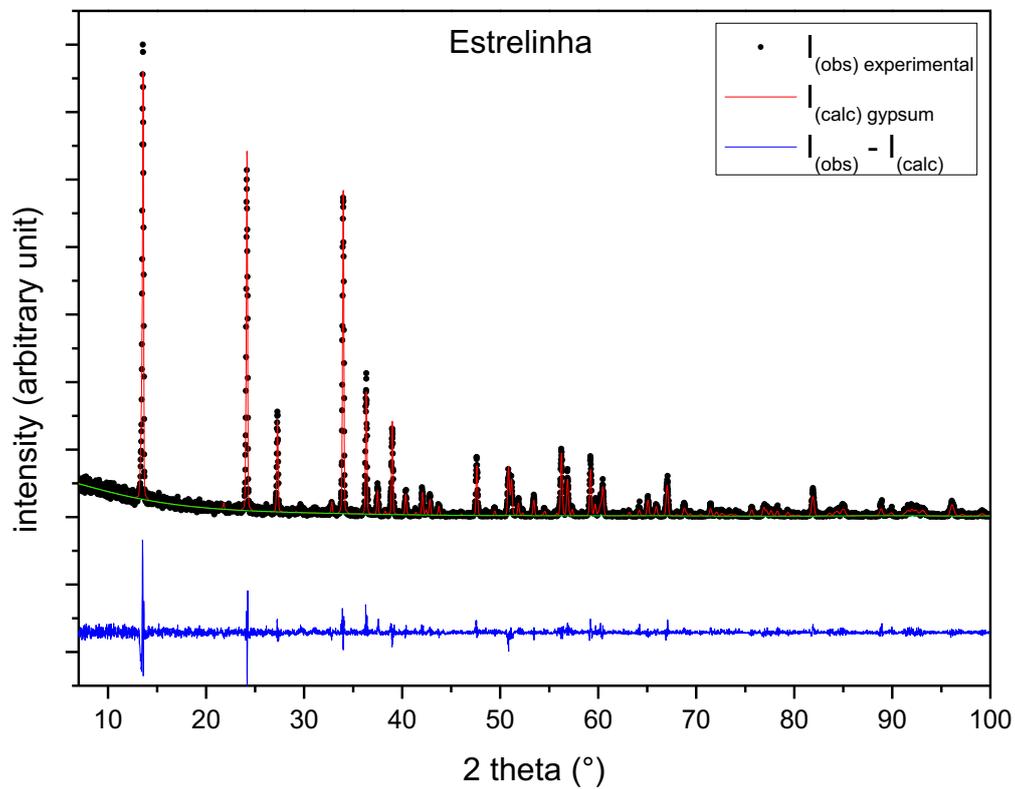
**Figure S3** Refined diffractogram for the alabastro sample.  $I_{\text{obs}}$  represents the intensities of the reference standard and  $I_{\text{cal}}$  represents the calculated intensities.



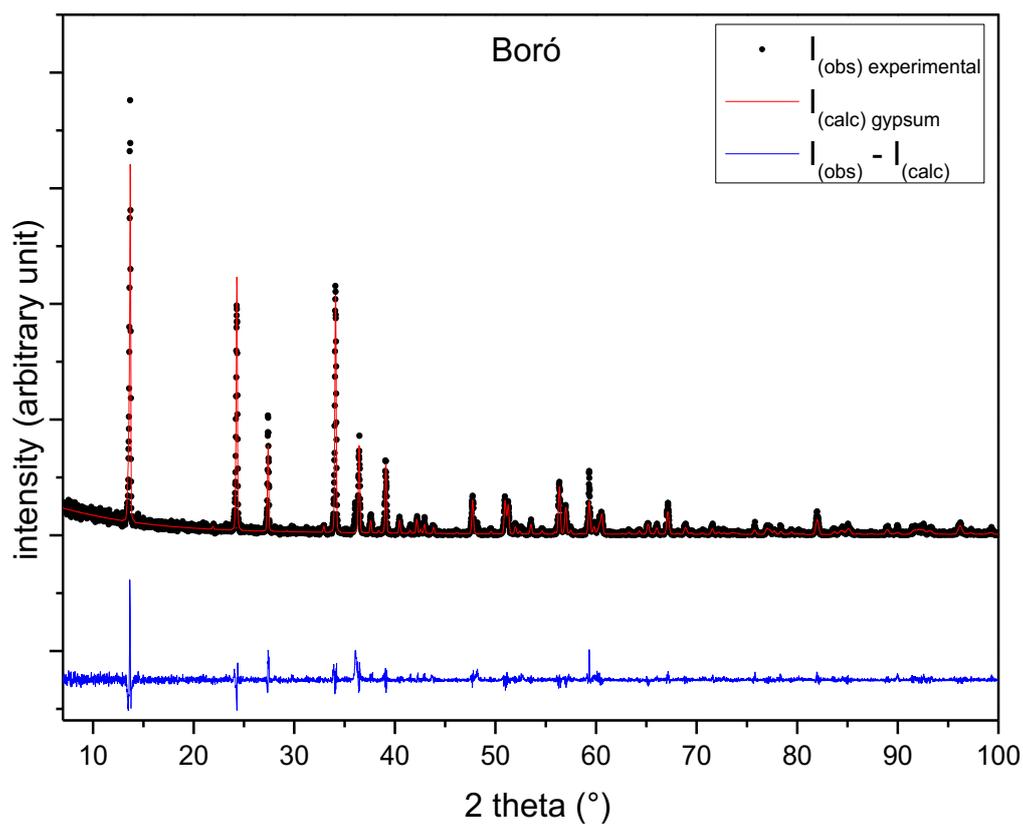
**Figure S4** Refined diffractogram for the cocadinha sample.  $I_{obs}$  represents the intensities of the reference pattern and  $I_{cal}$  represents the calculated intensities.



**Figure S5** Refined diffractogram for rapadura sample.  $I_{obs}$  represents the intensities of the reference pattern and  $I_{cal}$  represents the calculated intensities.



**Figure S6** Refined diffractogram for the estrelinnha sample.  $I_{obs}$  represents the intensities of the reference pattern and  $I_{cal}$  represents the calculated intensities.



**Figure S7** Refined diffractogram for boró sample.  $I_{obs}$  represents the intensities of the reference pattern and  $I_{cal}$  represents the calculated intensities.

## 7 Crystallographic Data

Table S1 presents the crystallographic data of the gypsum samples, such as: unit cell volume, crystalline system, space group and unit cell dimensions.

**Table S1** Crystallographic data obtained from the refinement of the different types of gypsum

Sample	Crystallographic Data			
	Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	Crystalline System	Spatial Group	Unit Cell (Å)
Johnson	495.236	Monoclinic	I 2/c	a = 5.677 b = 15.205 c = 6.526
Alabaster	495.543	Monoclinic	I 2/c	a = 5.677 b = 15.211 c = 6.527
Estrelinha	495.478	Monoclinic	I 2/c	a = 5.678 b = 15.206 c = 6.527
Cocadinha	496.309	Monoclinic	I 2/c	a = 5.682 b = 15.210 c = 6.532
Rapadura	495.322	Monoclinic	I 2/c	a = 5.678 b = 15.205 c = 6.526
Boró	495.132	Monoclinic	I 2/c	a = 5.677 b = 15.204 c = 6.526