



# APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE IMAGEM NO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO $MgCl_2$ NA MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE $NaCl$ .

A. Ferreira<sup>1</sup>, N. Faria<sup>1</sup>, F. Rocha<sup>1,\*</sup>, S. Feyer de Azevedo<sup>1</sup>, A. Lopes<sup>2</sup>

1-Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

2-Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Rua Marquês D'Ávila e Bolama, 6201-001 Covilhã, Portugal

\*-Tel. +351 225081678-Fax:+351 225081632 – Email: [frocha@fe.up.pt](mailto:frocha@fe.up.pt)

**RESUMO** – Este trabalho versa sobre a influência do  $MgCl_2$  na morfologia dos cristais de  $NaCl$ . Este estudo foi desenvolvido utilizando técnicas de análise de imagens combinadas com a Análise Fatorial Discriminante (AFD). Com esta metodologia foi possível distinguir automaticamente entre três diferentes classes de cristais. A concordância entre a classificação automática e manual, em termos do índice de performance, situa-se à volta de 90%, em média. O efeito da sobressaturação e da concentração de impureza nas diferentes classes de cristais foi também objeto de estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** análise de imagem; morfologia dos cristais; impurezas;  $NaCl$ .

**ABSTRACT** – This paper deals with the influence of  $MgCl_2$  in the crystallization of  $NaCl$ , namely on crystal morphology. The study was developed using image analysis techniques combined with discriminant factorial analysis. With this methodology was possible to distinguish automatically among three different classes of crystals. Agreement between automated and manual classification, measured in terms of a performance index, is 90% on average. The effect of supersaturation and impurity concentration on the different classes of crystals was furthermore determined.

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo da influência das impurezas nos processos de cristalização tem sido objeto de estudo ao longo de várias décadas. No entanto, estes trabalhos baseam-se essencialmente em efeitos globais de uma determinada impureza, ou conjunto de impurezas, sobre uma população de cristais e não sobre a importância de cada cristal na representação da população.

Com o desenvolvimento de técnicas de análise de imagens, um estudo mais direto sobre sistemas particulados é possível. Pons *et al.* (1997, 1998) desenvolveu uma técnica de análise de imagem de aplicação a sistemas particulados, que permite efetuar medições diretas sobre cada partícula, sabendo sempre o que representa cada medição, independentemente da forma da partícula. Esta é uma das vantagens da análise de imagem em comparação com outros métodos de caracterização de populações cristalinas, como o caso da



peneiração e difração de raio laser na medição do tamanho das partículas.

A aplicação da análise de imagem aos cristais obtidos na cristalização da sacarose foi realizada por Faria *et al.* (Feyo de Azevedo *et al.*, 2002; Faria *et al.*, 2003), a qual mostrou ser uma ferramenta muito eficiente, em particular na distribuição de tamanhos e caracterização morfológica dos cristais. No presente trabalho, uma abordagem idêntica à efectuada por Faria *et al.* foi realizada de modo a compreender o efeito do cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) na morfologia dos cristais de cloreto de sódio ( $NaCl$ ).

A principal vantagem da técnica de análise de imagem, comparativamente com as outras técnicas de caracterização de populações cristalinas, é a possibilidade de avaliar não só o tamanho das partículas mas também a sua forma (Pons e Vivier, 1990; Vivier *et al.*, 1996). Esta técnica consiste essencialmente na aquisição de imagens da projeção de cada partícula num plano e a partir destas a obtenção de um conjunto de parâmetros característicos da população em estudo. De uma forma geral os parâmetros obtidos são o alongamento, a existência ou não de concavidades e a proximidade ou afastamento da forma do cristal em relação a formas conhecidas como o círculo ou quadrado. Uma característica importante que devem possuir estes parâmetros é a sua independência em relação ao tamanho da partícula, isto é, duas partículas com a mesma forma, mas tamanhos diferentes, devem produzir o mesmo valor para cada um dos parâmetros de forma.

Após a obtenção dos referidos parâmetros é necessário proceder à classificação automática dos cristais, por exemplo, entre um cristal simples ou aglomerado. Para efetuar este tipo de seleção automática é necessário recorrer à Análise Fatorial Discriminante (Faria *et al.*, 2003; Manly, 1994), que nos fornece a

probabilidade de um cristal pertencer a uma dada classe de cristais.

## 2.MÉTODOS EXPERIMENTAL

O procedimento experimental divide-se em duas partes distintas. A primeira etapa reside nos ensaios de cristalização realizados em leito fluidizado. Os cristais obtidos nestas experiências são então “observados” por análise de imagem, processo que caracteriza a segunda etapa do procedimento experimental.

### 2.1 Ensaios de Cristalização

Os ensaios de cristalização ocorreram num cristizador de leito fluidizado. A instalação experimental, de capacidade total de  $0.025\text{ m}^3$ , é constituída por um reservatório de  $0.020\text{ m}^3$  no qual se encontra a solução perfeitamente agitada e mantida a uma temperatura de 10 a 15 K acima da temperatura de saturação, para assim dissolver quaisquer núcleos secundários. Esta solução é então bombeada de modo a passar entre três permutadores, os quais arrefecem a solução para a temperatura de cristalização desejada. Esta solução passa finalmente no cristizador de leito fluidizado. Este cristizador é encamisado de modo a manter uma temperatura desejada e constituído por uma rede no topo e na base, de modo a conservar os cristais no seu interior. A temperatura de cristalização é lida continuamente por dois termopares tipo K colocados nas duas extremidades do cristizador e ligados a um registador ECD Model 50 Datalogger. O cristizador é carregado com cerca de 3 a 4 g de sementes, procedendo-se de seguida aos ensaios de crescimento a uma porosidade constante,  $\varepsilon=0.9$ . Esta porosidade é calculada de acordo com a Equação 1, onde  $V$  é o volume. Após um determinado período de tempo, cerca de 5 minutos, os cristais são lavados, secos e pesados novamente.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{leito fluidizado}} - V_{\text{cristais}}}{V_{\text{leito fluidizado}}} \quad (1)$$

Foram realizados ensaios para diferentes concentrações de impurezas na solução mãe: 0.5 m e 1 m (mol  $\text{MgCl}_2$  / kg  $\text{H}_2\text{O}$ ). As soluções foram preparadas com cloreto de sódio (Merk, 99.8%), cloreto de magnésio hexahidratado (Merk p.a., 99.5%) e água desionizada com uma condutividade  $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ . As sementes foram obtidas por peneiração do cloreto de sódio comercial, tendo-se utilizado as que possuíam um tamanho médio de  $530 \mu\text{m}$ .

As velocidades de crescimento são calculadas segundo a Equação 2, onde  $\Delta\theta$  é o tempo que durou o ensaio,  $\rho_c$  a densidade dos cristais, igual a  $2,163 \text{ kgm}^{-3}$  (Perry e Green, 1984),  $L_i$  o diâmetro inicial dos cristais ( $5,30 \times 10^{-4} \text{ m}$ ),  $K_v$  e  $K_a$  os factores de forma de volume e de superfície, tomando os valores 1 e 6 respectivamente para o cloreto de sódio, e  $M_i$  e  $M_f$  as massas iniciais e finais das partículas.

$$R_{G,D} = \frac{3K_v\rho_c L_i}{K_a \Delta\theta} \left[ \left( \frac{M_f}{M_i} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2)$$

As velocidades de crescimento foram relacionadas com a força diretriz termodinâmica,  $\Delta\mu / (RT)$ , definida em termos das atividades médias,  $a_{\pm}$ , como:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm eq}} \quad (3)$$

Os coeficientes de atividade foram calculados segundo o modelo de interação iónica de Pitzer (Pitzer, 1995; Ferreira, 2002).

## 2.2 Análise de Imagens

Os cristais são depositados numa lamela e fotografados com a ajuda de um microscópio (Leica DMLB) equipado com uma câmara monocromática (Leica DC 100) ligada a um PC. Estas imagens (cerca de 220 por amostra, correspondendo a 400-500 cristais), são depois tratadas, analisadas e um conjunto de descritores numéricos são extraídos de cada cristal usando o Visilog<sup>TM</sup>5 (Noesis, les Ulis, France). O tipo de tratamento efetuado às imagens é referido por Faria *et al.* (2003) e consiste essencialmente na binarização da imagem e eliminação do ruído. Esta eliminação é efectuada segundo um processo que não altera a forma original do cristal.

Os parâmetros retirados das imagens são: superfície projetada  $S$ , de onde o diâmetro equivalente é obtido ( $D_{eq} = 2\sqrt{S/\pi}$ ); perímetro  $P$ ; diâmetros de Feret (Faria *et al.*, 2003), de onde o máximo ( $F_{max}$ ) e mínimo ( $F_{min}$ ) são deduzidos (Figura 1).

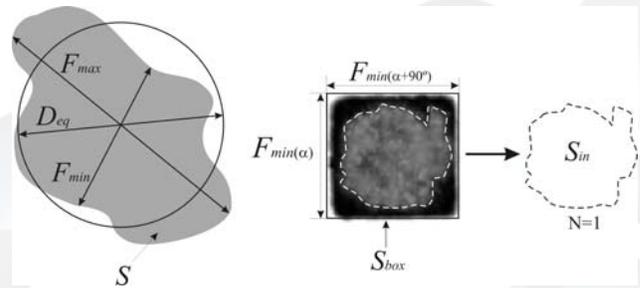


Figura 1 – Parâmetros da análise de imagem

A partir destes parâmetros principais um conjunto de outros parâmetros secundários são calculados: (i) circularidade  $C = P^2 / (4\pi S)$ ; (ii) alongamento ( $F_{max} / F_{min}$ ); (iii) quociente de forma ( $F_{max} / D_{eq}$ ); (iv)  $areas_{ratio} (S / S_{in})$ , onde  $S_{in}$  é a área ocupada pela parte transparente do cristal (Figura 1); (v)  $box_{ratio} = (S_{box} / S)$ , onde  $S_{box} = F_{min}(\alpha) \cdot F_{min}(\alpha + 90^\circ)$ ; (vi) a robustez da partícula ( $\Omega_1$ ), a robustez da maior concavidade

da partícula ( $\Omega_2$ ), e a razão da concavidade maior com o total de concavidades ( $\Omega_3$ ) (Faria *et al.*, 2003, Pons *et al.*, 1997).

**Classificação dos cristais:** Os cristais foram classificados, por um operador, em sete grupos distintos, que representam diferentes tipos de complexidade (Figura 2). Inicialmente os cristais são classificados como simples, aglomerados do Tipo A e aglomerados do Tipo B (agregados). Posteriormente, os cristais classificados como aglomerados do Tipo A ou Tipo B são reclassificados nas subclasses respectivas. No caso do Tipo A em, pouco aglomerado (SA), médio aglomerado (MA) e muito aglomerado (VA). No que se refere aos aglomerados classificados como Tipo B são reclassificados em tipo Ka, Kb ou Kc, de acordo com o seu grau de complexidade.

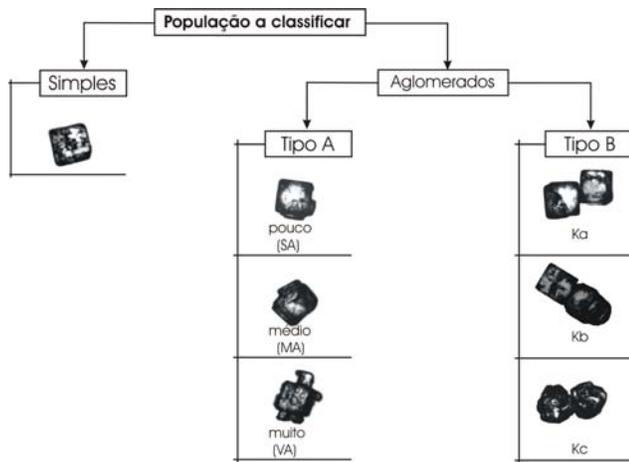


Figura 2 – Árvore de classificação dos cristais de NaCl em função da sua complexidade.

Para tornar esta classificação automática é necessário saber quais os parâmetros que melhor caracterizam uma determinada classe ou subclasse. Para efectuar esta escolha, com uma justificação matemática e de um modo automático, recorreu-se à Análise Fatorial Discriminante (AFD) (Manly, 1994). Foi utilizada para este propósito a ferramenta

estatística XLstat (T.Fahmy, Paris, France)(para o programa Microsoft Excel).

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os procedimentos experimentais descritos anteriormente foram utilizados para avaliar a influência da impureza  $MgCl_2$  na velocidade de crescimento e morfologia dos cristais de NaCl. A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de cristalização e análise de imagem.

#### 3.1 Ensaio de Cristalização

Os resultados obtidos nos ensaios de cristalização estão publicados em Ferreira e Lopes (2002) e são apresentados na Figura 3.

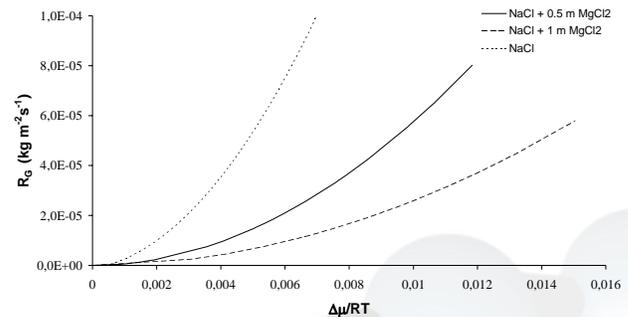


Figura 3 – Velocidade de crescimento do NaCl em solução pura e na solução ternária com a impureza  $MgCl_2$  ( $\epsilon=0.9$ ) (Ferreira e Lopes, 2002).

Podemos verificar que a velocidade de crescimento diminui com a concentração de impureza. A ordem da velocidade de crescimento,  $g$  (Equação 4) aumenta com a introdução da impureza, de 1.89 para 1.97, mas não se altera com o aumento da concentração de impureza, Tabela 1. A constante de velocidade de crescimento,  $k_G$ , decresce com o aumento da concentração de impureza.

$$R_G = k_G \left( \frac{\Delta\mu}{RT} \right)^g \quad (4)$$

Tabela 1 – Parâmetros obtidos para as curvas empíricas.

Parâmetros	Resultados Obtidos		
	0 m MgCl <sub>2</sub>	0.5 m MgCl <sub>2</sub>	1 m MgCl <sub>2</sub>
k <sub>G</sub> (Kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.160	0.507	0.255
g	1.885	1.968	1.970

### 3.2 Análise das Imagens

Para avaliar a qualidade da classificação automática utilizou-se uma população teste de 765 cristais que foram classificados previamente por um operador nas diferentes classes e subclasses. Na Figura 4 encontra-se representada a primeira classificação efectuada, ou seja, a classificação entre cristais simples, aglomerados do Tipo A e aglomerados do Tipo B. Na zona de intercepção dos conjuntos encontra-se o número de cristais mal classificados, e as setas indicam a quantidade de cristais deslocados de uma classe para a outra com a classificação automática. Exemplificando, o número de cristais simples (127) classificado como aglomerado do Tipo A foi de 12, no entanto, o número de aglomerados do Tipo A classificados como simples foram de 46.

Para quantificar a qualidade da classificação automática recorreu-se ao índice de performance (PI) baseado na fracção de cristais mal classificados, Equação 5, onde N\* é o número de cristais mal classificados e N<sub>t</sub> o número total de cristais.

$$PI(\%) = \left(1 - \frac{N^*}{N_t}\right) \times 100 \quad (5)$$

Os resultados obtidos para a classificação automática, segundo este índice, são apresentados na Tabela 2.

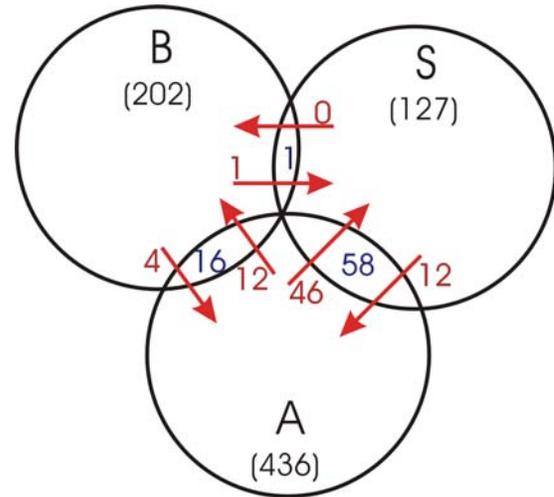


Figura 4 – Representação esquemática do número de cristais mal classificados.

Tabela 2 – Índice de performance da classificação automática.

	Simple	Tipo A	Tipo B
PI (%)	90.6	86.7	97.5
	SA	MA	VA
PI (%)	65.0	55.0	82.0
	Ka	Kb	Kc
PI (%)	65.2	58.7	71.9

Como podemos observar, Tabela 2, o índice de performance na diferenciação entre cristais simples, aglomerados Tipo A e Tipo B é bastante alto (aproximadamente 90%), no entanto, na distinção entre as diferentes subclasses este índice é bastante inferior. Esta diferença entre a classificação visual e automática é devida à elevada subjectividade que existe neste tipo de classificações.

A aplicação da técnica ao estudo da influência da impureza MgCl<sub>2</sub> na morfologia dos cristais de NaCl conduziu aos resultados representados graficamente nas Figuras 5, 6 e 7. Segundo a Figura 5 a percentagem de cristais simples permanece praticamente constante nas

diferentes condições operatórias, ou seja, não é influenciado pela concentração de impureza e sobressaturação do sistema. O mesmo não se passa com a percentagem de cristais do Tipo A e B. Estes dois tipos de cristais têm comportamentos distintos. Enquanto que os cristais do Tipo A aumentam a sua percentagem à medida que aumenta a sobressaturação do sistema, a percentagem dos cristais do Tipo B diminui.

Segundo as Figuras 5, 6 e 7, a concentração de impureza, no que se refere à percentagem de cristais do Tipo A e B, tem influência, ao contrário do que se passava com os cristais simples. Para a mesma sobressaturação, mas diferente concentração de impureza, as percentagens de cristais do Tipo A ou B são diferentes. Este tipo de comportamento deve-se à influência da concentração de impureza na velocidade de crescimento. À medida que aumentamos a concentração de impureza a velocidade de crescimento diminui, ou seja, para a mesma sobressaturação temos velocidades de crescimento menores.

Quando representamos as percentagens das diferentes classes de cristais em função, não da força diretriz termodinâmica mas da velocidade de crescimento, Figuras 8, 9 e 10, concluímos que a percentagem das diferentes classes de cristais não depende directamente da concentração da impureza mas sim da velocidade de crescimento.

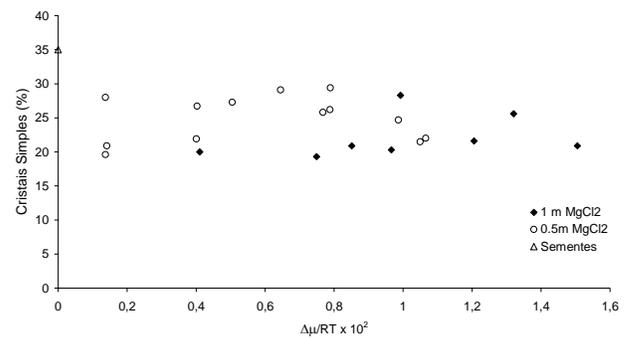


Figura 5 – Variação da percentagem de cristais simples com a sobressaturação do sistema e concentração de impureza.

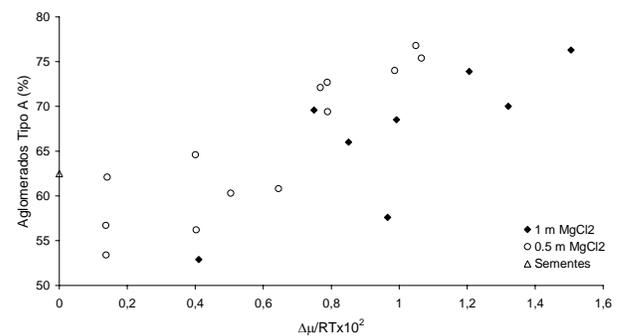


Figura 6 – Variação da percentagem de cristais aglomerados do tipo A com a sobressaturação do sistema e concentração de impureza.

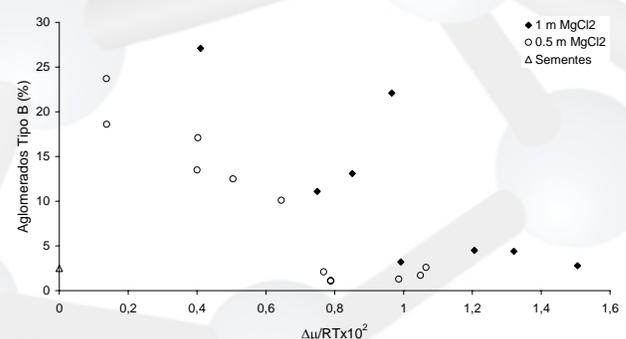


Figura 7 – Variação da percentagem de cristais aglomerados do Tipo B com a sobressaturação do sistema e concentração de impureza.

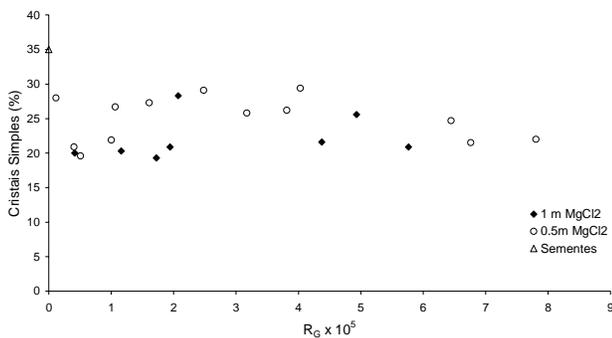


Figura 8 – Variação da percentagem de cristais simples com a velocidade de crescimento e concentração de impureza.

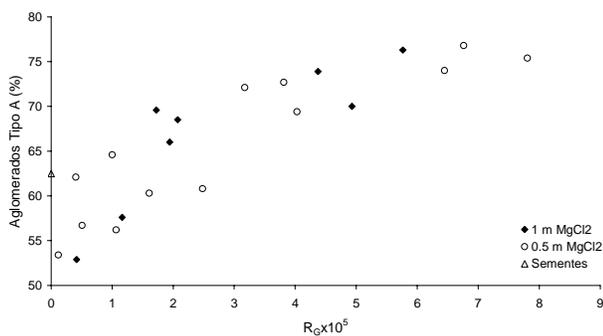


Figura 9 – Variação da percentagem de cristais aglomerados do tipo A com a velocidade de crescimento e concentração de impureza.

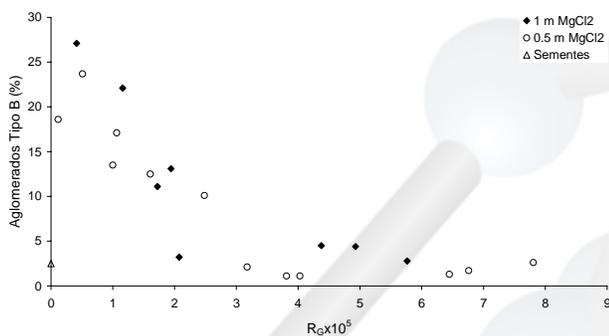


Figura 10 – Variação da percentagem de cristais aglomerados do Tipo B com a velocidade de crescimento e concentração de impureza.

## 4. CONCLUSÃO

A técnica de análise de imagem provou ser uma ferramenta poderosa na caracterização morfológica dos cristais, sendo possível deste modo distinguir automaticamente três diferentes classes de cristais de acordo com a sua complexidade. O índice de performance entre a classificação automática e a executada manualmente situa-se nos 90%.

Quanto ao efeito da concentração de impureza no processo de cristalização do NaCl, a diferentes sobressaturações, concluiu-se que a impureza diminui a velocidade de crescimento. No que se refere à complexidade dos cristais produzidos no processo, observa-se que para as mesmas velocidades de crescimento produz-se o mesmo efeito na complexidade dos cristais, independentemente da concentração de impureza ou sobressaturação do sistema.

## 5. BIBLIOGRAFIA

FARIA, N.; PONS, M. N.; FEYO DE AZEVEDO, S.; ROCHA, F.; VIVIER, H. Quantification of the Morphology of Sucrose Crystals by Image Analysis. *Powder Technology*, v. 133, p. 54-67, 2003.

FERREIRA, A.; LOPES, A. A New Potentiometric Method To Evaluate Supersaturation in Aqueous Systems. *15<sup>th</sup> International Symposium on Indust. Crystallization, AIDIC, Sorrento, Italy*, v. III, p. 1377-1382, 2002.

FEYO DE AZEVEDO, S.; ROCHA, F.; FARIA, N.; PONS, M. N. Using Image Analysis to Look Into the Effect of Operating Conditions in Sugar Crystallisation. *15<sup>th</sup> International Symposium on Indust. Crystallization, AIDIC, Sorrento, Italy*, v. III, p. 1377-1382, 2002.



MANLY, B. F. J., *Multivariate Statistical Methods*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman & Hall, 1994.

PERRY, L. R.; GREEN, D. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6<sup>th</sup> ed., MacGraw-Hill, New-York, 1984.

PITZER, K. *Thermodynamics*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, 1995.

PONS, M. N.; CAMARASA, E.; VIVIER, H.; FARIA, N.; ROCHA, F.; FEYO DE AZEVEDO, S. *Shape Characterisation of Sugar Crystals. World Congress of Powder Technology*, Brighton, 1998.

PONS, M. N.; VIVIER, H. *Crystallization monitoring by quantitative image analysis*, *Analytica Chimica Acta*, v. 238, p. 243-249, 1990.

PONS, M. N.; VIVIER, H.; DODDS, J. *Particle Shape Characterization Using Morphological Descriptors. Part. Part. Syst. Charact.*, v. 14, p. 272-277, 1997.

VIVIER, H.; PONS, M. N.; BERNARD-MICHEL, B.; ROLLAND, T.; VOIGNIER, L.; VUCAK, M. *Quantification of particle morphology in powder process technology*, *Microsc. Microanal. Microstruct.* v. 7, p. 467-475, 1996.

