

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

André Luiz dos Santos

Caracterização da Morfologia e da Distribuição de Tamanhos de Partículas pelo Método de Microscopia Ótica como Contribuição ao Estudo de Processos de Cristalização

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de concentração: Processos Industriais da Engenharia Química

Orientador: Dr. Marcelo M. Seckler

São Paulo  
Maio 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ficha Catalográfica  
Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT  
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

**S237c**

**Santos, André Luiz dos**

Caracterização da morfologia e da distribuição de tamanhos de partículas pelo método de microscopia ótica como contribuição ao estudo de processos de cristalização. / André Luiz dos Santos. São Paulo, 2007.  
90p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo M. Seckler

1. Distribuição de partícula 2. Tamanho de partícula 3. Análise morfológica 4. Cristalização 5. Processo industrial 6. Microscopia ótica 7. Método dos momentos 8. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino Tecnológico II. Título

07-109

CDU 621.6.04(043)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a equipe do Laboratório de Tecnologia de Partículas do IPT por permitir o uso das instalações e equipamentos para efetuar este trabalho. Diversos dos excelentes profissionais que ali trabalham foram fundamentais para a conclusão adequada destes ensaios.

Agradeço ao Eng. Vagner F. Cunha pelo estímulo inicial para que enfrentasse o desafio de um Mestrado Profissional.

Agradeço aos colegas da Rhodia, especialmente ao eng. João L. A. Costa pelo apoio e compreensão em todos os momentos que este trabalho requereu minha especial dedicação. Devo também mencionar também o ânimo com que me alentavam os Engs. Wilson Martins, Ana Lúcia Morais e Richard Macret rumo a conclusão desta longa jornada.

Por fim, todo mérito deve ser dado a minha esposa Thais pelo incessantemente apoio com que me estimulou a continuar este trabalho. Sem ela ao meu lado, sem dúvida alguma não teria concluído este desafio.

## RESUMO

Nos estudos dos processos industriais de cristalização, é necessário conhecer a distribuição granulométrica de partículas. A distribuição granulométrica é fortemente dependente do método experimental utilizado.

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia experimental para determinação da distribuição granulométrica associada à análise morfológica, possibilitando melhores aplicações para o estudo de processos industriais de cristalização. São estudadas amostras de um produto de interesse industrial.

As partículas são caracterizadas através da área, diâmetro equivalente, perímetro, comprimento, largura e fator de forma isto é, a razão entre o comprimento e a largura, de cada partícula. Métodos estatísticos são usados para a representação e comparação das distribuições de tamanho de partículas (DTP), bem como das distribuições de forma das partículas.

Testes de repetibilidade são aplicados. É utilizado o teste estatístico de hipóteses de Mann-Whitney, adequado para distribuições de dados não-normais. Conclui-se que o método é reproduzível com grau de confiança adequado.

Para o cálculo dos momentos das DTP escolheu-se o comprimento como dimensão característica. Os fatores de forma de área foram calculados de diversas maneiras, concluindo-se que o método dos mínimos quadrados é o mais adequado. O fator de forma de volume foi calculado assumindo um modelo geométrico de prismas para os cristais.

Por fim, foram comparados os métodos da microscopia e da difração a *laser* (DL), empregando-se conceitos de densidade populacional e volumétrica. Devido aos diferentes princípios de medição, intervalos de leitura, tamanhos característicos de partículas, as densidades populacionais resultaram distintas, mostrando que não é possível comparar estes dois métodos de medição.

Conclui-se ser a microscopia ótica um método adequado para o levantamento de morfologias de partículas e sua distribuição granulométrica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Distribuição granulométrica, fator de forma, método dos momentos, microscopia ótica.

## ABSTRACT

On the studies of industrial process of crystallization, works of modeling by population balance requires the granulometry distribution of particles. The population distribution of particles is strongly dependant of the method.

The present work describes the procedures for the evaluation of the size distribution of particles associated to morphological analysis, allowing better applications of the particle size distribution for crystallization modeling. Samples of industrial interest are studied.

This work describes the procedures of the method, the instrument calibration, the criteria applied to the software of image analysis, the care that must be taken, the difficulties found, the criteria for using or leaving images on the sample, methods of detection of vices on sampling, the using of desagregative suspensions, etc. The variables area, medium diameter, perimeter, length, width are obtained, and the form factor, ie, the length for width of the particle is calculated as well. Histograms and statistic tools are used for representing the particle size distribution (PSD).

Repeatability tests are applied to the method. The statistical hypothesis test of Mann-Whitney is applied, by being suitable for non-normal distributions. The tests conclude the method is good with suitable confidence interval.

For calculation of the moments of the PSD the length variable was chosen as the first order moment. The calculation of area factor are discussed using comparison with the experimental area given by the method, being adopted the minimum quadrates method and criteria of minimum variance. The volume factor is based of hypothesis of prism form of the crystals.

The methods of microscopy and laser difracion (available on comercial equipment) were compared using concepts of population and volume density. Due to different principles of measurement, reading ranges and size characteristics, the population densities were distincts, showing it is not possible to compare these two measurement methods.

Therefore the works concludes being the optical microscopy a suitable method for morphological and granulometry distribution.

**KEYWORDS:** Population distribution, form factor, method of the moments, optical microscopy

## Lista de ilustrações

Foto I – Cristais grau alimentar .....	29
Foto II - Cristais grau alimentar .....	29
Foto III – Cristal grau alimentar .....	30
Foto IV – Cristais grau técnico.....	30
Foto V – Cristais grau técnico.....	30
<i>Foto VI – Critérios de seleção de cristais .....</i>	<i>35</i>
Foto VII – Cristal duplo ou ramificado em ângulo (amostra 170204).....	36
Foto VIII – Cristal ramificado ou unido (amostra 170204).....	37
Foto IX – Aglomerado multidimensional (amostra 170204).....	37
Foto X – Aglomerado com inclusão fluida e crescimento na superfície (amostra 170204) .....	38
Foto XI – Bolha (amostra 201004).....	39
Foto XII – Bolha liga cristais (amostra 170204).....	39
Foto XIII – Bolha aglomera cristais em seu perímetro (amostra 200104).....	40
Foto XIV – Bolha altera forma do cristal (amostra 200104).....	41
Foto XV – Segunda fase líquida (amostra 170204).....	41
Foto XVI – Cristal com presença de segunda fase líquida (amostra 200104) .....	42
Foto XVII – Corpo estranho (amostra 160104).....	43
Foto XVIII – Penumbra de cristal fora da lâmina (amostra 170204) .....	44
Gráfico I– Exemplo de histograma.....	18
Gráfico II – Exemplo de DTP por densidade volumétrica .....	19
Gráfico III – Varredura da lâmina .....	27
Gráfico IV – Cristais por foto, amostra 170204.....	34
Gráfico V – Conjunto de histogramas, amostra 151004 .....	46
Gráfico VI – Conjunto de histogramas, amostra 151004 .....	47
Gráfico VII – Gráfico matriz, com dispersão das diversas variáveis, amostra 201004 .....	48
Gráfico VIII – Gráfico dispersão área X diâmetro, com reta de ajuste.....	49
Gráfico IX – Comprimento X perímetro.....	50
Gráfico X – Área logarítmica X fator de forma .....	51
Gráfico XI– Largura X comprimento, com reta de ajuste .....	52
Gráfico XII – Histograma de fatores de forma .....	53
Gráfico XIII – Boxplot de variáveis logarítmicas entre diversas amostras .....	54
Gráfico XIV – Boxplot de variáveis logarítmicas entre diversas amostras .....	55
Gráfico XV – Histograma de área por lâminas .....	58
Gráfico XVI – Histograma de fator de forma por lâminas .....	59
Gráfico XVII – Boxplot de variáveis, para materiais grau alimentar e técnico.....	62
Gráfico XVIII – Regressão de fator de forma de alongamento, por grau de cristal...	63
Gráfico XIX – Boxplot de variáveis, por presença ou não de segunda fase durante a cristalização .....	64
Gráfico XX - Boxplot de variáveis, por presença ou não de segunda fase durante a cristalização .....	65
Gráfico XXI – Regressão de fatores de forma de alongamento, por grau de cristal.	66
Gráfico XXII– Densidade populacional, amostra 191004, com comparação entre métodos.....	73

Gráfico XXIII – Densidade populacional, amostra 201004, com comparação entre métodos.....	74
Gráfico XXIV – Densidade populacional, amostra 211004, com comparação entre métodos.....	75
Gráfico XXV – Densidade volumétrica, amostra 191004, com comparação entre métodos.....	76
Gráfico XXVI – Densidade volumétrica, amostra 201004, com comparação entre métodos.....	77
Gráfico XXVII – Densidade volumétrica, amostra 211004, com comparação entre métodos.....	78
Gráfico XXVIII – Histogramas de área (A) das diversas amostras.....	85
Gráfico XXIX – Histogramas de diâmetro médio (D) das diversas amostras.....	85
Gráfico XXX – Histogramas de perímetro (P) das diversas amostras.....	86
Gráfico XXXI – Histogramas de comprimento (x) das diversas amostras.....	86
Gráfico XXXII – Histogramas de largura (y) das diversas amostras.....	87
Gráfico XXXIII – Histogramas de fator de forma (f) das diversas amostras.....	87

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Características dos ensaios que geraram as amostras de cristais utilizadas neste trabalho .....	24
Tabela 2 – Dimensões das partículas .....	27
Tabela 3 – Resumo estatístico, amostra 191004 .....	44
Tabela 4 – Comparação de fator de forma, medidas de tendência central (média e mediana) X método da regressão de x e y.....	53
Tabela 5 - Medidas resumo da amostra, por dia e lâmina.....	57
Tabela 6 – Variâncias das lâminas .....	59
Tabela 7 - Resultados dos testes de Mann-Whitney .....	60
Tabela 8 Ka Cristal técnico .....	67
Tabela 9– Ka Cristal alimentar (acicular).....	67
Tabela 10 – Erros quadráticos de Ka .....	68
Tabela 11 – Ka das amostras .....	69
Tabela 12 – Kv das amostras .....	70
Tabela 13 – Resumo estatístico das amostras.....	83
Tabela 14 – Fatores de forma de área e volume, todas amostras.....	88

## Lista de abreviaturas e siglas

- DTP - Distribuição de tamanho de partículas
- DF - Método de DTP por difração a *laser*
- Micros. - Método de DTP por microscopia ótica e análise de imagens.

## Lista de símbolos

#	-	Número de partículas	(admen.)
A	-	Área da partícula	( $\mu\text{m}^2$ )
V	-	Volume da partícula	( $\mu\text{m}^3$ )
$A_t$	-	Área da amostra	( $\mu\text{m}^2$ )
$V_t$	-	Volume da amostra	( $\mu\text{m}^3$ )
D	-	Diâmetro médio da partícula	( $\mu\text{m}$ )
P	-	Perímetro de partícula	( $\mu\text{m}$ )
x	-	Comprimento da partícula	( $\mu\text{m}$ )
y	-	Largura da partícula	( $\mu\text{m}$ )
z	-	Espessura da partícula	( $\mu\text{m}$ )
f	-	Fator de forma de alongamento de Heywood	(admen.)
Log(A)		Área logarítmica da partícula	$\log_{10}(\mu\text{m})$
Log(x)		Comprimento logarítmico da partícula	$\log_{10}(\mu\text{m})$
$M_e$	-	Massa específica da partícula	( $\text{g}/\mu\text{m}^3$ )
$M_t$	-	Massa total de cristais da amostra	(g)
<i>p-value</i>		Chance de aceitação da hipótese nula	%
H0	-	Hipótese nula em um teste estatístico	
H1	-	Hipótese alternativa em um teste estatístico	
$\mu$	-	Média aritmética de um conjunto de dados	
var	-	Variância de um conjunto de dados	
$m_0$	-	Momento de ordem zero	(#)
$m_1$	-	Momento de ordem um	( $\mu\text{m}$ )
$m_2$	-	Momento de ordem dois	( $\mu\text{m}^2$ )
$m_3$	-	Momento de ordem três	( $\mu\text{m}^3$ )
$m_4$	-	Momento de ordem quatro	( $\mu\text{m}^4$ )
$m_5$	-	Momento de ordem cinco	( $\mu\text{m}^5$ )
$m_{0g}$	-	Momento de ordem zero base mássica	(#/g)
$m_{1g}$	-	Momento de ordem um base mássica	( $\mu\text{m}/\text{g}$ )
$m_{2g}$	-	Momento de ordem dois base mássica	( $\mu\text{m}^2/\text{g}$ )
$m_{3g}$	-	Momento de ordem três base mássica	( $\mu\text{m}^3/\text{g}$ )
$m_{4g}$	-	Momento de ordem quatro base mássica	( $\mu\text{m}^4/\text{g}$ )
$m_{5g}$	-	Momento de ordem cinco base mássica	( $\mu\text{m}^5/\text{g}$ )
$K_a$	-	Fator de forma de Área	(admen.)
$K_v$	-	Fator de forma de Volume	(admen.)
Vol%	-	Porcentagem de volume no intervalo	(%)
$l_{\text{sup}}$	-	Limite superior de um intervalo	( $\mu\text{m}$ )
$l_{\text{inf}}$	-	Limite inferior de um intervalo	( $\mu\text{m}$ )
$l_{\text{med}}$	-	Ponto médio de um intervalo	( $\mu\text{m}$ )
$Dp\#_g$	-	Densidade populacional mass. no intervalo	(#/( $\text{g}\mu\text{m}$ ))
$DpV_g$	-	Densidade volumétrica mass. no intervalo	( $\mu\text{m}^3/(\text{g}\mu\text{m})$ )

## Sumário

1. Introdução .....	12
2. Objetivos .....	14
3. Revisão da Literatura .....	14
3.1. Métodos de obtenção de distribuição de tamanho de partículas .....	14
3.2. Representação de DTP .....	17
3.3. Introdução ao método dos momentos.....	20
3.4. Testes estatísticos de hipóteses .....	21
4. Métodos .....	24
4.1. Produto utilizado e sua origem .....	24
4.2. Microscópio e programa de análise de imagens.....	25
4.3. Preparação da lâmina.....	25
4.4. Critérios de análise de imagem .....	26
4.5. Varredura da lâmina .....	26
4.6. Variáveis medidas .....	27
5. Resultados .....	29
5.1. Imagens .....	29
5.2. Comentários ao método.....	31
5.3. Comentários às morfologias das partículas .....	44
5.4. Repetibilidade das amostras.....	55
5.5. Correlações entre os tipos de amostras .....	61
5.6. Cálculo dos momentos e fatores de forma ( $K_a$ e $K_v$ ) .....	66
5.7. Comparação com outro método .....	71
6. Conclusões .....	79
7. Referências .....	81
ANEXO A – Resumo estatístico .....	83
ANEXO B – Histogramas .....	85
ANEXO C – Fatores de Forma.....	88

## 1. Introdução

A cristalização é uma das mais importantes operações unitárias da indústria química. Ela é extensamente aplicada em diversos ramos da indústria, tanto na separação de produtos finais quanto em estágios intermediários de processo e ainda na síntese de materiais particulados sólidos.

Para atender às demandas econômicas ou ambientais de aumento de produção ou redução de consumo de energia e matérias primas, é usado o modelamento matemático. Nos estudos de cristalização, modelamentos matemáticos baseados no assim chamado '*balanço populacional de partículas*' têm sido propostos. Scarlett (2002) afirma que, junto ao balanço de massa e energia, o balanço populacional é o terceiro balanço a ser feito num sistema de processamento de materiais particulados.

O balanço populacional contabiliza as transformações que ocorrem num sistema particulado, como decorrência dos processos elementares da cristalização, como a taxa de deposição de massa sobre as partículas (crescimento cristalino) e à taxa de aparecimento de novas partículas (nucleação). Ele permite prever, para um processo de cristalização com cinética conhecida, a distribuição de tamanhos de partícula do produto, se for conhecida a distribuição de partículas no início do processo.

Para que a previsão fornecida pelo balanço populacional seja adequada, surge a demanda de uma correta caracterização experimental da distribuição de tamanhos de partículas, doravante chamada neste trabalho de DTP. Muitas dificuldades surgem nesta área, contudo, associadas à complexidade dos sistemas particulados, que são constituídos por um grande número de partículas com tamanho, forma e estado de agregação variados. Como decorrência, os métodos experimentais para determinação da DTP são incapazes de capturar integralmente e de forma consistente as características das partículas. Como há várias abordagens do que seja um tamanho de partículas, os diversos métodos disponíveis fornecem respostas diferentes, e nem sempre reproduzíveis.

Nas palavras de Kaye deve ser levado em conta, desde o início de qualquer discussão sobre levantamento de uma distribuição de tamanhos que não há um único parâmetro de tamanho para descrever uma partícula irregular, e que quando selecionando um método para levantamento da distribuição deve-se escolher aquele

que for mais funcional para os objetivos desejados. Comentário este também corroborado por Randolf e Larson (1988), segundo os quais a DTP depende do método empregado, de forma que o método usado deve ser informado junto com os resultados experimentais para permitir sua correta interpretação.

Em trabalho anterior no IPT<sup>1</sup>, a cristalização em batelada de um composto-modelo foi estudada experimentalmente e por meio de um modelo clássico baseado nos momentos da DTP (RANDOLF, 1988; NYVLT, 2001). A DTP das partículas obtidas, determinada experimentalmente através do método de difração a *laser*, não apresentou resultados consistentes com a natureza do ensaio.

Para melhor compreender a natureza do sistema particulado em questão, propõe-se neste trabalho investigá-lo experimentalmente por microscopia ótica. Trata-se de um método clássico, que permite identificar não apenas o tamanho, mas também a forma das partículas primárias e seu estado de agregação. Espera-se que a metodologia aqui desenvolvida seja também útil para caracterização de outros sistemas particulados obtidos por cristalização, como contribuição à compreensão de seus processos.

---

<sup>1</sup> SECKLER, Comunicação pessoal

## 2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um procedimento para caracterização da distribuição de morfologias e de tamanhos de partículas, para aplicações em cristalização, através do método da microscopia óptica.

## 3. Revisão da Literatura

### 3.1. Métodos de obtenção de distribuição de tamanho de partículas

Diversos métodos estão disponíveis para determinar experimentalmente a DTP. Randolph e Larson (1988) citam como métodos clássicos o peneiramento, método condutimétrico, difração da luz, sedimentação. Provder (1997), contudo, comenta que o campo da caracterização da distribuição de tamanho de partículas experimentara um renascimento na década de 90, especialmente liderado pelos avanços na eletrônica, tecnologia de sensores e computadores, unida ao aumento da demanda do mercado por métodos de DTP econômicos e de interface amigável. Mahoney e Ramkrishna (2001) comentam que estes desenvolvimentos de DTP estimularam os desenvolvimentos em técnicas de balanço populacional, que por sua vez vem ensejando grande interesse em aplicações industriais.

Apesar destes desenvolvimentos, há ainda desafios a enfrentar:

- a) Medidas em dispersões concentradas
- b) Habilidade de medição de amplo intervalo de tamanho em um único instrumento
- c) Análises *'in-line'*<sup>2</sup>
- d) Caracterização da morfologia de partículas

---

<sup>2</sup> Neste trabalho considera-se uma medição *in-line* uma medição onde uma amostra não é retirada do processo de interesse para o levantamento da DTP. Já medição *on-line* é uma medição efetuada em tempo real ou desprezível em relação ao processo. Toda medição *in-line* é *on-line*, mas nem toda *on-line* é *in-line*. Como exemplos de medição *in-line* teríamos uma sonda que inserida no processo fizesse os levantamentos de DTP. Uma medição *on-line* que não fosse *in-line* seria por exemplo, um analisador extrativo que extraísse amostras do fluido de processo para levantar a DTP.

Como um dos mais antigos 'métodos clássicos', o peneiramento classifica as partículas em sua segunda maior dimensão. Sendo assim, os cristais deste trabalho seriam classificados pela largura ( $y$ ).

Os métodos ditos 'zone sensing' medem a mudança na resistência elétrica de um fluido devido à presença de partículas. O tamanho da partícula é registrado como o diâmetro de uma partícula esférica de mesmo volume detectado pelo aparelho. A faixa de medição vai de  $0,5 \mu\text{m}$  até  $2000 \mu\text{m}$ . Diversos equipamentos comerciais estão disponíveis.

Os métodos ditos de dispersão luminosa baseiam-se na dispersão da luz incidindo sobre uma partícula, chamada de dispersão de Fraunhofer. O padrão de dispersão pode ser interpretado numa DTP, fornecendo uma faixa de diâmetros equivalentes à esferas de mesmo padrão de difração. A faixa de medição vai de  $0,02 \mu\text{m}$  até  $2000 \mu\text{m}$ . Raios *laser* também podem ser usados ao invés de luz visível. Diversos equipamentos comerciais estão disponíveis. Provder (1997) afirma que a dispersão foi extremamente popularizada pelo barateamento dos custos e interface amigável. Guardani, Nascimento e Onimaru (2002) citam as vantagens do método de difração a *laser*, dada a sua facilidade, alta reprodutibilidade e flexibilidade. Contudo, Provder (1997) comenta as dificuldades para soluções concentradas, dada a interferência da dispersão múltipla da luz, que modifica a intensidade do feixe detectado. Os autores citam a complexidade da diluição das suspensões de partículas para a medição, o que dificulta a aplicação *on-line* do método.

O método da sedimentação, menos comum, discrimina as partículas segundo o chamado diâmetro de Stokes, uma esfera com velocidade de sedimentação na suspensão equivalente à partícula. (RANDOLPH, 1988; KAYE, 1997). Provder (1997) comenta, contudo, que mesmo o método da sedimentação está sendo revitalizado pela aplicação de avanços tecnológicos à forma de realização das suas leituras.

A microscopia ótica é um método em que grupos amostrados de partículas têm imagens fotográficas capturadas, e através de algoritmos de análises de imagens, as partículas são identificadas, contadas e diversas características levantadas. O limite de detecção da microscopia é dependente do microscópio utilizado e dos critérios de análise de imagens.

Neste contexto, a microscopia ótica associada a algoritmos de reconhecimento e contagem de partículas ainda tem um papel a desempenhar, complementando outros métodos.

Um exemplo pode ser visto no trabalho de Pieri, Bitelli e Pisa (2005) que usaram em suas conclusões os resultados de tanto método de difração à *laser* quanto microscopia. Neste trabalho a difração à *laser* superestima o diâmetro equivalente, especialmente no caso de partículas chatas dos argilominerais que estudavam. Os autores usaram as técnicas de microscopia ótica e análise de imagens em paralelo para a estimativa do fator de forma das partículas, para a correção da estimativa da fração de argilominerais em estudos de solos.

A microscopia ótica com análise de imagens é uma poderosa ferramenta para o estudo da forma dos cristais. Giulietti et al (1996), estudando a cristalização de sulfato de cobre, aplicaram esta técnica para o estudo dos fatores de forma, analisando as frações de cristais em faixas de tamanho obtidas por peneiramento.

Guardani, Nascimento e Onimaru (2002) utilizaram a microscopia ótica para o levantamento da morfologia de cristais, alimentando, então, um sistema de redes neurais para prever a morfologia a partir dos resultados de uma DTP por difração.

Há na literatura amplos registros da microscopia não só como uma referência da morfologia, mas também como um método de levantamento de uma DTP. Bowen, Sheng e Jongen (2002) conseguiram boas correlações entre métodos de determinação de DTP e a microscopia ótica, correlações estas fortemente dependentes da morfologia da partícula. Para partículas cilíndricas de fibra de vidro, uma variante do método da sedimentação usando fotocentrífuga foi especialmente de acordo com a microscopia ótica. Para partículas floculares de mica e aciculares de oxalato de cobre, encontraram boa correlação entre a microscopia e a difração a *laser*.

Puel, Fevotte e Klein, (2003) determinaram a DTP por microscopia dos cristais obtidos em seus experimentos para o modelamento do balanço populacional bidimensional de partículas. Nallet, Mangin e Klein (1998) também usaram a microscopia para modelamento de duas dimensões, em seu trabalho sobre cinética de cristalização. É importante ressaltar que nestes trabalhos, a microscopia foi especialmente adequada a distribuição por poder permitir levantar a DTP de mais de uma dimensão do cristal. Tais referências fazem da microscopia ótica também um poderoso auxiliar no desenvolvimento de técnicas de modelamento, já que diversos

autores (WOJCIK, 1997, SCARLET, 2002; IVESON, 2002; MAHONEY,2002) discutiram as limitações dos balanços populacionais baseados em uma só variável, ou seja, a maioria dos métodos atuais de determinação de DTP.

Já existem estudos sobre a realização da microscopia ótica para a geração de DTP *in-line*. Patience e Rawlings<sup>3</sup> (2001, apud ANDA, 2005a) desenvolveram células capazes de tomar amostras de uma solução durante o curso de uma cristalização, para obter resultados de DTP *in-line* através do método da microscopia ótica. Anda et al (2005,2005b) realizaram experimentos de cristalização por batelada de ácido L-glutâmico levantando a DTP *in-line* através do método da microscopia visando a identificação morfológica de seus polimorfos, tendo optado pela microscopia após não haverem obtido sucesso com a identificação da morfologia dos cristais por difração à *laser*. Qu, Kultanen e Kallas (2006) também caracterizaram forma e tamanho de cristais por microscopia ótica *in-line* de diversos sais de potássio durante o estudo dos efeitos de aditivos no avanço da cristalização por batelada.

Tendo em vista o objetivo de modelagem de processos, é desejável um método que seja quantitativo, isto é, que permita acoplar o balanço populacional aos balanços de massa e energia. Experiência anterior com difração a *laser* revelou que o método é inadequado, pois ele só é rigoroso para partículas esféricas. O peneiramento é provavelmente inadequado, pois o método é pouco eficiente em selecionar partículas aciculares como as de interesse deste trabalho. Os métodos baseados em sedimentação, *electrical sensing* e microscopia ótica são potencialmente adequados, pois é possível correlacionar as medições com características físicas das partículas. A microscopia ótica é especialmente adequada, por ser baseada na observação direta e contagem de partículas.

Assim sendo, neste trabalho optou-se por investigar a adequação do método de microscopia ótica para a obtenção de distribuição de tamanhos adequados à modelagem de processos de cristalização.

### 3.2. Representação de DTP

A distribuição de tamanho de partículas (DTP) é determinada experimentalmente em uma amostra. Esta, de acordo com a estatística, é uma

---

<sup>3</sup> PATIENCE, D.B.; RAWLINGS, J.B.; Particle-shape monitoring and control in crystallization processes, **AiChE Journal**, v. 41, p. 2125-2130; 2001.

seleção aleatória de dados que visa ser representativa de uma população, no caso, a população de partículas (TRIOLA, 1975).

Uma maneira clássica de representar uma DTP é através de um histograma, como no exemplo do Gráfico 1:

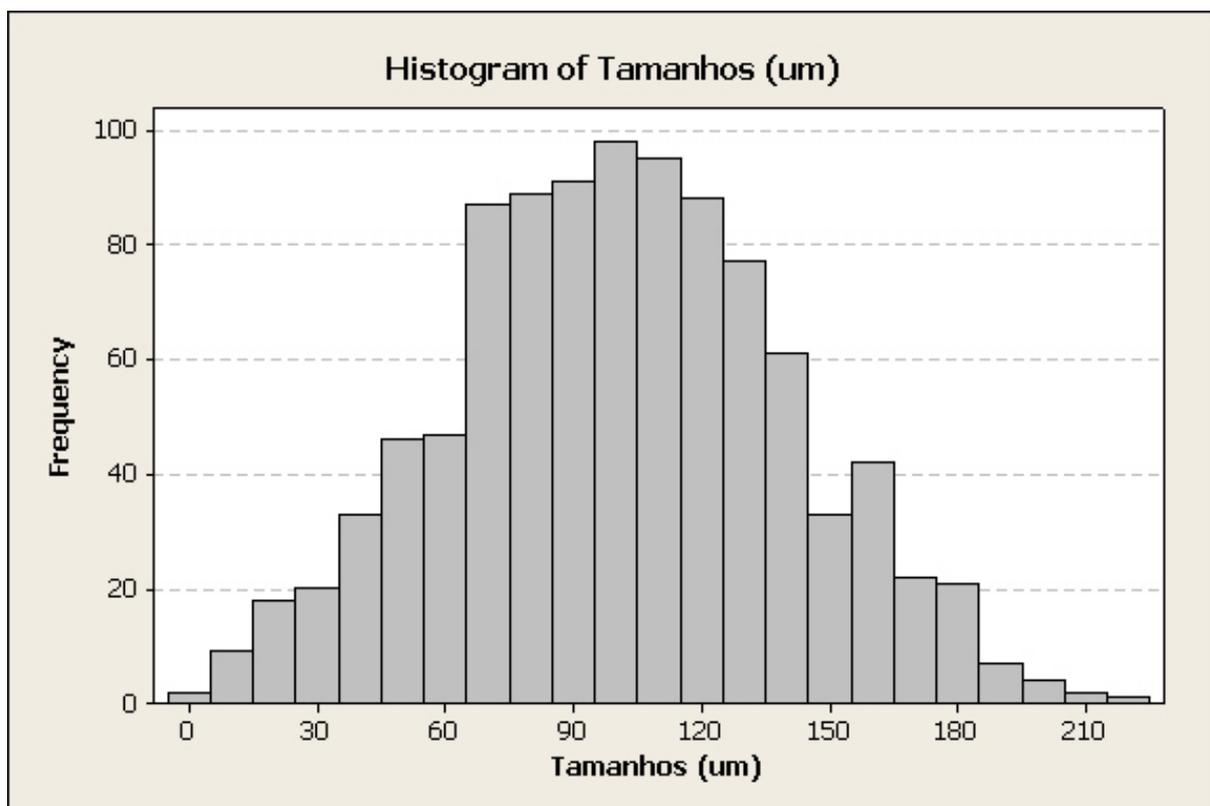


Gráfico 1 – Exemplo de histograma

Alguns equipamentos comerciais, contudo, apresentam os resultados de DTP em termos de volume por cento, ie, a porcentagem do volume compreendido num intervalo de diâmetros. Uma desvantagem desta forma de representar uma distribuição é que a porcentagem volumétrica correspondente a uma dada faixa de tamanhos depende da escolha particular (arbitrária) da largura da faixa. Assim sendo, é conveniente empregar conceitos de densidade populacional.

As densidades populacionais mais utilizadas são as densidades numérica e volumétrica:

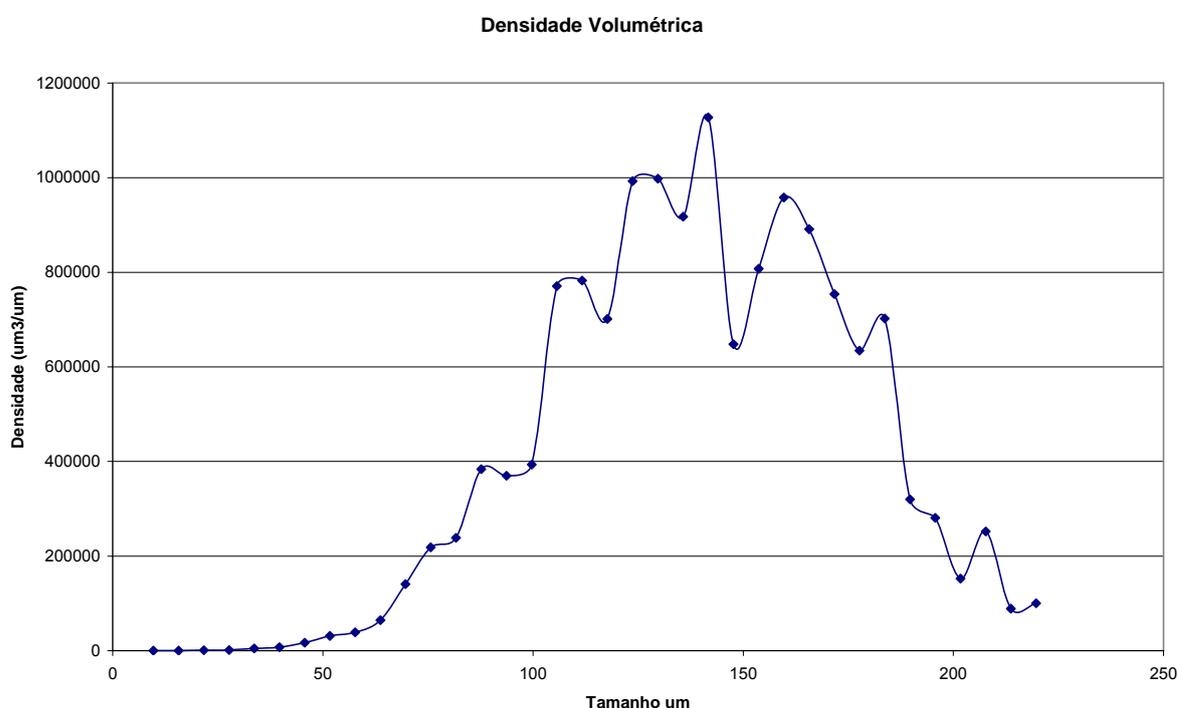
$$n_{\#}(k) = dN(k)/dk$$

Eq. 1

$$n_v(k) = dV(k)/dk \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $k$  é a dimensão da partícula, expressa em comprimento ( $k = L$ ) ou volume ( $k = v$ ),  $n_{\#}$  é a densidade numérica e  $n_v$  a densidade volumétrica,  $N(k)$  e  $V(k)$  são respectivamente o número e o volume total das partículas contidas na faixa granulométrica situada entre as dimensões  $k$  e  $k+dk$ .

Onde  $n(k)$  e  $V(k)$  são respectivamente funções número de partículas e volume numa dimensão  $k$ . Estas dimensões também podem ser expressas em base volumétrica (volume de suspensão) ou mássica (massa da amostra). Um exemplo de DTP por densidade volumétrica pode ser visto no Gráfico II.



*Gráfico II – Exemplo de DTP por densidade volumétrica*

### 3.3. Introdução ao método dos momentos

Na maior parte dos processos industriais, é complexa a manipulação matemática de uma completa distribuição de tamanho das partículas. Ao contrário, é mais interessante lidar com o sistema através de uma medida de tendência central (por exemplo, média, mediana, etc) ou a soma das dimensões das partículas.

Uma DTP costuma ser representado basicamente por número, comprimento, área, volume de partículas por intervalos destas dimensões. O método dos momentos apresenta uma forma de representar todo um sistema particulado através de uma única medida, fazendo da correspondência entre os momentos das diversas ordens as correspondências entre as diversas dimensões das partículas no sistema, que podem ser determinadas através da DTP.

Um momento de ordem  $j$  pode ser definido, portanto:

$$m_j = \int_0^{\infty} n(k)k^j dx \quad \text{Eq. 3}$$

Onde  $n(k)$  é o número de partículas e  $k$  uma dimensão da partícula (comprimento, diâmetro equivalente, etc). Tomando a dimensão  $k$  como o comprimento de um cristal ( $x$ ) em  $\mu\text{m}$ , a integral torna-se uma somatória:

$m_0 =$	<i>número de partículas</i>	#	Eq. 4
$m_1 = \Sigma$	$x$	$\mu\text{m}$	
$m_2 = \Sigma$	$x^2$	$\mu\text{m}^2$	
$m_3 = \Sigma$	$x^3$	$\mu\text{m}^3$	
$m_4 = \Sigma$	$x^4$	$\mu\text{m}^4$	
$m_5 = \Sigma$	$x^5$	$\mu\text{m}^5$	

Onde a somatória refere-se ao conjunto de partículas do sistema,  $m_0$  é o número de partículas,  $m_1$  a somatória de comprimentos. Através do  $m_2$  e  $m_3$  pode-se chegar à área ( $A$ ) e volume ( $V$ ), usando respectivamente seus fatores de forma de área ( $K_a$ ) e volume ( $K_v$ ).

$$A = K_a m_2 \quad \text{Eq. 5}$$

$$V = K_v m_3 \quad \text{Eq. 6}$$

Os momentos podem ser expressos compreendendo a amostra como um todo, volumétricos ( $\mu\text{m}^{-3}$ ) ou mássicos ( $\text{g}^{-1}$ ).

$$\begin{array}{ll} m0_g & \#/g \\ m1_g & \mu\text{m} /g \\ m2_g & \mu\text{m}^2/g \\ m3_g & \mu\text{m}^3/g \\ m4_g & \mu\text{m}^4/g \\ m5_g & \mu\text{m}^5/g \end{array} \quad \text{Eq. 7}$$

### 3.4. Testes estatísticos de hipóteses

Para a validação de um método de medição é necessário demonstrar que o método está de acordo com outros métodos, ie, representa a mesma realidade ou se o método fornece a mesma resposta para uma mesma realidade.

Estas necessidades são verificadas através da Estatística lançando mão dos chamados testes de Reprodutibilidade e Repetibilidade, ou simplesmente Testes RR.

Os conceitos de Reprodutibilidade e Repetibilidade, contudo, variam. De acordo com Domenech (2005):

*“Condição de repetibilidade: quando não há variação dos fatores que podem contribuir com a variabilidade dos resultados de um método de ensaio*

*Condição de reprodutibilidade: quando pelo menos um dos fatores que podem contribuir com a variabilidade dos resultados de um método de ensaio é variado “*

Usualmente, temos que repetibilidade é a comparação de um analista/aparelho consigo mesmo, enquanto reprodutibilidade é um cotejo de analista/aparelho versus outro. Um método será repetível sempre que fornecer as mesmas respostas para uma mesma condição, por exemplo, duas leituras de uma

mesma amostra com o mesmo aparelho. Um método será reprodutível sempre que uma mesma amostra fornecer o mesmo resultado com dois aparelhos diferentes.

Diversas ferramentas estatísticas existem para um estudo de RR com diversos graus de complexidade. O método mais simples, contudo, é comparar em duas populações as medidas de tendência central, por exemplo, a média e a mediana. Dessa forma, o teste RR torna-se um simples teste de hipóteses.

Como exemplos destes testes, podemos citar *t-student*, para médias e o teste de Mann-Whitney para medianas.

No teste tipo *t-student* comparam-se médias de dois grupos de amostras independentes, e deve ser utilizado para distribuições normais (COSTA NETO, 1977; DOMENECH, 2005). É chamado de teste paramétrico, porque exige hipótese da forma da distribuição a ser testada (TRIOLA, 1975), no caso, normal. O teste de Mann-Whitney compara medianas de dois grupos de amostras independentes, pode ser aplicado a quaisquer distribuições, porém de distribuição semelhante (MINITAB INC, 2005; TRIOLA, 1975, DAGNELIE, 1975). Como não exige hipóteses sobre a distribuição, é dito teste não-paramétrico.

Distribuições de tamanhos de partículas costumam não ser normais, muitas vezes sendo melhor representadas por distribuições tipo Gama, Exponencial, Rosin-Ramner e Gaudin-Melloy (RANDOLPH, 1988) ou mesmo podem ser aproximadas pelas versões de 3 parâmetros das distribuições Gamma, Weibull e Loglogística (MINITAB INC, 2005). Para tanto, mesmo que se diga que o teste de médias *t-student* é 'robusto' para distribuições não normais (COSTA NETO, 1977; DOMENECH, 2005) dado a não-normalidade de distribuições resultantes de produtos de cristalização comprometendo a hipótese inicial do teste, não é improvável que os resultados tenham uma forte incerteza, quaisquer que sejam seus resultados. Sendo assim, testes não-paramétricos devem ser utilizados, ainda que sejam menos 'potentes' que os correspondentes paramétricos, como *t-student*, por envolverem perda de informação em seus cálculos. De acordo com Dagnelie (1975), os testes não paramétricos são menos potentes que os paramétricos correspondentes, mas seu emprego se justifica se as condições de aplicação de outros métodos não são satisfeitas, e se há estes inconvenientes, a escolha de testes não-paramétricos apresenta também as vantagens de simplicidade e rapidez dos cálculos.

O teste de Mann-Whitney é também chamado de teste de Wilcoxon, é da família dos testes de “Soma de postos<sup>4</sup>” (COSTA NETO, 1977), onde os dados são ordenados e suas medianas comparadas. Para a aplicação dos testes de Mann-Whitney é necessário que as distribuições atendam aos seguintes critérios (MINITAB INC, 2005; TRIOLA, 1975):

- O formato das duas distribuições é semelhante
- As variâncias são semelhantes
- As distribuições são independentes

Sendo assim, neste trabalho, sendo duas DTP de uma mesma amostra, pode-se aplicar um teste não-paramétrico dos testes de hipóteses de mediana descritos como um teste RR aplicado ao método da microscopia ótica.

---

<sup>4</sup> Em inglês *Rank Sum Test*, ou em francês *Test des rangs*.

## 4. Métodos

### 4.1. Produto utilizado e sua origem

Um produto de cristalização orgânico de interesse industrial foi estudado. As amostras utilizadas neste trabalho foram originárias de diversos ensaios de cristalização anteriores a este trabalho. Dois tipos de material foram utilizados, grau técnico e grau alimentar.

Estes ensaios de cristalização foram realizados em um cristalizador batelada. O cristalizador era resfriado por uma camisa de água, com temperaturas controladas em perfil descendente. A agitação era dada por um rotor tipo pá, o cristalizador possuía quatro chicanas para melhor mistura. Após o fim da batelada, os cristais eram filtrados e secos por exposição a 24h no ar ambiente. Ao final, para algumas bateladas, era caracterizada a distribuição populacional de partículas (DTP) pelo método de difração a laser (DL).

Na Tabela 1 pode-se observar as características de cada experimento cujos produtos foram estudados neste trabalho:

*Tabela 1 – Características dos ensaios que geraram as amostras de cristais utilizadas neste trabalho*

Experimento (nomeado pela data de realização)	Grau de pureza	Houve Semadura?	Grau de pureza da semente	Tipo de Nucleação	Houve separação de fases durante a cristalização?	Tempo experimento (s)
070104	Técnico	Sim	Alimentar	Primária	Sim	22083
150104	Técnico	Sim	Técnico	Primária	Não	9450
170204	Técnico	Sim	Técnico	Primária	Sim	5046
190204	Técnico	Sim	Técnico	Primária	Sim	10900
090304	Técnico	Sim	Técnico	Secundária	Não	22500
191004	Alimentar	Não	n.d. <sup>5</sup>	Secundária	Não	8210
201004	Alimentar	Não	n.d.	Secundária	Não	4230
211004	Alimentar	Não	n.d.	Secundária	Não	4230
070504	Técnico	Sim	Alimentar	Secundária	Sim	7710

<sup>5</sup> n. d. - Informação não disponível

## 4.2. Microscópio e programa de análise de imagens

Medições preliminares foram feitas com as amostras 070504 e 191004, escolhidas como representantes, respectivamente, dos graus técnico e alimentar. Estas medições preliminares possibilitaram ganhar experiência empírica para a unificação de uma metodologia adequada de trabalho.

Foi utilizado um microscópio óptico modelo Olympus BX-60 com programa de análise de imagens ImagePro Plus (Media Cybernetics) versão 5.0.

Antes de qualquer medição, deve-se calibrar o microscópio e o programa de análise de imagens. Com o auxílio de uma lâmina com régua para calibração de 1mm, uma imagem preliminar é fotografada. Através das ferramentas de calibração do programa, a régua tem sua distância calibrada para 1000 $\mu$ m.

O microscópio óptico é preparado ajustando-se a incidência de luz e foco para melhor percepção das partículas como imagens escuras, sem priorizar cores e evitando destacar relevos das superfícies. É escolhida a objetiva que possibilite a observação nítida de um conjunto de cristais num só campo de visão.

## 4.3. Preparação da lâmina

Efetuada a calibração, uma amostra com cerca de 2g de cristais secos é recolhida manualmente do pote plástico em que fora acondicionada com auxílio de espátula, sendo suspensa em 100ml de solução desagregante, sob suave agitação manual. Esta solução desagregante foi escolhida baseada de tal forma a provocar uma pequena solubilização do cristal, promovendo a sua desagregação sem provocar uma diminuição das dimensões das partículas que alteraria a DTP <sup>6</sup>. Devem ser tomados cuidados na suspensão, muito poucos cristais podem resultar em excessiva solubilização, dada a quantidade de soluto envolvido. No caso da metodologia desenvolvida, 0,2% mássico demonstrou ser efetivo para uma desagregação sem alteração significativa nas dimensões dos cristais.

A suspensão é amostrada com conta-gotas, sendo colocada sobre uma lâmina de vidro para microscopia, previamente lavada. Uma lamínula nova é

---

<sup>6</sup> No caso destes cristais aciculares, essa dissolução seria percebida com os cantos 'agudos' do cristal se tornando 'arredondados'

repousada sobre a suspensão, com o cuidado de não colocar pressão com os dedos para evitar quebra de cristais. Com o auxílio de papel absorvente, a suspensão excedente fora da lamínula é removida.

Imagens preliminares são capturadas para testar a densidade de cristais na lâmina e o reconhecimento do programa das partículas capturadas. Efetuam-se os ajustes finais de luz que garantam um bom reconhecimento dos cristais. Caso haja alta densidade de cristais, a lâmina deve ser descartada para que cristais sobrepostos não sejam tomados como aglomerados.

#### **4.4. Critérios de análise de imagem**

O programa de análise de imagens é ajustado para considerar como partículas apenas as imagens com área maior que  $500 \mu\text{m}^2$ . Partículas que estejam com alguma área fora da imagem capturada são desconsideradas também, dada a impossibilidade de caracterização completa. Os resultados das diversas medições da análise de imagens são exportados para arquivos texto, onde são reunidos para a composição da DTP.

Manualmente, antes da transferência dos dados, a imagem capturada é inspecionada para remover da contagem de partículas imagens alheias aos cristais, como bolhas de ar, outras fases líquidas, pólen, poeiras, gordura dos dedos, arranhões da lâmina ou cristais fora de foco que porventura estejam sujando a lâmina fora da lamínula. Esta remoção é feita manualmente no próprio programa de análise.

Cerca de 25 imagens são fotografadas e analisadas por lâmina preparada. Os campos são escolhidos aleatoriamente, variando a posição da mesa do microscópio ao acaso. Duas lâminas são preparadas por amostra. Foram contadas no mínimo 600 partículas para compor uma DTP.

#### **4.5. Varredura da lâmina**

Foi adotado um sistema estritamente aleatório para a varredura da lâmina. O deslocamento é feito manualmente. A aleatoriedade deve ser dada pela imprecisão

no deslocamento, para que uma foto nunca seja tirada equidistantemente da outra, e não haja padrões na escolha das imagens. O Gráfico III exemplifica qualitativamente como se procede à varredura. O deslocamento entre as fotos é manual e dever ser feito irregular e aleatoriamente.

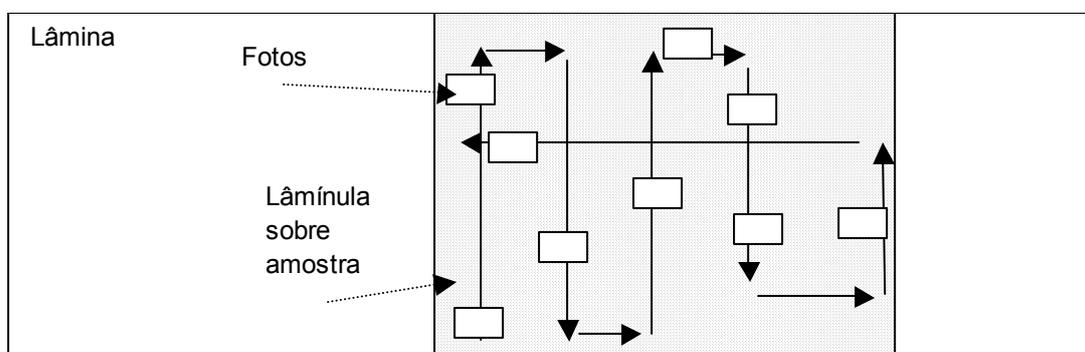
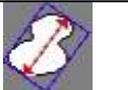


Gráfico III – Varredura da lâmina

#### 4.6. Variáveis medidas

Dentre os diversos parâmetros para descrever as dimensões das partículas, cinco foram utilizados, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Dimensões das partículas

				
Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Perímetro ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	Largura ( $\mu\text{m}$ )

- a) **Área (A)** – Área da projeção da partícula no plano da imagem.
- b) **Diâmetro médio equivalente (D)** – Média de diâmetros passando pelo baricentro da projeção da partícula.
- c) **Perímetro (P)** – Perímetro da projeção da partícula sobre o plano da imagem.
- d) **Comprimento (x)** – Tamanho da maior corda da partícula, quando inscrita a um retângulo

e) **Largura (y)** – Tamanho da menor corda da partícula, quando inscrita a um retângulo

f) **Fator de forma de alongamento de Heywood ( $f = x/y$ )** – Relação entre comprimento e largura, especialmente útil nos cristais aciculares estudados.

As partículas são classificadas em faixas de dimensão, procedendo-se à contagem do número de partículas em cada faixa (histogramas). As dimensões foram expressas tanto em escala natural quanto logarítmica de base 10, para melhor visualização das diversas ordens de grandeza das dimensões das partículas.

A estatística da população de partículas foi expressa em termos das seguintes variáveis: média, desvio-padrão, mediana<sup>7</sup>, mínimo, primeiro quartil, terceiro quartil, máximo, soma e número de amostras. Por média neste trabalho compreende-se a medida de tendência central da distribuição, que é a soma de todos os resultados de determinada variável de cada partícula dividida pelo número de partículas. Por mediana de uma distribuição compreende-se a medida central na distribuição ordenada crescentemente, de forma que acima e abaixo da mediana há um número igual de dados na distribuição. Da mesma forma, primeiro e terceiros quartis dividem a distribuição ordenada crescentemente em 25% e 75% (MINITAB INC, 2005; COSTA NETO 1977).

As tabelas com os resumos estatísticos das DTP e seus histogramas podem ser vistas respectivamente nos anexos A e B.

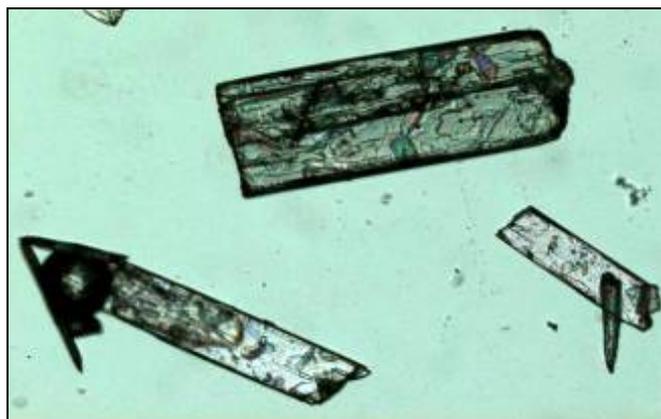
---

<sup>7</sup> Em distribuições populacionais fortemente assimétricas como as DTPs de cristais, a mediana tem mais relevância que a média (MINITAB INC, 2005).

## 5. Resultados

### 5.1. Imagens

Da Foto I até a Foto V, pode-se observar exemplos de imagens adequadas para o reconhecimento de imagens para a composição da DTP e morfologia.



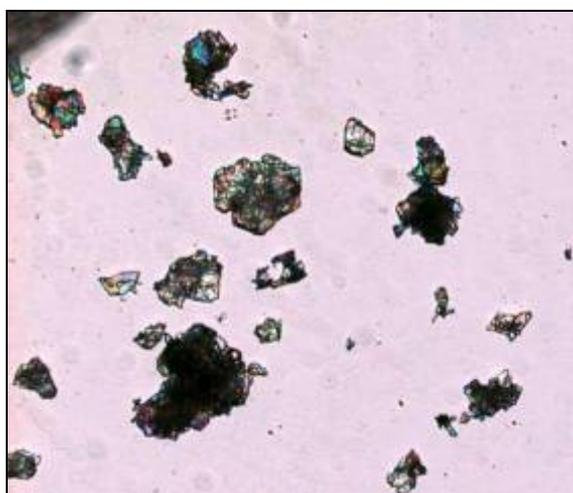
*Foto I – Cristais grau alimentar*



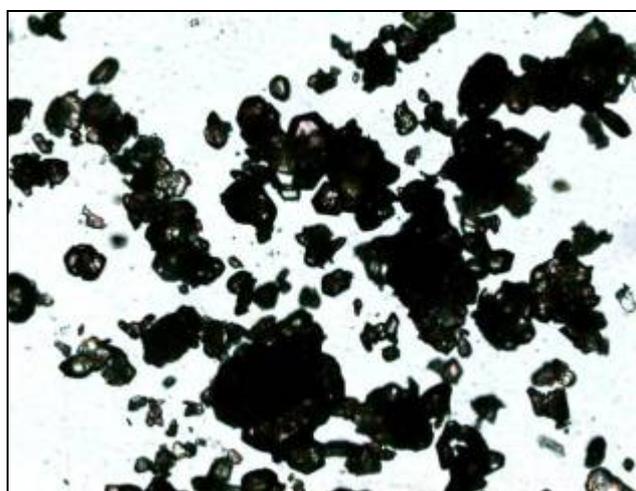
*Foto II - Cristais grau alimentar*



*Foto III – Cristal grau alimentar*



*Foto IV – Cristais grau técnico*



*Foto V – Cristais grau técnico*

## **5.2. Comentários ao método**

### **5.2.1. Calibração de luz e nitidez das imagens**

Para a análise de imagens é necessário identificar objetos escuros sobre um fundo claro. As calibrações escolhidas para o microscópio, portanto, não priorizam cores ou relevos, mas definir adequadamente os contornos de cada cristal. Fotos excessivamente claras ou focadas provocavam a identificação como partículas de sombras no relevo das superfícies. Provoca também que cristais fiquem translúcidos, tendo regiões internas escuras erroneamente consideradas como partículas.

### **5.2.2. Escolha de solução desagregante**

As amostras em pó foram obtidas por secagem e estocadas. Era razoável esperar agregação das partículas, por isso as amostras foram suspensas em solvente antes de serem levadas à lâmina do microscópio. Adota-se a nomenclatura proposta por Randolph e Larson, segundo a qual aglomerados são partículas unidas por ligações cristalinas, enquanto agregados são partículas unidas por forças fracas, podendo ser quebradas por ação de solventes ou agitação, típicas interações geradas na estocagem de material seco.

Ensaio exploratório com água ou óleo mineral não demonstraram bons resultados. Optou-se por um solvente similar ao empregado durante a cristalização das amostras, mas que dissolvesse menos o material, de forma a não alterar sensivelmente as características morfológicas das partículas. A hipótese adotada é serem dissolvidas as fracas ligações entre os agregados pela suspensão, sendo então os cristais separados, mas não dos cristais aglomerados, gêmeos ou policristalinos, gerados durante a cristalização. A abordagem foi adequada, já que não se observou 'arredondamento' dos cantos dos cristais. A desagregação é tanto melhor quanto maior tempo dos cristais em suspensão, cerca de 10 min foram adotados.

É especialmente importante o cuidado na amostragem dos cristais com espátula, e mesmo na agitação manual da suspensão. Deve-se evitar a seleção preferencial de algum tamanho de partícula ou mesmo quebra de cristais. Procurou-se adotar os mesmos métodos nestas operações para todas as amostras.

Em algumas amostras foi observada a formação de uma segunda fase líquida sobrenadando na suspensão, o que já foi observado durante algumas cristalizações<sup>8</sup> deste soluto em seu solvente. Observou-se empiricamente, contudo, que a presença de segunda fase diminui com o passar do tempo, possivelmente em algum fenômeno de coalescência. A presença de segunda fase nas imagens é indesejável porque as bolhas e emulsões erroneamente são consideradas durante a contagem como partículas. Esta situação era contornada com a inspeção manual das fotos. Suspensões e lâminas com marcante presença de segunda fase eram descartadas. Dada a irregularidade da forma da segunda fase líquida, não é possível eliminar automaticamente pelo critério  $x/y=1$ , ao contrário das bolhas de ar, que eram esféricas.

Cuidados devem ser tomados na seleção da quantidade de solvente para a suspensão desagregante. Uma suspensão excessivamente diluída, por menor solubilidade que tenha o sólido, pode dissolver os poucos cristais presentes, arredondando-os.

Caso a suspensão apresente um alto teor de sólidos, a agitação não será suficiente para homogeneizar para a amostragem com conta-gotas, havendo alguma seleção de acordo com o tamanho da partícula. Além disso, durante a agitação os cristais colidem mais uns contra os outros, podendo quebrar-se.

Suspensões muito densas de cristais provocam também a sobreposição dos cristais na lâmina, e a errônea consideração de tratar-se de aglomerados. Sobre este tema, Kaye (1997) faz uma interessante demonstração de como a excessiva densidade de partículas num método de análise de imagens gera falsos aglomerados. Suspensões com poucos cristais, contudo, requerem a tomada de mais imagens para atingir o número mínimo de partículas para compor uma DTP.

---

<sup>8</sup> SECKLER, Comunicação pessoal com autor. A segunda fase surge provavelmente em algum intervalo de concentrações de solvente e soluto, eventualmente alcançado durante a cristalização ou suspensão das amostras para DTP.

### 5.2.3. Critérios mínimos de tamanho

A análise de imagens é um método robusto, e permite a análise de partículas com tamanhos em diversas ordens de grandeza. O método da microscopia aliado à análise de imagens tem o tamanho mínimo de partículas limitado pelo poder de ampliação do microscópio. No limite, o método funciona até mesmo com microscópios mais potentes<sup>9</sup> que os microscópios óticos convencionais.

As observações experimentais demonstraram que não é possível aceitar todas as partículas 'reconhecidas' automaticamente pelos software de análise de imagens a partir das imagens obtidas com o microscópio ótico. Experimentos exploratórios incorporando todas as partículas 'reconhecidas' levaram à identificação de 11000 partículas. Muitas delas eram fragmentos de cristais, sombras ou relevos nas superfícies dos cristais. Com base na observação visual de cristais que podem ser considerados relevantes, foram descartadas partículas com área inferior a  $500\mu\text{m}^2$ . Na mesma análise, o número de partículas caiu para 700. Esta área mínima foi adotada nas caracterizações subsequentes.

### 5.2.4. Erros na escolha dos cristais e vícios na varredura das lâminas

Partículas longas e fortemente aciculares, especialmente no material grau alimentar, não eram computadas adequadamente, pois uma parte do cristal sai do campo de imagem e o cristal é desconsiderado.

Observou-se que a sucção por capilaridade do papel absorvente, procedimento adotado para remover o excesso de solução que se derramava na lâmina após a colocação da lamínula, provocava um fluxo da suspensão dentro da lâmina, fazendo com que cristais menores preferencialmente fossem arrastados e se acumulassem na borda da lamínula. Foi, portanto bem caracterizada uma seleção de tamanhos de partícula dentro da área disponível para imagens. Este fenômeno pode provocar o desprezo das partículas menores na DTP, se zonas centrais da

---

<sup>9</sup> Como, por exemplo, um microscópio eletrônico

lamínula vierem a ter mais fotos que as zonas periféricas, já que as partículas menores foram arrastadas pelo fluido para a periferia.

Para verificar se os campos fotografados em uma lâmina eram selecionados de forma aleatória como desejado, de forma a evitar a seleção preferencial de determinados cristais em posições ou tamanhos dentro da lamínula (como a escolha excessiva de determinadas posições, ou a eventual replicação do mesmo cristal na DTP), foi determinado o número de partículas por foto. A aleatoriedade das partículas indexadas foi demonstrada traçando um gráfico da evolução das leituras nas diversas fotos tiradas. Um exemplo pode ser observado no Gráfico IV. Neste gráfico, a abscissa corresponde à ordem da foto para análise de imagens, à esquerda as primeiras fotos, à direita as últimas. O número de cristais em fotos consecutivas é distribuído de maneira razoavelmente aleatória em torno da mediana, indicando que não há vício de leitura, isto é há uma seleção de imagens adequada.

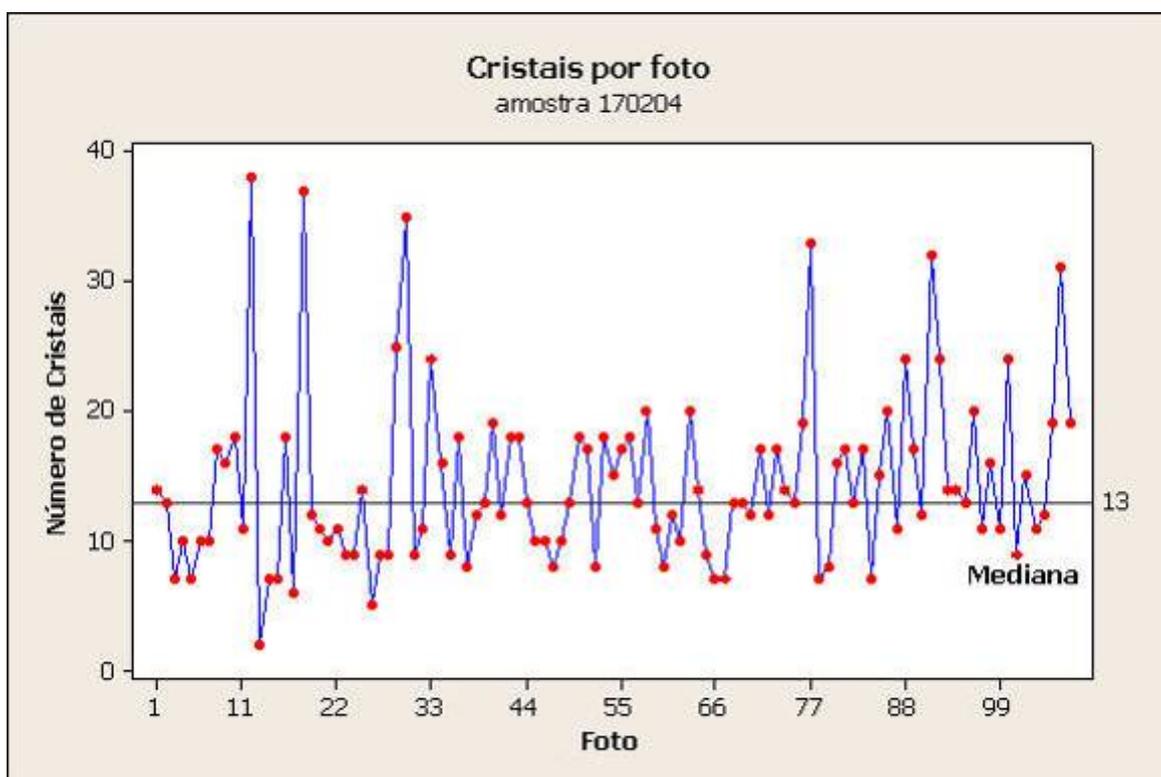


Gráfico IV – Cristais por foto, amostra 170204

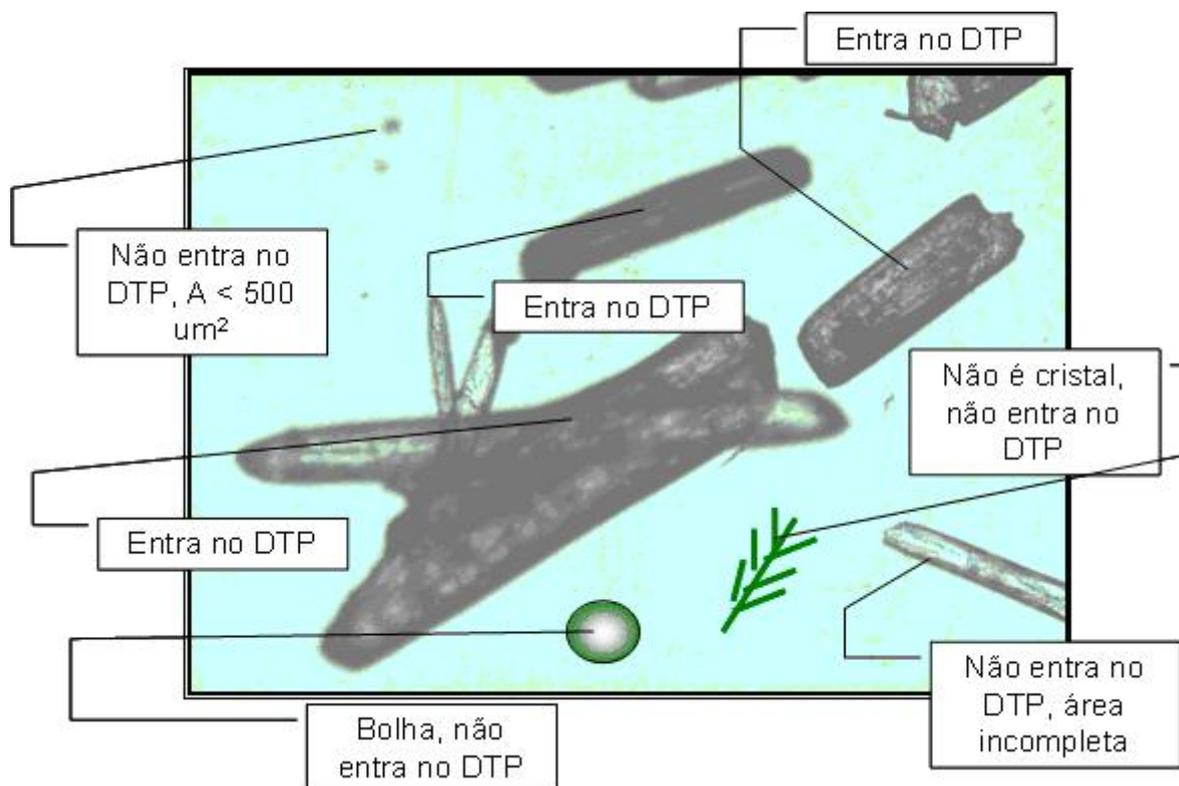
### 5.2.5. Triagem manual

Cristais que não estivessem completamente dentro das margens da foto eram desconsiderados automaticamente; os contornos de buracos ou apêndices de superfície internamente aos contornos dos cristais são removidos manualmente.

Bolhas de ar e dupla fase líquida eram identificadas a partir de uma relação altura X comprimento próxima a um com uma precisão de quatro casas decimais (ou seja, 0,0001).

Partículas de pólen e poeira identificadas visualmente e maiores que  $500\mu\text{m}^2$  eram manualmente desconsideradas.

Na Foto VI pode-se observar um exemplo e os critérios usados na seleção dos cristais que participaram na contagem das DTP.



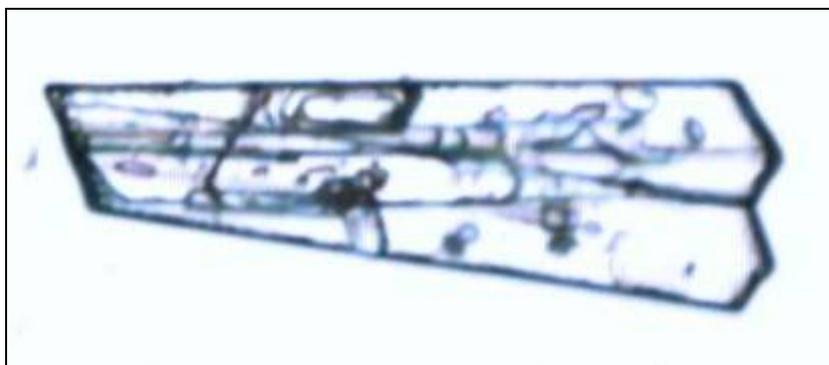
*Foto VI – Critérios de seleção de cristais*

Contudo, a precisão do metodologia descrita aqui é fortemente dependente do operador e suas escolhas, através da preparação adequada da suspensão desagregante, aos cuidados a serem tomados na manipulação da lâmina e lamínula, no cuidado com os vícios na escolha das posições aleatória para capturas de

imagens, seleção de imagens adequadas de cristais, a remoção manual de corpos espúrios.

### 5.2.6. Casos especiais

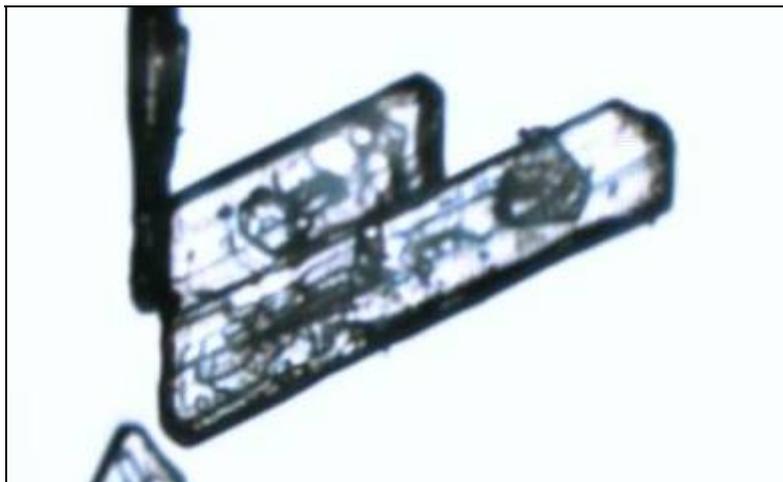
A seguir analisaremos um breve apanhado de imagens retratando algumas dificuldades e cuidados que devem ser tomados na seleção de imagens e cristais para a contagem do algoritmo de identificação de partículas. A cuidadosa preparação da lâmina do microscópio e a seleção pessoal do analista das fotos adequadas são fundamentais para a qualidade da DTP.



*Foto VII – Cristal duplo ou ramificado em ângulo (amostra 170204)*

Na Foto VII, pode-se ver o caso de dois cristais aciculares em ângulo. Neste caso, as características das partículas são contadas como um único cristal, e não é possível pelo método distinguir se trata-se de uma partícula (seja aglomerado, seja agregado) ou uma justaposição de duas partículas.

Baixa concentração de cristais na suspensão desagregante minimiza o problema, baixando a chance de dois cristais descansarem sobrepostos na lâmina. Há, porém, a dificuldade de baixo rendimento da operação, tendo que se preparar mais lâminas para identificar o mesmo número de cristais.



*Foto VIII – Cristal ramificado ou unido (amostra 170204)*

Na Foto VIII encontra-se o mesmo problema. Vêem-se dois cristais aciculares juntos, porém não é possível dizer se são um agregado ou dois cristais que descansam um ao lado do outro. Em caso de serem cristais independentes, é possível levemente mover a lamínula sobre a lâmina, para que o deslocamento da suspensão desloque os cristais.



*Foto IX – Aglomerado multidimensional (amostra 170204)*

A Foto IX apresenta uma situação extrema de agregação, onde é possível inferir a ocorrência de cristais gêmeos e aglomerados com cristais justapostos. Frequentemente estes agregados não são contados na DTP, porque o algoritmo de análise de imagens descarta partículas cujo perímetro saia do campo da fotografia.

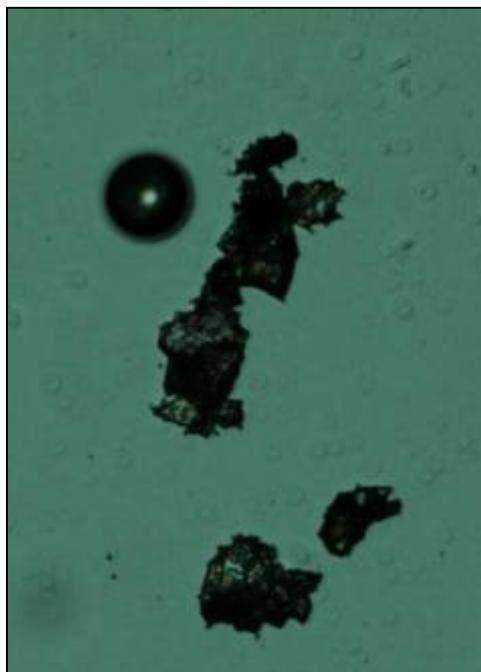
Outro problema que se pode observar é a espessura, coordenada z, da partícula. Nos cálculos ao longo deste trabalho, adotaremos a hipótese que a espessura nos cristais aciculares é a mesma da largura, y. Contudo, agregados são muito grandes, e os cristais se unem em todos os sentidos. No canto inferior esquerdo da foto pode-se notar uma parte do aglomerado mais espessa que os demais, fora do foco do microscópio, ajustado para a definição dos cristais junto à lâmina.



*Foto X – Aglomerado com inclusão fluida e crescimento na superfície  
(amostra 170204)*

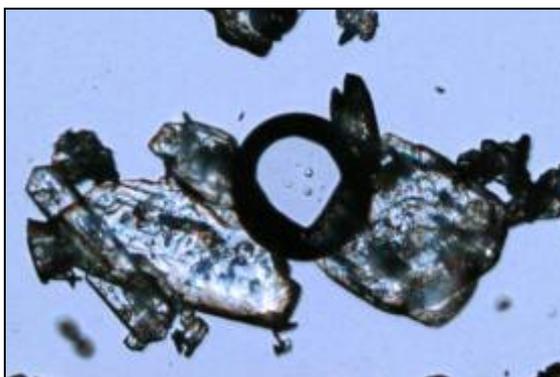
Uma das dificuldades, especialmente em imagens muito focadas e luminosas, é a identificação de inclusões fluidas e cristais nascidos/agregados na superfície. Muitas vezes, estes contornos internos do cristal ou das superfícies são bem detalhados e são considerados como partículas adicionais no algoritmo de análise de imagens. Portanto as fotos da DTP não devem ser nítidas demais, devem permitir a correta identificação do perímetro externo do cristal, sem a confusão com detalhes da superfície.

No caso da Foto X, observa-se que é muito difícil a diferenciação de cristais menores na superfície do maior em relação a inclusões fluidas, eventualmente observadas dentro do cristal.

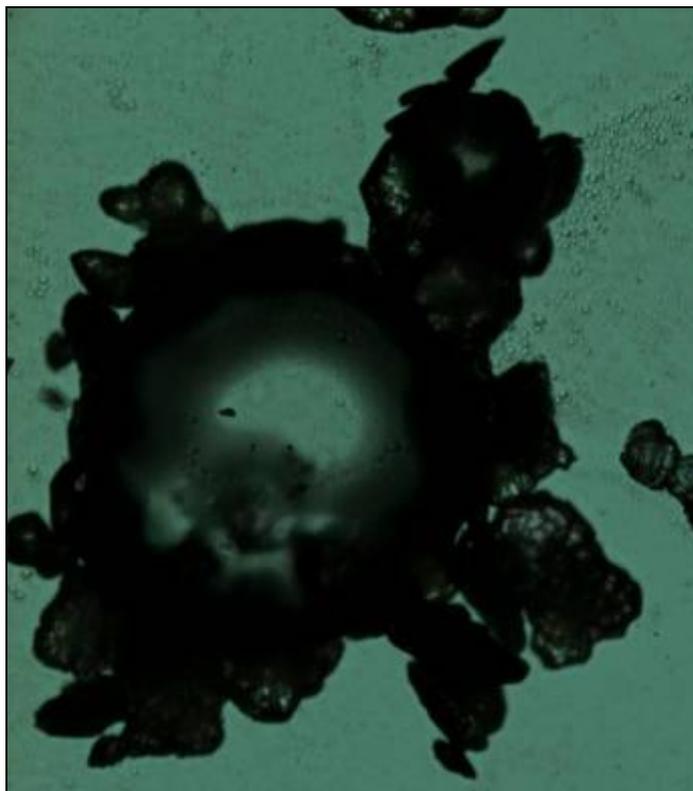


*Foto XI – Bolha (amostra 201004)*

As bolhas são freqüentes nas DTP, como na Foto XI. Causadas pela presença de ar ou duas fases na lâmina, são tomadas como partículas. Por serem perfeitamente esféricas, todas as partículas com o fator de forma  $x/y$  igual a 1 foram eliminadas da DTP. A abordagem não eliminou eventuais cristais quadrados, porque usou diversas casas decimais, estatisticamente é baixa a probabilidade de um cristal normal que possua comprimento e largura nessa significância.

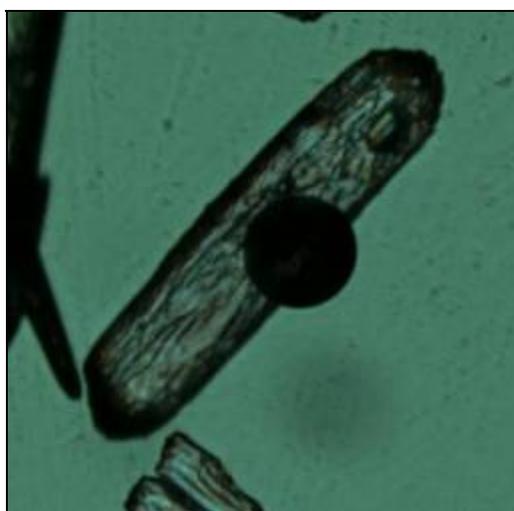


*Foto XII – Bolha liga cristais (amostra 170204)*



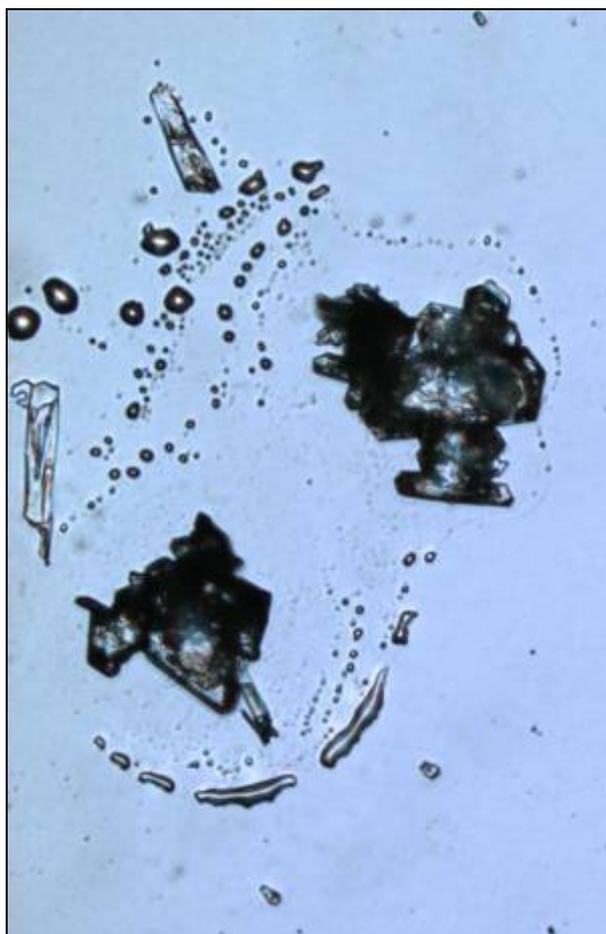
*Foto XIII – Bolha aglomera cristais em seu perímetro (amostra 200104)*

Dificuldade maior surge nas Foto XII e Foto XIII, quando uma bolha está sobre um cristal ou concentrando a sua volta agregados e cristais, sendo entendida pelo algoritmo como um único cristal. Imagens onde estes grupos ocorrem devem ser manualmente excluídas da contagem.

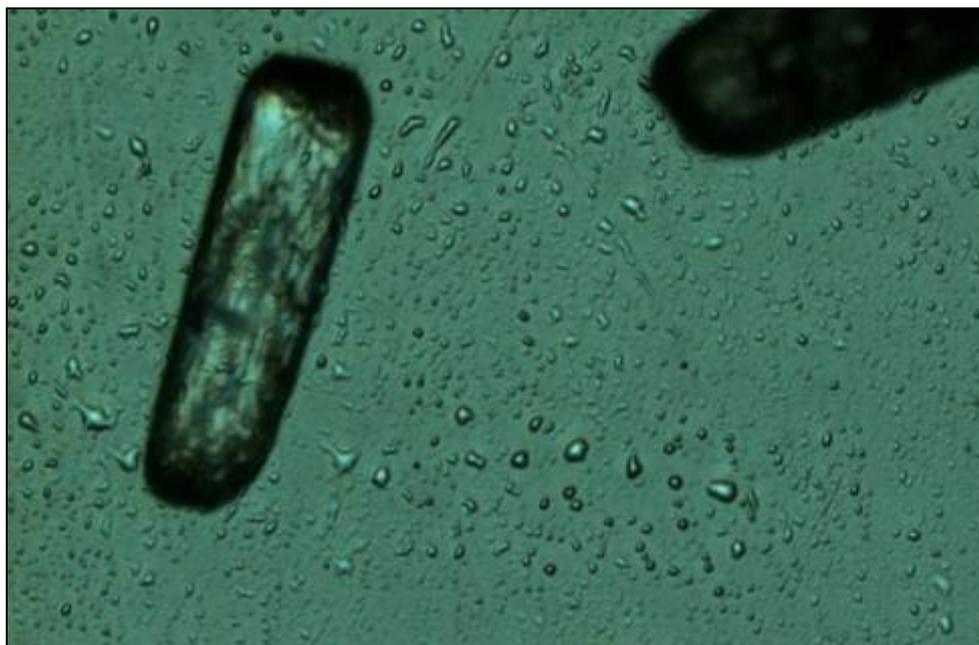


*Foto XIV – Bolha altera forma do cristal (amostra 200104)*

É comum também uma bolha estar sobre o cristal, alterando sua forma. O cristal apresentado na Foto XIV, por exemplo, tem a bolha afetando uma série de suas propriedades na DTP, como a largura, perímetro e fator de forma. Neste caso, como a largura seria tomada na menor secção transversal, o cristal pareceria mais largo que realmente é.



*Foto XV – Segunda fase líquida (amostra 170204)*



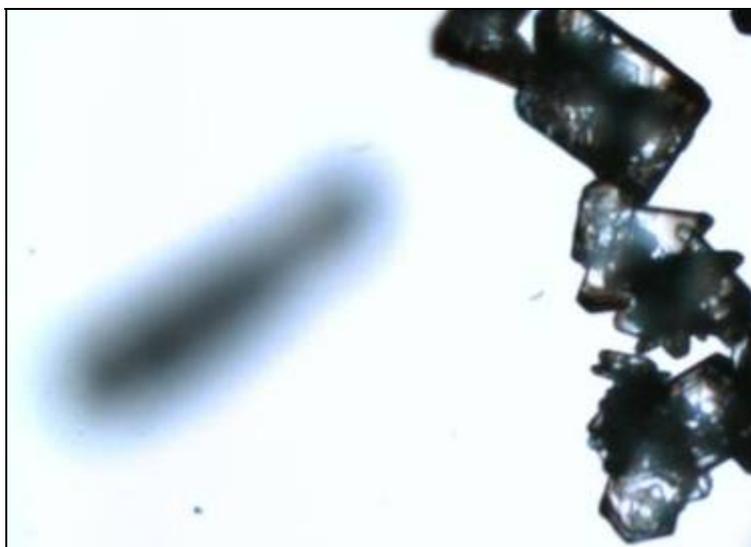
*Foto XVI – Cristal com presença de segunda fase líquida (amostra 200104)*

Como dito anteriormente, o fenômeno de segunda fase líquida, foi observado em alguns experimentos, e, no caso, também durante a desagregação da amostra. Este fenômeno, visto na Foto XV e Foto XVI, provoca o surgimento de diversas 'bolhas' irregulares na lâmina, que são tomadas como cristais. O critério mínimo de área aplicado a DTP minimiza o problema, eliminando-os. Como segurança adicional contra este tipo de erro, as lâminas que apresentassem segunda fase eram descartadas.



*Foto XVII – Corpo estranho (amostra 160104)*

Na Foto XVII pode-se também observar corpos estranhos, aos quais o analista deve remover manualmente ou descartar a foto na análise de imagens. No caso, algo que parece um pólen ou sujeira/gordura, a ser removida manualmente pelo operador da análise.



*Foto XVIII – Penumbra de cristal fora da lâmina (amostra 170204)*

Na Foto XVIII vê-se o problema de foco causado por sujeira de cristais na lâmina. No caso, um cristal estava aderido à lâmina do outro lado, sendo assim está desfocado em relação ao plano da foto. Este caso não é tão grave, o perímetro fica arredondado, mas permanece fiel às dimensões de comprimento, área e largura. Este problema é evitado pela cuidadosa limpeza, em especial da base do microscópio e lâmina dos cristais que eventualmente caíam das lâminas entre suas trocas.

### 5.3. Comentários sobre a morfologia das partículas

Na Tabela 3, podemos observar o resumo estatístico das diversas características da amostra 191004. Outros resultados podem ser encontrados no anexo A.

*Tabela 3 – Resumo estatístico, amostra 191004*

Medição	Simb.	Unid.	Média	Desv. Pad.	1º Quart (1/4)	Mediana	3º Quart (3/4)	Mín.	Máx.	Núm. (N)
Área	x	µm <sup>2</sup>	29997	57077	1336	6993	29876	503	401057	870
Diâm. médio	D	µm	157	154	46	100	215	23	898	870
Perímetro	P	µm	679	705	195	422	903	80	4177	870
Comprimento	x	µm	251	259	71	158	350	27	1568	870
Largura	y	µm	106	108	34	68	133	10	775	870
F. Forma	x/y	adim	2,48	1,34	1,56	2,11	2,94	1,00	11,53	870

A Tabela 3 demonstra coerência nas ordens de grandeza. Observando as médias da área e perímetro, por exemplo, estão em ordem de grandeza semelhante ao que teríamos calculado com um modelo de cristal acicular.

Para praticamente todas as características das partículas, as distribuições populacionais são assimétricas positivamente, ie, a média e mediana estão à direita da moda. Esta observação é coerente em sistemas de cristalização com presença de nucleação secundária, gerando novos núcleos e cristais menores ao longo do processo de cristalização.

Dadas estas características, ainda que a média seja a medida de tendência central mais freqüente, não se pode usá-la para caracterizar a amostra. Observamos

a presença de partículas extremamente grandes alteram significativamente a média. Neste caso, é interessante empregar a mediana. O desvio-padrão da média é muito alto, na grande maioria dos casos maior que 70% da média.

Nestes casos os histogramas cujos valores foram expressos em logaritmo base 10 permitem uma melhor observação do perfil de tamanhos, especialmente em relação às ordens de grandeza das amostras. A distribuição logarítmica, contudo, deve ser utilizada apenas para melhor observação dos dados, sendo menos recomendada para o cálculo de medidas de tendência central, comparações estatísticas, nem cálculo de momentos.

No Gráfico V e Gráfico VI, pode-se, por exemplo, na amostra 150104, observar os histogramas das freqüências da DTP (à esquerda), com respectivo dado submetido sem seu logaritmo (à direita).

Observando os histogramas logarítmicos pode-se notar uma ilusória tendência semelhante à 'normalidade' nos resultados, contudo, o logaritmo tem o efeito de 'esticar' as barras no sentido da direita, e não deve ser utilizado para inferir conclusões.

O fator de forma de alongamento de Heywood, relação entre comprimento por largura, apresenta um comportamento diferente das demais variáveis. Esta observação é consistente com o processo de síntese das partículas, pois a morfologia da partícula, em condições constantes de velocidade de crescimento do cristal, é a mesma. Porém mesmo neste caso há os pontos extremos, de partículas extremamente aciculares (ainda que a extrema acicularidade seja desfavorecida pela agitação e manipulação, que provoca quebra destas partículas). Por outro lado, um fator de forma próximo de um num cristal de tendências aciculares sinaliza que as partículas podem ter sido quebradas durante a cristalização e estocagem.

Através dos gráficos tipo matriz vemos a forte correlação entre as características das partículas. No gráfico a seguir podem-se observar as diversas correlações entre as variáveis medidas, tomando a amostra 201004 como exemplo.

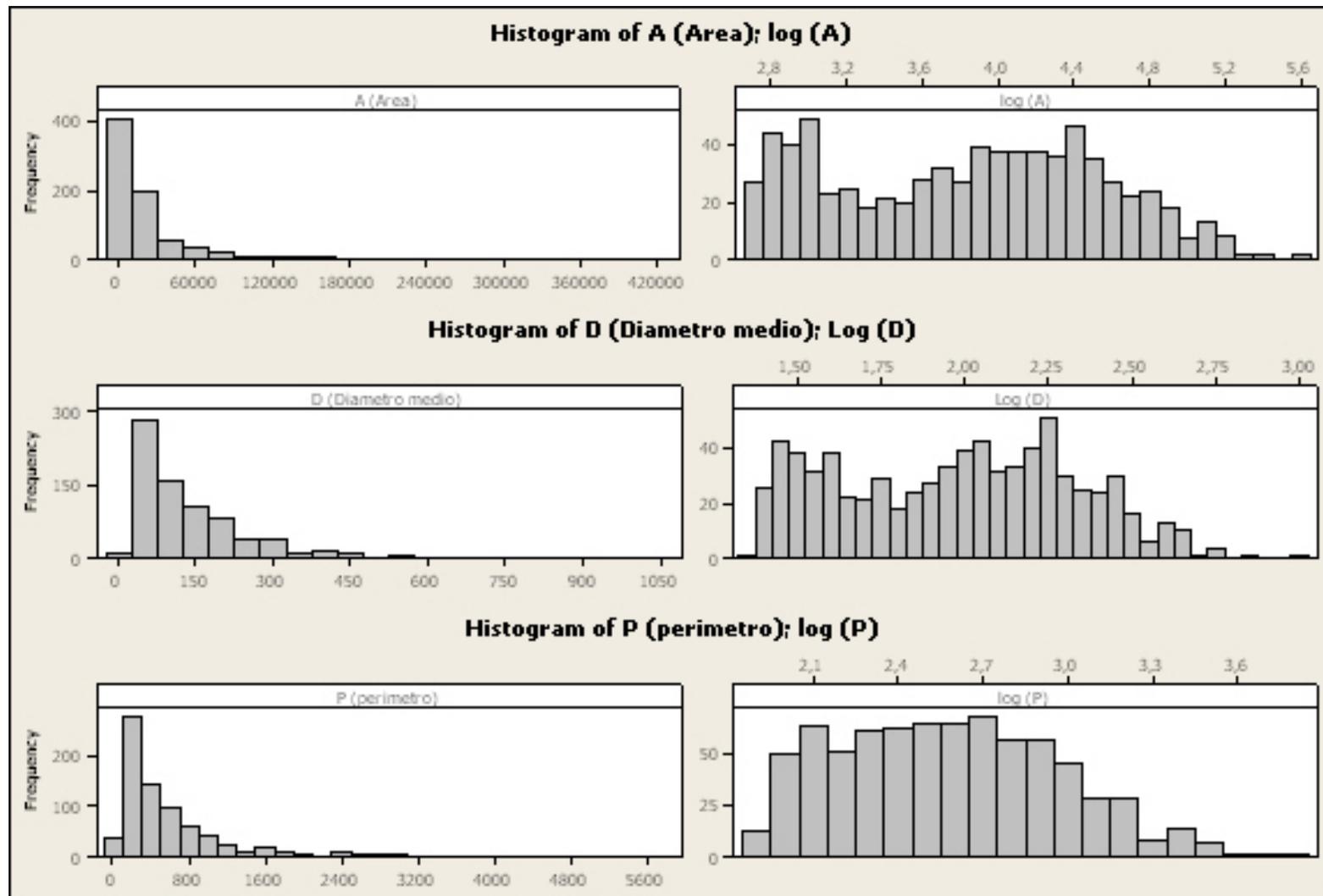


Gráfico V – Conjunto de histogramas, amostra 151004

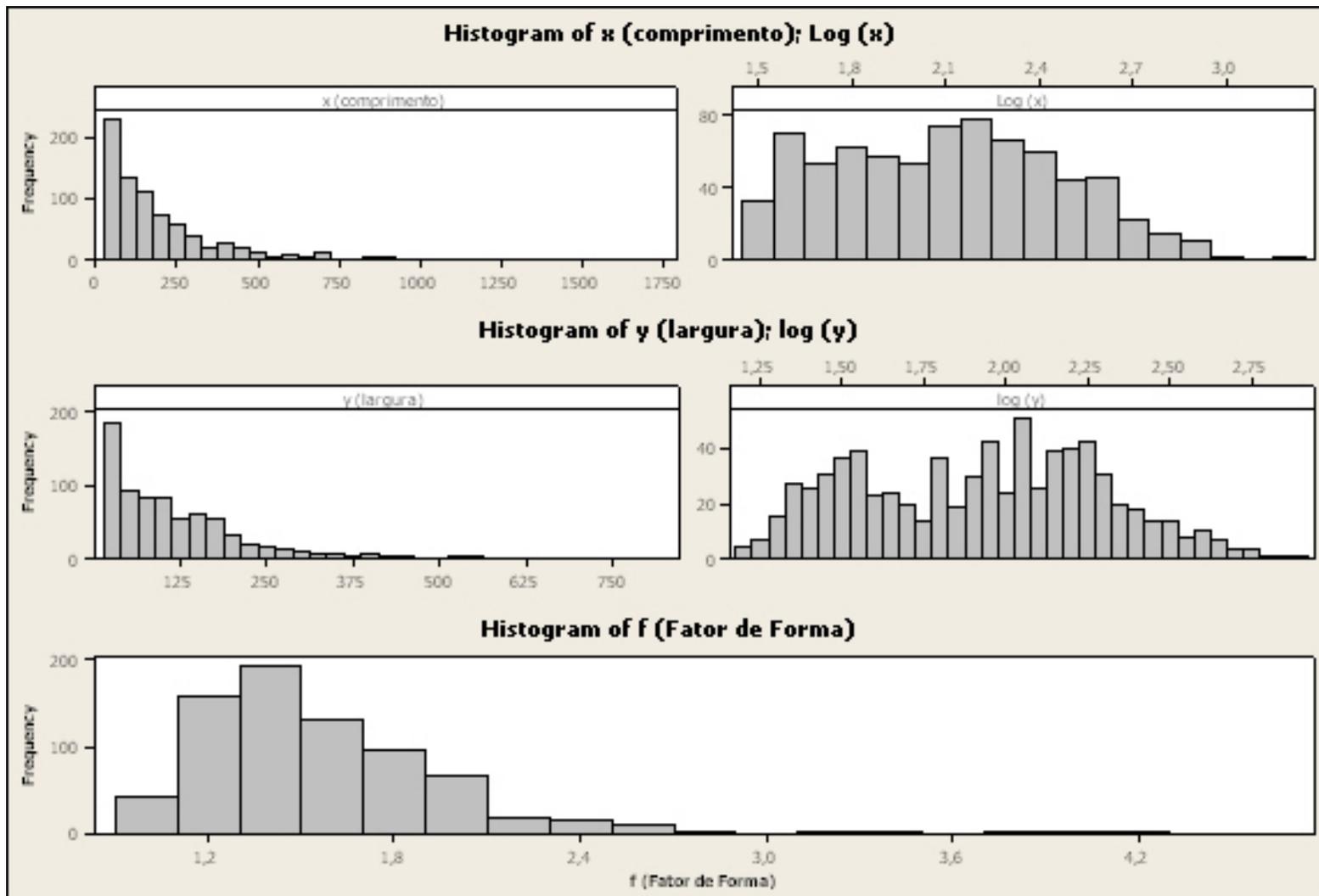
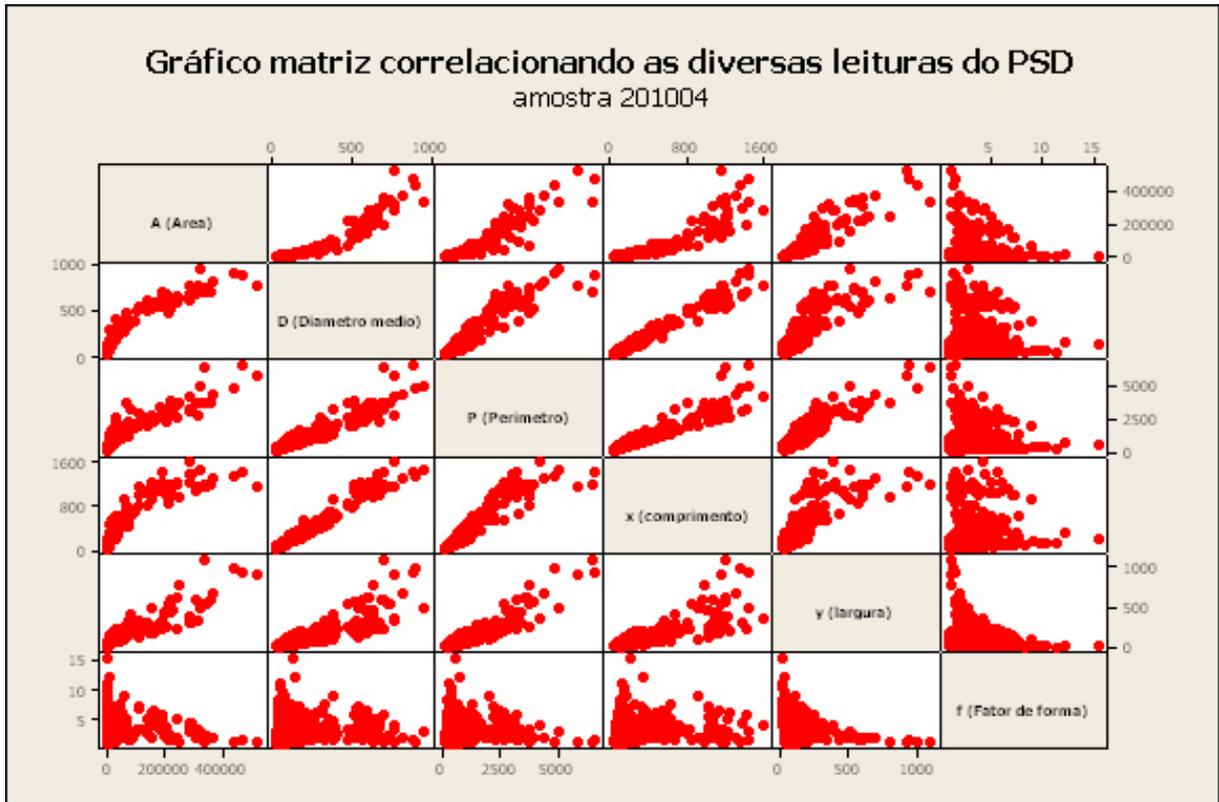


Gráfico VI – Conjunto de histogramas, amostra 151004



*Gráfico VII – Gráfico matriz, com dispersão das diversas variáveis, amostra 201004*

O gráfico matriz Gráfico VII mostra correlações entre as principais dimensões das partículas de uma amostra selecionada. Pode-se observar a dependência aproximadamente quadrática do diâmetro médio (D) com a área (A). Este resultado é esperado, já que o diâmetro médio é o valor que aritmeticamente mais aproxima (média de 180 cordas passando pelo centro da partícula) a área da partícula por um círculo, e, conseqüentemente, a área é seu quadrado. O Gráfico VIII, da amostra 211004, usando as variáveis logarítmicas, mostra o perfil quadrático com mais detalhes. A dependência entre diâmetro e área é dada pelo coeficiente angular da reta, com um valor de 1,76.

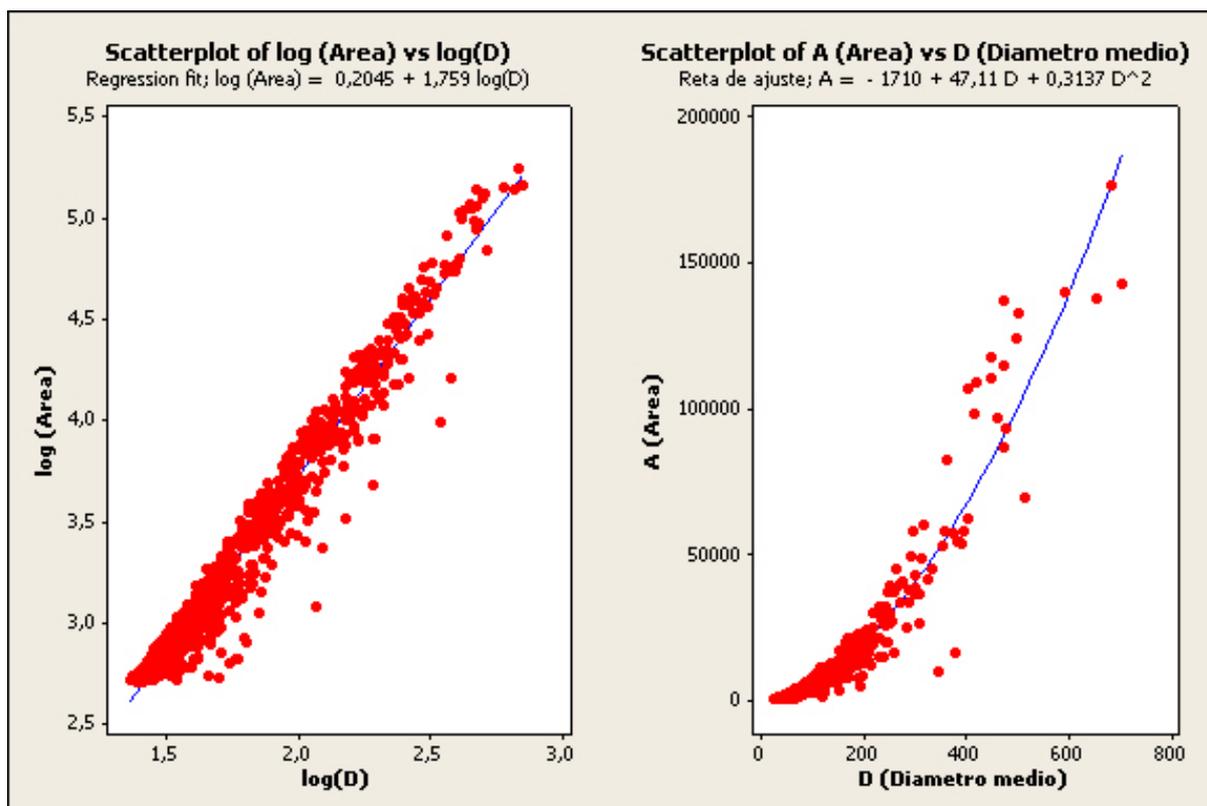
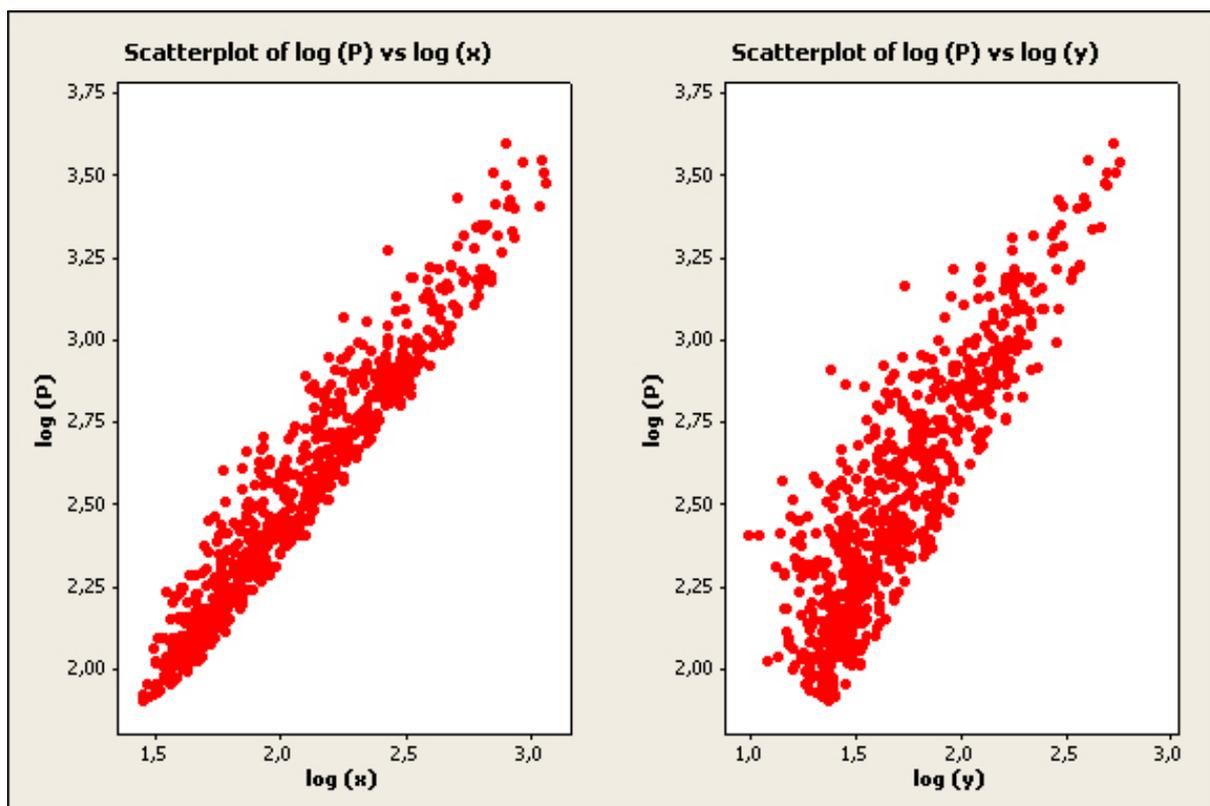


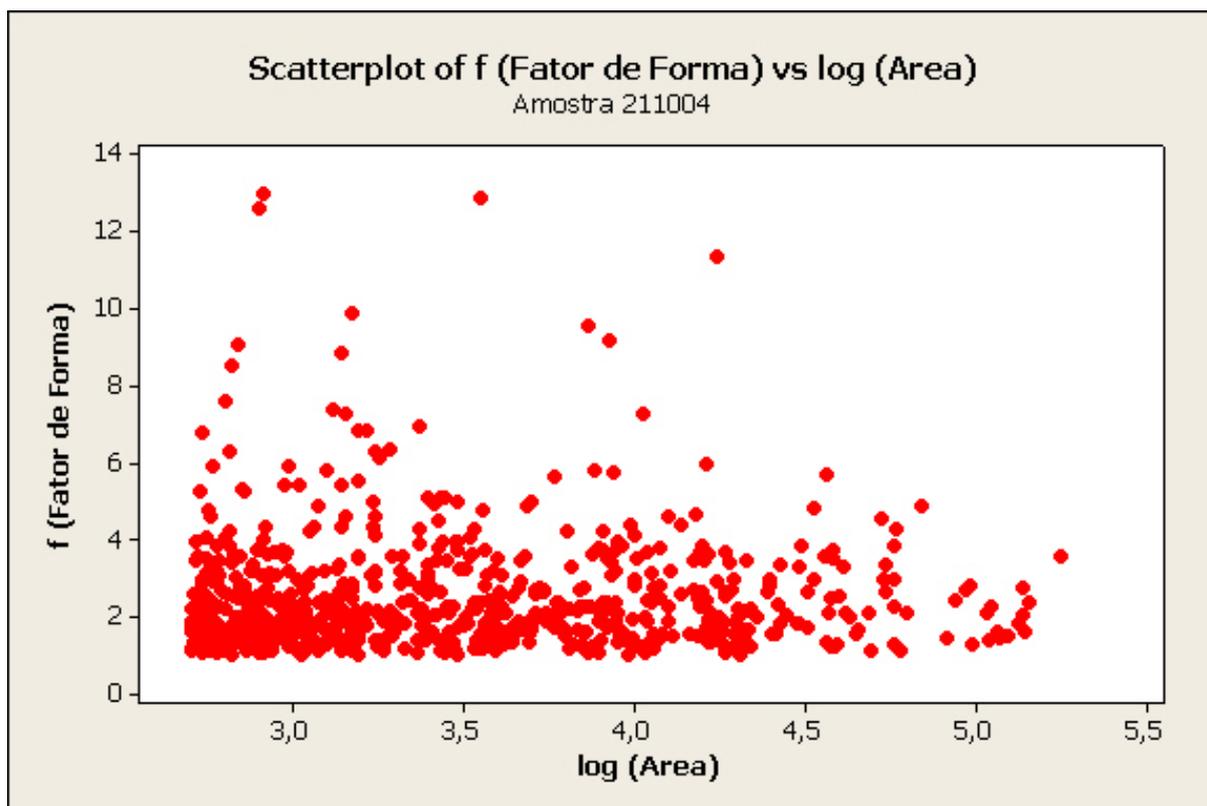
Gráfico VIII – Gráfico dispersão área X diâmetro, com reta de ajuste

Pode-se observar também a dependência linear do perímetro (P) com o comprimento (x) e em menor instância da largura (y). Esta correlação confirma o perfil acicular do cristal. Considerando o cristal perfeitamente acicular, ie, sua projeção é um retângulo, temos que  $P=2 * (x+y)$ . Como x é maior que y, a correlação linear é melhor para o comprimento. O Gráfico IX, da amostra 211004, usando as variáveis logarítmicas, demonstra a linearidade com mais detalhes.



*Gráfico IX – Comprimento X perímetro*

Pode-se depreender uma correlação entre Área (A) e fator de forma (f), melhor observada lançando mão da área logarítmica para a correta interpretação das ordens de grandeza.



*Gráfico X – Área logarítmica X fator de forma*

O Gráfico X entre o  $\log(A)$  e o fator de forma mostra com mais detalhes a divisão entre aglomerados e partículas individuais. Na região de menor área, à esquerda no eixo das abscissas, há partículas de todos os fatores de forma, inclusive as fortemente aciculares, com alto fator de forma, ie, alta relação comprimento/largura. Porém nas partículas de grande área, há apenas partículas de baixo fator, sinalizando aglomerados<sup>10</sup>. Estudos futuros poderiam correlacionar estas relações com o perímetro em algoritmos de identificação de aglomerados ou cristais sobrepostos<sup>11</sup>.

Todas as correlações do gráfico tipo matriz, i.e. correlações entre o fator de forma e A, D, x ou y, mostram comportamento similar ao mostrado acima..

Observa-se uma correlação linear entre comprimento (x) e largura (y). O Gráfico XI de dispersão toma como exemplo a amostra 211004.

<sup>10</sup> Dado a forma com que o programa calcula os fatores, x e y, dois cristais aciculares gêmeos tendem a ter maior largura que um cristal acicular individual, baixando o fator de forma.

<sup>11</sup> Não só reais aglomerados, porém cristais sobrepostos na lâmina.

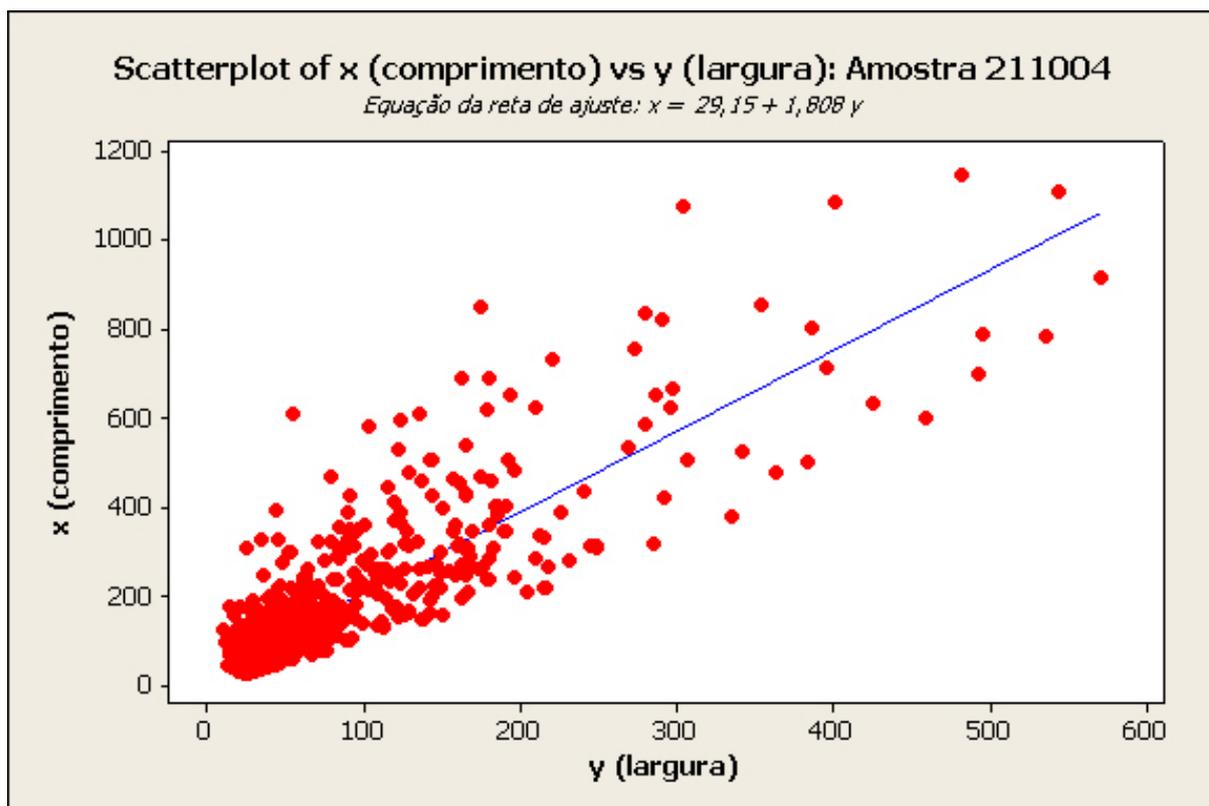
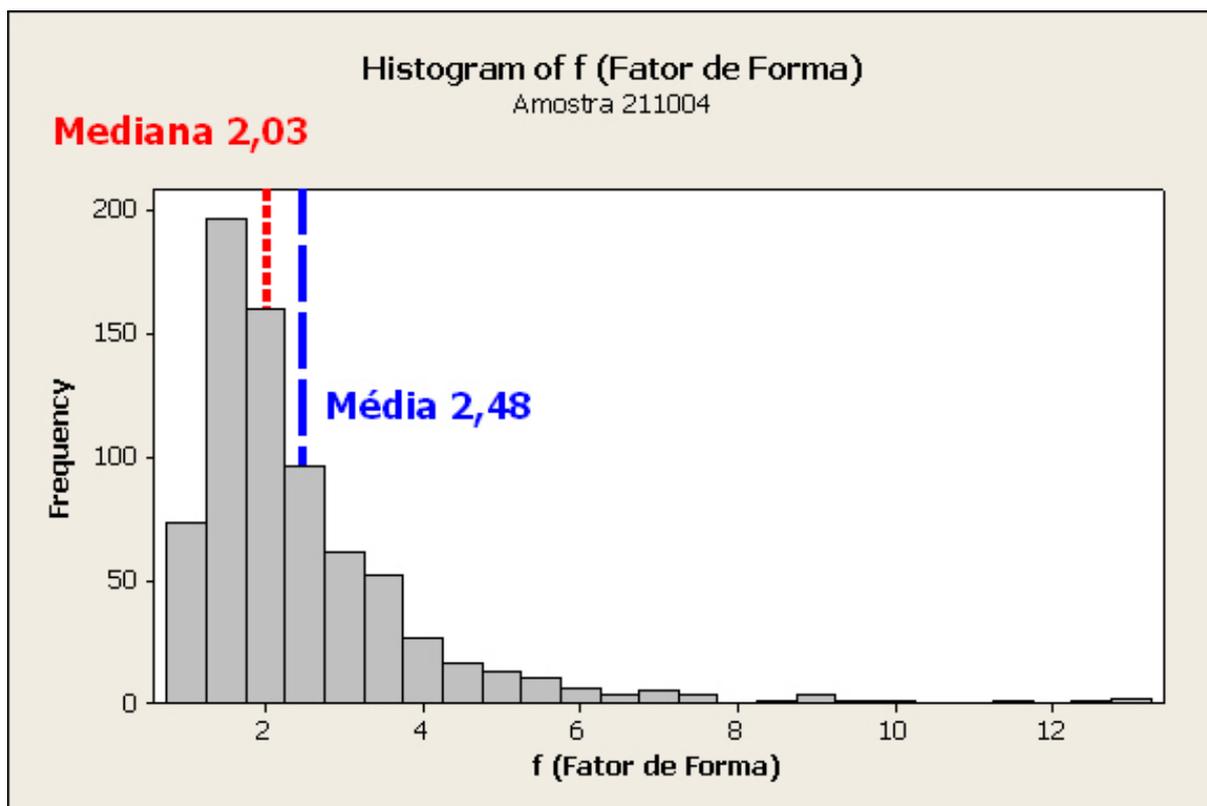


Gráfico XI– Largura X comprimento, com reta de ajuste

O coeficiente angular da reta de ajuste  $x/y$  é o fator de forma  $f$ . A distribuição de média e mediana do fator de forma podem ser observadas no Gráfico XII, onde a linha de referência pontilhada é a mediana, e a tracejada a média. Observa-se que a mediana mais se aproxima dos picos de máximo número de cristais.

No caso da regressão, observa-se a constante não nula da reta de regressão, no ponto em que intercepta o eixo  $y$ . Teoricamente, um fator de forma expresso numa relação  $a=w_1.b+w_2$  teria sempre  $w_2$  nulo. Provavelmente deve-se a quebra de partículas depois de formadas, fora da solução de cristalização. A quebra aleatória dos cristais romperia o padrão do fator de forma. Uma partícula, com tempo suficiente, mesmo se rompesse durante a cristalização tenderia a obedecer ao fator de forma conforme voltasse a crescer.



*Gráfico XII – Histograma de fatores de forma*

Há, portanto, três maneiras de caracterizar o fator de forma médio de uma população de partículas, através das duas medidas de tendência central do fator individual das partículas (média e mediana), ou ainda a partir da regressão linear<sup>12</sup> entre comprimento e largura. A comparação encontra-se na Tabela 4.

*Tabela 4 – Comparação de fator de forma, medidas de tendência central (média e mediana) X método da regressão de x e y*

Amostra	Média	Mediana (2/4)	Calculado regressão
70104	1,56329	1,49274	1,54
150104	1,5921	1,4755	1,489
170204	1,83815	1,53886	1,404
70504	1,91293	1,73236	1,601
30904	2,05721	1,58692	1,358
191004	1,74856	1,53517	2,016
201004	2,52726	1,90388	2,041
211004	2,4969	2,02962	1,808
190204	1,7486	1,5352	1,413

<sup>12</sup> Regressão linear, também chamada de mínimos quadrados

Nos gráficos tipo 'boxplot' Gráfico XIII e Gráfico XIV pode-se comparar uma a uma as amostras e suas diferentes características.

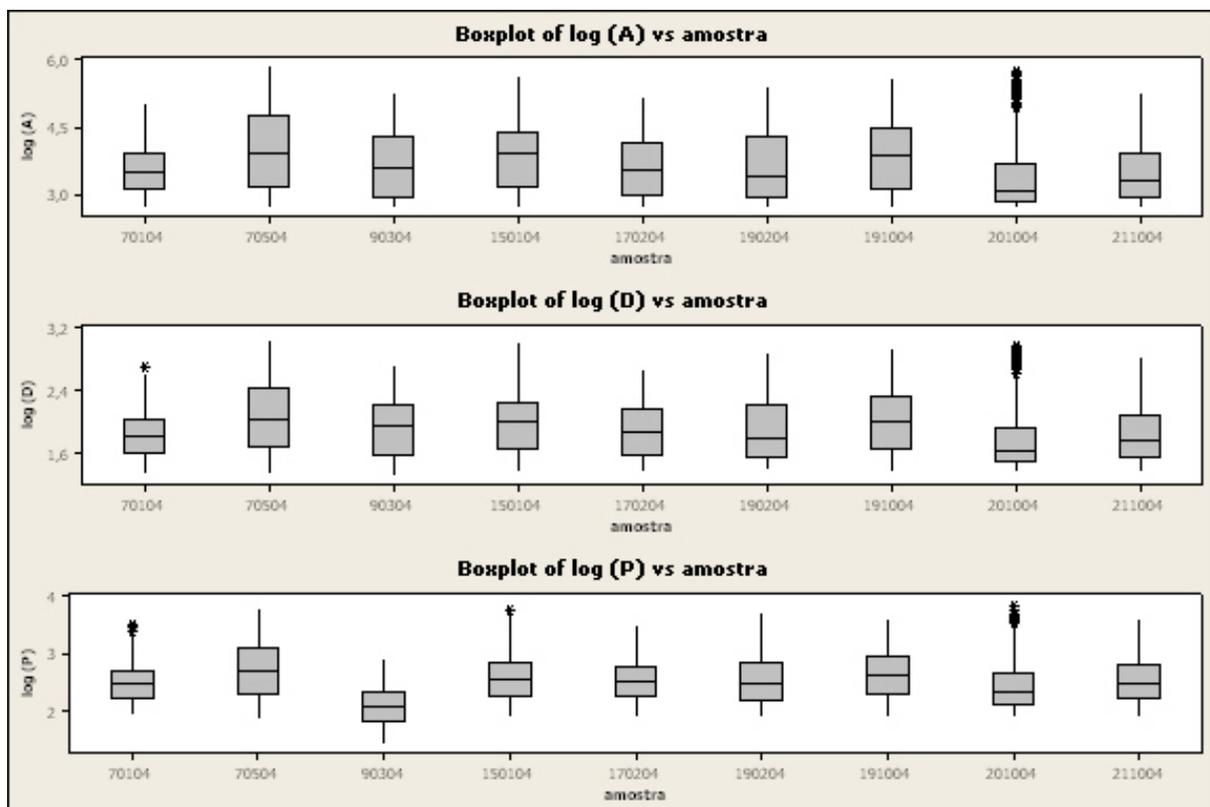


Gráfico XIII – Boxplot de variáveis logarítmicas entre diversas amostras

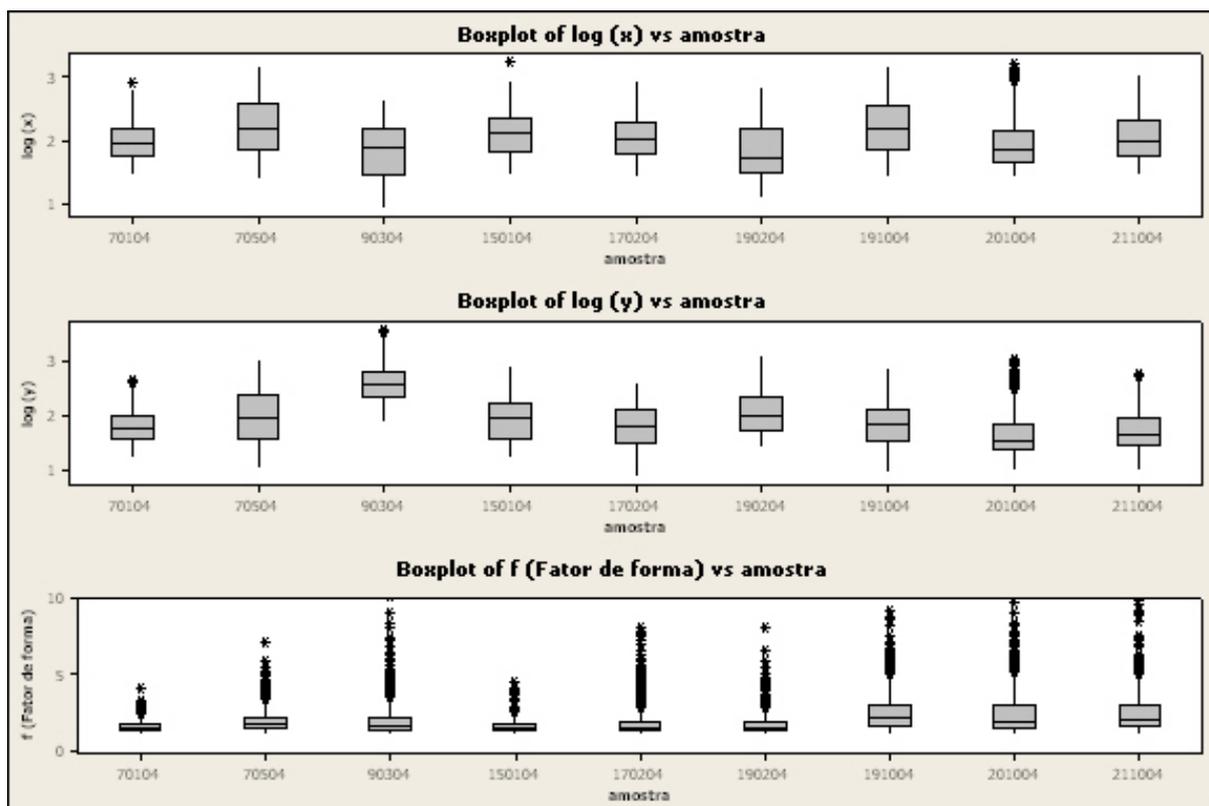


Gráfico XIV – Boxplot de variáveis logarítmicas entre diversas amostras

O limite inferior do retângulo no *boxplot* é o primeiro quartil, o limite superior é o terceiro quartil, a reta central é a mediana. Dentro do retângulo ficam 50% das observações. A linha reta vai de 10% até 90%. Os pontos marcados com x são ditos 'outliers', valores muito diferentes dos outros na distribuição.

## 5.4. Repetibilidade das amostras

### 5.4.1. Método de aplicação de testes Repetibilidade

Não é possível analisar a reprodutibilidade do método, aparelho versus aparelho, pois exigiria um segundo microscópio. Sendo assim, analisa-se a repetibilidade, amostra versus amostra no mesmo aparelho.

Além disso, considera-se a etapa da tomada de amostra dos cristais. Uma amostra pode mudar de uma lâmina para a outra dada a seleção dos tamanhos por decantação ou desagregação dos cristais na suspensão desagregante da qual os cristais são amostrados para a lâmina. Uma amostra pode mudar de um dia para

outro dado a seleção de tamanhos por acomodação natural dos cristais no frasco de amostra.

Sendo assim, adota-se aqui o termo repetibilidade indiscriminadamente para estes testes, porém levando em conta o conceito de reprodutibilidade associado.

Escolhe-se a amostra 170204 para os testes. A amostragem foi realizada em dois dias não sucessivos. Em cada dia duas lâminas foram preparadas, o microscópio e o *software* de análise de imagens foram calibrados. Os dados foram divididos em dois conjuntos. Um dos conjuntos tem os dados discriminados por dia, ie, primeiro e segundo dia de trabalho. O segundo conjunto tem os dados discriminados por lâminas, ie, primeira e segunda lâminas preparadas naquele dia de trabalho. Agrupando os resultados destas quatro lâminas distintas, será possível checar se a metodologia é repetível.

A discriminação por dia de trabalho pode analisar o efeito da segregação de tamanhos dentro do pote de amostra. A discriminação por lâmina pode analisar o efeito da segregação de tamanhos na suspensão desagregante.

As variáveis consideradas no estudo foram as grandezas médias descritas anteriormente que caracterizam a DTP (A, D, P, x, y) e a forma das partículas ( $f = x/y$ ).

Na Tabela 5 pode-se observar resumos estatísticos de medidas selecionadas área, comprimento e fator de forma.

Tabela 5 - Medidas resumo da amostra, por dia e lâmina.

Primeiro Dia								
Variável	Lâmina	# amostras	Média	Desv. Pad	Variância	1° Quartil	Mediana	3° Quartil
Área	Primeira	324	9159	13599	1,85E+08	1123	2990	11491
	Segunda	352	10110	17687	3,13E+08	864	2469	12028
Comprimento	Primeira	324	134	92	8,44E+03	64	106	187
	Segunda	352	124	103	1,05E+04	52	89	161
Fator de forma	Primeira	324	1,91	1,10	1,22	1,30	1,54	1,98
	Segunda	352	1,80	1,06	1,13	1,28	1,52	1,93
Segundo dia								
Variável	Lâmina	# amostras	Média	Desv. Pad	Variância	1° Quartil	Mediana	3° Quartil
Área	primeira	335	14445	21614	4,67E+08	1202	5783	18726
	segunda	531	11214	17350	3,01E+08	857	3309	14549
Comprimento	primeira	335	158	132	1,73E+04	60	119	208
	segunda	531	147	110	1,20E+04	61	119	193
Fator de forma	primeira	335	1,67	0,65	0,42	1,32	1,52	1,77
	segunda	531	1,93	1,09	1,18	1,34	1,58	1,99

#### 5.4.2. Testes estatísticos

Testes estatísticos foram usados para avaliar a repetibilidade entre os grupos de amostras em dias e lâminas diferentes, comparando medidas de tendência central, como a média ou mediana das distribuições.

Para se avaliar se as médias de duas amostras são estatisticamente distintas, deve se inicialmente verificar se as distribuições são normais. Para isso, foi aplicado o teste de Anderson-Darling, através do software Minitab 14.0. Os resultados baseiam-se no teste das seguintes hipóteses, aplicando-se um critério de 95% de confiança.

*H0: Dados seguem uma distribuição normal*

*H1: Dados não seguem uma distribuição normal*

O resultado do teste é um valor dito *p-value*. Se o *p-value* é menor que 0,05, pode-se rejeitar com 95% de confiança a hipótese  $H_0$ , concluindo-se que os dados não são normais.

Todos os resultados *p-value* dos testes de normalidade das variáveis estudadas (A, D, P, x, y, f) foram inferiores a 0,005, mostrando que as distribuições não são normais. Conclui-se que não é possível aplicar-se testes de médias paramétricos como o *t-student*.

Para a aplicação do teste não-paramétrico de Mann-Whitney, é necessário que as distribuições atendam aos seguintes critérios: forma de distribuição semelhante, variâncias de mesma ordem de grandeza e distribuições independentes. Tomando como exemplo a área das amostras e o fator de forma, os histogramas descritos nos gráficos XII e XIII demonstram que a forma das distribuições é a mesma;

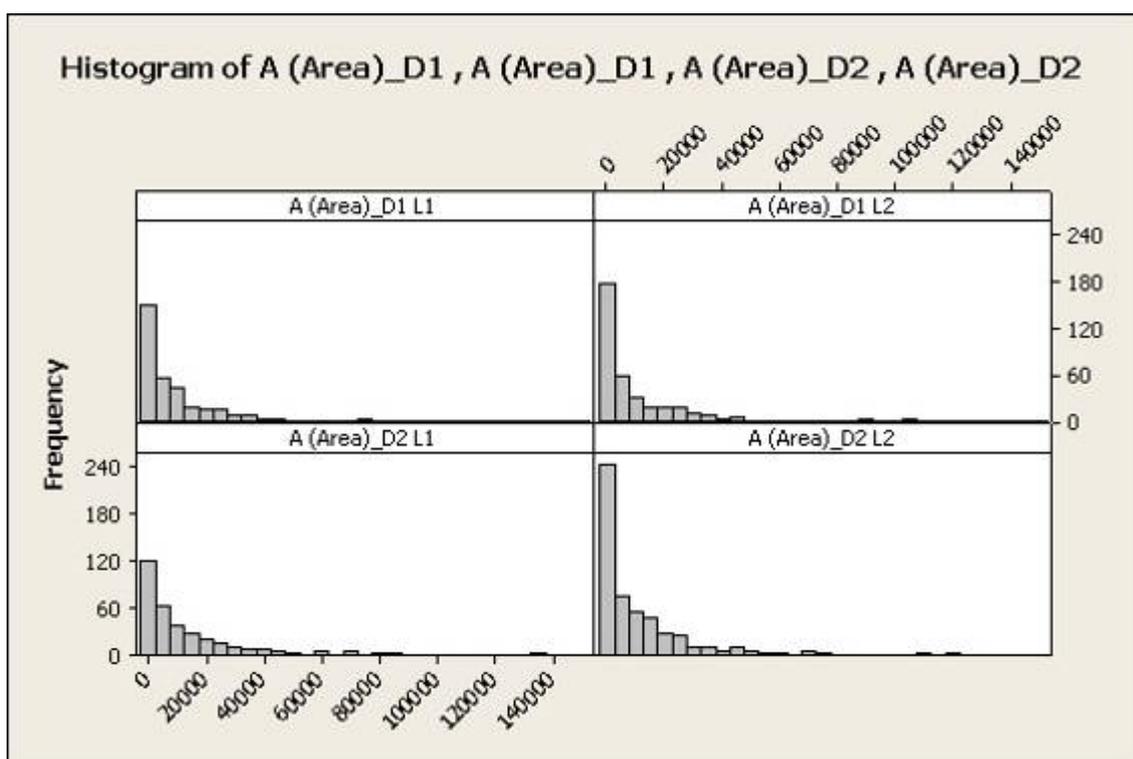


Gráfico XV – Histograma de área por lâminas

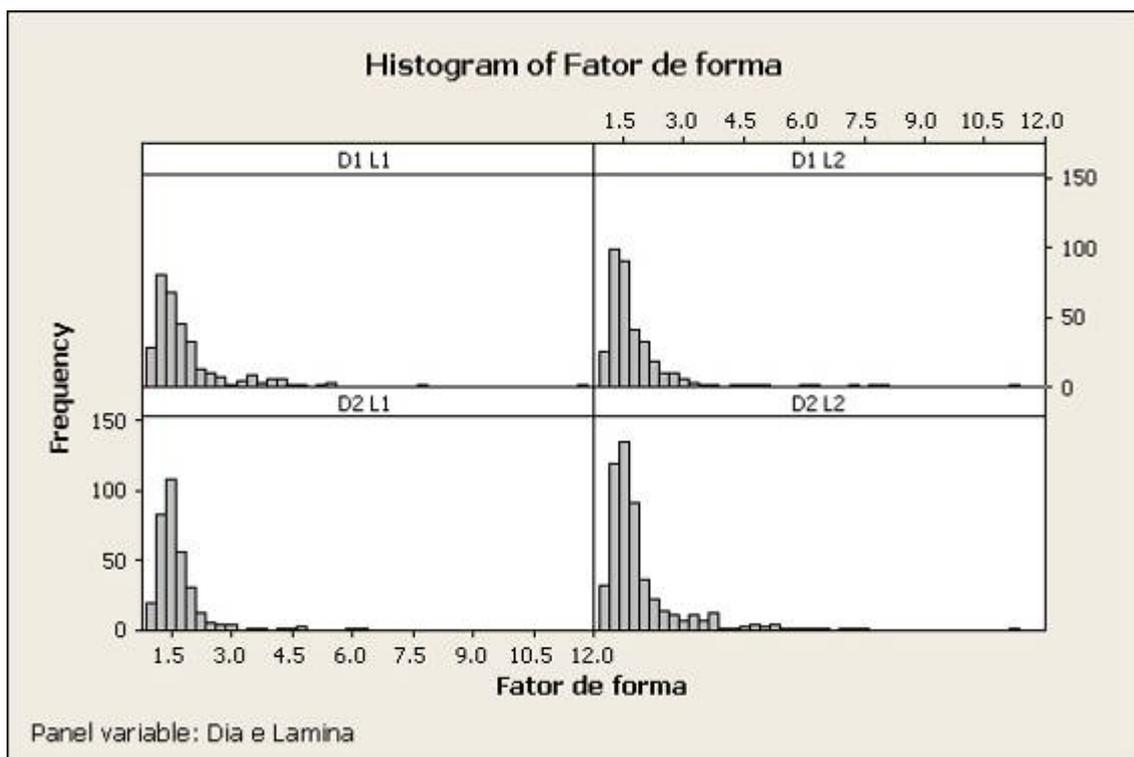


Gráfico XVI – Histograma de fator de forma por lâminas

As amostras são independentes por natureza, já que um valor não depende do outro. Já a hipótese de mesma variância pode ser testada, como se apresenta na Tabela 6.

Tabela 6 – Variâncias das lâminas

Dia	Lâmina	A	D	P	x	Y	f
1	1	2,E+08	4,E+03	1,E+05	8,E+03	4,E+03	1,22
1	2	3,E+08	5,E+03	1,E+05	1,E+04	5,E+03	1,13
2	1	5,E+08	8,E+03	2,E+05	2,E+04	6,E+03	0,42
2	2	3,E+08	6,E+03	1,E+05	1,E+04	6,E+03	1,18

Ou seja, as variâncias apresentam mesma ordem de grandeza, portanto o teste é aplicável. O teste de hipótese a ser adotado é descrito, aplicando-se um critério de confiança de 90%.

$$H_0: \text{med}_n(1) = \text{med}_n(2)$$

*Médiana da variável n nas leituras é igual*

$$H_1: \text{med}_n(1) \neq \text{med}_n(2)$$

*Mediana da variável n nas leituras não é igual*

O resultado do teste é um valor dito *p-value*. Se o *p-value* é menor que 0,02, pode-se rejeitar com 90% de confiança a hipótese H<sub>0</sub>, concluindo-se que as medianas não são iguais, portanto, o teste não é repetível.

*Tabela 7 - Resultados dos testes de Mann-Whitney*

Dia X Dia		
<i>variável</i>	<i>p-value</i>	<i>conclusão</i>
A	0,0273	repetível
x	0,0018	-
f	0,4612	repetível
D	0,0031	-
P	0,0003	-
y	0,0048	-
Lâmina X Lâmina		
<i>variável</i>	<i>p-value</i>	<i>conclusão</i>
A	0,0070	-
X	0,1116	repetível
f	0,2805	repetível
D	0,0462	repetível
P	0,2881	repetível
Y	0,0202	repetível

A partir da Tabela 7 se pode concluir que há repetibilidade entre os testes em lâminas diferentes. Demonstra que o tempo passado a mais na solução desagregante não afetou as DTP dos cristais na segunda lâmina em relação à primeira.

Há alguma repetibilidade em testes feitos em dias diferentes, porém não para todas as variáveis estudadas. Com base nestes valores, recomenda-se neste método a realização das DTPs de uma só vez.

Conclui-se que o método tem repetibilidade na amostra selecionada.

## 5.5. Correlações entre os tipos de amostras

As DTPs das amostras obtidas permitem que as características dos ensaios sejam comparadas. Foram selecionadas duas características principais, as diferenças entre os cristais de grau técnico e alimentar e a presença de segunda fase durante a cristalização que originou os cristais.

### 5.5.1. Diferença de graus de pureza

Amostras em diversas condições de cristalização foram reunidas em duas categorias, material grau técnico e alimentar e gráficos tipo *boxplot* foram feitos, como mostrado no Gráfico XVII. Optou-se por usar os logaritmos das variáveis. Como este tipo de gráfico ilustra as medidas de posição, ie, mediana e quartis, estas não são influenciadas pela aplicação de logaritmo nas grandezas, já que são calculadas pela posição dos valores na distribuição ordenada; o logaritmo por função unívoca, não interfere na posição<sup>13</sup>.

---

<sup>13</sup> O logaritmo não deveria ser utilizado no cálculo de médias e desvio-padrão, por interferir nos valores das grandezas em si, e conseqüentemente, em seus cálculos.

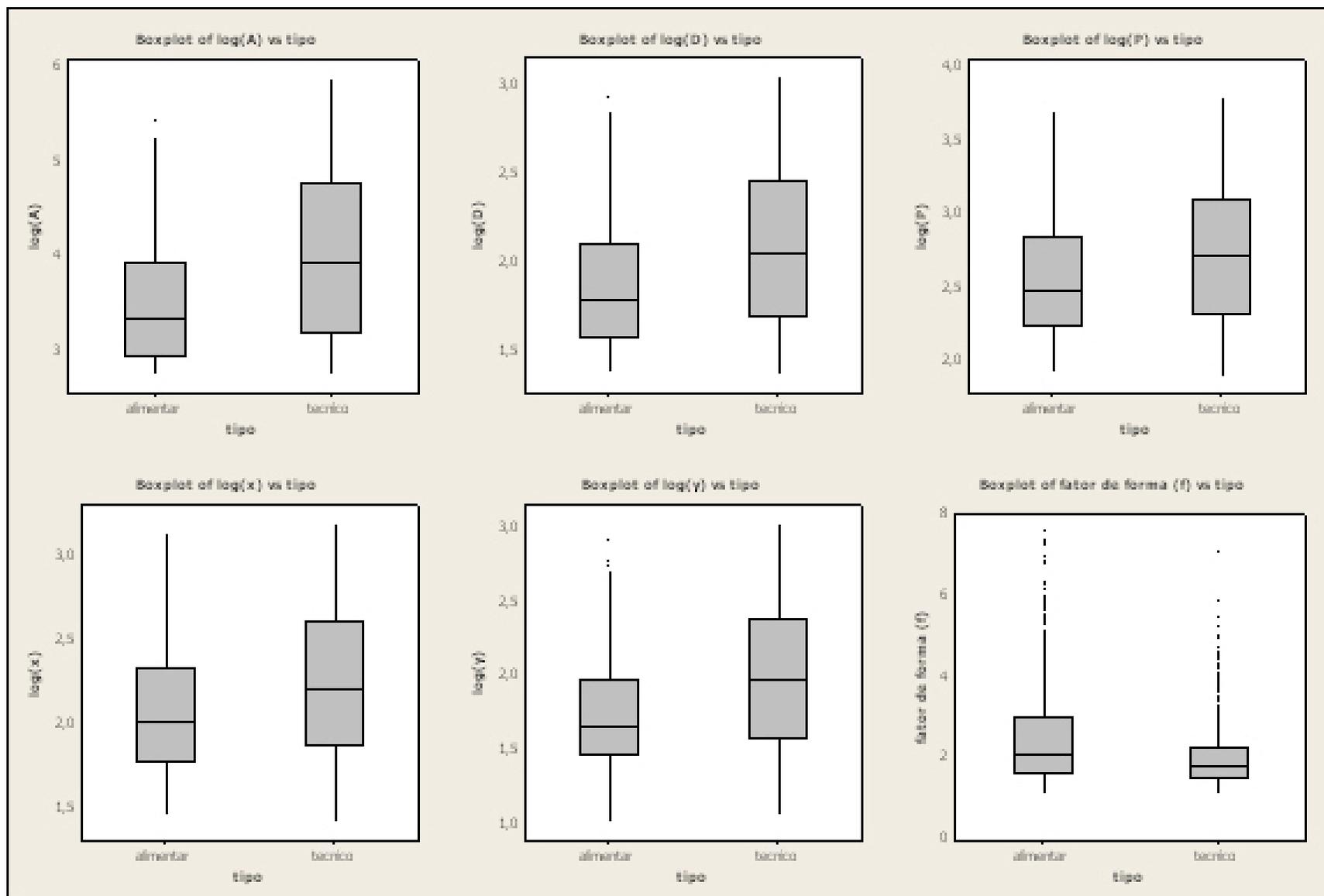


Gráfico XVII – Boxplot de variáveis, para materiais grau alimentar e técnico.

As amostras de grau alimentar têm a área ligeiramente menor. Observamos que a dispersão dos dados também é menor. Correlação semelhante encontra-se no diâmetro e perímetro. No entanto, o fator de forma é maior, devido à maior acicularidade. Esta conclusões foram corroboradas pelo teste de Mann-Whitney com significância de 95%.

O Gráfico XVIII confirma que o fator de forma é maior para as amostras de grau alimentar que o técnico.

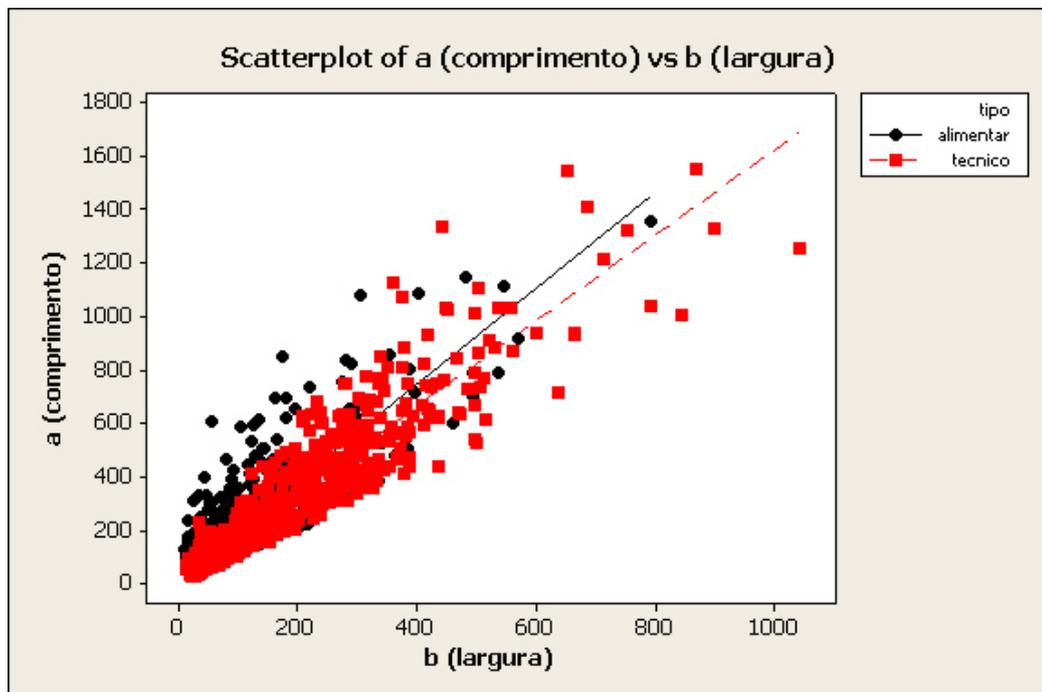


Gráfico XVIII – Fatores de forma para cristais grau técnico e alimentar

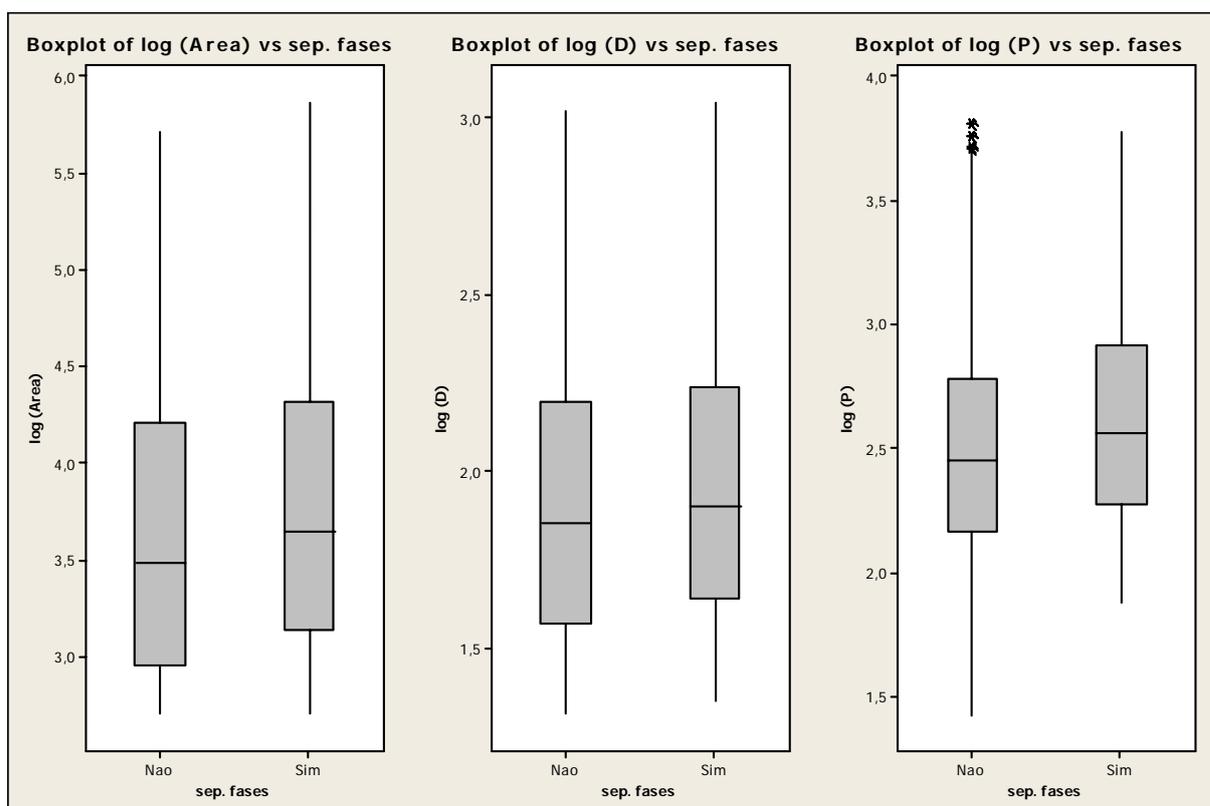
### 5.5.2. Formação de segunda fase

Um fenômeno não esclarecido é a formação de uma segunda fase líquida durante os ensaios de cristalização. Estuda-se aqui os impactos que este fenômeno teve na morfologia das partículas, como contribuição a futuros estudos de cristalização deste sistema.

É importante ressaltar que não se trata do fenômeno de segunda fase observado durante a suspensão desagregante. Para as DTPs, toda suspensão desagregante onde ocorreu segunda fase foi descartada.

Para este estudo, foram escolhidas as amostras 170204 e 150104, como exemplos respectivamente de amostras com e sem o fenômeno de separação.

No Gráfico XIX e Gráfico XX, pode-se observar as diferenças entre as DTPs e fatores de forma.



*Gráfico XIX – Boxplot de variáveis, por presença ou não de segunda fase durante a cristalização*

Pode-se observar que o material sintetizado com separação de fases, em relação ao material sintetizado sem separação, apresenta maior área média, tamanho, perímetro e comprimento<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> Poderia se dizer, no caso de perímetro maior e área semelhante, amostras ramificadas ou agregadas.

No Gráfico XXI, é possível avaliar o fator de forma de alongamento através da relação entre comprimento e largura.

Quase não houve variação do fator de forma, levando à conclusão que nos experimentos avaliados a segunda fase não afeta a morfologia dos cristais.

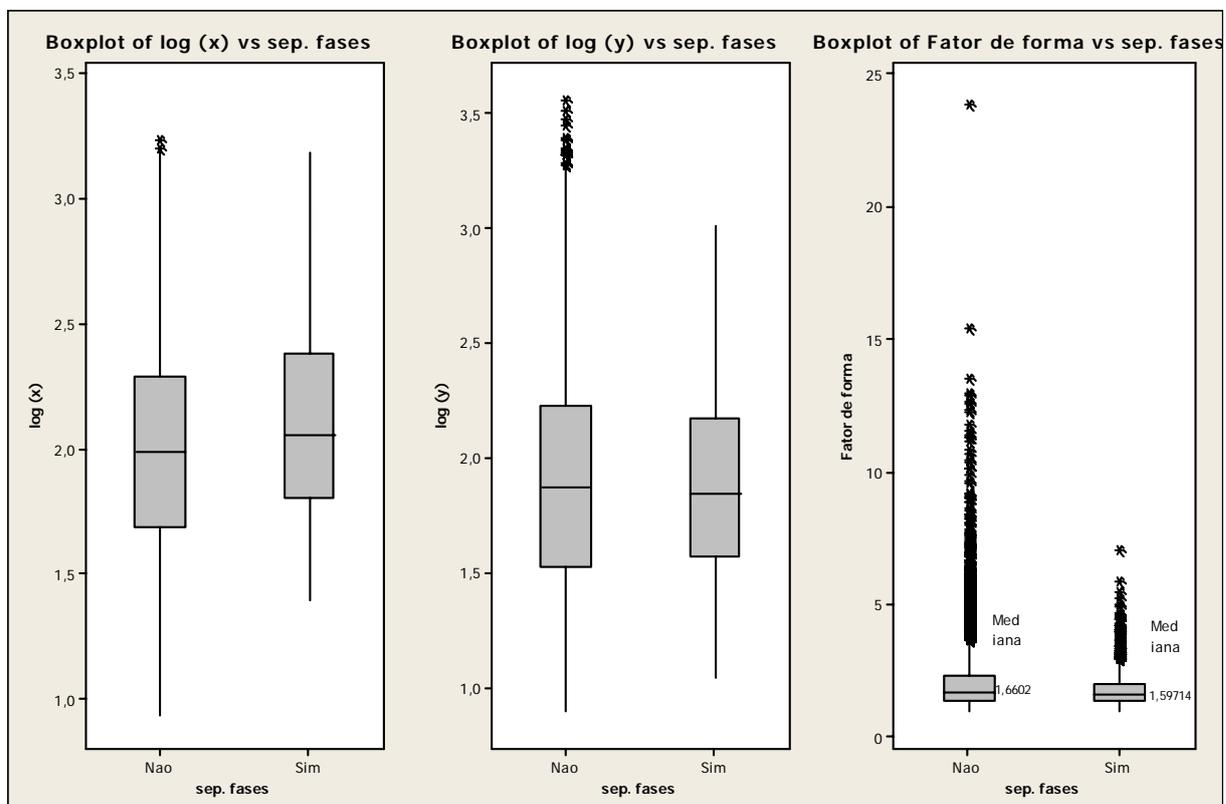


Gráfico XX - Boxplot de variáveis, por presença ou não de segunda fase durante a cristalização

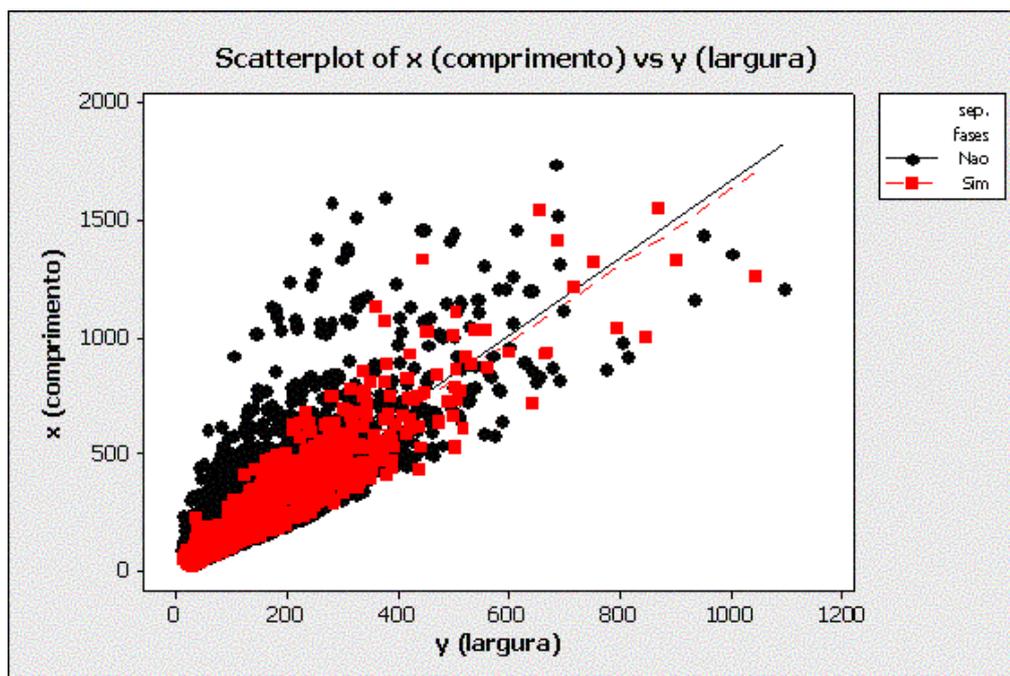


Gráfico XXI – Fatores de forma por presença ou não de segunda fase durante a cristalização

### 5.6. Cálculo dos momentos e fatores de forma (Ka e Kv)

Neste trabalho adota-se o comprimento das partículas (x) para calcular os momentos da DTP segundo a equação 8. No anexo podemos encontrar os momentos das diversas amostras estudadas.

$K_a$  e  $K_v$  respectivamente são o fator de forma de área e fator de forma de volume, que ajustam os momentos de segunda e terceira ordem à área e volume das partículas. Sendo assim, com o uso destas constantes obtém-se a área e o volume:

$$A_{amostra} = K_a m_2 \quad \text{Eq. 8}$$

$$V_{amostra} = K_v m_3 \quad \text{Eq. 9}$$

Ou para uma partícula individual:

$$A_{particula} = K_a x^2 \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{particula} = K_v x^3 \quad \text{Eq. 11}$$

Desta definição de  $Ka$ , pode-se inferir que partículas aciculares têm  $Ka$  tendendo a zero, em oposição à partículas 'quadradas', onde comprimento e largura são iguais e  $Ka$  é unitário.

Partículas aciculares têm o Fator de Forma de Heywood tendendo ao infinito, já que  $f=x/y$ . Em oposição, partículas 'quadradas' apresentam  $f=1$ .

Há, portanto, um  $Ka$  adimensional para cada partícula. Porém a população deve ser representada por um único  $Ka$ . A escolha de  $Ka$  portanto recai em três alternativas:

a) **Média de  $Ka$**  – Adota-se o  $Ka$  médio das partículas. Fortemente influenciado por valores extremos. No caso, como o  $Ka$  máximo é limitado a 1, estima-se que privilegie as partículas mais aparentadas com um quadrado.

b) **Mediana de  $Ka$**  - Adota-se a mediana das partículas. Dada a forte presença de partículas mais aciculares, a abordagem as privilegia, sem levar em conta as maiores.

c) **Mínimos quadrados (MMQ)** – Um  $Ka$  é iterado até fornecer o valor de ajuste que minimiza os erros quadráticos entre a área calculada (soma do produto  $Ka x^2$  de cada partícula) e a área experimental (soma das áreas das partículas). Privilegia as partículas com maior área, cujos quadrados dos erros pesam mais.

Para discutir os diversos métodos de cálculo de  $Ka$ , foram selecionados dois DTPs, respectivamente de uma amostra de cristal tipo técnico (070504) e de uma tipo alimentar (tipicamente acicular - 211004), como mostra a Tabela 8 e Tabela 9.

*Tabela 8 Ka Cristal técnico*

Método de $Ka$	$Ka$ obtido
Média	0,3594
Mediana	0,3554
MMQ	0,3203

*Tabela 9– Ka Cristal alimentar (acicular)*

Método de $Ka$	$Ka$ obtido
Média	0,2663
Mediana	0,2352
MMQ	0,1388

Pode-se perceber a diferença entre os métodos, com especial discrepância para o método de mínimos quadrados frente à média e mediana. Esta discrepância é maior para o material acicular.

Para se avaliar os diferentes métodos de cálculo de  $K_a$ , considerou-se a variância (Var), obtida pela divisão do Erro quadrático (Errquad) pela área total experimental da amostra, calculado pelas equações (12) e (13) e mostrado na Tabela 10. Conclui-se que o método dos mínimos quadrados apresenta menor erro, seja considerando os erros quadráticos médios ou a soma dos erros.

$$\text{Var} = \text{Errquad}/A_{\text{total experimental}} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde:

$$\text{Errquad} = \sum (A_{\text{partícula}} - K_a x^2)^2 \quad \text{Eq. 13}$$

*Tabela 10 – Erros quadráticos de  $K_a$*

Técnico (070504)		
$\Sigma$ ERRQUAD média	$\Sigma$ ERRQUAD mediana	$\Sigma$ ERRQUAD MMQ
3,28E+06	3,17E+06	2,66E+06
media ERRQUAD	media ERRQUAD	media ERRQUAD
4323	4178	3499
Variância	Variância	Variância
0,09	0,09	0,08
Acicular (211004)		
$\Sigma$ ERRQUAD média	$\Sigma$ ERRQUAD mediana	$\Sigma$ ERRQUAD MMQ
8,08E+06	5,50E+06	1,64E+06
media ERRQUAD	media ERRQUAD	media ERRQUAD
11003	7495	2228
Variância	Variância	Variância
1,20	0,82	0,24

Cristais em que a largura se aproxima do valor do comprimento, isto é, cristais mais “quadrados” são melhor ajustados pelo cálculo de uma área através do quadrado do comprimento. Esta definição faz que os cristais aciculares, isto é, com uma largura algumas vezes menores que o comprimento, apresentem variâncias maiores. Os cristais aciculares geram, portanto, uma maior variância em sua previsão.

Pode-se perceber a grande diferença entre soma e média dos erros quadráticos entre o  $K_a$  calculado pela média e o  $K_a$  pela mediana. Distribuições onde a média e a mediana são bastante afastadas, como os cristais aciculares, são muito polidispersas. É esperado, portanto, que uma medida de tendência como  $K_a$  gere mais erros. Na

Tabela 11 pode-se ver os resultados dos  $K_a$  adotados.

*Tabela 11 –  $K_a$  das amostras*

<b>Amostra</b>	<b><math>K_a</math> (adimensional)</b>
70104	0,2616
70504	0,3203
90304	0,2910
150104	0,2443
170204	0,2912
190204	0,2454
191004	0,1894
201004	0,1730
211004	0,1387

Para o cálculo do  $K_v$ , há uma dificuldade. Ao contrário, a microscopia ótica não nos fornece o volume nem a espessura da partícula. Sendo assim, não pode-se obter um  $K_v$  experimental. Adota-se neste caso, a hipótese de um modelo de prisma acicular perfeito. Neste modelo geométrico, a espessura ( $z$ ) é considerada igual à largura experimental da partícula dada pelo método ( $y$ ) (NYVILT, GIULIETTI, HOSTOMSKY 2001). Adotando esta hipótese resulta que:

$$V = A z$$

Onde  $z$  (espessura) =  $y$

$$V = A y \quad \text{Eq. 15}$$

Pela definição de área da partícula:

$$A = K_a \cdot x^2 \quad \text{Eq. 16}$$

$$V = K_a \cdot x^2 y \quad \text{Eq. 17}$$

Pela definição de  $K_v$ ,

$$V = K_v \cdot x^3 \quad \text{Eq. 18}$$

Igualando as equações:

$$K_v \cdot x^3 = K_a \cdot x^2 y \quad \text{Eq. 19}$$

$$K_v \cdot x = K_a \cdot y \quad \text{Eq. 20}$$

$$K_v = K_a (y/x) \quad \text{Eq. 21}$$

$$f = x/y \quad \text{Eq. 22}$$

$$K_v = K_a / f \quad \text{Eq. 23}$$

O valor do Fator de Forma de alongamento de Heywood é obtido experimentalmente. Ao observarmos os histogramas dos fatores de forma das diversas amostras, vemos uma moda, um valor central claramente definido num histograma razoavelmente simétrico que lembra uma gaussiana, com média e mediana próximas. Por simplicidade, adotaremos a média do fator de forma.

*Tabela 12 –  $K_v$  das amostras*

<b>Amostra</b>	<b>Fator de forma (f) (adimensional)</b>	<b>Kv (adimensional)</b>
70104	1,540	0,16985
70504	1,601	0,20007
90304	1,358	0,21431
150104	1,489	0,16404
170204	1,404	0,20744
190204	1,413	0,17369
191004	2,016	0,09394
201004	2,041	0,08474
211004	1,808	0,07670

Uma vez que  $m_3$  e  $Kv$  sejam determinados experimentalmente, é possível calcular o volume total dos cristais da amostra.

$$V_t = K_v \cdot m_3 \quad \text{Eq. 24}$$

Com a massa específica dos cristais ( $M_e$ ) é possível calcular a massa total dos cristais determinados na DTP ( $M_t$ ).

$$M_t = V_t \cdot M_e \quad \text{Eq. 25}$$

Dividindo-se os momentos pela massa total das amostras, é possível a normalização dos momentos por massa de amostra.

$$mn_g = mn / M_t \quad \text{Eq. 26}$$

Onde  $mn$  é um momento de qualquer ordem  $n$ , onde  $n > 0$ .

## 5.7. Comparação da microscopia com difração a laser

A DTP foi determinada experimentalmente também pelo método da difração a laser (DL) das amostras 191004, 201004, 211004, para comparação com o método de microscopia ótica.

O método da DL varreu intervalos de 0,375  $\mu\text{m}$  até 2000  $\mu\text{m}$ , enquanto a microscopia varreu de 25  $\mu\text{m}$  até 1600  $\mu\text{m}$ .

Como tamanho característico da microscopia ótica foi escolhido o comprimento do cristal ( $x$ ). Para a DL, foi usado o tamanho fornecido pelo instrumento. Este método supõe fator de forma  $\pi/6$ , ou seja, partículas esféricas de diâmetro igual ao tamanho médio do intervalo, para um número discreto de intervalos de tamanho.

Para a comparação entre os métodos, as DTPs devem ser expressas em termos de densidades populacionais. O método da DL fornece resultados em termos de *Volume Por Cento*, ie, a porcentagem de partículas situadas em cada intervalo de tamanho em relação ao volume total. Para a conversão destes dados a densidades populacionais foi calculado, a partir da leitura Vol% do instrumento e da densidade da amostra, o número de partículas em cada intervalo de tamanho:

$$m0_{g \text{ intervalo}} = \text{Vol}\% / (100 \cdot M_e \cdot K_v \cdot I_{med}^3) \quad \text{Eq. 27}$$

Onde  $I_{med}$  é o Ponto médio de um intervalo entre  $I_{sup}$  e  $I_{inf}$  e  $M_e$  é massa específica da partícula.

$$I_{med} = (I_{sup} + I_{inf})/2 \quad \text{Eq. 28}$$

$$K_v = \pi/6 \quad \text{Eq. 29}$$

Bem como o volume das partículas naquele intervalo.

$$m3_{g \text{ intervalo}} = m2_g \cdot I_{med}^3 \quad \text{Eq. 30}$$

A densidade populacional numérica ( $Dp\#_g$ ) e volumétrica ( $DpV_g$ ) são calculadas por:

$$Dp\#_{DL} = (\sum_{(intervalo \ I_{sup}-I_{inf})} m0_g) / (I_{sup}-I_{inf}) \quad \text{Eq. 31}$$

$$DpV_{g\ DL} = Kv (\Sigma_{(intervalo\ l_{sup}-l_{inf})} m_{3g}) / (l_{sup}-l_{inf}) \quad Eq. 32$$

No método da microscopia ótica, de forma similar:

$$Dp\#_{g\ micros} = \Sigma_{(intervalo\ l_{sup}-l_{inf})} m_{0g} / (l_{sup}-l_{inf}) \quad Eq. 33$$

$$DpV_{g\ micros} = Kv (\Sigma_{(intervalo\ l_{sup}-l_{inf})} m_{3g}) / (l_{sup}-l_{inf}) \quad Eq. 34$$

No Gráfico XXII até o Gráfico XXVII, compara-se os métodos. As abscissas mostram os pontos médio dos intervalos de tamanho. A faixa de tamanhos adotada considera apenas o intervalo da microscopia, onde é possível comparação entre os métodos.

#### Densidade populacional - amostra 191004

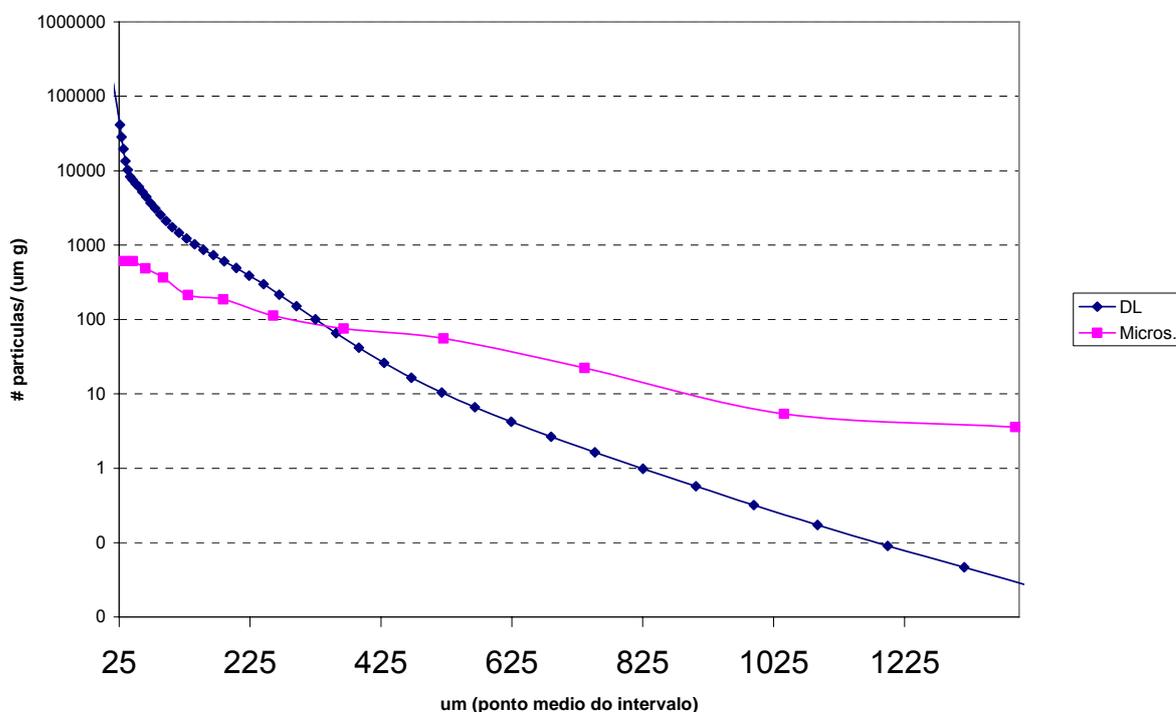


Gráfico XXII– Densidade populacional, amostra 191004, com comparação entre métodos

## Densidade populacional - amostra 201004

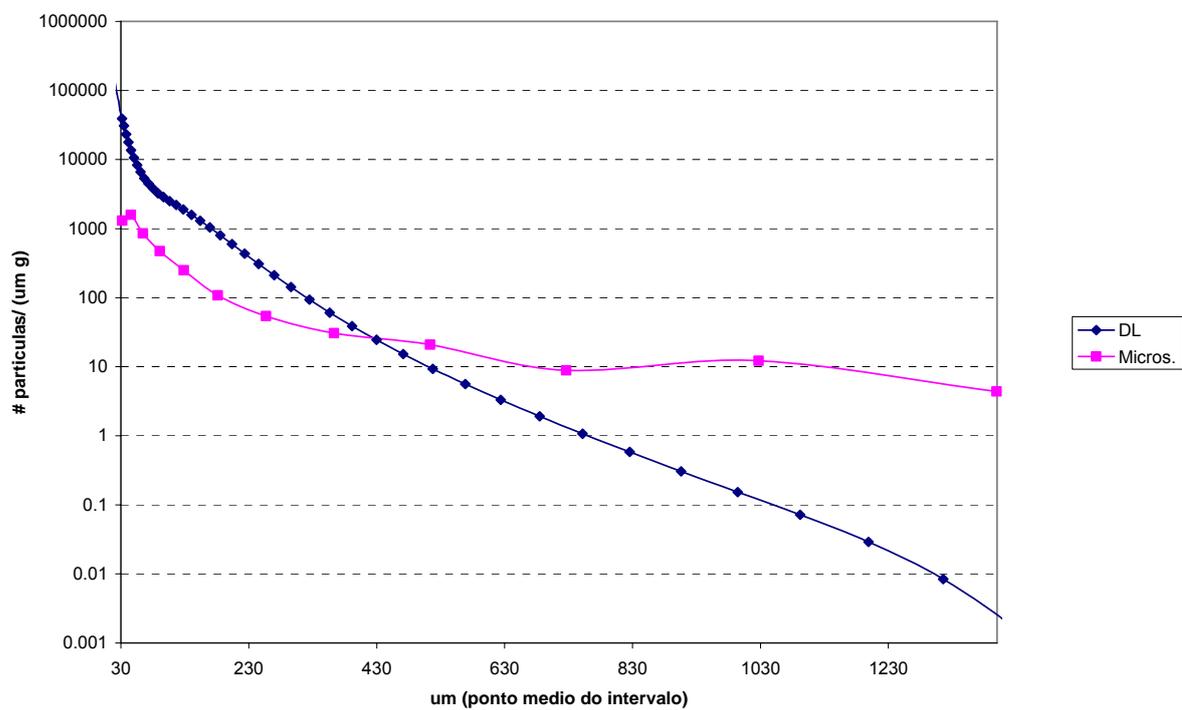
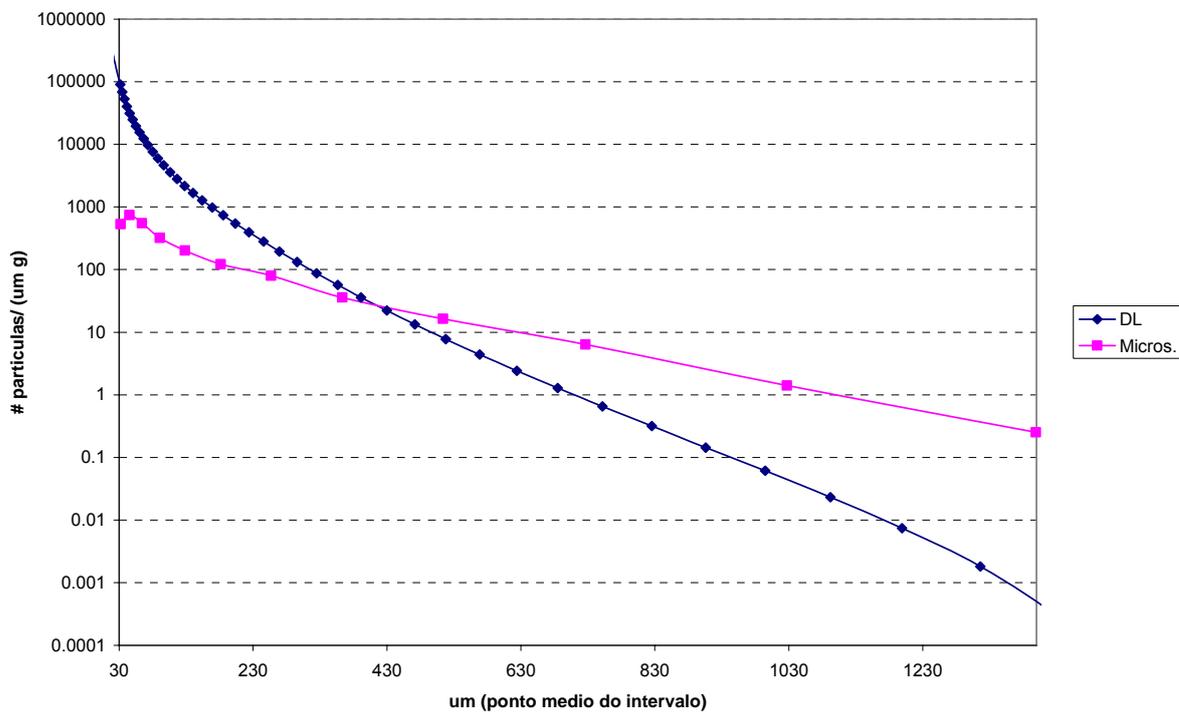
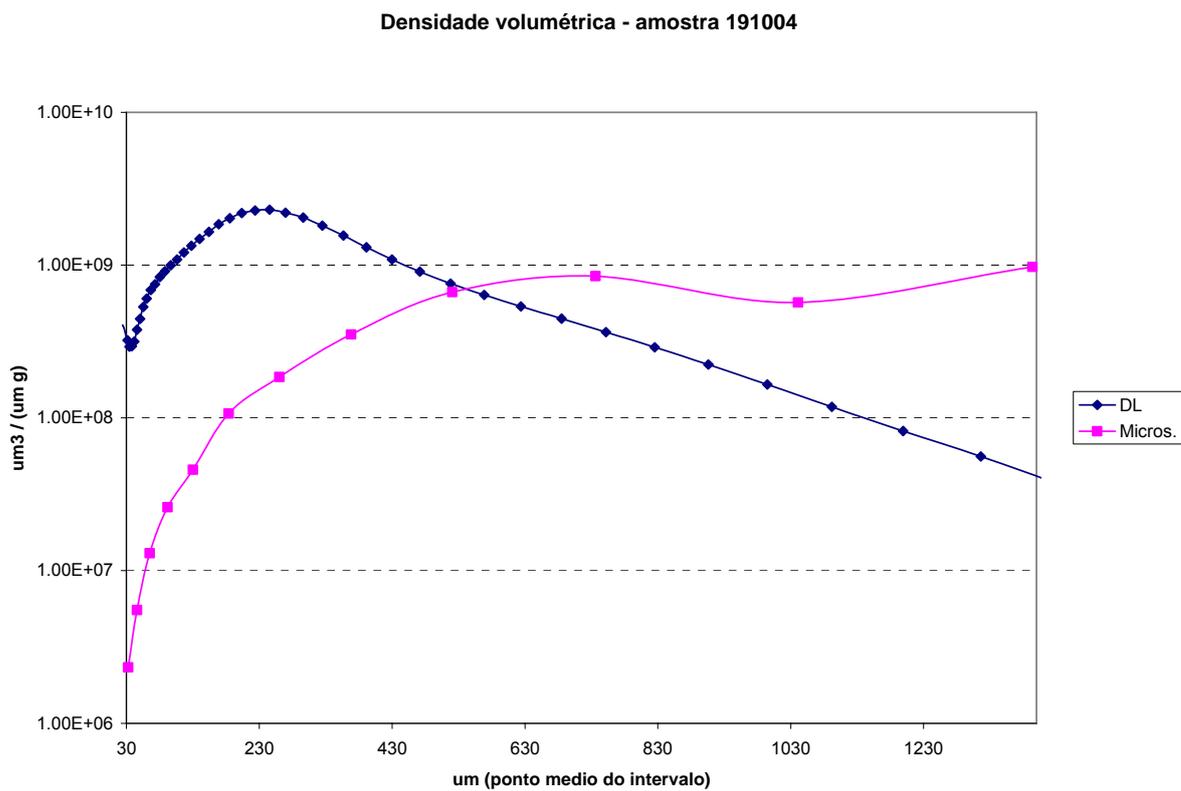


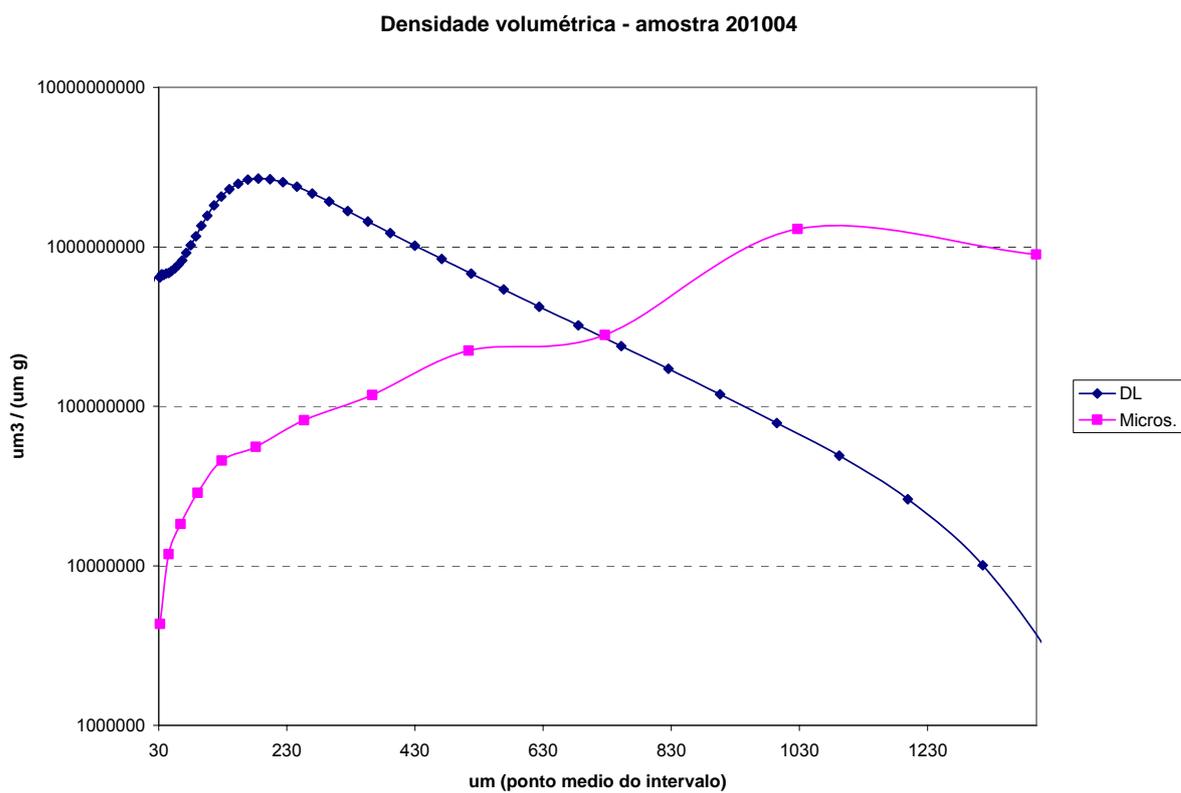
Gráfico XXIII – Densidade populacional, amostra 201004, com comparação entre métodos

**Densidade populacional - amostra 211004**

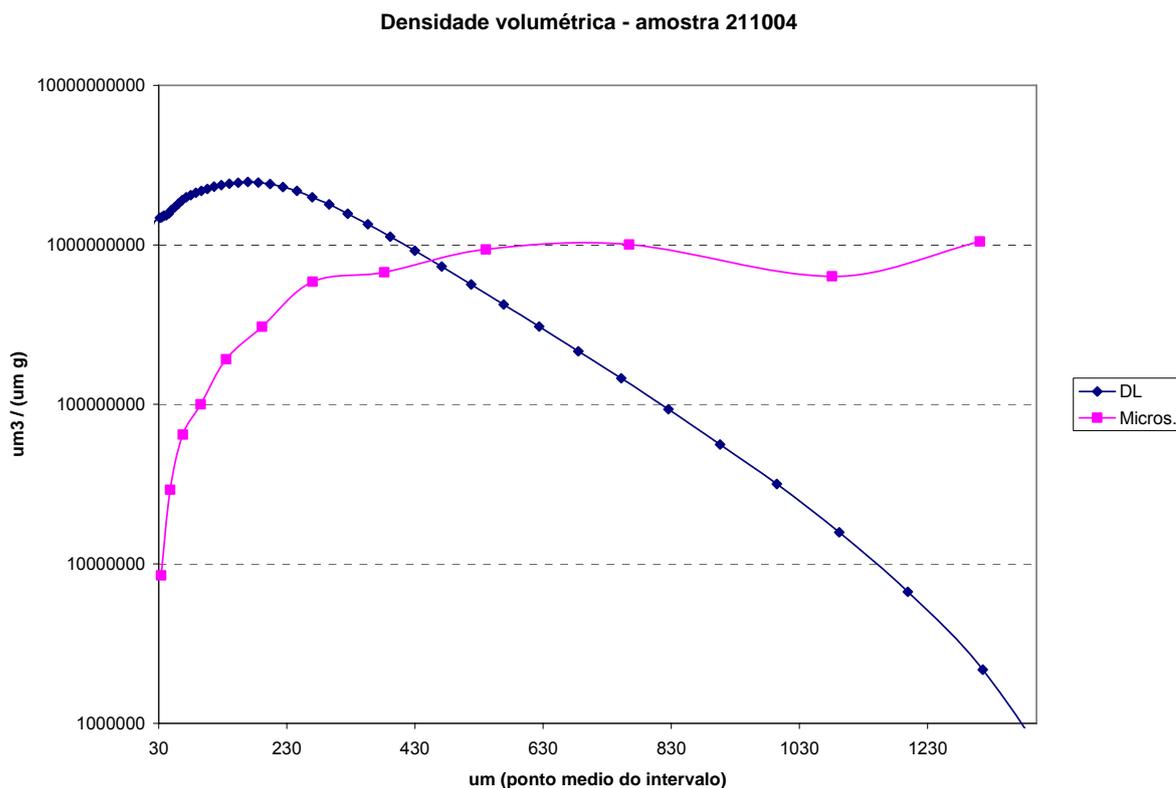
*Gráfico XXIV – Densidade populacional, amostra 211004, com comparação entre métodos*



*Gráfico XXV – Densidade volumétrica, amostra 191004, com comparação entre métodos*



*Gráfico XXVI – Densidade volumétrica, amostra 201004, com comparação entre métodos*



*Gráfico XXVII – Densidade volumétrica, amostra 211004, com comparação entre métodos*

Observa-se que os dois métodos dão resultados distintos, confirmado a literatura.

O método da microscopia fornece leituras em duas dimensões (comprimento e largura) partícula a partícula, e permite um  $Ka$  preciso. Portanto é mais preciso para número de partículas. Contudo, os cálculos de volume são imprecisos, pois baseiam-se em assumir que a espessura do cristal é igual a sua largura.

O método da DL fornece porcentagens de volume, sendo impreciso para o número de partículas.

Avaliando os gráficos, vemos que os métodos divergem menos (mantendo a mesma tendência) no número de partículas. Este resultado é esperado, já que o número de partículas se baseia em  $m_0$ , com sensivelmente menos erros associados que  $m_3$ , dado as multiplicações sucessivas de  $x$  ou  $I_{med}$ .

## 6. Conclusões

Uma metodologia de microscopia ótica para caracterização de materiais particulados foi desenvolvida, que tem repetibilidade, em especial para o fator de forma dos cristais.

O método permitiu uma caracterização de diversas dimensões das amostras, como área, diâmetro médio, perímetro, comprimento, largura e fator de forma.

Foi possível realizar uma comparação morfológica entre amostras sintetizadas em diferentes condições, através da análise do fator de forma de Heywood.

Os métodos de microscopia e de difração a laser (DL) levam a resultados distintos, confirmando-se as afirmações da literatura. O método da microscopia diferiu da DL nos seguintes aspectos:

a) O método da DL é sujeito a imprecisões pela aplicação de um fator de forma e diâmetro médio para a esfera equivalente.

b) A microscopia é precisa na estimativa da área da partícula, fornecendo ainda dimensões adicionais como comprimento, largura e diâmetro equivalente. Conseqüentemente, esta técnica permite caracterizar adequadamente a forma da partícula.

c) A microscopia apresenta imprecisão no volume, por não medir a espessura da partícula, e ser um método baseado em contagem de partículas. O método da DL não apresenta esta limitação.

d) A microscopia tem limitações quanto à faixa de tamanho de cristais e tende a superestimar a quantidade de aglomerados.

Portanto, recomenda-se a microscopia ótica em aplicações de caracterização de materiais particulados em que a partícula individual deva ser isolada e localizada, como em modelos de crescimento de partículas e balanços populacionais. Ela também é adequada quando se deseja caracterizar a morfologia das partículas. O

método da DL deve ser utilizado em aplicações onde o volume das partículas seja importante, e não seja necessário identificar individualmente as partículas.

Um desenvolvimento recomendado é o uso de lupas e diferentes objetivas no microscópio que permitam varrer tamanhos maiores de cristais. A automatização do microscópio também é desejada, com o desenvolvimento de um algoritmo de reconhecimento de imagens espúrias.

Outro desenvolvimento possível é um algoritmo de reconhecimento de aglomerados e cristais gêmeos baseados nas correlações entre área, perímetro e dimensões dos cristais.

No contexto do sistema modelo em estudo, fica a sugestão da aplicação da microscopia ótica nas DTPs das sementes e produtos finais dos ensaios de cristalização, e aplicação em modelagem matemática da cristalização.

Esta metodologia é especialmente indicada para atividades de pesquisa industrial, fornecendo através de abordagem estatística correlações ricas entre morfologia e tamanho de partícula, de grande interesse para a análise de um produto industrial de cristalização.

Outra possibilidade bastante interessante para o desenvolvimento de modelos de cristalização é o uso das informações das diversas dimensões do cristal para modelos de crescimento de cristal bi-dimensionais.

## 7. Referências

ANDA, J. C.; WANG, X. Z.; ROBERTS, K. J.; Multi-scale segmentation image analysis for the in-process monitoring of particle shape with batch crystallizers; **Chemical Engineering Science**; v. 60; p. 1053-1065; 2005.

ANDA et al, Classifying organic crystals via in-process image analysis and the use of monitoring charts to follow polymorphic and morphological changes; **Journal of Process Control**; v.15; p.785-797;2005.

BOWEN, P.; SHENG, J., JONGEN, N; Particle size distribution measurement of anisotropic – particle cylinders and platelets – practical examples; **Powder Technology**; v. 128; p. 256-261; 2002.

COSTA NETO, P. L. O.; **Estatística**; São Paulo; Ed. Edgard Blucher; 1977.

DAGNELIE, P.; **Théorie et Méthodes Statistiques**; vol 02.; Gembloux; Ed. Les Presses Agronomiques de Gembloux, 1975.

DOMENECH, C. H.; **Apostila Seis Sigma Green Belt**; vol.02, [S.l.:s.n.], 2005.

IVESON, S. M.; Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation process; **Powder Technology**; v. 124; p. 219-229; 2002.

GIULIETTI, M. et al; Changes in copper sulfate crystal habit during cooling crystallization; **Journal of Crystal Growth**, v. 166; p. 1089-1093; 1996.

GUARDANI, R., NASCIMENTO, C.A.O., ONIMARU R.S.; Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction: tests with different particle systems; **Powder Technology**, v. 126; p. 42– 50; 2002.

KAYE, E. B. Particle Size Characterization, In: FAYED, M. E.; OTTEN, L. **Handbook of Powder Science & Technology**. Nova York: Chapman & Hall, 1997.

KAYE, E. B. Particle Shape Characterization, In: FAYED, M. E.; OTTEN, L. **Handbook of Powder Science & Technology**. Nova York: Chapman & Hall, 1997.

MAHONEY, A. W.; RAMKRISHNA, D.; Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements; **Chemical Engineering Science**; v. 57; p. 1107-1119; 2002.

MERKUS, H. G. et al; New development in particle characterization by laser diffraction: size and shape; **Powder Technology**, v. 111; p. 66-78; 2000.

MINITAB INC; **Stat Guide: Minitab Statistical Software, Release 14 for Windows**, [s.n.]; Pennsylvania, 2005.

NALLET, V.; MANGIN, J. P.; KLEIN, J. P.; Model identification of batch precipitations: application to salicylic acid; **Computers & Chemical Engineering**; v. 22; p. 649-652; 1998.

NYVLT, J., HOSTOMSKY, J., GIULIETTI, M.; **Cristalização**, São Carlos, EdUFSCar/IPT, 2001.

PIERI, L., BITELLI, M., PISA, P. R.; Laser diffraction, transmission electron microscopy and image analysis to evaluate a bimodal Gaussian model for particle size distribution in soils; **Geoderma**; v.2531; 2005.

PROVDER, T.; Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21 century; **Progress in Organic Coatings**; v. 32; p. 143-153; 1997.

PUEL, F.; FEVOTTE, G.; KLEIN, J. P.; Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 1: a resolution algorithm based on the method of classes; **Chemical Engineering Science**; v. 58, p. 3715-3727, 2003.

QU, H.; KULTANEN, M. L.; KALLAS, J.; In-line image analysis on the effects of additives in batch cooling crystallization; **Journal of Crystal Growth**, v. 289; p. 286-294; 2006.

RANDOLPH, A., D.; LARSON, M.A. **Theory of Particulate Processes**. São Diego: Academic Press, 1988.

SCARLETT, B.; Particle Populations – to balance or not to balance, that is the question!; **Powder Technology**; v. 125; p. 1-4; 2002.

TRIOLA, M.F.; **Introdução à Estatística**; Rio de Janeiro, LTC Editora, 1999.

WOJCIK, J.A.; JONES, A. G.; Dynamics and stability of continuous MSMPR agglomerative precipitation: numerical analysis of the dual particle coordinate model; **Computers & Chemical Engineering**; v. 22; p. 535-545; 1998

## ANEXO A – Resumo estatístico

Tabela 13 – Resumo estatístico das amostras

Amostra	Medição	Variável	unidade	Média	Desvio padrão	Prim Quart (1/4)	Mediana (2/4)	Terc. Quart (3/4)	Soma	Mínimo	Máximo	Núm. (N)
070104	Área	A	µm <sup>2</sup>	8627,4	14355,2	1326,74	3219,52	8158,15	5797615	500,029	105361	672
070104	Diâm. médio	D	µm	87,2742	65,9441	41,2702	64,8315	108,155	58648,3	22,5509	488,708	672
070104	Perímetro	P	µm	430,086	406,384	174,903	291,12	506,138	289018	85,797	3086,8	672
070104	comprimento	x	µm	125,245	104,334	56,1513	88,3332	153,737	84164,4	29,2004	825,351	672
070104	largura	y	µm	80,7206	63,4051	37,7906	59,0148	98,4772	54244,2	17,4067	437,097	672
070104	F. Heywood	x/y	adim	1,56329	0,383329	1,28527	1,49274	1,74438	1050,53	1,00221	4,08061	672
150104	Área	A	µm <sup>2</sup>	21159,9	37967,9	1445,42	7992,47	24752,1	15891075	500,029	424940	751
150104	Diâm. médio	D	µm	129,182	108,062	44,7104	101,174	177,466	97015,8	23,5745	1050,82	751
150104	Perímetro	P	µm	571,046	614,993	186,764	366,767	723,1	428855	79,9678	5796,35	751
150104	comprimento	x	µm	178,749	164,365	64,6834	131,284	233,745	134241	28,9313	1735,92	751
150104	largura	y	µm	117,742	104,346	37,7286	90,3607	162,274	88424	9,97078	813,032	751
150104	F. Heywood	x/y	adim	1,5921	0,635408	1,28361	1,4755	1,78076	1195,67	1,00365	13,7866	751
170204	Área	A	µm <sup>2</sup>	11232,1	17839,2	965,057	3454,09	14453	17319964	500,029	149725	1542
170204	Diâm. médio	D	µm	100,386	77,5315	38,8093	76,3236	143,25	154795	23,35	471,502	1542
170204	Perímetro	P	µm	452,752	384,838	178,833	338,671	599,783	698143	77,481	3267,59	1542
170204	comprimento	x	µm	141,477	110,406	59,6705	108,805	191,763	218158	25,9459	895,233	1542
170204	largura	y	µm	88,7653	71,7845	31,1765	64,606	128,241	136876	7,77405	406,429	1542
170204	F. Heywood	x/y	adim	1,83815	1,01052	1,31087	1,53886	1,91102	2834,42	1,00153	11,7948	1542
070504	Área	A	µm <sup>2</sup>	46143,5	87688,5	1473,55	7844,65	54885,8	35022890	503,687	734616	759
070504	Diâm. médio	D	µm	181,491	176,804	48,7177	108,49	278,691	137752	22,4789	1115,26	759
070504	Perímetro	P	µm	808,135	817,451	199,302	496,601	1211,64	613374	75,4987	6002,03	759
070504	comprimento	x	µm	262,999	257,258	73,555	157,158	396,626	199616	24,858	1548,61	759
070504	largura	y	µm	151,015	150,362	36,6003	91,427	230,907	114620	10,9945	1041,62	759
070504	F. Heywood	x/y	adim	1,91293	0,725548	1,44248	1,73236	2,18222	1451,91	1	7,05947	759
030904	Área	A	µm <sup>2</sup>	14847,4	24663,9	844,572	3726,56	18828,4	10764331	500,983	184898	725
030904	Diâm. médio	D	µm	116,04	95,1086	39,311	88,7359	166,244	84129,1	20,5341	530,7	725
030904	Perímetro	P	µm	513,465	454,539	215,013	376,835	632,169	372262	77,4864	3680,01	725
030904	comprimento	x	µm	162,891	132,071	69,2689	120,894	213,521	118096	26,4565	834,763	725
030904	largura	y	µm	102,797	89,9419	29,091	78,4959	153,18	74527,9	8,64093	458,159	725
030904	F. Heywood	x/y	adim	2,05721	1,48528	1,2949	1,58692	2,15891	1491,48	1,00023	13,5162	725

Tabela 13 – Resumo estatístico das amostras – continuação

Amostra	Medição	Variável	unidade	Média	Desvio padrão	Prim Quart (1/4)	Mediana (2/4)	Terc. Quart (3/4)	Soma	Mínimo	Máximo	Núm. (N)
190204	Área	A	µm <sup>2</sup>	17453,9	33882	878,06	2579,93	18918,1	13072982	500,983	267422	749
190204	Diâm. médio	D	µm	119,385	116,962	36,6572	63,921	170,969	89419,3	24,0841	776,64	749
190204	Perímetro	P	µm	535,556	602,764	152,545	307,878	689,224	401132	77,9542	5117,73	749
190204	comprimento	x	µm	166,418	170,001	54,0988	96,4515	220,336	124647	27,0171	1305,49	749
190204	largura	y	µm	107,833	112,607	30,1729	53,5245	156,118	80766,7	12,7825	687,528	749
190204	F. Heywood	x/y	adim	1,74856	0,763553	1,28856	1,53517	1,89773	1309,67	1,00418	8,06546	749
191004	Área	A	µm <sup>2</sup>	29997,1	57076,8	1336,41	6993,08	29876,4	26097445	502,696	401057	870
191004	Diâm. médio	D	µm	157,005	154,017	45,695	100,011	215,206	136595	23,2465	897,77	870
191004	Perímetro	P	µm	679,316	704,85	195,047	422,082	902,815	591005	80,1329	4177,23	870
191004	comprimento	x	µm	251,003	259,314	70,5161	157,638	350,092	218373	26,9536	1568,28	870
191004	largura	y	µm	105,823	108,205	34,1074	67,9745	132,848	92066	9,51453	774,515	870
191004	F. Heywood	x/y	adim	2,4836	1,33768	1,56389	2,1084	2,93777	2160,73	1,00201	11,5297	870
201004	Área	A	µm <sup>2</sup>	19008,2	58279,3	705,931	1180,12	4871,86	17145407	499,644	522323	902
201004	Diâm. médio	D	µm	104,244	150,487	30,8928	43,9448	86,6822	94028,5	23,1914	950,282	902
201004	Perímetro	P	µm	505,242	794,799	125,953	218,569	474,579	455729	79,5578	6542,43	902
201004	comprimento	x	µm	176,629	270,482	44,208	70,8265	148,082	159320	26,592	1595,03	902
201004	largura	y	µm	71,09	111,618	24,8342	33,9469	66,7257	64123,2	8,16586	1093,85	902
201004	F. Heywood	x/y	adim	2,52726	1,88764	1,43418	1,90388	2,94399	2279,58	1,00375	24,1339	902
211004	Área	A	µm <sup>2</sup>	9528,95	22204,3	832,851	1994,56	8086,72	6994247	503,662	257497	734
211004	Diâm. médio	D	µm	100,816	103,041	36,4455	60,6781	123,074	73999,1	23,2934	843,384	734
211004	Perímetro	P	µm	505,664	556,165	166,752	295,788	667,63	371157	79,6804	4931,49	734
211004	comprimento	x	µm	165,977	174,473	57,063	100,332	207,016	121827	27,9842	1357	734
211004	largura	y	µm	75,5217	84,0471	27,5823	43,6485	90,2074	55432,9	9,64557	792,951	734
211004	F. Heywood	x/y	adim	2,4969	1,61049	1,55201	2,02962	2,96283	1832,72	1,01924	16,8527	734

## ANEXO B – Histogramas

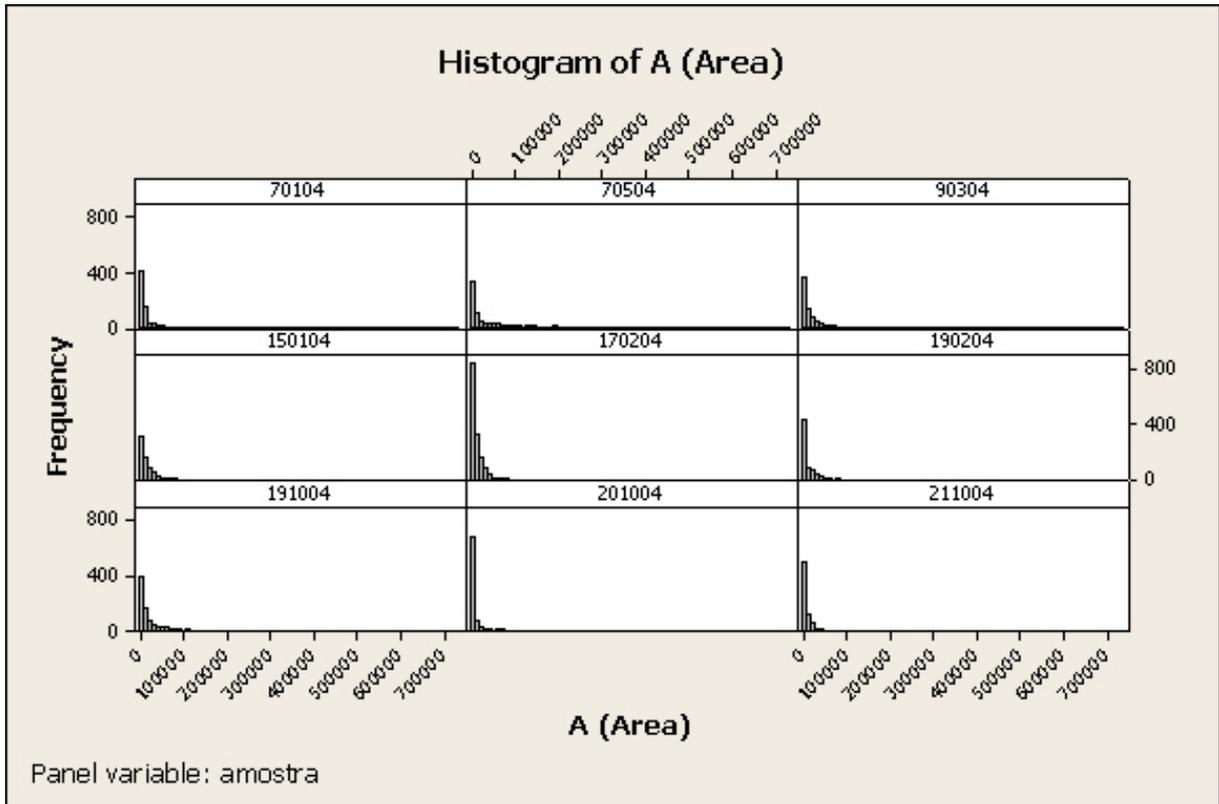


Gráfico XXVIII – Histogramas de área (A) das diversas amostras

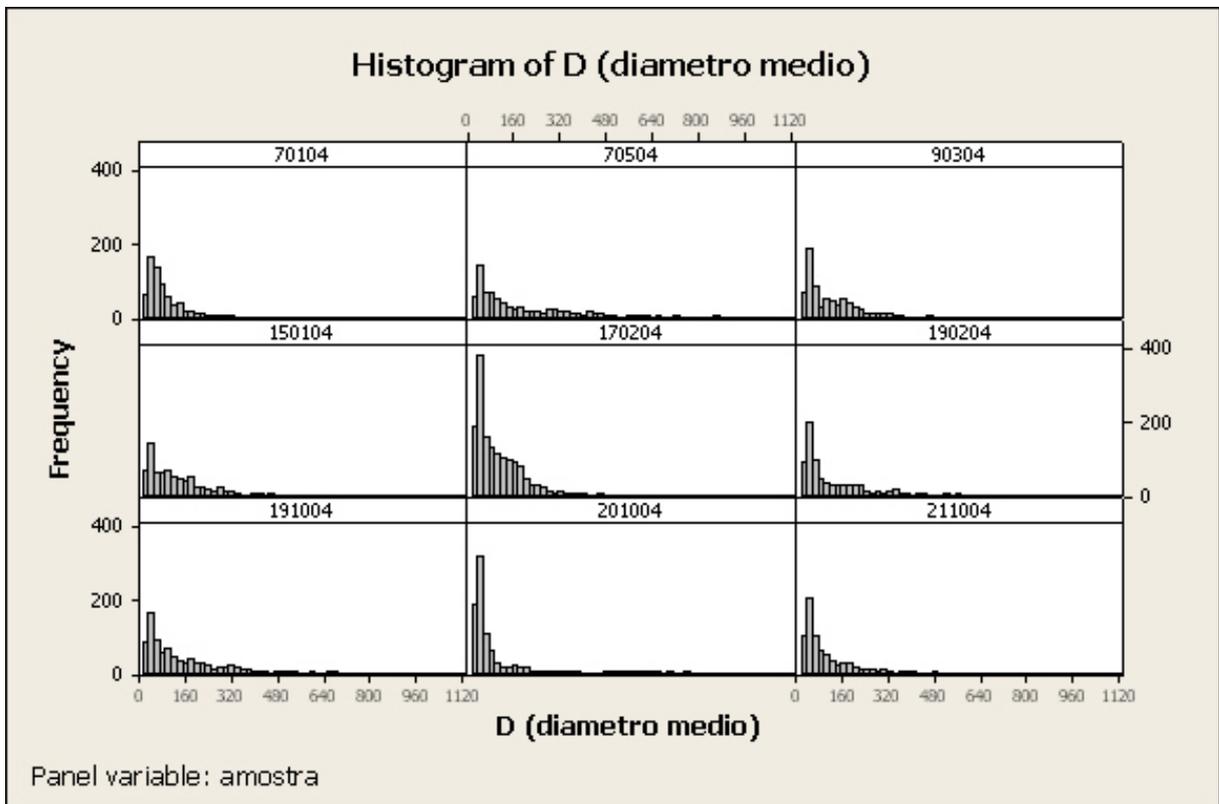
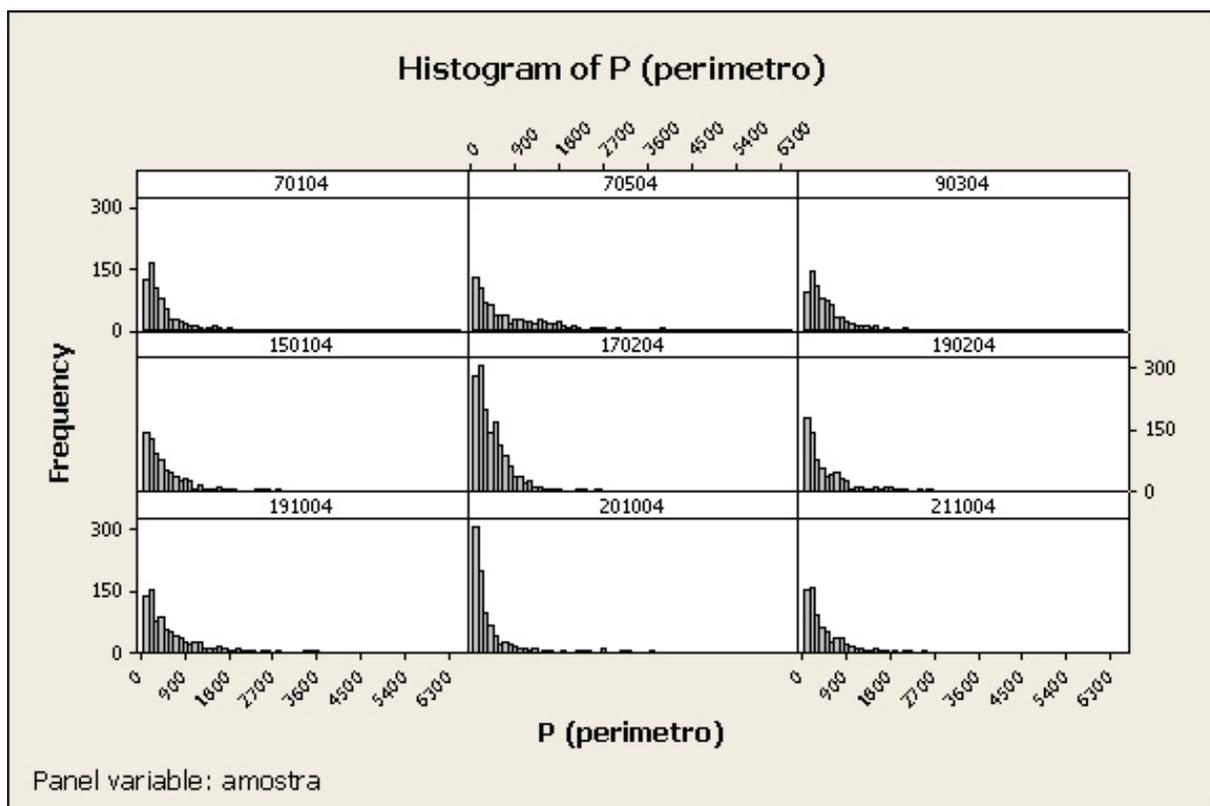
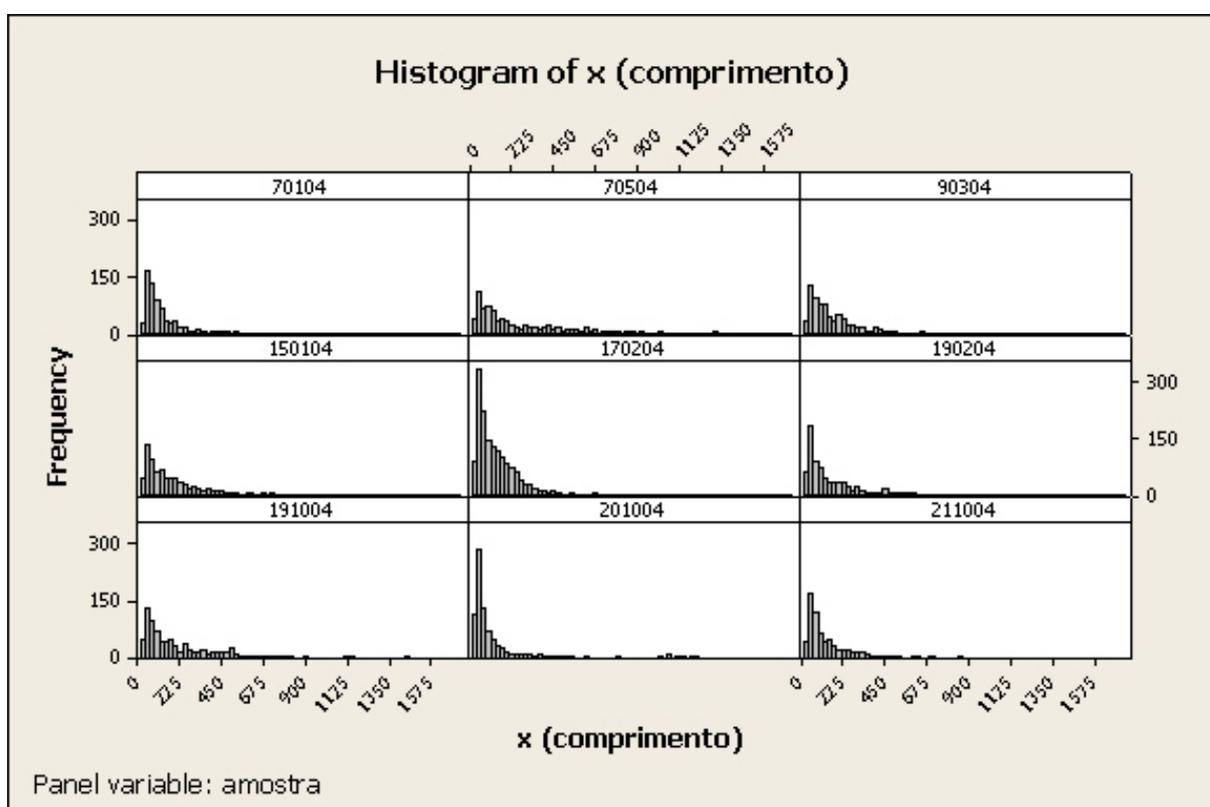


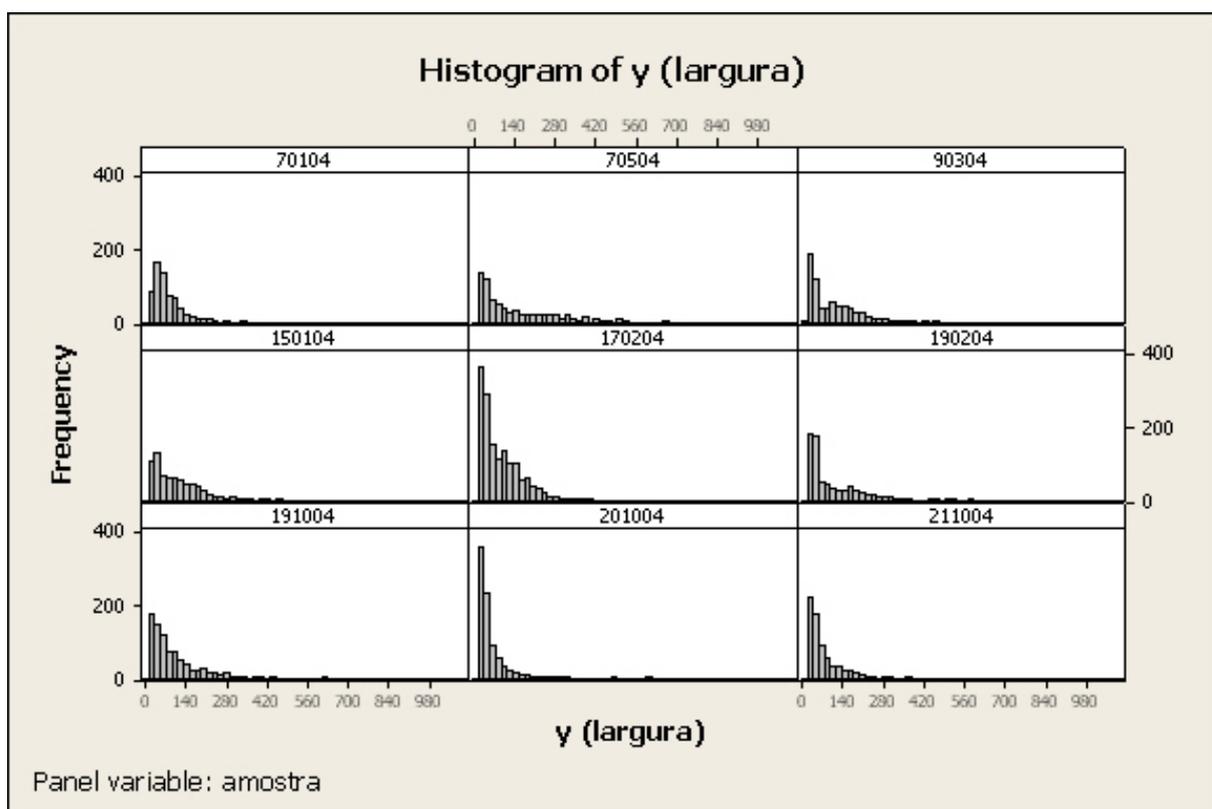
Gráfico XXIX – Histogramas de diâmetro médio (D) das diversas amostras



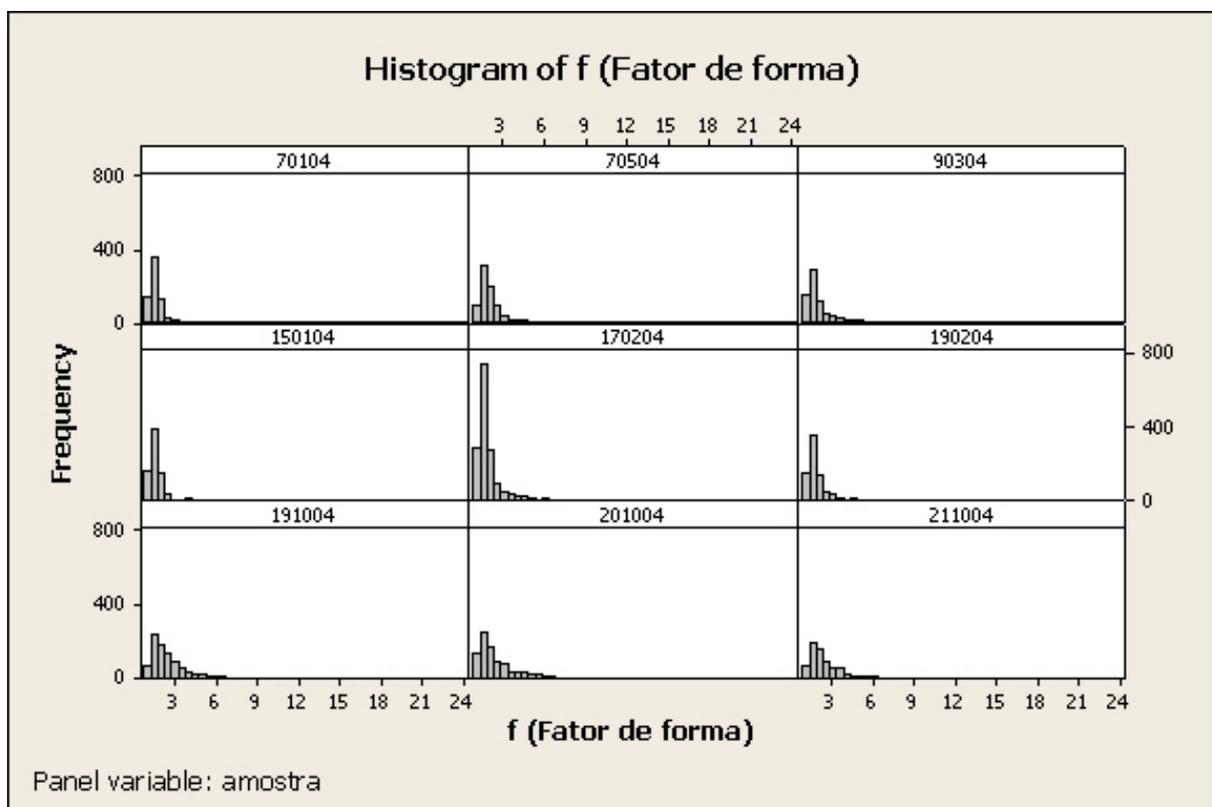
*Gráfico XXX – Histogramas de perímetro (P) das diversas amostras*



*Gráfico XXXI – Histogramas de comprimento (x) das diversas amostras*



*Gráfico XXXII – Histogramas de largura (y) das diversas amostras*



*Gráfico XXXIII – Histogramas de fator de forma (f) das diversas amostras*

**ANEXO C – Fatores de Forma***Tabela 14 – Fatores de forma de área e volume, todas amostras*

<b>Amostra</b>	<b>Ka</b>	<b>F (Min. quadrados)</b>	<b>Kv</b>
70104	0,2616	1,540	0,16985
70504	0,3203	1,601	0,20007
90304	0,2910	1,358	0,21431
150104	0,2443	1,489	0,16404
170204	0,2912	1,404	0,20744
190204	0,2454	1,413	0,17369
191004	0,1894	2,016	0,09394
201004	0,1730	2,041	0,08474
211004	0,1387	1,808	0,07670

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)