

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
MESTRADO EM TECNOLOGIA

LUÍS RICARDO DE AQUINO LEONEL FERREIRA

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO ELETRÔNICA EM
FOTOMICROGRAFIAS

SÃO PAULO
FEVEREIRO DE 2009

LUÍS RICARDO DE AQUINO LEONEL FERREIRA

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO ELETRÔNICA EM
FOTOMICROGRAFIAS

Dissertação apresentada como exigência parcial para obtenção do Título de mestre em Tecnologia no Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, no Programa de Mestrado em Tecnologia: Gestão, Desenvolvimento e Formação, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Luciana Reyes Pires Kassab.

SÃO PAULO

FEVEREIRO DE 2009

F383a Ferreira, Luís Ricardo de Aquino Leonel
 Análise computacional de padrões de difração
 eletrônica em fotomicrografias / Luís Ricardo de Aquino
 Leonel Ferreira. - São Paulo: CEETEPS, 2009.
 123 f.

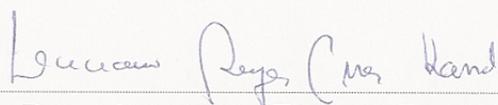
 Dissertação (Mestrado) - Centro Estadual de
 Educação Tecnológica Paula Souza, 2009.

 1. Imagens – Análise computacional. 2. Difração
 eletrônica. 3. Fotomicrografia. 4 Nanoestrutura. I. Título.

 CDU 778.317:681.3

LUIS RICARDO DE A. LEONEL FERREIRA

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO
ELETRÔNICA EM FOTOMICROGRAFIAS



PROFA. DRA. LUCIANA REYES PIRES KASSAB



PROF. DR. FRANCISCO TADEU DEGASPERI



PROF. DR. PEDRO KUNIIHIKO KIYOHARA

São Paulo, 27 de fevereiro de 2009

*A meu pai e minha mãe, pelas
oportunidades do passado; à Simone, pela
vida que tenho hoje; e aos meus filhos...*

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Luciana Reyes Pires Kassab, antes de tudo, por viabilizar esse projeto ao aceitar me orientar e por cumprir essa tarefa com excelência.

À Cleonice Viana Lima da Silva, ao Prof. Sérgio Menino, à Prof^a. Dr^a. Esméria Rovai e a toda equipe de pós-graduação do Centro Paula Souza pela assistência na consecução do trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Sônia Tatumi e ao Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi, ambos do CEETEPS, e ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, por concordarem em avaliar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Maurício de Almeida, do CEETEPS, pelas valiosas observações sobre o projeto.

Aos colegas do Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP, sobretudo ao Davinson Mariano, pelas explicações e sugestões.

À Simone Perche, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, pela atenção, paciência e inestimável colaboração.

Aos meus companheiros de trabalho no Banco Itaú pelo apoio e em especial ao Carlos Lenz, ao Luiz Teixeira, ao Alexandre Saippa e à Márcia Lins pela oportunidade, confiança e pelo incentivo.

À minha família pela compreensão, força e carinho de sempre.

E a quem de uma maneira ou de outra me ajudou a dar mais esse passo.

A todos esses vão meus sinceros agradecimentos.

The prize is the pleasure of finding the thing out, the kick in the discovery, the observation that other people use it - those are the real things. The honors are unreal [...].

Richard P. Feynman
(1918-1988)

Resumo

FERREIRA, L.R.A.L. **Análise computacional de padrões de difração eletrônica em fotomicrografias**. 2009. 123f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Programa de Mestrado, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2009.

O processamento computacional é atualmente uma das mais importantes ferramentas para a análise de imagens. Uma das áreas de interesse para a aplicação da análise computacional de imagens é a microscopia. Imagens geradas por microscópios ajudam na tarefa de identificar elementos presentes em um dado material, bem como caracterizar os arranjos estruturais. No presente trabalho foi desenvolvido um sistema computacional de análise de padrões de difração eletrônica em fotomicrografias de microscopia eletrônica de transmissão. Em particular, o trabalho visa atender às necessidades do Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, que em parceria com o Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, tem realizado análises de materiais vítreos contendo nanopartículas metálicas. O programa de computador desenvolvido se aplica ao tratamento, coleta de dados e análise das imagens de difração eletrônica obtidas no microscópio do referido laboratório. Essas tarefas são suportadas por módulos independentes do programa, desenvolvidos especificamente para cada tipo de imagem. Como objeto do estudo, foi escolhida a fotomicrografia de difração eletrônica de pontos, um tipo de imagem criado como resultado da microscopia de estruturas monocristalinas. No texto são descritos os métodos necessários para elaboração de um módulo para pré-análise dessas fotomicrografias a fim de indicar regiões relevantes da imagem e de um módulo para identificação de nanoestruturas pela análise das regiões selecionadas. Na pré-análise são empregados métodos de tratamento digital de imagens como a aplicação de *thresholding*, para separação dos pontos relevantes e *connected component labeling*, para identificação de agrupamentos de pontos (regiões de interesse). No processamento são aplicadas as técnicas de análise de fotomicrografias de difração usadas em microscopia com o objetivo de identificar o sistema cristalino e a composição das estruturas representadas nas imagens. As

teorias envolvidas nessas etapas são apresentadas numa primeira parte do trabalho. Os resultados obtidos com a adoção desses módulos do programa foram coletados em formulários preenchidos pelos técnicos em microscopia e são analisados numa última parte. Deles se conclui que a adoção de um método computacional contribui para uma relevante redução do tempo de análise se comparado com o método manual, que não utiliza o computador para a seleção de pontos.

Palavras-chave: análise computacional de imagens, difração eletrônica, fotomicrografia, nanoestrutura.

Abstract

FERREIRA, L.R.A.L. **Computer analysis of electron diffraction patterns in photomicrographs**. 2009. 123s. Dissertation (Technology Master Degree) - Master Degree Program, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2009.

The computer aid processing is nowadays one of the most important tools for image analysis. One of the areas of interest to apply the image computer analysis is microscopy. Images generated by microscopes aid the task of identifying the components of a specific material, as well as to characterize their structural arrangements. In the present work it was developed a computer system to analyze electron diffraction patterns in photomicrographs of transmission electron microscopy. In particular, the work aims to fulfill the needs of the Laboratory of Glasses and Date Discovery of the São Paulo Technology College, that has been performing the analysis of metallic nano-structures in glass materials in association with the Electron Microscopy Laboratory of the Physics Institute of São Paulo University. The computer program developed applies to the processing, collection and analysis of the photomicrograph images obtained in the microscope of the mentioned laboratory. That analysis is executed by independent modules from the program, developed specially for each type of image. The dot-patterned electronic photomicrograph, an image type created as the result of the microscopy applied to mono-crystalline structures, was chosen as the object of study. In the text the methods to create modules for identifying materials by the analysis of this kind of photomicrographs in order to point relevant regions of the image and one module to characterize nano-structures by the analysis of the selected regions are described. In the pre-analysis phase, methods of digital treatment are applied, like thresholding and connected component labeling, to identify sets of points (regions of interest). In the processing phase the diffraction-patterned techniques for photomicrographs analysis are applied to identify the crystalline system and the composition of the structures represented by the images. The theories studied in these phases are presented in the first part of the work. The results obtained by the adoption of these program modules were collected in surveys filled by the microscopy technical staff and analyzed in the last part. From

them come the conclusion that the adoption of a computing method contributes to a considerable reduction of the time spent with analysis, when compared to the manual method, without the use of a computer to select the points.

Keywords: computer analysis, electron diffraction, photomicrograph, nanostructure.

Lista de Figuras

Figura 1: Síntese de proteína pelo ribossomo.....	23
Figura 2: Diagrama para ilustração do funcionamento básico de um mecanismo de ampliação de imagens.....	25
Figura 3: Discos de Airy com os esboços dos correspondentes gráficos de intensidade pela distância. À direita está representado o limite de resolução de Rayleigh.....	27
Figura 4: Espectro eletromagnético (escala logarítmica).....	28
Figura 5: Comparação entre microscópio eletrônico (a) e microscópio óptico (b).....	30
Figura 6: Sistema de iluminação de um microscópio eletrônico de transmissão. Representados o filamento (F), o ânodo (A), a proteção cilíndrica - cilindro de Wehnelt (P) e a região de convergência dos feixes eletrônicos (R).....	32
Figura 7: Lentes eletromagnéticas. Em (a) um corte de uma lente eletromagnética com a representação do vetor velocidade v de um elétron e do campo B a que fica submetido (B_{ax} e B_{rad} são os componentes axial e radial do campo, respectivamente); em (b) uma perspectiva de uma lente eletromagnética e a trajetória em espiral dos elétrons.....	33
Figura 8: Feixes eletrônicos em um MET em dois modos de geração de imagens: ampliação (a) e difração (b).....	36
Figura 9: Fotomicrografia de MET de material vítreo de germanato contendo nanopartículas de prata com diâmetro médio de 2nm. A imagem de padrão de difração é também mostrada.....	37
Figura 10: Seis células unitárias em um reticulado cristalino. Cada célula unitária contém duas moléculas.....	38
Figura 11: Reflexão de duas ondas coerentes sobre dois planos adjacentes de átomos.....	40
Figura 12: Relação das distâncias entre a amostra e o filme e entre pontos adjacentes e o ponto central refletidos.....	41
Figura 13: Relação entre uma rede real oblíqua e sua rede recíproca correspondente. Os vetores a e b pertencem ao espaço real e a^* e b^* , ao espaço recíproco.....	42
Figura 14: Exemplos de planos atômicos: $(2\ 1\ 3)$ à esquerda e $(-1\ -1\ 1)$ à direita.....	43

Figura 15: Ilustração de regiões amorfa, mono e policristalina, seus padrões de difração e exemplos de fotomicrografias de difração eletrônica.....	44
Figura 16: Passos para aquisição, análise e interpretação de imagens.....	45
Figura 17: Componentes de um sistema de processamento de imagens típico.....	46
Figura 18: Ilustração do processo de formação de imagens em um olho e em uma câmera fotográfica. Para análise, as imagens obtidas são enviadas para os respectivos mecanismos de processamento.....	47
Figura 19: Ilustração do processo de digitalização de imagens.....	48
Figura 20: Adjacência. Vizinhança-4 (esq.) e vizinhança-8 (dir.).....	51
Figura 21: A mecânica do filtro espacial. A imagem ampliada mostra uma máscara 3×3 e a seção da imagem diretamente sob ela.....	52
Figura 22: Recorte de uma fotomicrografia de difração eletrônica de nanoestruturas de MoO ₃ e histograma dos tons de cinza da imagem (escala logarítmica de quantidades).....	53
Figura 23: Ilustração da aplicação de thresholding sobre uma imagem.....	56
Figura 24: Ilustração do processo de rotulação de componentes conectados.....	57
Figura 25: Processo de produção das amostras no LVD da FATEC-SP (NP sigla de nanopartículas).....	62
Figura 26: MET Philips CM200 – à esquerda, ilustração de uma secção e à direita fotografia do equipamento (cortesia do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP).....	63
Figura 27: Fluxo básico para análise de imagem de fotomicrografia de pontos e identificação do material analisado (abaixo, à direita, referência dos pontos em uma imagem de difração).....	70
Figura 28: Negativo das fotomicrografias de difração eletrônica de pontos analisadas no trabalho. Identificação das imagens: P237 (a), F267 (b) e F423 (c).....	81
Figura 29: Referente à imagem P237 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).....	82
Figura 30: Referente à imagem F267 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).....	85
Figura 31: Referente à imagem F423 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).....	88

Figura 32: Caminhos de feixes em sistemas de imagem: (a) alta ampliação; (b) espectro de difração; (c) baixa ampliação; (d) espectro de difração.....119

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Referências de tamanho e fenômenos associados a diferentes unidades de medida.....	22
Tabela 2: Representação da imagem do objeto da figura 19 em uma matriz com os possíveis valores de tons de cinza (8 bits).....	49
Tabela 3: Exemplo de estrutura de dados para armazenamento das propriedades usadas para a caracterização de uma imagem de fotomicrografia de difração de pontos.....	59
Tabela 4: Relações para cálculo de distâncias interplanares para cada tipo de sistema cristalino.....	68
Tabela 5: Relações para cálculo do ângulo ϕ entre dois planos (hkl) para os diferentes sistemas cristalinos.....	74
Tabela 6: Registros do arquivo Al2O3_hexagonal.csv com a tabela de distâncias e índices interplanares para o material Al2O3 (hexagonal-alfa).....	80
Tabela 7: MoO3 ortorrômbico - medidas e índices obtidos pelo programa.....	83
Tabela 8: MoO3 ortorrômbico - medidas e índices obtidos manualmente.....	84
Tabela 9: Pb3O4 tetragonal - medidas e índices obtidos pelo programa.....	86
Tabela 10: Pb5Ge3O10 hexagonal - medidas e índices obtidos pelo programa.....	87
Tabela 11: Pb3O4 tetragonal - medidas e índices obtidos manualmente.....	87
Tabela 12: Pb5Ge3O10 hexagonal - medidas e índices obtidos manualmente.....	88
Tabela 13: Al2O3 hexagonal - medidas e índices obtidos pelo programa.....	90
Tabela 14: Al2O3 hexagonal - medidas e índices obtidos manualmente.....	90
Tabela 15: Nomenclatura, propriedades e representação geométrica das redes de Bravais.....	117
Tabela 16: Lista de materiais usada no LME-IFUSP para análise de amostras do LVD-FATEC-SP.....	120

Lista de abreviaturas e siglas

BIT	<i>Binary unity</i>
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CLR	<i>Common language runtime</i>
CSV	<i>Comma separated values</i>
CEETEPS	Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
dC	Depois de Cristo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
HTML	<i>Hypertext markup language</i>
IFUSP	Instituto de Física da USP
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IL	<i>Intermediate language</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
LASER	<i>Light amplification by stimulated emission of radiation</i>
LME	Laboratório de microscopia eletrônica
LVD	Laboratório de vidros e datação
MEMS	<i>Microelectromechanical systems</i>
NP	Nanopartícula
PC	<i>Personal computer</i>
PIXEL	<i>Picture element</i>
RAM	<i>Read access memory</i>
USP	Universidade de São Paulo

Lista de símbolos

p	Momento de uma partícula
λ	Comprimento de onda associado a uma partícula
h	Constante de Planck
E	Energia cinética de uma partícula
m_e	Massa do elétron
d ou d_{hkl}	Distância entre dois planos atômicos consecutivos
θ	Ângulo de incidência do feixe eletrônico
r	Distância de um ponto adjacente ao central em uma difração
L	Distância da amostra a um filme em um MET
hkl	Índices de planos atômicos (índices de Miller)
I	Intensidade ou nível de cinza de um ponto de uma imagem
T	Limite de <i>thresholding</i>
a, b e c	Arestas de uma célula unitária
α, β e γ	Ângulos entre as faces de uma célula unitária
ϕ	Ângulo entre dois planos atômicos
ℓ_d	Limite para diferença de distâncias teórica e experimental
ℓ_α	Limite para diferença de ângulos teórico e experimental
ℓ_v	Limite para diferença da soma vetorial teórica e experimental
N	Quantidade de pontos de uma região de interesse
x_i, y_i	Coordenadas de um ponto de uma região de interesse
x_0, y_0	Coordenadas do centro de massa de uma região de interesse
dT	Diferença limite para escolha de valor de <i>thresholding</i>

Sumário

INTRODUÇÃO.....	17
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
1.1. Nanotecnologia e nanociência.....	21
1.2. Microscopia.....	25
1.3. Cristalografia e o fenômeno da difração.....	37
1.4. Análise computacional de imagens digitalizadas.....	44
1.4.1. Aquisição e processamento de imagens.....	45
1.4.2. Segmentação.....	53
1.4.3. Caracterização, classificação e reconhecimento.....	57
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
2.1. Requisitos da análise.....	60
2.2. Ferramenta para operação de análises de fotomicrografias.....	64
2.3. Identificação de estruturas cristalinas.....	69
2.4. Método para identificação de regiões.....	75
3. RESULTADOS.....	79
3.1. Resultados da execução do módulo de dados.....	79
3.2. Resultados da execução dos módulos de análise.....	80
3.2.1. Análise da imagem da primeira amostra (P237).....	82
3.2.2. Análise da imagem da segunda amostra (F267).....	85
3.2.3. Análise da imagem da terceira amostra (F423).....	88
3.2.4. Discussão dos resultados.....	91
CONCLUSÕES.....	92
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICE A – INTERFACE DO SOFTWARE.....	98

APÊNDICE B – SCRIPT DE GERAÇÃO DE TABELAS.....	104
APÊNDICE C – SCRIPT DE ANÁLISE DE FOTOMICROGRAFIAS.....	107
APÊNDICE D – SCRIPT DE RECONHECIMENTO DE REGIÕES.....	112
APÊNDICE E – FORMULÁRIO COMPARATIVO.....	116
ANEXO A – SISTEMAS CRISTALINOS E REDES BRAVAIS.....	117
ANEXO B – CAMINHOS DE FEIXES EM MICROSCÓPIOS.....	119
ANEXO C – MATERIAIS PARA COMPARAÇÃO.....	120

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de equipamentos como o microscópio eletrônico pôde-se vislumbrar um novo universo de estruturas extremamente pequenas. Mesmo com o uso do mais avançado microscópio óptico¹, o poder de resolução é limitado devido à aplicação de luz para obtenção de imagens. Os microscópios eletrônicos, por não dependerem da luz, puderam romper essa barreira e gerar imagens na escala de nanômetros, o equivalente a um bilionésimo de um metro, a mesma escala de tamanho de estruturas moleculares e atômicas (AZEVEDO, 2006, p. 101).

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica bastante empregada para identificação de estruturas atômicas em materiais. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste em expor amostras finas de um determinado material de interesse a feixes de elétrons para que passem através das camadas de átomos do material e gerem imagens que sensibilizem um filme fotográfico ou um dispositivo capaz de registrá-las (AZEVEDO, 2006, p. 103).

A análise de dados provenientes desse tipo de microscópio é relativamente complexa e trabalhosa. A utilização de sistemas computacionais específicos contribui muito para a otimização dessa tarefa (BARONI et al., 2006, p. 179).

O presente estudo é voltado às necessidades do Laboratório de Vidros e Datação (LVD) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), que em colaboração com o Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), tem realizado estudos que envolvem a identificação de sistemas cristalinos, da distribuição de tamanhos e outras características das nanopartículas presentes nos materiais vítreos produzidos. Para tanto, esse trabalho tem como tema o desenvolvimento de um programa para tratamento e análise das imagens obtidas no microscópio do aludido laboratório.

São, portanto, objetivos do presente trabalho a criação de uma ferramenta

¹ É comum usar o termo *microscópio óptico* como sinônimo de *microscópio de luz* e é nesse sentido que é empregado nesse trabalho.

para facilitar – por meio de análise computacional – a identificação das nanoestruturas em materiais vítreos a partir de dados provenientes de imagens de difração geradas por MET e o estudo dos temas relacionados à análise dessas imagens.

Com o uso do programa é possível efetuar análises de padrões de difração eletrônica de forma mais eficiente, otimizando assim os resultados que vêm sendo obtidos manualmente no LME do IFUSP. A partir dos experimentos realizados com imagens de difração eletrônica de pontos obtidas nesse laboratório, constatou-se que o emprego de uma ferramenta computacional reduz em cerca de 90% o tempo da análise dessas imagens.

Para o desenvolvimento da pesquisa bibliográfica foi feita uma revisão da literatura envolvendo o histórico da nanotecnologia, princípios de microscopia eletrônica (formação de imagens, modos de operação de instrumentos de microscopia, difração e a caracterização de estruturas cristalinas pela análise de padrões de difração eletrônica), métodos computacionais para tratamento e análise de imagens, bem como técnicas para o desenvolvimento do *software* proposto.

A pesquisa experimental foi dividida da seguinte forma:

- Planejamento e elaboração do *software* para seleção das regiões de interesse² de uma imagem de difração eletrônica de pontos;
- Criação de um módulo para geração de tabelas com valores teóricos das distâncias interplanares para um determinado material, dados o sistema cristalino e os parâmetros a ele referentes (tamanho dos lados e os ângulos que formam), bem como a faixa de índices (h,k,l) dos planos cristalográficos;
- Criação de um módulo para análise do padrão de difração representado pelas regiões marcadas na imagem. Nesse módulo é elaborada a comparação com a base de tabelas de dados teóricos de distâncias interplanares para a identificação do material em análise³;
- Desenvolvimento de um módulo para pré-análise de imagens de difração de

2 Nomenclatura adotada no trabalho para referência aos pontos que servem como parâmetros de entrada para a análise das imagens.

3 No trabalho, a identificação de materiais corresponde à indicação de modelos compatíveis com os dados coletados experimentalmente.

pontos, a fim de indicar possíveis regiões de interesse da imagem;

- Adoção de formulários entregues aos responsáveis pela análise de imagens de difração eletrônica de pontos para anotações dos resultados obtidos pelo método automatizado e pelo método manual, para análise de uma mesma imagem de difração (*apêndice E*);
- Comparação dos dados colhidos: verificação dos materiais identificados pelo método automatizado e pelo método manual; cálculo da diferença entre o tempo demandado pelos dois métodos para cada análise.

A motivação para o desenvolvimento dessa pesquisa surgiu do interesse em física, em nanotecnologia e em reconhecimento de padrões somado ao conhecimento de técnicas computacionais e à experiência com o desenvolvimento de *softwares*. Aliado a esses interesses e conforme já apontado, pode-se citar a demanda do LVD da FATEC-SP pela caracterização das estruturas nanométricas das amostras vítreas. Estes vidros formados a partir de composições inéditas, produzidas nesse laboratório, têm sido estudados para aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos (SILVA, 2007, p. 21).

A relevância acadêmica do trabalho vem da possibilidade de aplicação do *software* desenvolvido, bem como dos conceitos abordados, em diversas áreas do conhecimento. Já a relevância profissional reside no fato de a análise computacional ser amplamente empregada pela indústria. Para esse segmento, novas ferramentas para caracterização de materiais são de grande interesse, por exemplo, para detecção de falhas em sistemas de controle de qualidade e para melhorias no processo de desenvolvimento de novos produtos.

O trabalho ainda apresenta uma contribuição social, por disponibilizar gratuitamente o *software* desenvolvido para laboratórios de instituições públicas de pesquisa e ensino que atualmente efetuem a análise manual de imagens geradas por microscópio. Por permitir que novos módulos sejam acrescentados ao programa principal, as análises podem ser adaptadas pelos pesquisadores para atender às suas necessidades específicas. A eventual redução do tempo e aumento na precisão das análises feitas por esses laboratórios resultariam em um impacto positivo também sobre outras instituições públicas, como para o caso do LVD da FATEC-SP.

A seguir é apresentada uma breve descrição dos tópicos expostos no corpo do trabalho.

No capítulo 1 são abordados os conceitos de nanotecnologia e microscopia: definições, histórico e aplicações. É dada ênfase nos requisitos teóricos para aplicação na parte experimental do trabalho. Ainda nesse capítulo são introduzidos os fundamentos de análise computacional de imagens digitalizadas.

No capítulo 2 são apresentadas a metodologia empregada e as ferramentas utilizadas para o desenvolvimento dos módulos computacionais para processamento de fotomicrografias de padrões de difração de pontos e identificação de nanoestruturas. Para o processamento de imagens são aplicados os conceitos introduzidos no capítulo 1, referentes à análise computacional de imagens, e para a identificação das nanoestruturas são introduzidas as técnicas de análise de fotomicrografias de difração geradas por microscopia eletrônica de transmissão.

O capítulo 3 mostra as análises efetuadas e os resultados obtidos de acordo com os dados coletados nos formulários para aferição da análise computacional.

Por fim, apresentam-se as conclusões e sugestões de novos trabalhos para exploração de temas relacionados a essa pesquisa.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa primeira parte do trabalho serão apresentados os fundamentos necessários para o entendimento dos conceitos tratados na segunda parte, relacionada com a prática da análise de fotomicrografias de difração eletrônica.

A nanotecnologia é abordada por se referir a elementos e fenômenos em escala de tamanho muito reduzida, uma escala bastante comum em imagens geradas por microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia, a cristalografia e o fenômeno da difração são então estudados a fim de introduzir as teorias e métodos para análise das imagens de difração.

Para otimizar o trabalho de análise dessas imagens, optou-se pelo desenvolvimento de uma ferramenta computacional e por esse motivo aspectos de análise computacional de imagens são revisados ainda nessa primeira parte.

1.1. Nanotecnologia e nanociência

Desde Demócrito e Leucipo na antiga Grécia, sempre foi crescente o interesse da humanidade em conhecer como são e como se comportam os elementos que constituem a matéria (MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006, p. 14).

Em dezembro de 1959, na reunião anual da Sociedade de Física Americana, o físico Richard Feynman proferiu uma palestra intitulada *há muito espaço lá embaixo* com o objetivo de, em suas palavras, “instigar os pesquisadores a pensar de um modo diferente” no que, então, parecia ser apenas ficção:

Eu gostaria de descrever um campo em que pouco tem sido feito, mas em que muito pode-se fazer a princípio. Esse campo não é semelhante a outros que não nos dizem tanto da física fundamental (no sentido de "o que são as partículas estranhas?"), mas é mais parecido com a física do estado sólido no sentido de nos dizer muitas coisas de grande interesse acerca dos estranhos fenômenos que acontecem em situações complexas.

Além disso, um ponto importantíssimo é que ele possivelmente terá um enorme número de aplicações técnicas. O que eu quero falar é sobre o problema de manipular e controlar coisas numa escala pequena. (FEYNMAN, 1959, p.60)

Nessa palestra, considerada atualmente um momento decisivo para esse novo campo da física, Feynman tratou de temas que são hoje pauta recorrente em discussões sobre os estudos de fenômenos e materiais nanométricos. Litografia, microscopia eletrônica de projeção, manipulação átomo por átomo, eletrônica quântica, eletrônica de *spin* e sistemas micro-eletromecânicos (MEMS) são alguns desses temas (ROUKES, Michael, 2007, p. 4). Isso cerca de vinte e cinco anos antes do termo nanotecnologia ter sido cunhado por Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio (MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006, p. 16).

Além do significado original de *pequeno*, o prefixo grego *nano* é um termo técnico que significa bilionésimo (1×10^{-9}). A nanotecnologia lida com estruturas de dimensões da ordem de um bilionésimo do metro. Mais do que uma escala pequena, para estruturas dessa ordem de tamanho passam a valer outros fenômenos físicos diferentes dos que se vivenciam no cotidiano (Tabela 1).

Tabela 1 - Referências de tamanho e fenômenos associados a diferentes unidades de medida

Unidade de medida	Do tamanho de	Efeitos predominantes
Metro (m) 1,0 m	Criança pequena, bicicleta, etc.	Gravidade, atrito, combustão
Centímetro (cm) 0,01m	Polegar humano, moedas, etc.	Gravidade, atrito, combustão
Milímetro (mm) 0,001m	Grão de açúcar, etc.	Gravidade, atrito, combustão, força eletrostática
Micrômetro (μm) 0,000001m	1/40 do diâmetro de um fio de cabelo humano	Força eletrostática, van der Waals, movimento <i>browniano</i>
Nanômetro (nm) 0,000000001m	Comprimento de uma fila de 5 a 10 átomos	Força eletrostática, van der Waals, movimento <i>browniano</i> , mecânica quântica
Angstrom (Å) 0,0000000001m	1 átomo, comprimento de onda associado a um elétron submetido a uma tensão de aceleração de cerca de 200kV.	Mecânica quântica

Adaptado de: MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006, p. 23.

A distinção entre os termos nanociência e nanotecnologia é comparável à diferenciação entre ciência e tecnologia: a primeira refere-se a um conjunto de conhecimentos adquiridos ou produzidos que visam compreender e orientar a natureza e as atividades humanas; a segunda diz respeito a um conjunto de conhecimentos para aplicação em um determinado ramo de atividade (MEDEIROS; PATERNO; MATTOSO, 2006, p. 21).

Apesar de as pesquisas em nanotecnologia serem relativamente novas, a existência de dispositivos funcionais e estruturas de dimensões nanométricas são tão antigas quanto a vida na Terra. Nas células, por exemplo, há um variado conjunto de estruturas muito pequenas e altamente sofisticadas. Dentre elas destaca-se o ribossomo (Figura 1) que, a despeito de ser pequeno mesmo quando comparado com outras estruturas (seu diâmetro é de cerca de 20nm), é responsável pela síntese de proteínas a partir de aminoácidos, uma das mais importantes funções celulares (WHITESIDES; LOVE, 2007, p. 21).

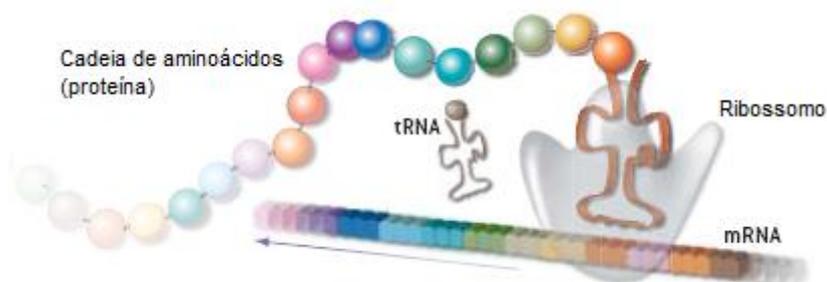


Figura 1: Síntese de proteína pelo ribossomo.

Adaptado de: SHAPIRO; BENENSON, 2007, p. 42.

Não é possível definir com precisão quando a sociedade passou a dominar técnicas relacionadas a fenômenos e materiais nanométricos. No entanto, é conhecido o fato de que no século IV dC, fabricantes de vidros criavam materiais vítreos contendo nanopartículas metálicas. A fotografia, por sua vez, é uma tecnologia madura e avançada desenvolvida nos séculos XVIII e XIX e que depende da produção de nanopartículas de prata sensíveis à luz (POOLE, JR., 2003, p. 2).

Com um maior entendimento, não só dos fenômenos, mas também dos

processos nanométricos, assistiu-se nos últimos anos a um grande avanço no campo da nanociência, com patrocínio de empresas e órgãos governamentais em todo o mundo. Porém, tendo em vista a complexidade de nanoestruturas encontradas na natureza, conclui-se que a humanidade se encontra num estágio bastante incipiente no que tange à nanotecnologia.

Ainda assim, há estudos para aplicação das técnicas atuais de fabricação de nanoestruturas que apontam para importantes contribuições no desenvolvimento de diversas áreas do conhecimento. Um exemplo é a fabricação de sensores formados por moléculas grandes que podem mudar de forma e cor quando em contato com uma particular molécula-alvo, como a glucose, toxinas ou agentes de armas químicas (SCHAFMEISTER, 2007, p. 24). Há diversos outros exemplos e propostas de aplicação da nanotecnologia: a criação de computadores feitos de moléculas biológicas com potencial de operar dentro de um ambiente bioquímico, mesmo dentro de organismos vivos, e de interagir com esse meio usando outras moléculas biológicas como padrões de entrada e saída, imitando o funcionamento dos ribossomos (SHAPIRO; BENENSON, 2007, p. 41); o uso de redes de nanotubos de carbono (*nanonets*) para o desenvolvimento de filmes finos a serem empregados em novos visores flexíveis para aparelhos portáteis, ou em células solares flexíveis e mais baratas do que as fabricadas atualmente (GRUNER, 2007, p. 51-53); a evolução no tratamento de tumores a partir da excitação dos elétrons superficiais de nanoesferas metálicas por meio do uso de luz próxima à faixa do infravermelho (ATWATER, 2007, p. 60).

A exemplo de pesquisas envolvendo nanofotônica e plasmônica⁴ realizadas em vários laboratórios ao redor do mundo, no Laboratório de Vidros da FATEC-SP são desenvolvidos materiais vítreos inéditos dopados com íons de terra-rara e contendo nanopartículas metálicas. Esses vidros apresentam características ópticas, térmicas, químicas e mecânicas singulares. Segundo observação de Silva (2007, p. 21) “essas características tornam esses materiais atraentes para diversas aplicações tecnológicas, como meio ativo em lasers e fibras ópticas e guias de onda, dentre outras aplicações”.

⁴ Nanofotônica é a área que estuda a interação da luz com a matéria em dimensões nanométricas. A plasmônica é uma sub-área da nanofotônica que estuda a interação da luz com nanopartículas metálicas.

Para compreender os processos que ocorrem numa escala que a visão humana não é capaz de processar sem auxílio, são necessários instrumentos que, de algum modo, indiquem a existência de unidades fundamentais da matéria e como elas interagem (AZEVEDO, 2006, p. 101).

Nesse cenário, assim como o microscópio óptico desempenhou um papel fundamental ao desvendar o mundo em escala celular, contribuindo para o desenvolvimento de um novo ramo da biologia conhecido hoje como citologia, a microscopia eletrônica é atualmente uma importante ferramenta para apresentar estruturas e analisar fenômenos em escala nanométrica – a mesma escala de estruturas moleculares e atômicas – e é no seu uso que se apóia um grande número de estudos de nanociência e nanotecnologia.

1.2. Microscopia

Um microscópio é um sistema que transforma um objeto em uma imagem ampliada. O interesse é tornar a imagem bem maior que o objeto e isso pode ser feito de vários modos (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 1). O meio mais comum e conhecido há mais tempo é pelo uso da luz.

Uma configuração simples de lentes e fonte luminosa basta para a geração de imagens ampliadas de um dado objeto (Figura 2).

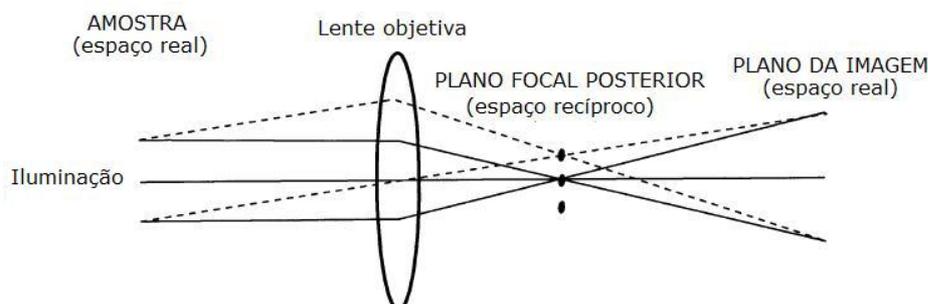


Figura 2: Diagrama para ilustração do funcionamento básico de um mecanismo de ampliação de imagens.

Adaptado de: BENDERSKY; GAYLE, 2001, p. 998.

Um objeto torna-se visível ao microscópio óptico pela sua interação com as ondas de luz usadas para iluminá-lo. Essa interação ocasiona um desvio das ondas que passam pelo objeto. Objetos muito pequenos não geram quaisquer desvios detectáveis nas ondas e, portanto, permanecerão invisíveis (GALLETI, 2003, p.33).

Um ponto luminoso⁵ colocado em frente a um sistema óptico simples, formado apenas por uma lente convergente e por uma abertura circular, gera um tipo de imagem característico, com anéis concêntricos claros e escuros (o círculo central é o mais claro e detém mais de 80% da intensidade de toda a imagem). A esse padrão foi dado o nome de *disco de Airy*, em referência ao astrônomo inglês Sir George Airy. Ele mostrou, em 1834, que o raio do primeiro anel escuro mais interno (r) depende do comprimento de onda luminosa e do ângulo de abertura da lente (MEEK, 1973, p. 36):

$$r = \frac{0,612 \lambda}{n \cdot \text{sen}(\alpha)} \quad , \quad (1.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, o ângulo α é a metade da abertura angular e n é o índice de refração do meio entre as lentes e o objeto⁶.

Em 1896, Lorde Rayleigh, matemático e físico inglês, usou essa relação ao propor uma definição para o conceito de *poder de resolução*. Considerando-se um sistema óptico semelhante ao descrito anteriormente, ao se aproximarem dois pontos luminosos de igual brilho, seus respectivos discos de Airy se sobrepõem (Figura 3). Segundo Rayleigh, o limite de resolução do sistema é alcançado ao se igualar ao raio r a distância entre os centros dos discos⁷ (MEEK, 1973, p. 37). Esse critério é considerado ainda hoje como uma boa aproximação.

Pelo estudo da interferência entre raios luminosos difratados sobre o plano da imagem em um microscópio óptico⁸, o físico alemão Ernst Abbe havia obtido, em

5 Uma fonte luminosa de dimensões muito pequenas.

6 O índice de refração é aplicado para corrigir o valor do comprimento de onda para diferentes meios.

7 Quanto menor a distância, maior o poder de resolução.

8 O fenômeno da difração é tratado em mais detalhes no tópico 1.3.

1873, uma equação semelhante à 1.1 (MURPHY, 2001, p.77). Ele introduziu o conceito de *abertura numérica* com valor equivalente ao do termo $n \cdot \sin(\alpha)$, calculou em 0,61 a constante da equação e, como Rayleigh, definiu como *poder de resolução* o valor correspondente à distância r (MEEK, 1973, p. 38).

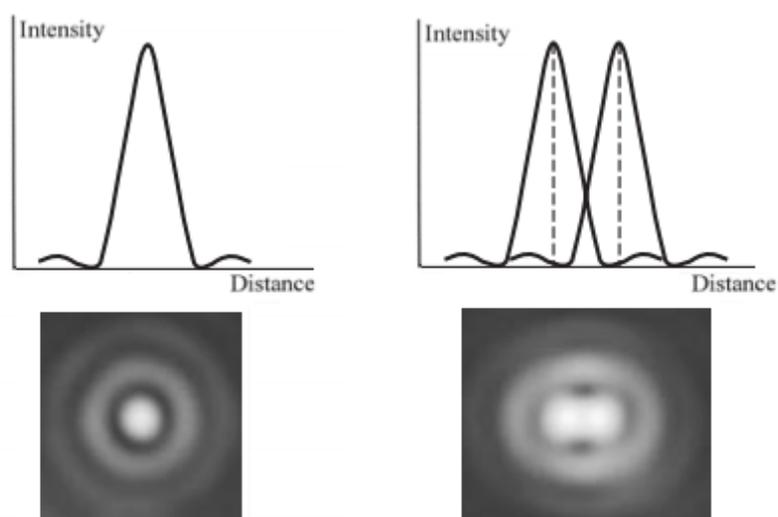


Figura 3: Discos de Airy com os esboços dos correspondentes gráficos de intensidade pela distância. À direita está representado o limite de resolução de Rayleigh.

Adaptado de: MURPHY, 2001, p. 88.

Esses estudos mostraram que o comprimento da onda luminosa visível impõe restrições ao poder de resolução dos microscópios ópticos. Para superar essa dificuldade foi necessário o estudo de novas teorias que indicaram a possibilidade de aplicação de outras técnicas de microscopia que não envolviam a luz. Dentre elas, a teoria eletrônica. A figura 4 mostra, em uma escala de distância logarítmica, o comprimento de onda de classes de radiação eletromagnéticas comuns, algumas referências de tamanho e os instrumentos capazes de processar suas imagens.

A existência do elétron foi constatada no fim da década de 1890 pelo cientista inglês J.J. Thomson, em seu trabalho com raios catódicos (HEIDENREICH, 1964, p. 1). Em 1924, o físico teórico francês Louis de Broglie sugeriu em sua tese de doutorado que, além de massa e energia, o elétron descoberto por Thomson, bem como toda partícula dotada de momento⁹, teria também como outro atributo um

⁹ Grandeza física equivalente ao produto da massa pela velocidade.

comprimento de onda associado a seu movimento (CROPPER, 2001, p. 278).

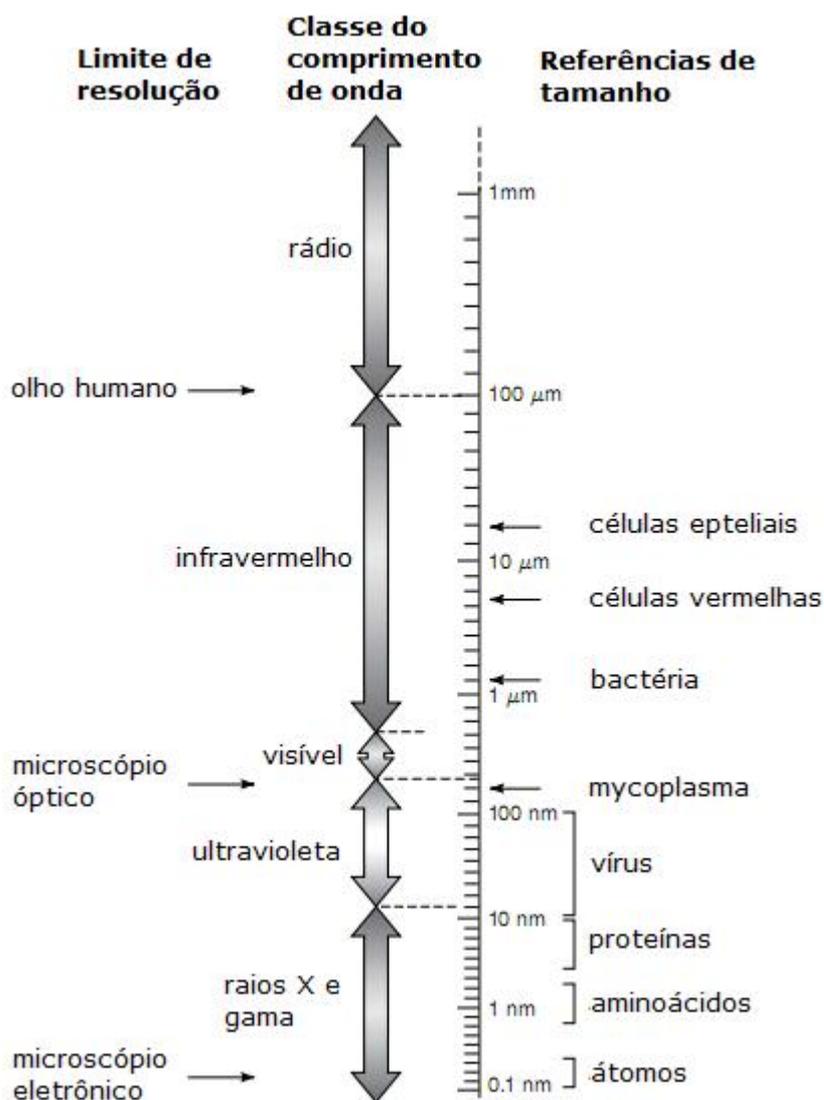


Figura 4: Espectro eletromagnético (escala logarítmica).

Adaptado de: MURPHY, 2001, p. 18.

Em 1927, por uma notável coincidência, a descoberta experimental das ondas associadas a elétrons prevista por de Broglie foi apresentada pelos pesquisadores americanos Clinton Davisson e Lester Germer e, de forma independente, pelos ingleses G. P. Thomson (filho de J. J. Thomson) e A. Reid em dois artigos separados de um mesmo número da revista *Nature* (HEIDENREICH, 1964, p. 4).

No início da década de 1930, o pesquisador alemão Ernst Ruska supôs que um feixe de elétrons acelerados por um campo elétrico poderia ser usado como fonte de iluminação e que bobinas condutoras curtas alimentadas por uma corrente elétrica contínua serviriam como lentes eletromagnéticas. Juntos esses equipamentos poderiam compor um aparato semelhante ao microscópio óptico (Figura 5).

Em abril de 1931, Ruska, em parceria com Max Knoll, obteve a prova definitiva de que estava correto e gerou uma imagem a partir do que hoje é considerado o primeiro microscópio eletrônico. Daquele momento em diante buscou-se aperfeiçoar os métodos e equipamentos de microscopia eletrônica para permitir a geração de imagens com aumento maior do que o gerado por microscopia óptica.

Na conferência de premiação do prêmio Nobel, Ruska (1986, p. 360) comentou sobre as pretensões de romper a barreira imposta pelo uso da luz em microscópios:

Mas claro, nossos pensamentos giravam em torno de um microscópio mais eficiente. O limite de resolução do microscópio óptico relacionado ao comprimento de onda da luz que havia sido identificado 50 anos antes por Ernst Abbe e outros poderia, devido à ausência de luz, não ser mais importante para tais ampliações. Knoll e eu simplesmente esperávamos por dimensões tão pequenas quanto as dos elétrons. Como engenheiros nós não sabíamos ainda da tese da "partícula-onda" do físico francês de Broglie, que havia sido divulgada sete anos antes (1925). [...] Quando eu ouvi sobre isso pela primeira vez no verão de 1931 fiquei bastante desapontado porque então, mesmo para o microscópio eletrônico, a resolução seria limitada de novo a um comprimento de onda. No entanto, fiquei imediatamente confiante quando, com a ajuda da equação de de Broglie, verifiquei que essas ondas deviam ser por volta de cinco ordens de grandeza menores em comprimento do que as ondas luminosas.

A equação de de Broglie relaciona a grandeza física momento (p) com o comprimento de onda (λ) associado ao elétron (DE BROGLIE, 1924, p. 111):

$$p = \frac{h}{\lambda} , \quad (1.2)$$

onde h é a constante de Planck.

Por essa relação, quanto maior o momento do elétron, o que equivale dizer, quanto maior sua velocidade, menor será o comprimento de onda associado.

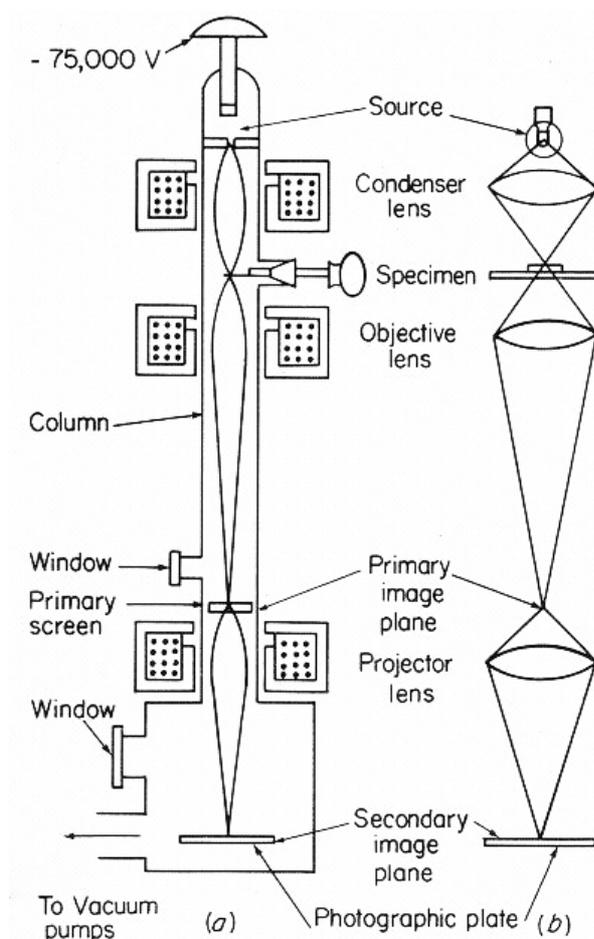


Figura 5: Comparação entre microscópio eletrônico (a) e microscópio óptico (b).

Fonte: MEEK, 1973, p. 49.

A equação 1.2 pode ser reescrita para representar a relação entre o comprimento de onda associado ao elétron (λ) e sua energia cinética (E), diretamente relacionada à voltagem de aceleração a que está submetido no MET:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2Em_e}} \quad , \quad (1.3)$$

onde m_e representa a massa do elétron.

Desse modo, quanto maior a tensão aplicada sobre o feixe de elétrons, maior a energia cinética, menor será o comprimento de onda e, de acordo com (1.1), maior a resolução do microscópio eletrônico.

Vale observar que as equações 1.2 e 1.3 são não-relativísticas e para velocidades pequenas pode-se considerar o valor da massa do elétron como o da massa de repouso. Porém, é necessária uma abordagem relativística, ou seja, é preciso acrescentar às equações um fator de correção do valor da massa, quando a velocidade do elétron tem ordem de grandeza não desprezível se comparada com a velocidade da luz¹⁰. Como exemplo, para uma tensão de aceleração de 100kV, a correção da massa do elétron é da ordem de 20% (HEIDENREICH, 1964, p. 3).

O surgimento da microscopia eletrônica como alternativa à microscopia óptica só foi possível devido ao avanço em diversos campos da tecnologia que permitiu o desenvolvimento dos componentes do novo microscópio. Apesar da analogia entre o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de transmissão, há importantes diferenças que devem ser enfatizadas. Para esse último, por exemplo, existe a necessidade de obtenção de vácuo e isso implica em certas restrições técnicas. No entanto, a mais importante diferença se refere à natureza da formação de contraste, que em óptica ocorre normalmente por absorção, enquanto que em microscopia eletrônica se dá pelo complexo processo de dispersão eletrônica ou difração (BELK, 1979, p. 2).

Um dos principais componentes de um microscópio eletrônico é seu sistema de iluminação, composto por um canhão de elétrons. O meio mais comum para a obtenção de elétrons é pelo método termoiônico, a partir de um filamento aquecido. A temperaturas acima de 2700K um filamento de tungstênio emite tanto luz quanto elétrons em abundância (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 24).

O filamento de tungstênio, comumente em formato de grampo, é encerrado em uma proteção cilíndrica (*cilindro de Wehnelt*) com potencial elétrico negativo em relação ao filamento (HALL, 1966, p. 136). Os elétrons liberados pelo filamento aquecido são acelerados rapidamente na direção do ânodo, posicionado abaixo da

¹⁰ Pode-se desconsiderar efeitos relativísticos quando a energia cinética de uma partícula é acentuadamente inferior à sua energia de repouso (produto de sua massa de repouso pelo quadrado da velocidade da luz) (COELHO, 2000).

proteção cilíndrica, e um raio de elétrons de alta energia é emitido através de uma abertura circular para o centro da coluna do microscópio (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 25).

Como ilustrado na figura 6, a proteção cilíndrica e o ânodo formam uma lente eletrostática convergente e a posição da região de cruzamento dos raios eletrônicos passa a corresponder à efetiva fonte de iluminação do sistema (BELK, 1979, p. 9).

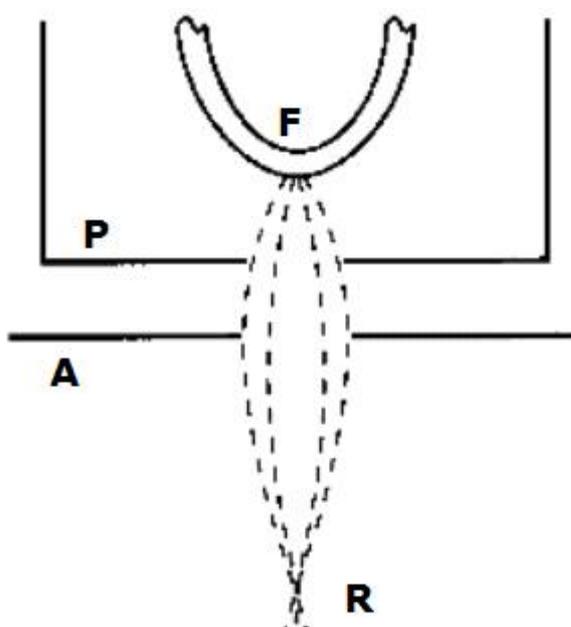


Figura 6: Sistema de iluminação de um microscópio eletrônico de transmissão. Representados o filamento (F), o ânodo (A), a proteção cilíndrica - cilindro de Wehnelt (P) e a região de convergência dos feixes eletrônicos (R).

Adaptado de: GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 24.

Outro componente fundamental em microscopia eletrônica é a lente eletromagnética¹¹. Microscópios eletrônicos de transmissão normalmente contêm várias lentes eletromagnéticas. Uma lente eletromagnética típica é desenvolvida de modo a gerar um campo magnético quase paralelo à direção do caminho dos elétrons. Devido à presença do campo magnético, um elétron que entra em uma lente desse tipo percorre um caminho helicoidal que converge para o centro da lente (Figura 7). Se o campo magnético se estende por uma pequena distância, então a

¹¹ Existem lentes eletrostáticas, mas atualmente as eletromagnéticas são as mais usadas.

lente eletromagnética se comporta de modo semelhante às lentes ópticas (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 28).

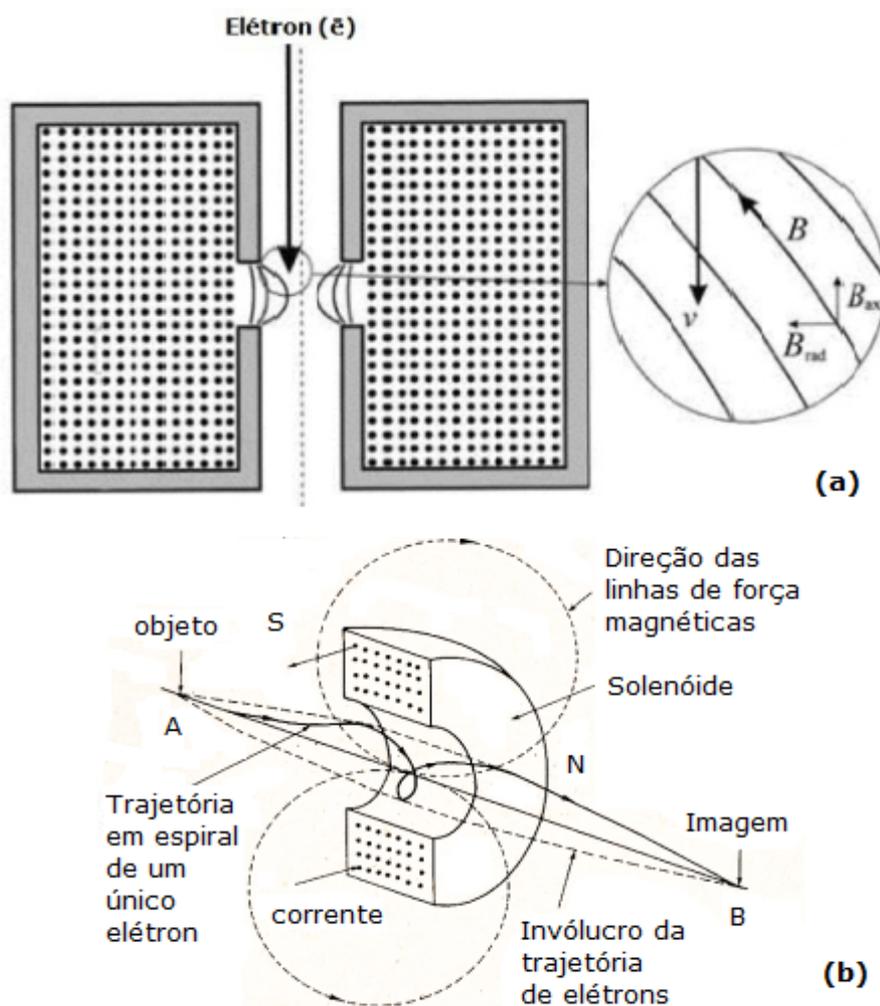


Figura 7: Lentes eletromagnéticas. Em (a) um corte de uma lente eletromagnética com a representação do vetor velocidade v de um elétron e do campo B a que fica submetido (B_{ax} e B_{rad} são os componentes axial e radial do campo, respectivamente); em (b) uma perspectiva de uma lente eletromagnética e a trajetória em espiral dos elétrons.

Adaptado de: GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 28 e MEEK, 1973, p.9.

Os elétrons provenientes do sistema de iluminação passam por um sistema de lentes condensadoras eletromagnéticas¹², responsável por concentrar os feixes

¹² Normalmente duas ou mais lentes (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 67).

eletrônicos para que atinjam uma determinada região da amostra (objeto de análise) (BELK, 1979, p. 8). Entre as lentes condensadoras há uma abertura para controle do ângulo de convergência dos feixes eletrônicos (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 67).

A amostra situa-se no interior do sistema da lente objetiva do MET (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 71). Ao atingi-la, os elétrons podem ser refletidos (espalhados), absorvidos, desviados elasticamente (sem perda de energia) ou inelasticamente (com perda de energia) ou podem ainda atravessá-la sem desvio (elétrons transmitidos) (AZEVEDO, 2006, p. 105).

Na lente objetiva, é gerada a primeira imagem intermediária e a imagem do padrão de difração no plano focal posterior. Abaixo da lente objetiva há uma abertura, localizada nesse plano, que define a faixa angular de feixes eletrônicos que podem seguir pela coluna do microscópio para novas ampliações pelas lentes intermediárias e projetoras. As lentes intermediárias normalmente podem ser dispostas em dois modos: *modo de imagem* e *modo de difração*. Para o modo de imagem a lente intermediária é focalizada no plano da imagem da lente objetiva. Para o modo de difração a lente intermediária é focalizada no plano focal posterior (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 71).

Apesar de, em teoria, ser possível obter com uma única lente uma imagem real com qualquer grau de ampliação desejado, isso na prática não é usado, pois as imagens seriam geradas a uma distância muito grande da lente. Por esse motivo os equipamentos em microscopia são compostos de um conjunto de lentes que, entrepostas, possibilitam o aumento da imagem em estágios. Em microscopia eletrônica de transmissão a resolução de um arranjo nesses moldes é limitada apenas pelas imperfeições das lentes, uma vez que o comprimento de onda associado aos elétrons no microscópio é muito pequeno. É comum haver três estágios de ampliação, o que é suficiente para análise pelo olho humano e para manter o instrumento com um tamanho razoável (MEEK, 1973, p. 16).

Com a lente objetiva usualmente se obtém imagens ampliadas de 100 a 300 vezes (HALL, 1966, p. 137). As lentes intermediárias e projetoras têm a função de produzir aumentos sucessivamente maiores. Aberturas ajustáveis nos planos de

imagem intermediários permitem o estudo de padrões de difração de áreas selecionadas da amostra (BELK, 1979, p. 10).

O percurso dos elétrons pelo microscópio eletrônico de transmissão termina em um sistema de visualização (tela fluorescente) e gravação de imagem (câmera) (BELK, 1979, p. 10).

A figura 8 mostra os estágios por que passam os elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão para os modos de imagem e de difração. O *anexo B* apresenta outros diagramas de caminhos de feixes para diferentes modos de geração de imagens.

Os tipos mais comuns de MET são capazes de acelerar elétrons através de uma diferença de potencial selecionada na faixa de 40kV a 200kV. A tensão apropriada depende da natureza da amostra e da informação que se tem interesse. Para algumas aplicações são requeridas energias mais altas, da ordem de alguns milhares de quilovolts. Porém, a resolução de microscópios de energia mais baixa melhorou com evolução das lentes e das técnicas para preparação de amostras. Além disso, os canhões de emissão de campo avançaram a ponto de poderem produzir feixes de elétrons extremamente finos, com cerca de 1nm de diâmetro sobre a amostra (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 67).

Com um microscópio de 200kV hoje obtém-se uma resolução de 0,2nm e o uso de lentes apropriadas permite que se alcance com relativa facilidade um aumento de até um milhão de vezes (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 72).

Os microscópios eletrônicos de transmissão são operados com a amostra submetida a alto vácuo¹³ (CLARKE; EBERHARDT, 2002, p. 364). Apesar de ser um dos motivos que contribui para o elevado nível de resolução desses equipamentos, em alguns aspectos essa característica representa uma desvantagem por inviabilizar o uso da microscopia eletrônica em determinadas aplicações, como para a análise de microrganismos vivos.

Uma outra limitação do microscópio eletrônico está relacionada à alteração das amostras. Além do evidente fato de que uma amostra pode perder constituintes

13 Alto vácuo: pressão entre 10^{-6} mbar e 10^{-3} mbar (1 mbar = 100 Pa) (O'HANLON, 2003, p. 4).

voláteis por conta do sistema de evacuação do equipamento, uma ou mais das seguintes alterações podem ocorrer como resultado da exposição ao bombardeamento de elétrons: efeitos térmicos, mudanças químicas e físicas, contaminação e efeitos de carga (HALL, 1966, p. 269).

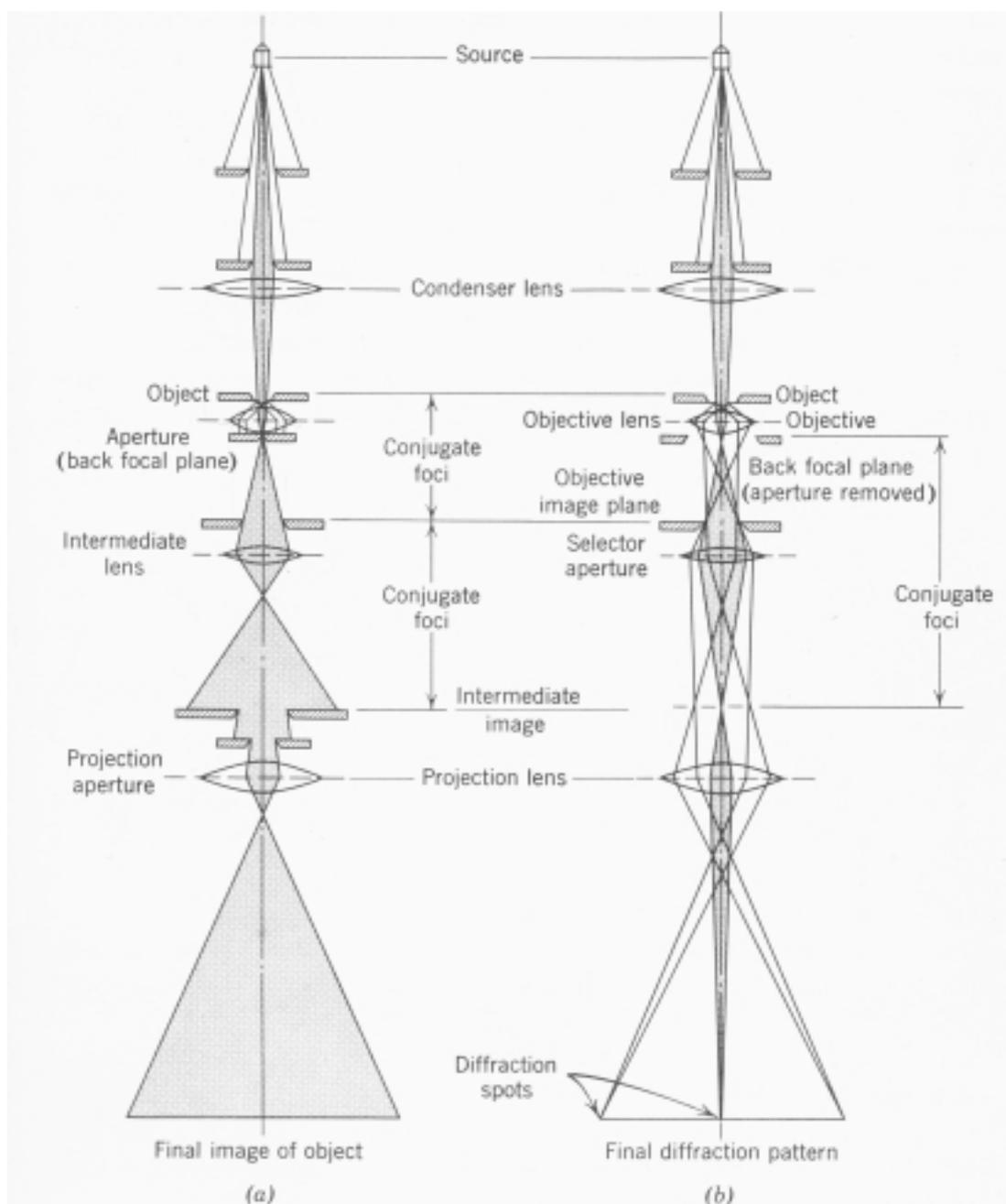


Figura 8: Feixes eletrônicos em um MET em dois modos de geração de imagens: ampliação (a) e difração (b).

Fonte: HEIDENREICH, 1964, p. 21.

Mesmo com essas restrições, o alto nível de ampliação que alcança confere ao microscópio eletrônico de transmissão uma posição de destaque entre os equipamentos para análise de materiais e com ele é ainda possível se obter outras informações de uma amostra pelo estudo dos padrões de difração do feixe eletrônico.

A figura 9 mostra como exemplo a imagem de nanopartículas de prata em vidro de germanato preparado pelo Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP. O padrão de difração é também apresentado no canto inferior à direita e é usado para identificar se a amostra é mono ou policristalina.

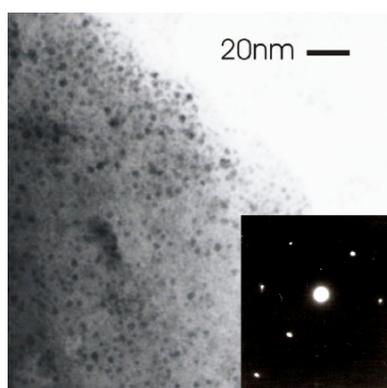


Figura 9: Fotomicrografia de MET de material vítreo de germanato contendo nanopartículas de prata com diâmetro médio de 2nm. A imagem de padrão de difração é também mostrada.

Fonte: SILVA, 2007, p. 70.

1.3. Cristalografia e o fenômeno da difração

De acordo com Schwarzenbach (1996, p. 1):

A cristalografia é um ramo das ciências exatas que estuda a estrutura da matéria em uma escala atômica; a determinação, classificação e interpretação de estruturas geométricas de sólidos e, em particular, as de cristais. Um cristal é um sólido cuja estrutura microscópica é caracterizada por uma repetição periódica em três dimensões de um arranjo formado por átomos.

À unidade de repetição periódica dos padrões formados pelas estruturas atômicas em um cristal dá-se o nome de célula unitária (Figura 10). Conforme será apresentado adiante, a variação das medidas de arestas e de ângulos entre planos numa célula unitária define o sistema cristalino, ou seja, a disposição que as estruturas atômicas assumem para formar o cristal.

Para identificação dos parâmetros do sistema cristalino de um dado material pode-se utilizar imagens de difração geradas por microscopia eletrônica de transmissão.

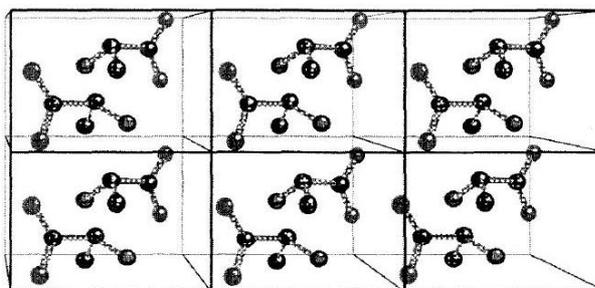


Figura 10: Seis células unitárias em um reticulado cristalino. Cada célula unitária contém duas moléculas.

Adaptado de: RHODES, 2000, p. 9.

O fenômeno da difração foi primeiramente documentado em 1665 por Francesco Maria Grimaldi. Quando a luz, ou qualquer outro tipo de onda, passa por uma barreira, sua forma é distorcida nas extremidades. Se a onda passar por uma abertura, a distorção fica mais evidente e torna-se ainda mais clara na medida que o tamanho da abertura se aproxima do comprimento da onda. É esse o processo conhecido como difração (SHORTALL; HOLMES, 2008).

Ondas difratadas projetadas sobre uma tela a uma certa distância, sofrem interferência e criam um determinado padrão, chamado padrão de difração. O padrão de difração depende da abertura (ou máscara) que difrata a onda original e a simetria desse padrão pode revelar informações úteis sobre a simetria da máscara (SHORTALL; HOLMES, 2008).

O fenômeno da difração não se limita às ondas (no sentido clássico-newtoniano). Ele ocorre também com partículas como os elétrons e para esses

casos pode ser explicado pela teoria quântica devido à natureza dual dessas partículas (partícula-onda de de Broglie), conforme exposto anteriormente no tópico sobre microscopia¹⁴.

A difração eletrônica obtida com microscópio eletrônico é um método poderoso para caracterização de estruturas de materiais. A vantagem da difração eletrônica sobre outros métodos, como por exemplo raio-X ou nêutron, vem do comprimento de onda extremamente pequeno (cerca de 2pm), da forte dispersão atômica e da habilidade de examinar volumes reduzidos de matéria (aproximadamente 10nm³) (BENDERSKY; GAYLE, 2001, p. 997).

W. L. Bragg mostrou que o modo como feixes difratados emergem de um cristal pode ser considerado como uma reflexão proveniente de conjuntos de planos equivalentes e paralelos de átomos nesse cristal. Por esse motivo convencionou-se chamar de reflexão cada ponto em uma imagem de padrão de difração de pontos (RHODES, 2000, p. 45).

Devido à interferência destrutiva entre as ondas associadas aos feixes refletidos, nem todas as disposições do reticulado cristalino e nem todos os ângulos de difração proporcionam padrões de difração detectáveis. Para minimizar esse efeito pode-se controlar esses parâmetros a fim de maximizar a ocorrência de interferências construtivas. A partir da aplicação de conceitos básicos de geometria (Figura 11) chega-se à condição de Bragg, expressada pela seguinte relação:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}(\theta) \quad (1.4)$$

Nessa equação, n é um número inteiro positivo, λ é o comprimento da onda difratada, d é a distância entre dois planos de átomos e θ é o ângulo de reflexão. Os feixes que obedecem a essa relação garantem a ocorrência de interferências construtivas das ondas que os compõem e portanto permitem uma melhor análise das estruturas cristalinas por conferirem maior nitidez aos padrões de difração gerados.

14 Tópico 1.2.

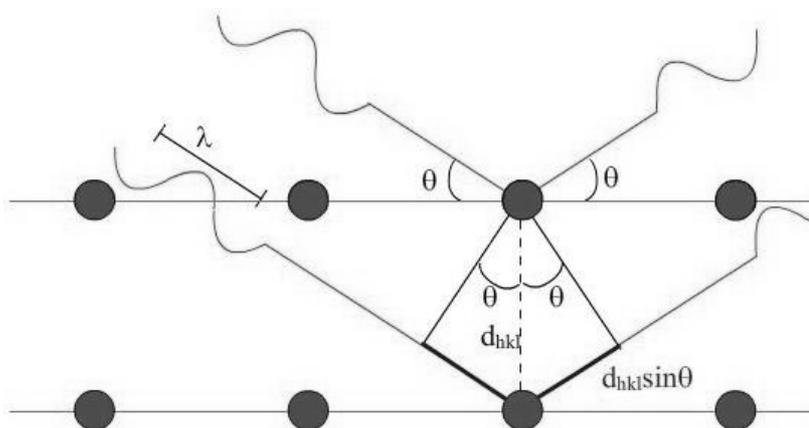


Figura 11: Reflexão de duas ondas coerentes sobre dois planos adjacentes de átomos

Fonte: SHORTALL; HOLMES, 2008

Para a região selecionada de uma amostra em uma difração eletrônica o ângulo de incidência é bastante pequeno e por esse motivo pode-se considerar a equivalência entre θ e $\text{sen}(\theta)$. Assim, tem-se a partir de (1.4) a relação:

$$n \lambda = 2 d \theta \quad (1.5)$$

Para $n=1$, sendo θ o ângulo de reflexão e dadas a distância L entre a amostra e o filme e a distância r entre um ponto adjacente (marcado pelo feixe refletido) e o ponto central na imagem de difração, como $\text{tg}(2\theta)$ é equivalente a 2θ para ângulos pequenos (difração eletrônica), pode-se extrair a seguinte relação (Figura 12):

$$\frac{r}{L} = 2 \theta = \frac{\lambda}{d} \rightarrow r d = \lambda L \quad (1.6)$$

Essa equação explica por que no fenômeno da difração, fixados os valores de λ e L , vale o seguinte fato: quanto menores as distâncias medidas num objeto, maiores as distâncias medidas na imagem difratada e vice-versa. Tendo em vista

essa peculiaridade, usa-se como um artifício para facilitar a análise de imagens de difração o conceito de *espaço recíproco*. Esse é o espaço da imagem difratada de um objeto do espaço real.

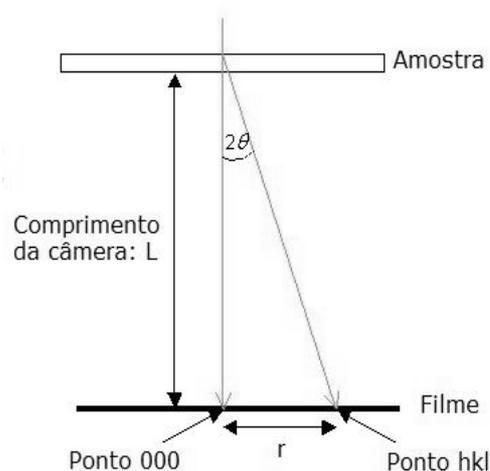


Figura 12: Relação das distâncias entre a amostra e o filme e entre pontos adjacentes e o ponto central refletidos

Adaptado de: SHORTALL; HOLMES, 2008.

Josiah Willard Gibbs formalizou os vetores do reticulado recíproco (ou rede recíproca) em 1881. Os vetores recíprocos habitam o espaço recíproco, um espaço imaginário em que planos de átomos são representados por pontos recíprocos e todos os tamanhos são o inverso de seus tamanhos no espaço real (Figura 13) (SHORTALL; HOLMES, 2008).

Outro conceito fundamental para análise de sistemas cristalinos é a indexação dos planos atômicos. Três índices, h , k e l , chamados *índices de Miller*¹⁵, identificam um determinado conjunto equivalente de planos paralelos. Considerando-se x , y e z as coordenadas tridimensionais de uma célula unitária, o índice h representa o número de planos atômicos paralelos e equidistantes (planos equivalentes) que interceptam a aresta localizada sobre o eixo x da célula unitária. De modo análogo, os índices k e l referem-se ao número de planos equivalentes que interceptam as arestas da célula unitária localizados sobre os eixos y e z ,

¹⁵ Identificados por William Miller, mineralogista britânico do século XIX (SHORTALL; HOLMES, 2008).

respectivamente. Representa-se por (hkl) o conjunto de tais planos.

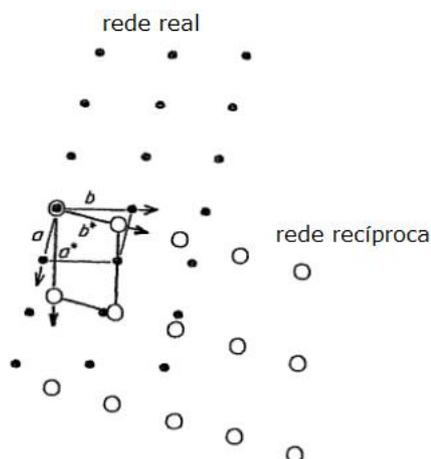


Figura 13: Relação entre uma rede real oblíqua e sua rede recíproca correspondente. Os vetores a e b pertencem ao espaço real e a^* e b^* , ao espaço recíproco.

Adaptado de: CLARKE, 1985, p. 10

É importante observar que os índices podem assumir o valor zero se os planos forem paralelos ao eixo (não interceptarem determinada aresta da célula unitária em nenhum ponto). Os valores desses índices também podem ser negativos (o símbolo “-” pode ser representado à frente ou sobre os valores de h , k e l). O sinal nesses casos representa a inclinação do plano em uma determinada direção. Dois conjuntos de índices h , k e l também são equivalentes se seus valores forem opostos, isto é, $(a b c)$ equivale a $(-a -b -c)$. A figura 14 mostra dois exemplos de planos ilustrados sobre a representação de células unitárias.

Apesar de serem então conhecidas as disposições espaciais possíveis para estruturas atômicas em um cristal, nos primeiros experimentos para determinação de sistemas cristalinos, não havia explicação para as diferenças de intensidade observadas em algumas difrações. “Ainda restava aberta a questão do motivo de certos planos na estrutura do sulfeto de zinco parecerem refletir com mais intensidade [...]”, comentou Bragg (1922, p. 372), “no entanto, descobri que a seleção de planos efetivos poderia ser explicada ao assumir que os centros de difração estavam dispostos num reticulado cúbico de face centrada e não num reticulado cúbico simples”. No *anexo A* é apresentado um resumo dos sistemas

crystalinos e as possíveis conformações estruturais internas à célula unitária de cada sistema, chamadas redes de Bravais, em homenagem ao físico francês Auguste Bravais, o primeiro a identificá-las (DOUGLAS; HO, 2006, p. 7).

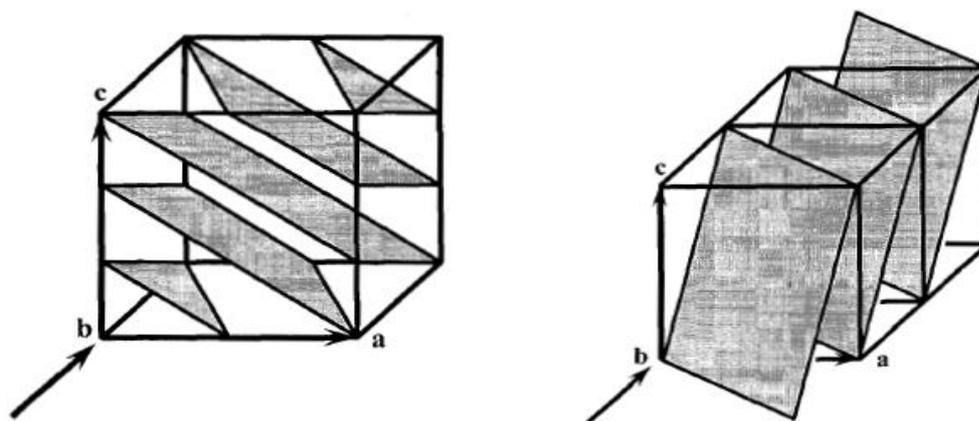


Figura 14: Exemplos de planos atômicos: $(2\ 1\ 3)$ à esquerda e $(-1\ -1\ 1)$ à direita.

Fonte: PERCHARSKY; ZAVALIJ, 2003, p. 48

Uma região de uma amostra pode ser composta por um único tipo de estrutura cristalina (região monocristalina), por mais que um tipo de estrutura cristalina (região policristalina), ou por estruturas não-cristalinas (região amorfa). Cada tipo de estrutura representado em uma fotomicrografia de difração tem seu padrão particular, como ilustrado na figura 15.

Conforme será descrito no capítulo referente aos métodos de análise de fotomicrografias de difração de pontos, os ângulos formados entre os segmentos que unem os pontos adjacentes ao ponto central de uma imagem de uma fotomicrografia de difração de pontos, bem como o tamanho desses segmentos, são propriedades que auxiliam na identificação do material estudado. De posse desses dados, a análise de imagens de difração para caracterização de estruturas e determinação de sistemas cristalinos pode ser otimizada pelo uso de sistemas computacionais específicos, como o descrito nesse trabalho. Para tanto, é necessária a aplicação de conceitos de processamento e análise computacional de imagens digitalizadas.

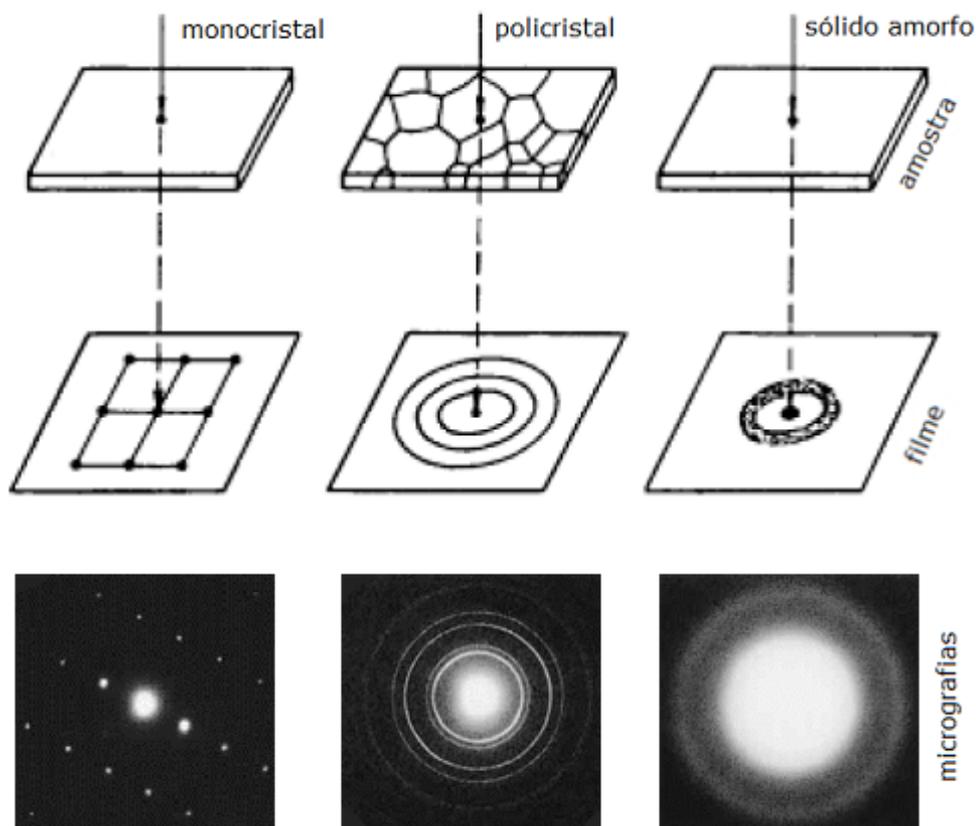


Figura 15: Ilustração de regiões amorfa, mono e policristalina, seus padrões de difração e exemplos de fotomicrografias de difração eletrônica.

Adaptado de: PADILHA, 2001, p. 7 e GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001, p. 41.

1.4. Análise computacional de imagens digitalizadas

A análise computacional de imagens consagrou-se nas últimas décadas como uma das mais importantes aplicações da informática. As técnicas computacionais para extração de informações de imagens digitalizadas permeiam hoje virtualmente todos os ramos do conhecimento.

Há diversos livros de áreas não diretamente relacionadas à computação com capítulos dedicados à explicação do funcionamento da análise de imagens digitais e do impacto de seu uso para a respectiva disciplina.

Pode-se dividir o trabalho de análise de imagens nas seguintes fases: aquisição, refinamento, segmentação, caracterização e classificação, conforme

ilustrado na figura 16.

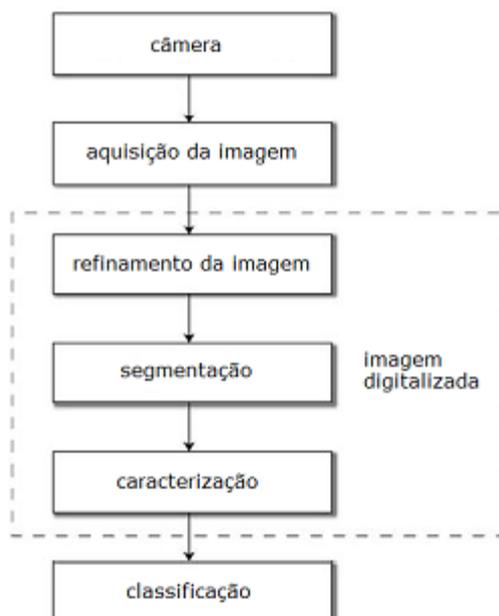


Figura 16: Passos para aquisição, análise e interpretação de imagens.

Adaptado de: CLARKE; EBERHARDT, 2002, p. 129.

A análise de imagens digitalizadas está inserida em uma disciplina maior conhecida como reconhecimento de padrões. O reconhecimento de padrões corresponde ao processo de classificar qualquer amostra de dados medidos ou observados como membro de uma de diversas categorias. Pelo fato de o reconhecimento de padrões ser um atributo básico de seres humanos e outras criaturas vivas, durante muito tempo não se deu conta do intrincado processo envolvido para sua execução (BOW, 2002, p. 4).

1.4.1. Aquisição e processamento de imagens

Em um sistema de processamento de imagens típico identificam-se como principais componentes um computador, para análise dos dados, sensores de

imagem, relacionados à captura de sinais, um equipamento (*hardware*) e um programa (*software*) especializados para processamento de imagens e dispositivos para visualização, armazenamento e cópia de imagens (Figura 17).

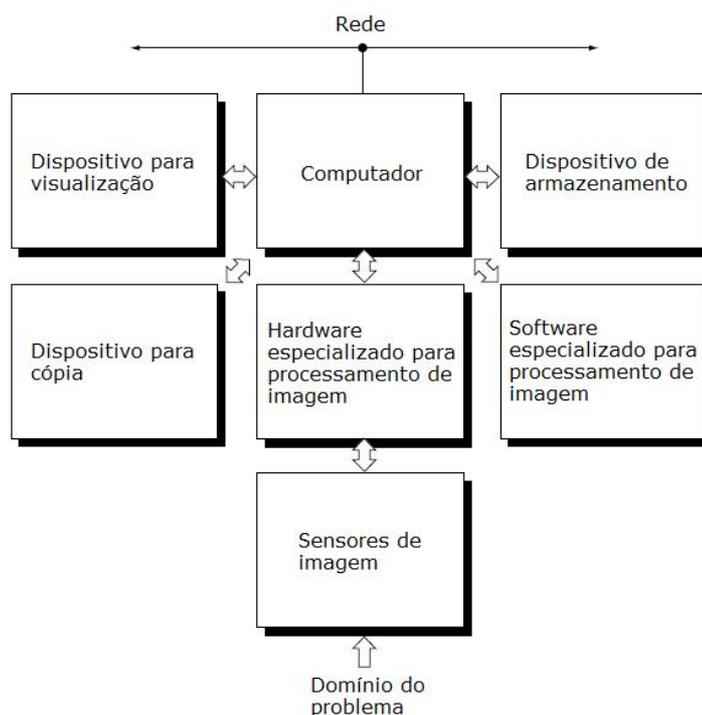


Figura 17: Componentes de um sistema de processamento de imagens típico.

Adaptado de: GONZALES; WOODS, 2002, p. 29.

O *software* para análise de imagens consiste de módulos especializados que efetuam operações específicas. De acordo com Gonzales e Woods (2002, p. 29), "um pacote bem desenhado também inclui a possibilidade de o usuário escrever códigos que, no mínimo, utilizam os módulos especializados" e pacotes de programas mais sofisticados devem permitir a integração desses módulos com comandos de pelo menos uma linguagem de programação genérica.

Nos humanos, bem como em outros animais, cabe aos olhos a tarefa de coletar dados e enviá-los ao cérebro para o processamento do que é visto. De forma análoga, um dispositivo eletrônico como uma câmera digital (*hardware* específico) tem sensores que permitem a captura da luz. Dispositivos desse tipo têm características que permitem o pré-processamento físico das imagens coletadas,

anterior à digitalização (para a câmera digital, o ajuste das lentes seria um exemplo). Uma vez digitalizadas as imagens, é preciso que fiquem disponíveis para processamento por um *software*, que emula funcionalidades de análise desempenhadas pelo cérebro (Figura 18).

As imagens digitalizadas podem ser obtidas de modo direto ou indireto. Em ambos os casos usam-se dispositivos que contêm sensores capazes de transformar a luz incidente em impulsos elétricos e assim preencher uma estrutura de dados que possa ser processada por um programa em um computador. Na aquisição direta é usado um dispositivo, como uma câmera digital, dotado de uma matriz de sensores ópticos (*CCD – charge-coupled device*) que traduzem automaticamente as imagens dos objetos fotografados para suas versões digitais. A diferença da aquisição indireta está no fato de as imagens serem capturadas e digitalizadas em dois passos distintos: num primeiro, obtém-se uma fotografia do objeto, que depois de revelada é digitalizada num segundo e último passo, normalmente por um *scanner*.

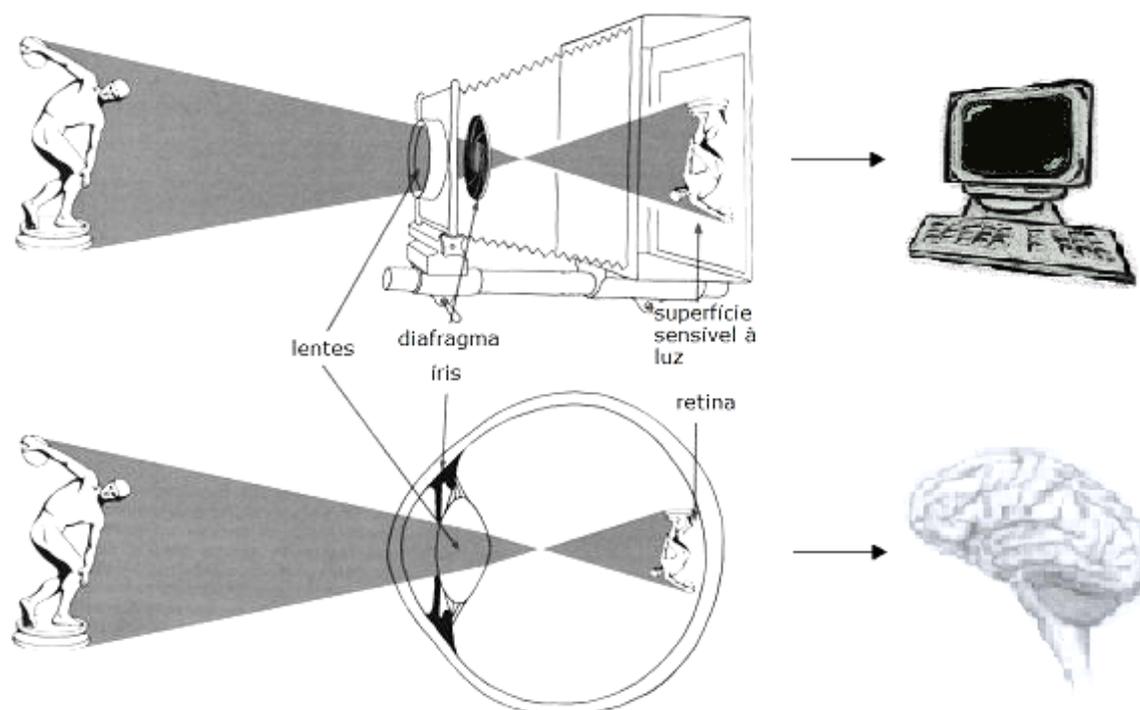


Figura 18: Ilustração do processo de formação de imagens em um olho e em uma câmera fotográfica. Para análise, as imagens obtidas são enviadas para os respectivos mecanismos de processamento.

Adaptado de: HEMPHILL, 2008 e EDWARDS, 1999, p. 20.

A estrutura de dados para armazenamento de imagens digitalizadas é composta por valores discretos que representam a imagem original. Comumente, essa representação é bidimensional e pode ser matematicamente escrita na seguinte forma:

$$f(x, y) = \ell \quad (1.7)$$

Nessa relação, f é uma função bidimensional, x e y são coordenadas espaciais e ℓ é a intensidade (amplitude) ou nível de cinza da imagem no ponto determinado pelas coordenadas (GONZALES; WOODS, 2002, p. 50).

A cada elemento da imagem representado pela função 1.7, convencionou-se chamar *pixel* (palavra derivada da contração do inglês *picture element*). A figura 19 ilustra o processo de digitalização de uma imagem. É comum usar 8 *bits*¹⁶ para atribuir valores de tom de cinza aos *pixels* e, portanto, eles podem assumir valores que variam de 0 a 255. Os valores maiores referem-se a maiores intensidades e correspondem às tonalidades mais próximas do branco. Já os valores menores, às tonalidades mais próximas do preto.

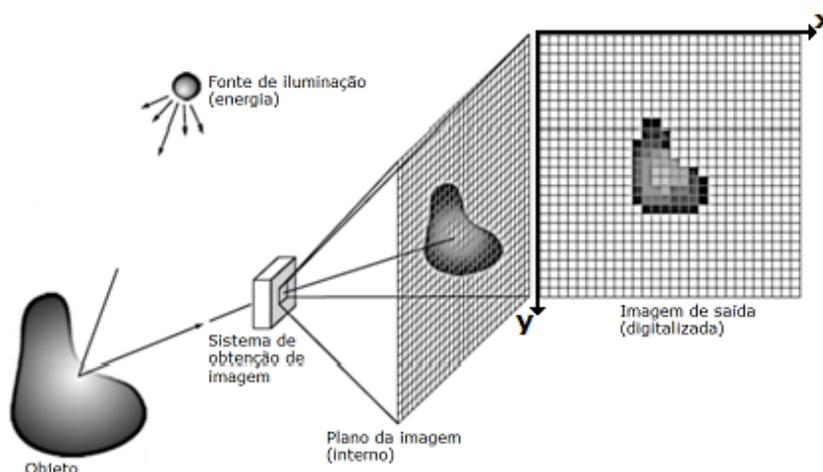


Figura 19: Ilustração do processo de digitalização de imagens.

Adaptado de: GONZALES; WOODS, 2002, p. 50.

¹⁶ Na base binária, usada em computadores, com 8 *bits* representam-se 256 (2^8) diferentes valores.

O objetivo do presente trabalho está relacionado com o processamento de imagens de microscopia eletrônica. As imagens geradas por MET apresentam apenas tons de cinza (*gray-scale*), e por esse motivo a análise de imagens coloridas não será abordada. No entanto, há uma grande semelhança entre a análise de imagens coloridas e em tons de cinza, sendo essa última uma base para entendimento da primeira.

A tabela 2 mostra alguns valores prováveis para as gradações de cinza obtidas na estrutura de dados da imagem digitalizada representada na figura 19 (referente apenas à parte que contém a imagem do objeto).

Tabela 2: Representação da imagem do objeto da figura 19 em uma matriz com os possíveis valores de tons de cinza (8 bits).

$y \setminus x$	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
y_0	254	7	7	254	254	254	254	254
y_1	254	41	41	72	254	254	254	254
y_2	9	79	79	9	254	254	254	254
y_3	70	130	148	166	254	254	254	254
y_4	114	148	177	177	148	254	254	254
y_5	104	153	203	203	178	178	81	254
y_6	104	153	203	203	178	178	81	0
y_7	133	153	153	178	130	130	81	0
y_8	9	130	130	130	104	81	81	2
y_9	254	9	9	9	9	9	9	254

Denotando por Z o conjunto dos números inteiros e por R o dos números reais, a princípio, a imagem original de um objeto pode ser descrita por uma função de R^2 em R . A partir de objetos virtualmente contínuos, o processo de digitalização envolve a obtenção de valores discretos tanto no domínio (coordenadas), quanto no contradomínio da função (tonalidade). Ao se digitalizar uma imagem obtém-se então uma nova função de Z^2 em Z , como exemplificado acima.

Esse particionamento do domínio da função original, ou seja, a obtenção de

amostras de linhas e colunas obtidas de uma imagem para digitalização, está relacionada com a *resolução espacial* do processo ou mecanismo de aquisição. Por sua vez, a tradução do contradomínio da função original em valores discretos refere-se à *resolução de tonalidades de cinza* (GONZALES; WOODS, 2002, p. 57). Quanto maiores esses valores, maior a fidelidade da representação da imagem original na imagem digitalizada e maior o tamanho da estrutura de dados necessária para armazenamento.

Uma vez digitalizada uma imagem, há transformações, ou operações, que podem ser aplicadas sobre os valores da função definida em (1.7) a fim de se obter uma nova imagem com determinadas características.

Para o processamento de imagens pode-se empregar dois tipos de operação: as geométricas e as pontuais (JÄHNE, 2002, p. 245). As primeiras correspondem a alterações das posições dos pontos de uma imagem e são aplicadas basicamente para corrigir ou criar distorções, inverter ou rotacionar imagens; as operações pontuais estão relacionadas a alterações nos valores de tons de cinza da imagem. Define-se de forma resumida o processamento de imagens como a aplicação de uma ou de sucessivas operações desses dois tipos.

Desse modo, o resultado do processamento de imagens é também uma imagem. A transformação abaixo representa a aplicação de uma operação sobre uma imagem dada pela função $f(x,y)$ e que resulta na função $g(x,y)$.

$$T[f(x, y)] = g(x, y) \quad (1.8)$$

T é um operador em f (GONZALES; WOODS, 2002, p. 76). Esse operador pode ser definido de modo a alterar os valores de tonalidade do ponto determinado pela posição (x,y) isoladamente, ou com base nos valores de tonalidades de outros pontos do domínio de f .

É comum o uso de operadores de transformação que, para gerar g , modificam o valor de um determinado ponto de f com base nos valores de pontos da adjacência.

As duas definições mais usuais para pontos adjacentes (ou vizinhos) são a *vizinhança-4* e a *vizinhança-8*. A *vizinhança-4* de um ponto na posição (x,y) , representada como $N_4(x,y)$, inclui os *pixels* em $(x,y-1)$, $(x,y+1)$, $(x+1,y)$ e $(x-1,y)$, também chamados de *norte*, *sul*, *leste* e *oeste*, respectivamente. A *vizinhança-8*, representada por $N_8(x,y)$, inclui todos os *pixels* de $N_4(x,y)$ e mais os pontos da vizinhança em diagonal $(x-1,y-1)$, $(x+1,y-1)$, $(x-1,y+1)$ e $(x+1,y+1)$, que podem ser referidas como *noroeste*, *nordeste*, *sudoeste* e *sudeste*, respectivamente (SHAPIRO; STOCKMAN, 2002, p. 64). A figura 20 ilustra esse conceito.

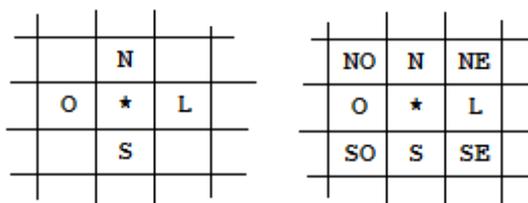


Figura 20: Adjacência. Vizinhança-4 (esq.) e vizinhança-8 (dir.).

Adaptado de: SHAPIRO; STOCKMAN, 2002, p. 64.

Para aplicação de transformações que envolvem *pixels* vizinhos de um determinado ponto, emprega-se uma máscara ou filtro que corresponde a uma matriz, normalmente quadrada, de 3×3 ou 5×5 e para cada ponto (x,y) da imagem a resposta do filtro nessa posição é calculada por uma dada relação envolvendo os valores dos elementos da máscara (chamados coeficientes) e os pontos adjacentes a (x,y) na imagem (Figura 21).

Comumente, o refinamento de imagens (*image enhancement*) é um dos primeiros métodos de transformação aplicados no processamento de imagens. Segundo Gonzales e Woods (2002, p. 75), "o principal objetivo do refinamento é processar uma imagem de modo que o resultado seja mais adequado para uma aplicação específica do que a imagem original". A palavra específica é importante porque estabelece que as técnicas para refinamento são orientadas ao problema.

Uma das ferramentas mais úteis para a decisão dos tipos de operação adequados ao tratamento de um determinado tipo de imagem é o histograma de

intensidades (diagrama de distribuição de freqüências pelos valores de intensidade). Com ele é possível saber quantitativamente como os tons de cinza estão distribuídos na imagem.

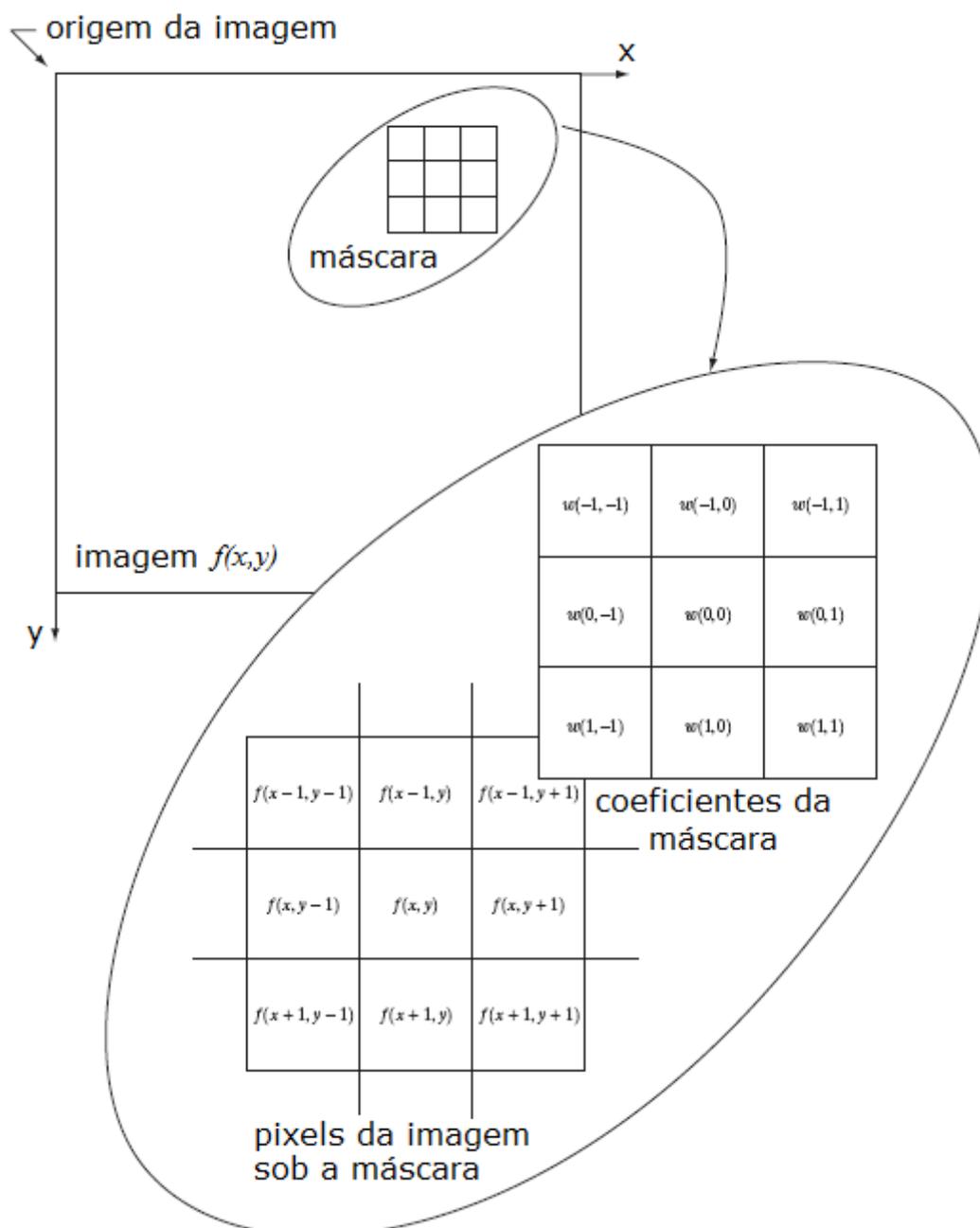


Figura 21: A mecânica do filtro espacial. A imagem ampliada mostra uma máscara 3×3 e a seção da imagem diretamente sob ela.

Adaptado de: GONZALES; WOODS, 2002, p. 117.

A figura 22 mostra uma das imagens usadas no desenvolvimento do presente trabalho e o histograma de tons de cinza associado. Nota-se que a quantidade de pontos escuros é muito grande (por esse motivo a escala das ordenadas é logarítmica). Por outro lado, há uma quantidade significativa de pontos claros, que para o caso em estudo são em sua grande maioria os pontos que compõem as regiões de interesse. Para fotomicrografias de difração de pontos como a ilustrada nessa figura, observa-se ainda que os pontos claros estão agrupados em regiões bem definidas, o que diminui a necessidade do processamento da imagem anterior à segmentação (refinamento).

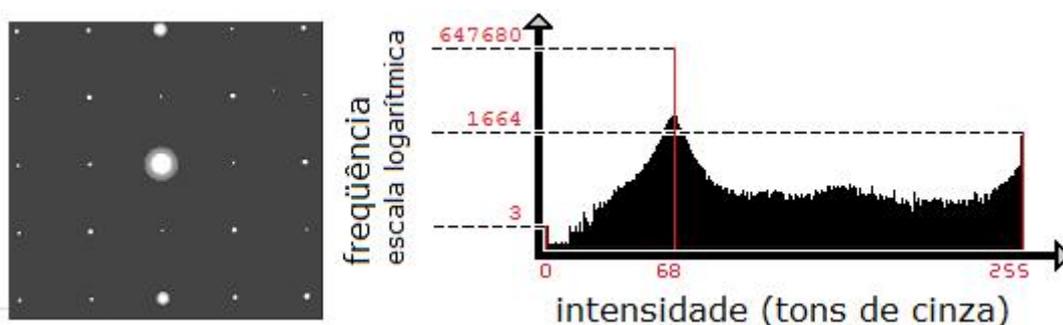


Figura 22: Recorte de uma fotomicrografia de difração eletrônica de nanoestruturas de MoO_3 e histograma dos tons de cinza da imagem (escala logarítmica de quantidades)

1.4.2. Segmentação

Retomando o paralelo com o aparato humano para captura e processamento de imagens, identifica-se uma integração característica da visão com um conjunto complexo de filtros responsáveis pelo que pode ser chamado de pré-processamento lógico das imagens (em contraposição ao pré-processamento físico executado pelos componentes do olho). Esse processo tem relação com a experiência do receptor, isto é, com o conhecimento do indivíduo sobre o tipo de imagem observado:

Os olhos coletam informação visual através de uma varredura constante do ambiente. Mas os dados visuais coletados pela visão não são o fim da história. Pelo menos uma parte, talvez a maioria do que vemos, é

modificada, interpretada ou conceitualizada de maneiras que dependem da formação da pessoa [...] (EDWARDS, 1999, p. 25).

Antes de efetuar o processo de interpretação, o cérebro destaca de uma imagem as partes que considera relevantes para uma análise mais acurada. Em um sistema de análise de imagens, esse mesmo processo de separar da imagem as partes relevantes é chamado *segmentação*.

A segmentação tem como finalidade a subdivisão de uma imagem em suas regiões constituintes, ou objetos. O nível a que a subdivisão é levada depende do problema, isto é, a segmentação deve parar quando os objetos de interesse em uma aplicação tiverem sido isolados (GONZALES; WOODS, 2002, p. 567).

Como no processamento, na segmentação de uma imagem também gera-se uma outra imagem. No entanto, sua aplicação representa um passo a mais no sentido de reconhecer as características de interesse de uma imagem.

Conforme exposto no final do tópico anterior, a imagem de difração eletrônica de pontos contém regiões bem definidas de pontos claros sobre um fundo composto de pontos escuros. Nos histogramas, como o apresentado anteriormente, fica evidente a concentração de pontos para esses dois agrupamentos. Será explicado a seguir o método de *thresholding* (definição de limites), adequado à segmentação desse tipo de imagem. Esse método tem a função de determinar limites de corte para diferenciação entre os pontos que pertencem à parte escura da imagem (fundo) e os pontos claros das regiões de interesse e é usado para transformar a imagem de modo a obter esses dois conjuntos de pontos. Assim, com aplicação dessa técnica extrai-se da imagem em tons de cinza uma imagem binária em preto e branco.

A técnica de *thresholding* usada para a demarcação das regiões de interesse deve ser vista como uma operação que envolve testes com o uso de uma função T da forma:

$$T = T[x, y, p(x, y), f(x, y)] \quad , \quad (1.9)$$

em que $f(x,y)$ representa os tons de cinza do ponto na posição (x,y) e $p(x,y)$ denota alguma propriedade local desse ponto, como por exemplo a média de tons de cinza

dos pontos adjacentes a (x,y) .

Uma imagem $g(x,y)$ tratada com essa técnica é definida como:

$$g(x,y) = \begin{cases} 1, & \text{se } f(x,y) > T \\ 0, & \text{se } f(x,y) \leq T \end{cases} \quad (1.10)$$

Dessa maneira, *pixels* marcados com 1 corresponderiam a objetos, enquanto *pixels* marcados com 0 representariam o fundo.

Quando T depende apenas de $f(x,y)$, ou seja, apenas das tonalidades de cinza dos pontos, T é chamado *threshold* global (GONZALES; WOODS, 2002, p. 596):

$$T_{global} = T[f(x,y)] \quad (1.11)$$

Para imagens de fotomicrografias de difração eletrônica de pontos, por conta da uniformidade da distribuição dos tons de cinza do fundo mais escuro e dos pontos mais claros sobre ele, justifica-se a aplicação do *threshold* global para demarcação das regiões de interesse.

A maior dificuldade dessa técnica refere-se ao cálculo de um valor de T adequado ao problema. Na descrição dos materiais e métodos empregados no trabalho é discutido um método para determinação de T para as imagens estudadas.

A figura 23 ilustra a aplicação de *thresholding* em uma fotomicrografia de difração eletrônica. À esquerda a imagem original em tons de cinza (valores entre 0 e 255) e à direita a imagem binária obtida com a aplicação de *thresholding* (limite fixado arbitrariamente em 76).

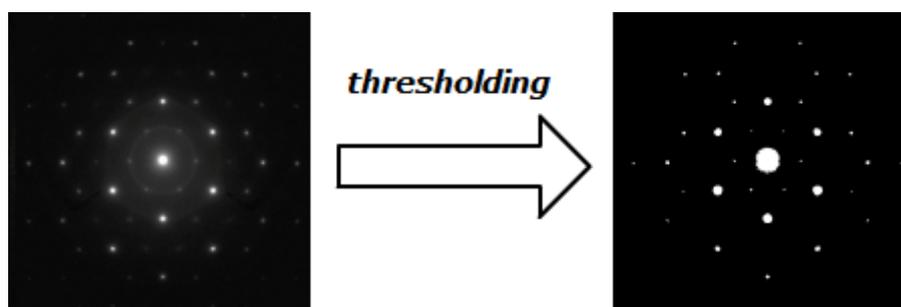


Figura 23: Ilustração da aplicação de *thresholding* sobre uma imagem.

Apesar de definidas as regiões de interesse após a aplicação de *thresholding*, nesse estágio ainda não há como diferenciar de modo único cada região da imagem. Para efetuar essa diferenciação, deve-se marcar cada ponto de interesse da imagem de forma que indique a que região pertence. A esse procedimento dá-se o nome de *rotulação de componentes conectados* (*connected component labeling*).

Para compreender esse método, é preciso conhecer o conceito de *componente conectado*. Dada B , uma imagem binária, e dois pontos de B nas posições (x,y) e (x',y') , ambos com valor v , em que $v = 0$ ou $v = 1$, o *pixel* (x,y) está conectado ao *pixel* (x',y') em relação ao valor de v se houver uma seqüência de *pixels* $(x,y) = (x_0,y_0), (x_1,y_1), \dots, (x_n,y_n) = (x',y')$ em que $B(x_i,y_i) = v, i = 0, \dots, n$ e (x_i,y_i) é adjacente a (x_{i-1},y_{i-1}) , para todo valor de i maior que 1. A seqüência de *pixels* $(x_0,y_0), \dots, (x_n,y_n)$ forma um caminho conectado de (x,y) a (x',y') . Um componente conectado de valor v é um conjunto de *pixels* C , cada um com valor v , de modo que todo par de *pixels* no conjunto esteja conectado em relação a v . A aplicação da operação de rotulação de componentes sobre uma imagem resulta em uma nova imagem em que o valor de cada *pixel* corresponde ao rótulo de seu componente conectado (SHAPIRO; STOCKMAN, 2002, p.69). Na figura 24 esse processo é ilustrado (as partes brancas representam as regiões de interesse): à esquerda a matriz binária de uma imagem após processamento por *threshold*; à direita, a matriz modificada pela aplicação do processo de rotulação.

O algoritmo de rotulação adotado no trabalho será explicado no capítulo sobre materiais e métodos.

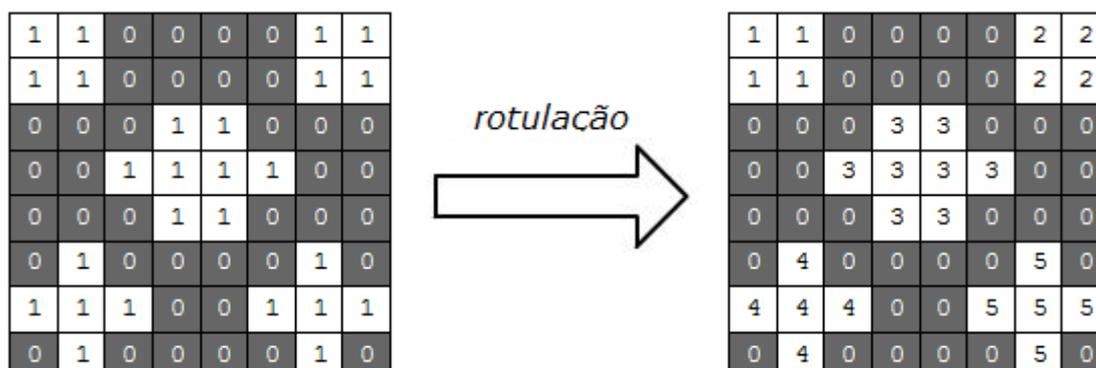


Figura 24: Ilustração do processo de rotulação de componentes conectados.

Para o presente estudo, com regiões de interesse bem definidas, a imagem obtida como resultado da aplicação das técnicas de *threshold* e de rotulação de componentes conectados é considerada pronta para a caracterização, classificação e conseqüente reconhecimento, isto é, a identificação do cristal responsável pelo padrão de difração exposto na imagem.

1.4.3. Caracterização, classificação e reconhecimento

Da análise de uma fotomicrografia de difração de pontos obtém-se, a partir do cálculo de medidas sobre a imagem, os dados que, processados, traduzem-se em informações referentes às características dos materiais micrografados. Essas informações podem ser comparadas com valores esperados contidos em uma base histórica de propriedades cristalográficas de diversos materiais. Normalmente, devido à semelhança entre os padrões gerados por microscopia eletrônica e de raios-X, são usados como modelos de comparação os arquivos de difração de raios-X do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*¹⁷). Quando as características obtidas da amostra são suficientes para identificar um determinado material, esse processo se assemelha ao processo de reconhecimento de imagens: observação, comparação com modelo e determinação da categoria do objeto.

¹⁷ Antes chamado JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (ICDD, 2008).

A caracterização representa um salto qualitativo no processo de análise de imagens digitalizadas. O produto da caracterização de uma imagem, diferente dos processos vistos anteriormente, não é uma nova imagem, mas sim os valores de suas medidas de interesse. Na classificação, um nível de abstração ainda superior no processo de análise de imagens, os valores obtidos na caracterização são usados para comparação com modelos previamente definidos e conseqüente identificação, ou reconhecimento, da imagem original no domínio do problema proposto.

As tarefas de classificação e reconhecimento são consideradas como o ponto alto da análise de imagens baseada em computador. A complexidade desse tipo de tarefa situa-se entre o reconhecimento de objetos pertencentes a um conjunto pequeno de classes bem estabelecidas a problemas abertos, isto é, sem solução exata (RUSS, 2006, p. 82).

O processo de análise de imagens de difração eletrônica de pontos em uma fotomicrografia descrito nesse trabalho é um exemplo de reconhecimento de imagens considerado de baixa complexidade. O processamento da imagem e a subsequente delimitação das regiões de interesse apresentados anteriormente servem de insumo para o processo de cálculo das informações necessárias para a comparação com o universo de informações dos materiais cadastrados. Essas duas tarefas (o cálculo e a comparação) resumem o processo de reconhecimento feito no trabalho.

As imagens resultantes da segmentação são, no processo de caracterização, transformadas em uma quantidade reduzida de informações armazenadas em estruturas de dados convenientes. Essa transformação é desenvolvida com a adoção de descritores, isto é, propriedades da imagem que a representam. É comum o uso de descritores geométricos, como medidas de diâmetro e perímetro, por exemplo. Para a caracterização das estruturas desse trabalho são adotados como descritores o centro de massa de cada região de interesse e sua área, o que permite definir a localização de todas as regiões e identificar a região central da difração (000).

Todos os pontos de interesse da imagem após a segmentação têm a mesma

intensidade e portanto, o cálculo do centro de massa limita-se à obtenção da média aritmética de suas coordenadas cartesianas. A área é definida como a quantidade de pontos de cada região. A tabela 3 mostra um exemplo de uma estrutura de dados para armazenamento de um identificador numérico seqüencial (*id*), da área da região (*S*) e das coordenadas do centro de massa (x_0 e y_0) para cada região representada.

Tabela 3: Exemplo de estrutura de dados para armazenamento das propriedades usadas para a caracterização de uma imagem de fotomicrografia de difração de pontos.

<i>id</i>	<i>S</i>	x_0	y_0
0	153	260	247
1	50	344	298
2	38	343	200
3	13	316	150
...
n	S_n	x_{0n}	y_{0n}

Uma vez caracterizada, a imagem segmentada já não é mais necessária e para a identificação do material micrografado é preciso submeter os dados da caracterização ao processo de classificação, que nesse caso corresponde à identificação do centro de massa da região central da difração (região com maior área) e ao cálculo de sua distância aos centros de massa adjacentes, bem como do ângulo formado entre os segmentos que os une, conforme será visto adiante. A classificação, portanto, equivale aqui ao trabalho de análise de uma fotomicrografia de padrões de difração eletrônica de pontos efetuado por um microscopista eletrônico e será descrito em detalhes no capítulo de materiais e métodos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Em consonância com os objetivos desse trabalho, são apresentados nesse capítulo os métodos e as ferramentas usados para caracterização de estruturas e determinação de sistemas cristalinos a partir de imagens digitalizadas de fotomicrografias de difração de pontos.

Primeiramente são comentados os processos que precedem a obtenção da imagem de fotomicrografia digitalizada, a saber, a preparação das amostras e a operação do microscópio eletrônico.

Em seguida é exposta a metodologia para a análise de padrões de difração e caracterização de estruturas. Após, apresentam-se um resumo das funcionalidades do *software* criado para coleta dos dados necessários à análise e, com base nos conceitos estudados no Capítulo 1, uma explanação mais detalhada dos módulos (*scripts*) básicos elaborados para geração das tabelas de referência e dos resultados das análises dos dados obtidos.

Por fim, é explicado o algoritmo referente ao módulo de pré-processamento das imagens de fotomicrografias e identificação de pontos de difração nela contidos, pautado pelos tópicos de análise de imagens abordados na fundamentação teórica.

2.1. Requisitos da análise

Precedem a análise computacional das imagens de difração de pontos o processo de preparação das amostras vítreas e a visualização das amostras em microscópio eletrônico. A seguir é feita uma descrição resumida desses temas¹⁸.

Para a formação de vidros é preciso que um líquido seja super-resfriado sem cristalizar-se. O arranjo atômico e molecular nos vidros é similar ao dos líquidos, no entanto, mais compacto.

¹⁸ Uma explicação mais completa é encontrada em SILVA, 2007.

Os reagentes usados no LVD da FATEC-SP para produção de vidros são:

- Óxidos como SiO_2 e GeO_2 , além dos óxidos das famílias IV-A e VI-A: matrizes formadoras de vidro;
- Óxidos de metais pesados (vidros com concentrações de cátions de chumbo e/ou bismuto superiores a 50%): compõem com os óxidos relacionados acima conformações binárias ou ternárias e conferem propriedades físicas como alta densidade, alto índice de refração, dentre outras;
- Íons de terra-rara: usados para produção de material que favoreça a conversão ascendente de frequências;
- Nanopartículas metálicas: alteram propriedades relacionadas à luminescência dos vidros.

Como as nanopartículas correspondem às estruturas que esse trabalho tem por finalidade caracterizar, cabem algumas considerações adicionais.

Confinadas à superfície das nanopartículas metálicas existem densidades de cargas (nuvem eletrônica) que oscilam a uma determinada frequência. A essas oscilações dá-se o nome de *plasmons de superfície*.

A incidência de luz com a mesma frequência de oscilação dos *plasmons* de superfície ocasiona o fenômeno da ressonância. Ao estudo dessa interação chama-se *plasmônica*.

A presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com íons de terra-rara possibilita, em alguns casos, o aumento da luminescência, o que os torna interessantes para produção de novos materiais para uso em *laser*, *displays* e dispositivos optoeletrônicos.

O processo para fabricação de amostras vítreas aplicado pelo Laboratório de Vidros e Datação (LVD) da FATEC-SP está resumido no diagrama da figura 25.

Para caracterização dos materiais vítreos gerados, o LVD da FATEC-SP tem trabalhado em parceria com o Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IFUSP que, de posse das amostras, procede à tarefa de micrografá-las.

Para visualização das nanoestruturas é aplicado o seguinte procedimento:

- Uma amostra vítrea contendo nanopartículas metálicas é previamente moída e misturada em água;
- Com o uso de uma pipeta, a suspensão formada é depositada sobre uma micrograde com cerca de 3mm de diâmetro (normalmente de cobre ou níquel) recoberta por um filme polimérico;
- Aguarda-se o processo de evaporação, que pode ser acelerado ao colocar a micrograde com a amostra sob uma lâmpada incandescente;
- Verifica-se num microscópio óptico se a quantidade de material é suficiente;
- O material é disposto em um porta-amostras (um grampo próprio para suportar a grade) que é levado ao microscópio eletrônico de transmissão

Para o caso da análise das amostras vítreas geradas no LVD, como o desvio do feixe de elétrons é mais acentuado ao atingir partículas metálicas do que ao atingir o vidro, as nanoestruturas são identificadas por contraste nas micrografias.

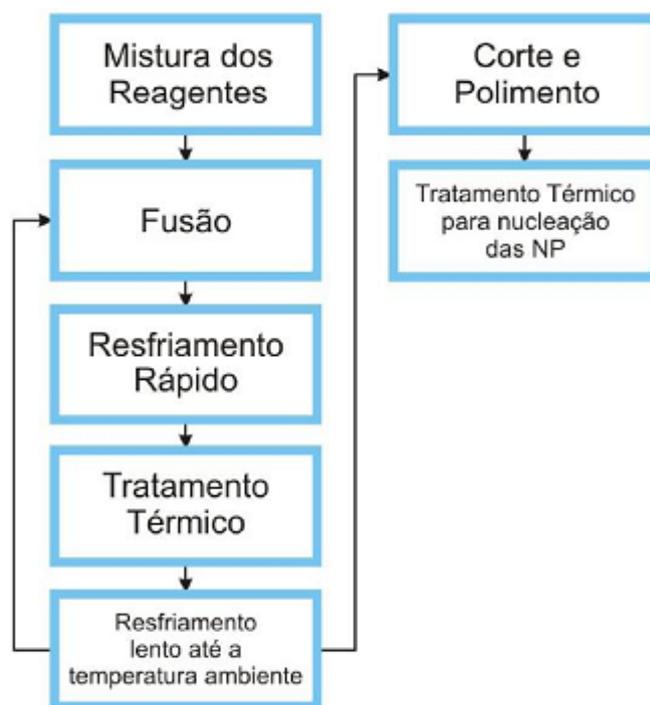


Figura 25: Processo de produção das amostras no LVD da FATEC-SP (NP sigla de nanopartículas).

O LME do IFUSP usa um MET, modelo *Philips CM 200* (Figura 26).

Nesse microscópio, o feixe eletrônico é focalizado na posição da amostra e a primeira imagem ampliada é formada após o feixe passar pela lente objetiva. Em seguida, as lentes intermediária e projetora ampliam ainda mais a região focalizada pela abertura seletora.

A imagem ampliada é então projetada sobre o anteparo fluorescente e eventualmente registrada em uma placa fotográfica.

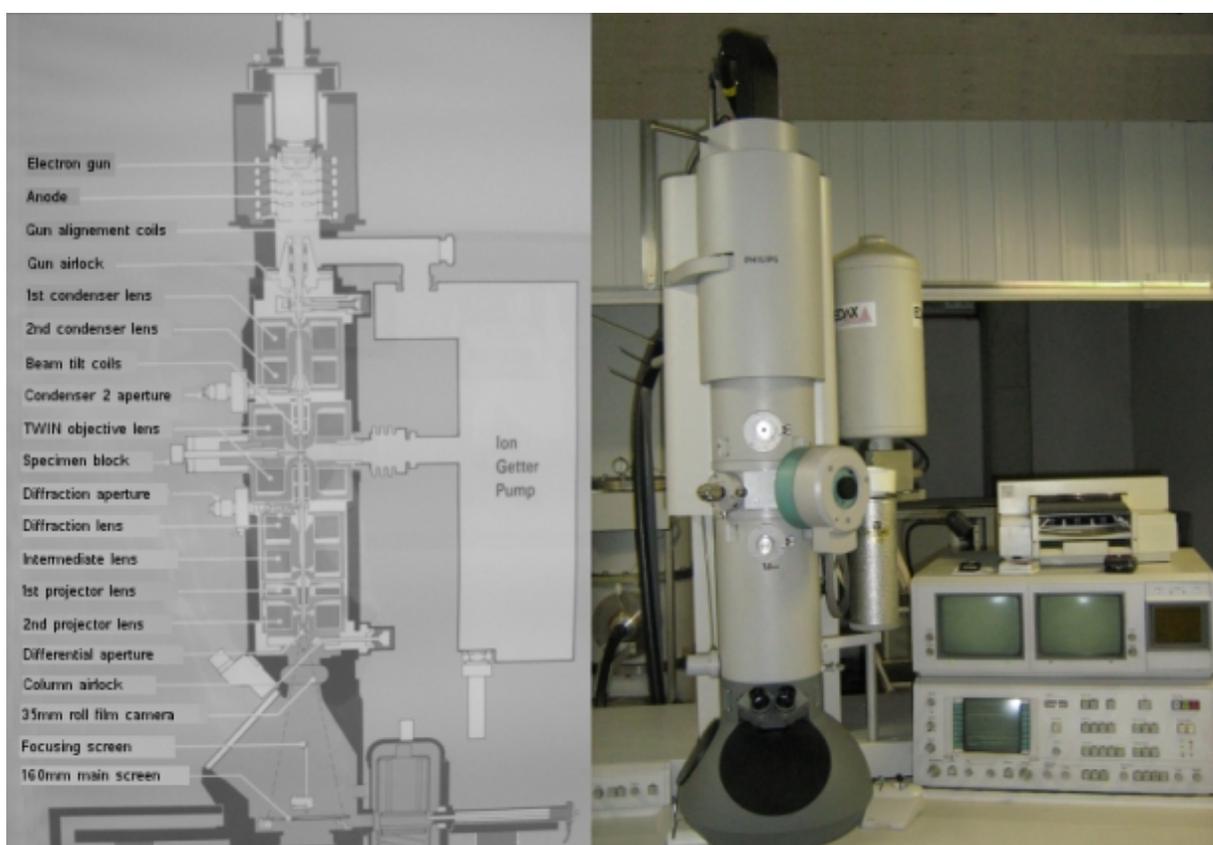


Figura 26: MET Philips CM200 – à esquerda, ilustração de uma secção e à direita fotografia do equipamento (cortesia do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP).

A fotomicrografia de difração obtida é digitalizada em um *scanner* de mesa e a imagem digital é armazenada em um arquivo no computador. A partir desse arquivo pode-se proceder com a análise da imagem por um programa específico para manipulação de fotomicrografias.

2.2. Ferramenta para operação de análises de fotomicrografias

Para a análise de fotomicrografias com auxílio de computador, foi desenvolvido um programa (*software*) em *C#*, uma linguagem genérica de programação criada pela empresa *Microsoft* para a geração de aplicativos a serem executados na plataforma *.NET*. A plataforma *.NET* é constituída por um conjunto de bibliotecas de classes que provêem uma variedade de ferramentas para auxiliar no desenvolvimento de aplicativos e um ambiente de execução, chamado *CLR* (*Common Language Runtime*), responsável por interpretar a linguagem intermediária *IL* (*Intermediate Language*) gerada por compiladores *.NET* (ALBAHARI; DRAYTON; MERRIL, 2001, p. 9).

A escolha pelo desenvolvimento do *software* decorreu da possibilidade de adaptação às necessidades específicas dos laboratórios envolvidos na pesquisa (LVD da FATEC-SP e LME do IFUSP). No entanto, optou-se por manter a interface de programação da aplicação flexível o bastante para possibilitar outras adaptações que permitissem seu uso em outras situações e para outras finalidades que não a análise de fotomicrografias de difração de pontos.

Foi decidido o emprego de classes do *Microsoft .NET Framework 3.5* para o desenvolvimento do programa. Assim, a instalação desse ambiente deve preceder à utilização do programa e dita os requisitos de *hardware* e *software* necessários¹⁹:

- Sistema operacional: Windows Server 2003, Windows Vista ou Windows XP;
- Processador: um PC com processador Pentium ou equivalente de 400Mhz (mínimo), ou processador Pentium ou equivalente de 1GHz ou superior (recomendado);
- Memória *RAM*²⁰: 96Mb (mínimo), 256Mb ou superior (recomendado);
- Espaço em disco: 500Mb de espaço disponível (recomendado);
- Monitor: de resolução de 800 colunas por 600 linhas com 256 cores (mínimo), ou de resolução de 1024 linhas por 768 colunas *high color*, 32 *bits*

¹⁹ Dados obtidos a partir do site da Microsoft em <http://download.microsoft.com/>.

²⁰ *Read Access Memory*: chip que confere a um PC memória temporária (volátil).

(recomendado).

O programa de análise de fotomicrografias não exige instalação. A cópia do arquivo executável para uma pasta do sistema de arquivos de um sistema operacional que tenha o *Microsoft .NET Framework 3.5* instalado é suficiente para que possa ser executado. Na interface do programa é possível gravar um arquivo com os valores das configurações²¹, de forma que para toda a execução esses valores já sejam inicialmente preenchidos. Esse arquivo fica na mesma pasta e tem o mesmo nome do programa (incluindo o *.exe*) acrescido da extensão *.config*.

Segue uma relação com as principais funcionalidades do programa:

- Interface para visualização de arquivos de imagem;
- Ferramenta para visualização ampliada (*zoom in*) e reduzida (*zoom out*);
- Área para visualização e edição de arquivos *script* (códigos fonte de módulos que estendem as funcionalidades do programa);
- Ferramenta para marcação de pontos sobre a interface de visualização de imagens;
- Área de configuração de diversos parâmetros do aplicativo;
- Ferramenta para execução de *scripts*;
- Área para exibição de resultados (*HTML*²²) da execução de *scripts*.

Os módulos são desenvolvidos a partir de *scripts*. Os *scripts* são códigos fonte também em *C#* e podem ser criados em qualquer editor de textos (o programa desenvolvido para esse trabalho conta com um editor simples de texto para criação e alteração desses *scripts*). Uma vez editados eles podem ser compilados (geração de código executável) e executados dentro da própria interface de edição de *scripts*, ou a partir da interface de visualização de imagens do programa.

Esse modelo permite acesso a todas as bibliotecas de *C#*, o que confere bastante poder e flexibilidade ao operador do programa: virtualmente todos os recursos da linguagem e boa parte dos recursos do sistema operacional estão disponíveis para execução em um *script*.

²¹ Opção *marcar configurações atuais como padrão*.

²² *Hypertext Markup Language*: formato usado para exibição de páginas em navegadores Internet.

Na interface de visualização de imagens podem ser executados *scripts* de pré-análise, para indicação automática de pontos de interesse da imagem, ou *scripts* de análise, responsáveis pelo processo de identificação do tipo de imagem, que para esse trabalho corresponde à identificação do material analisado, com base no padrão de difração de pontos apresentado.

A execução na interface de edição de *scripts* tem a finalidade principal de permitir a geração de dados a partir do programa. Esses módulos são processados como aplicativos isolados.

O fluxo básico de execução do programa para a análise de imagens digitalizadas de fotomicrografias de difração de pontos pode ser resumido nos seguintes tópicos:

- O operador acessa o programa e abre o arquivo de imagem a ser analisado;
- A escala da imagem é indicada com o uso de um mecanismo apontador²³ ;
- As regiões de interesse são selecionadas (o módulo de pré-análise pode ser usado a fim de indicar os pontos a serem marcados, ou essa escolha pode ser feita diretamente sobre a imagem sem o auxílio desse módulo);
- As configurações para execução do módulo de análise são preenchidas (valor de parâmetros de escala e genéricos, bem como o nome do arquivo de *script*, o método²⁴ a ser executado e a classe²⁵ a que pertence);
- A opção de execução do módulo é selecionada. Alguns parâmetros extraordinários podem ser solicitados durante a execução. Quando finalizada, o retorno da execução do módulo é apresentado na área de resultados.

No *apêndice A* são apresentadas as telas operacionais do programa com mais detalhes do fluxo de execução.

A integração do sistema ocorre com a passagem de parâmetros do programa para os módulos que, após finalizar a execução, retornam dados ao programa. Para que isso ocorra é preciso informar nas configurações a classe e o método de entrada de início de execução. Na interface de visualização de imagens isso é feito

²³ *Mouse, touchpad* e correlatos.

²⁴ Análogo a uma função matemática que em orientação a objetos corresponde a uma ação que um objeto pode executar e da qual eventualmente pode obter informações resultantes da execução.

²⁵ Conceito de orientação a objetos que corresponde a um modelo para criação de objetos.

ao preencherem-se os dados de configuração do *script de análise* e do *script de pré-análise*. Na área de edição de *scripts* esses dados podem ser informados dentro do código do *script* através de diretivas de pré-execução, porém, por padrão, são automaticamente considerados como nome da classe o próprio nome do arquivo de *script*, acrescido de um prefixo “C” e como o nome do método principal assume-se *Main*. Mais detalhes sobre o desenvolvimento de *scripts* podem ser encontrados na tela de informações do programa.

Para o trabalho em estudo foram desenvolvidos três *scripts*: um para geração de tabelas com dados teóricos para comparação com dados experimentais (*script de dados*), outro para execução da análise de imagens (*script de análise*) e um último para a indicação das regiões de interesse da imagem de difração de pontos (*script de pré-análise*). Nesse tópico será abordado o *script* de dados e nos dois seguintes os dois outros *scripts*.

Conforme visto na parte de microscopia eletrônica e cristalografia da fundamentação teórica, diferentes materiais apresentam diferentes conformações cristalográficas e, conseqüentemente, registram diferentes padrões de difração. Além do tipo de material, o padrão de difração depende ainda da orientação do feixe de elétrons, isto é, depende do ângulo com que o feixe incide sobre um cristal de uma amostra em um MET.

Dadas as medidas de ângulos entre as faces e tamanho de arestas de células unitárias de diversos materiais cristalinos, pode-se calcular, para diferentes ângulos de incidência de feixes eletrônicos (diferentes valores de h , k e l), os valores teóricos de distâncias interplanares para comparação com os valores experimentais medidos sobre a imagem e convertidos para a escala adequada.

Para a geração de tabelas de distâncias teóricas foi concebido o *script* de dados *GTab.cs* (no *apêndice B* encontram-se excertos do código fonte desse *script*). Nele são solicitados o nome do material, o sistema cristalino, os tamanhos de arestas da célula unitária, eventualmente os valores dos ângulos entre as faces e por fim, a faixa de valores de h , k e l para variação. Num primeiro registro da tabela são armazenados um identificador do tipo da estrutura cristalina do material e as medidas das arestas e ângulos entre as faces da célula unitária. Para cada valor da

faixa de h, k e l é calculado um valor teórico da distância interplanar do material e é gerado um registro na tabela de distâncias (uma linha no arquivo `.csv`²⁶). O nome do material informado é usado para dar nome também ao arquivo com a tabela.

O *script* permite também a inclusão do parâmetro *intensidade* (I) para valores específicos de h, k, l . O valor de I pode variar de 0 a 100 e, quando presente, é usado no *script* de análise para indicar valores de h, k, l com maior chance de representarem os índices de um plano que originou o ponto da imagem em análise, conforme será visto adiante. A tabela 4 mostra as relações para cálculo das distâncias interplanares d para os diferentes tipos de sistema cristalino, dados os parâmetros a, b e c , as arestas da célula unitária, α, β e γ , os ângulos entre as faces e os índices de Miller h, k e l .

Tabela 4: Relações para cálculo de distâncias interplanares para cada tipo de sistema cristalino.

Sistema cristalino	Arestas e ângulos	Relações para cálculo da distância interplanar
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \left[\frac{(1 + \cos(\alpha)) \cdot [(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \cos(\alpha)) \cdot (hk + kl + lh)]}{(1 + \cos(\alpha) - 2\cos^2(\alpha))} \right]$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{(a^2 \cdot \text{sen}^2(\beta))} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{(c^2 \cdot \text{sen}^2(\beta))} - \frac{(2hl \cos(\beta))}{(ac \cdot \text{sen}^2(\beta))}$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \cdot (s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{31}lh)$, onde $V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma))$ e $s_{11} = b^2c^2\text{sen}^2(\alpha)$ $s_{22} = a^2c^2\text{sen}^2(\beta)$ $s_{33} = a^2b^2\text{sen}^2(\gamma)$ $s_{12} = abc^2 \cdot (\cos(\alpha)\cos(\beta) - \cos(\gamma))$ $s_{23} = a^2bc \cdot (\cos(\beta)\cos(\gamma) - \cos(\alpha))$ $s_{31} = ab^2c \cdot (\cos(\gamma)\cos(\alpha) - \cos(\beta))$

Adaptado de: ANDREWS et al., 1971, p. 94

Apesar de envolverem cálculos trabalhosos, essas relações derivam da

²⁶ *Comma separated values*: arquivos com valores separados por vírgula ou ponto e vírgula.

aplicação de conceitos de geometria espacial e apresentam processamento computacional simples. O sistema triclinico representa a estrutura geométrica mais genérica e a partir da obtenção da relação que dá o valor da distância interplanar para esse sistema cristalino, deduz-se a relação para todos os outros sistemas.

Um conjunto de tabelas geradas pela execução do *script GTab* deve ser colocado sob uma pasta (diretório) do sistema de arquivos para ser usado como uma base de dados para a análise e caracterização de materiais a partir do padrão de difração de uma amostra fotomicrografada, como será visto na identificação de estruturas cristalinas.

2.3. Identificação de estruturas cristalinas

Dada uma lista com os pontos de interesse convenientemente selecionados na imagem de difração (os dois pontos que marcam os extremos da escala, o ponto central e os pontos adjacentes²⁷) e dadas também a escala da imagem, a constante de câmera²⁸ e uma base de tabelas de planos (*hkl*) e distâncias interplanares, a técnica para análise de fotomicrografias de difração de pontos consiste basicamente em definir segmentos que unam os pontos adjacentes ao ponto central e calcular seus tamanhos (distâncias) e os ângulos que formam entre si²⁹. Das medidas de distância obtém-se, a partir da relação 1.6, as distâncias interplanares experimentais. Para identificação do material analisado, essas medidas são comparadas com os valores de distância teóricos das tabelas da base de dados e com os valores de ângulos calculados a partir dessas distâncias e dos parâmetros citados acima.

A figura 27 mostra o fluxo básico resumido do processo de análise e

27 Opta-se por escolher os pontos mais próximos do ponto central por corresponderem a maiores valores de distâncias interplanares no espaço real, uma vez que para valores pequenos de distância interplanar há um maior número de valores de *hkl* possíveis, o que dificulta a análise.

28 Constante para uma determinada configuração de um MET. Corresponde ao produto entre o comprimento de onda associado aos elétrons do feixe e a distância da amostra até o plano de registro da imagem de difração (plano focal posterior).

29 Na análise de difração de anéis, a medição e comparação de valores restringe-se às distâncias, uma vez que para esses casos medidas angulares não fazem sentido.

caracterização de estruturas cristalinas adotado e abaixo segue o algoritmo desenvolvido no módulo de análise *Difracao.cs* (apêndice C) com mais detalhes.

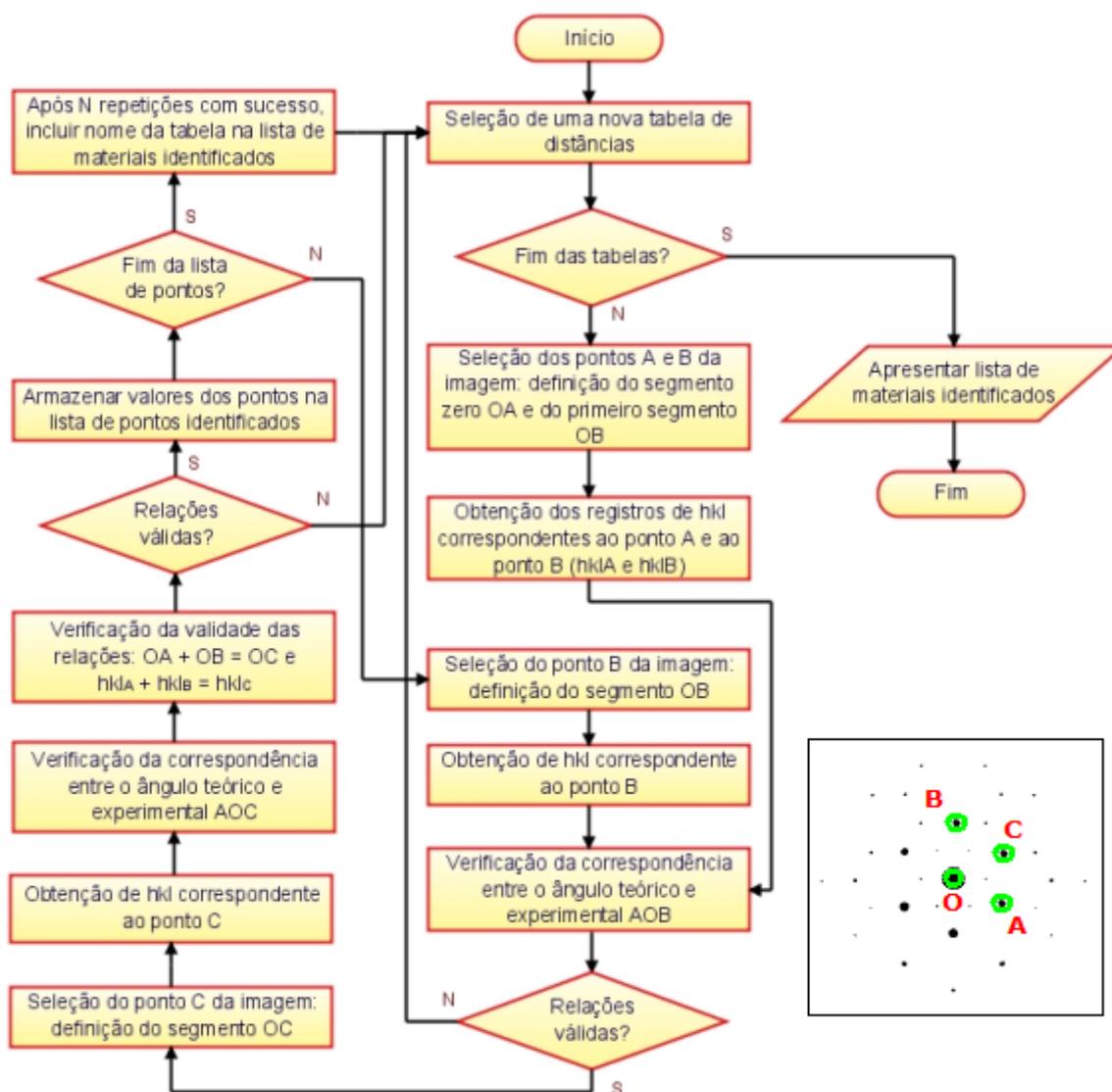


Figura 27: Fluxo básico para análise de imagem de fotomicrografia de pontos e identificação do material analisado (abaixo, à direita, referência dos pontos em uma imagem de difração).

Passos para a análise de imagens de fotomicrografias de difração de pontos³⁰:

1. Seleciona-se uma nova tabela de distâncias teóricas da base de tabelas;
 - Se não houver mais tabelas na base, deve-se seguir para o passo 15 para verificação das análises efetuadas e finalização do

³⁰ Baseado no processo de indexação descrito em BELK, 1979, p. 22.

procedimento;

2. Seguindo a ordem da lista de pontos dada como parâmetro, escolhe-se o primeiro ponto adjacente (ponto A) e obtém-se a distância experimental desse ponto ao ponto central (ponto O). Esse ponto formará com o ponto central o primeiro segmento (segmento OA de ângulo zero);
 - Se o fim da lista tiver sido atingido, retorna-se ao passo 1 para comparação com uma tabela de outro material;
3. Seleciona-se da tabela de distâncias lida no passo 1 uma lista de registros (lista A) com valores de h , k e l que apresentem distância teórica com diferença para a distância experimental inferior ao valor de um dado limite máximo l_d . Se a tabela de distâncias contiver valores de intensidade a lista de registros selecionada deve ser disposta na ordem inversa do valor de intensidade. Se não houver valores de intensidade para os registros da tabela de distâncias, a ordem da lista deve seguir a ordem crescente dos valores da diferença entre as distâncias teórica e experimental. Para valores de distância teórica idênticos, seleciona-se primeiro os registros com a menor quantidade de valores negativos;
 - Caso não existam registros que atendam à condição imposta por l_d , o material da tabela não coincide com o material da imagem em análise e deve-se retornar ao passo 1 para seleção de uma nova tabela;
4. Seguindo a ordem da lista de pontos dada como parâmetro, escolhe-se um novo ponto adjacente (ponto B) que formará com o ponto central um novo segmento (OB). Obtém-se o tamanho desse segmento (distância experimental) e o ângulo (AOB) que forma com o segmento de ângulo zero;
 - Caso o fim da lista de pontos tenha sido atingido, o material da tabela não coincide com o material da imagem em análise e deve-se retornar ao passo 1 para seleção de uma nova tabela;
5. Procede-se como no passo 3 para a seleção de uma lista de registros (lista B) da tabela de distâncias com valores teóricos próximos do valor de distância medido experimentalmente;

- Caso não se tenha obtido registros que satisfaçam o limite ℓ_d para a diferença entre as distâncias, o material da tabela não coincide com o material da imagem em análise e deve-se retornar ao passo 1;
6. Seguindo a ordem da lista A obtida no passo 3, selecionam-se os valores de h , k e l de um novo registro (registro $h_A k_A l_A$);
 - Se o fim dessa lista de registros tiver sido alcançado, o material da tabela não coincide com o material da imagem em análise e deve-se retornar ao passo 1;
 7. Seguindo a ordem da lista B obtida no passo 5, selecionam-se os valores de h , k e l de um novo registro (registro $h_B k_B l_B$);
 - Se o fim dessa lista tiver sido alcançado, deve-se retornar ao passo 6 para uma nova seleção de um registro $h_A k_A l_A$;
 8. A partir dos parâmetros informados na tabela (tamanhos das arestas e ângulos da célula unitária do material) e dos valores de $h_A k_A l_A$ e $h_B k_B l_B$ obtidos nos passos 6 e 7, calcula-se o ângulo teórico entre os planos que esses índices representam, usando as relações mostradas na tabela 5;
 9. Calculam-se a diferença entre o ângulo teórico obtido no passo 8 e o ângulo experimental obtido no passo 4;
 - Se essa diferença for maior que um dado limite ℓ_a , deve-se retornar ao passo 7 para uma nova seleção de um novo registro $h_B k_B l_B$;
 10. Repetem-se os passos de 4 a 9 para verificação de outro ponto adjacente (nessa iteração, lê-se todas as referências ao ponto B como C);
 11. Conforme descrito acima, sendo O o ponto central da difração, A o ponto adjacente do segmento de ângulo zero, B o ponto adjacente obtido na primeira iteração dos passos 4 a 9 e C o ponto obtido na execução do passo 10, é preciso verificar se, dada uma tolerância ℓ_v , vetorial, vale a seguinte relação vetorial: $\mathbf{OA} + \mathbf{OB} = \mathbf{OC} + \ell_v$. Deve-se então verificar se a soma dos valores dos índices h , k e l dos pontos A e B corresponde aos valores dos índices do ponto C³¹, isto é, se $h_A + h_B = h_C$, $k_A + k_B = k_C$ e $l_A + l_B = l_C$;
 - Se não valerem as relações acima, o material da tabela e o da

31 Com os valores dos índices h , k e l forma-se também um vetor perpendicular ao plano (hkl) .

imagem não coincidem e deve-se retornar ao passo 1;

- Se valerem, deve-se armazenar esses pontos numa *lista de pontos verificados*;

12. Repetem-se os passos de 4 a 11 por um dado número N de vezes;

13. Confere-se o número de itens na lista de pontos verificados (tratada no passo 11);

- Se houver N itens na lista de pontos verificados, o nome da tabela, que corresponde ao identificador do material, é armazenado em uma *lista de materiais identificados*.

14. Retorna-se ao passo 1 para verificação de um novo material (seleção de uma nova tabela);

15. Verifica-se a quantidade de itens da lista de materiais identificados;

- Se houver ao menos um item nessa lista, o material é dado como identificado e a lista é apresentada;
- Se não houver itens nessa lista, o material é dado como não identificado na base de tabelas fornecida.

Os valores dos limites ℓ_d , ℓ_α , $|\ell_v|$ e do número de iterações N são parâmetros definidos pelos técnicos em microscopia. Nesse trabalho são usados $\ell_d = 0,09\text{Å}$, $\ell_\alpha = 2^\circ$, $|\ell_v| = 10\%$ e o valor de N está relacionado ao número de pontos adjacente selecionados na imagem.

Essa versão do algoritmo pressupõe que a ordem de escolha dos pontos selecionados, isto é, a seqüência dos pontos O, A, B e C na lista passada ao método de análise, seja convenientemente feita pelo usuário do programa. Isso porque, como visto acima, a soma vetorial dos segmentos formados por esses pontos deve ser verificada. Como os pontos B e C são obtidos N vezes, o usuário deve então estar atento a esse fato para uma escolha adequada dos pontos, de modo que a partir da seleção do segmento de ângulo zero OA, dois a dois os pontos selecionados formem com esse segmento uma figura que se aproxima de um paralelogramo e numa ordem tal que o último ponto escolhido seja oposto ao ângulo

formado no vértice do ponto central³². Como citado no passo 8, para o cálculo do ângulo entre dois planos (hkl) são usadas as relações constantes da tabela 5.

Tabela 5: Relações para cálculo do ângulo ϕ entre dois planos (hkl) para os diferentes sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Arestas e ângulos	Relações para cálculo do ângulo interplanar
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos(\phi) = \frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos(\phi) = \frac{\left[\frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2)}{a^2} + \frac{(l_1 l_2)}{c^2} \right]}{\sqrt{\left[\frac{(h_1^2 + k_1^2)}{a^2} + \frac{(l_1^2)}{c^2} \right] \cdot \left[\frac{(h_2^2 + k_2^2)}{a^2} + \frac{(l_2^2)}{c^2} \right]}}$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos(\phi) = \frac{\left[\frac{(h_1 h_2)}{a^2} + \frac{(k_1 k_2)}{b^2} + \frac{(l_1 l_2)}{c^2} \right]}{\sqrt{\left[\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right] \cdot \left[\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right]}}$
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $< 120^\circ$	Os índices dos planos devem ser convertidos como segue e deve ser aplicada a relação para estruturas hexagonais usando os novos índices: $h_1' = \frac{1}{3} \cdot (2h_1 + k_1 + l_1), \quad k_1' = \frac{1}{3} \cdot (k_1 + l_1 - h_1), \quad l_1' = \frac{1}{3} \cdot (l_1 - h_1 - 2k_1)$ $h_2' = \frac{1}{3} \cdot (2h_2 + k_2 + l_2), \quad k_2' = \frac{1}{3} \cdot (k_2 + l_2 - h_2), \quad l_2' = \frac{1}{3} \cdot (l_2 - h_2 - 2k_2)$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$\cos(\phi) = \frac{\left[h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} \cdot (h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} \cdot l_1 l_2 \right]}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} \cdot l_1^2 \right) \cdot \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} \cdot l_2^2 \right)}}$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\cos(\phi) = \frac{[f(h_1, k_1, l_1, h_2, k_2, l_2)]}{\sqrt{f(h_1, k_1, l_1, h_1, k_1, l_1) \cdot f(h_2, k_2, l_2, h_2, k_2, l_2)}}$, onde $f(h_n, k_n, l_n, h_m, k_m, l_m) = \frac{(h_n h_m)}{a^2} + \frac{(k_n k_m)}{b^2} \cdot \text{sen}^2(\beta) + \frac{(l_n l_m)}{c^2} - \frac{(l_n h_m + l_m h_n)}{ac} \cos(\beta)$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\cos(\phi) = \frac{F}{(A_{h_1 k_1 l_1} \cdot A_{h_2 k_2 l_2})}$, onde $F = h_1 h_2 b^2 c^2 \text{sen}^2(\alpha) + k_1 k_2 a^2 c^2 \text{sen}^2(\beta) + l_1 l_2 a^2 b^2 \text{sen}^2(\gamma)$ $+ a b c^2 \cdot (\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma)) \cdot (k_1 h_2 + h_1 k_2)$ $+ a b^2 c \cdot (\cos(\gamma) \cos(\alpha) - \cos(\beta)) \cdot (h_1 l_2 + l_1 h_2)$ $+ a^2 b c \cdot (\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)) \cdot (k_1 l_2 + l_1 k_2)$ e $A_{hkl} = \sqrt{s_1 + s_2 + s_3 + s_4}$, em que $s_1 = h^2 b^2 c^2 \text{sen}^2(\alpha) + k^2 a^2 c^2 \text{sen}^2(\beta) + l^2 a^2 b^2 \text{sen}^2(\gamma)$ $s_2 = 2 h k a b c^2 \cdot (\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma))$ $s_3 = 2 h l a b^2 c \cdot (\cos(\gamma) \cos(\alpha) - \cos(\beta))$ $s_4 = 2 k l a^2 b c \cdot (\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha))$

Adaptado de: ANDREWS et al., 1971, p. 95

³² Sabe-se, da geometria vetorial, que a soma de dois vetores corresponde à diagonal de um paralelogramo que tem como arestas cada um desses vetores.

Se comparado com o método computacional, o procedimento para análise manual apresenta algumas diferenças. Após obtenção da medida da escala, o ponto central da difração é identificado. Os pontos adjacentes são escolhidos de modo que para cada ponto, o vetor correspondente ao segmento que forma com o ponto central participe de uma soma vetorial que envolva os segmentos correspondentes a outros dois pontos adjacentes. Sobre a fotomicrografia de padrão de difração eletrônica de pontos são medidos os tamanhos dos segmentos e os ângulos que formam com o segmento determinado pelo ponto central e pelo primeiro ponto selecionado. São analisadas tabelas de distâncias interplanares de um conjunto pré-selecionado de tabelas candidatas. Encontrados os índices h , k e l para esses pontos, é calculado o ângulo teórico esperado e comparado com o ângulo experimental obtido. Ao final, verificam-se os dados de distância e ângulo para um terceiro ponto adjacente que represente a soma vetorial dos índices desses dois outros pontos adjacentes.

2.4. Método para identificação de regiões

Conforme informado na fundamentação teórica, um primeiro passo para a delimitação de regiões é a aplicação de *thresholding*. Porém, para empregar essa técnica é necessário antes encontrar um valor conveniente de T , o limite que divide os pontos da imagem em dois grupos: os pontos com valor 0 (menores que ou iguais a T), e os pontos com valor 1 (maiores que T). Para definir esse valor limite pode-se adotar o seguinte procedimento³³:

1. Seleção de uma estimativa inicial para T ;
2. Segmentação da imagem usando T , o que produzirá dois grupos de *pixels*: G_1 , com valores de tonalidade de cinza superiores a T e G_2 , com tonalidades de cinza inferiores ou iguais a T ;
3. Obtenção do histograma de intensidades;
4. Adoção de um novo valor de T correspondente ao tom de cinza associado ao

33 Adaptação do método proposto por Gonzales e Woods (2002, p. 599) ao problema da pesquisa.

ponto médio do eixo de intensidades (mediana) entre os valores máximos de G_1 e G_2 ;

5. Repetição dos passos 2 a 4 até que a diferença entre o valor de T obtido para duas iterações sucessivas seja inferior a um parâmetro dT pré-definido.

O valor de T encontrado é então usado para aplicação de *thresholding* e, conforme a relação 1.10, obtenção de uma nova imagem (binária) .

Ainda de acordo com o que foi exposto na fundamentação teórica, após a aplicação de *thresholding* é preciso identificar isoladamente cada uma das regiões de interesse pela aplicação da técnica de rotulação de componentes conectados.

Existem diversos métodos para a execução do processo de rotulação de componentes conectados. Um dos mais simples é o *método de rotulação recursivo*. Em essência ele consiste em percorrer todos os pontos da imagem e ao encontrar um ponto de interesse, percorrer todos os pontos da vizinhança à procura de novos pontos de interesse e para cada ponto de interesse encontrado, rotulá-lo e continuar o mesmo procedimento recursivamente até concluir a rotulação de todos os pontos de uma região. Segue-se então a busca de outras regiões de interesse na imagem.

Optou-se nesse trabalho pelo uso do *método de rotulação linha a linha*, por conferir a mesma facilidade de compreensão e elaboração do método recursivo e ainda ter a vantagem de ser mais eficiente. Esse método é composto por dois passos: um primeiro com a função de registrar equivalências e atribuir rótulos temporários aos pontos e um segundo passo para substituir os rótulos que tenham equivalentes de menor valor (SHAPIRO; STOCKMAN, 2002, p. 70).

A seguir é exposto o algoritmo do método de rotulação linha a linha de componentes conectados proposto no trabalho:

1. Transforma-se o valor 1 dos objetos da imagem binária de entrada em -1 (o valor zero representa o fundo da imagem);
2. Cria-se o rótulo (uma variável de rotulação) com valor inicial 1;
3. Percorrem-se todas as colunas de cada linha, todas as linhas da imagem e para cada ponto (*ponto corrente*) com valor -1 analisam-se os rótulos dos

pontos vizinhos³⁴, excetuando-se os pontos marcados como fundo, com valor zero, ou ainda não rotulados, com valor -1. Se um dos pontos vizinhos tiver um rótulo com valor inferior ao da variável de rotulação, atribui-se ao ponto corrente o valor do rótulo do ponto vizinho; caso um ponto adjacente tenha um rótulo com valor superior ao da variável de rotulação, armazena-se a equivalência entre esses dois rótulos em uma estrutura de dados conveniente. Se não houver pontos rotulados na adjacência, atribui-se ao ponto corrente o valor da variável de rotulação e acrescenta-se uma unidade ao valor dessa variável (novo rótulo);

4. Uma segunda vez percorrem-se todas as colunas de cada linha e todas as linhas da imagem. Para cada ponto que não seja fundo substitui-se o rótulo pelo rótulo equivalente, caso exista.

Conforme visto anteriormente, após a segmentação deve ser efetuada a caracterização da imagem, o que para a análise de fotomicrografias de padrões de difração de pontos proposta, equivale à obtenção dos descritores de área e centro de massa das regiões rotuladas ao final do processo de segmentação. Nesse novo contexto, essas medidas passam a representar a imagem.

A área de uma região corresponde à quantidade N de pontos que a compõe. Como após o processo de rotulação as regiões são unicamente identificadas pelo rótulo (o mesmo valor numérico para todos os pontos de uma mesma região), para a obtenção das áreas das regiões basta iterar os valores dos rótulos e para cada um, registrar a quantidade de elementos com esse valor.

O conceito de centro de massa para uma imagem é uma analogia com o conceito físico-matemático em que cada coordenada do centro de massa é uma média ponderada das correspondentes coordenadas dos pontos materiais e os pesos da média são as respectivas massas (RAMALHO; FERRARO; TOLEDO, 2008). Para imagens, em um domínio discreto, a massa equivale aos valores de intensidade atribuídos aos pontos.

Assim, para a presente aplicação, como a intensidade de todos os pontos é

³⁴ Pode-se adotar tanto o conceito de vizinhança-4 quanto o de vizinhança-8 para definição dos pontos adjacentes.

unitária, o cálculo do centro de massa pode ser resumido à relação abaixo:

$$(x_0, y_0) = \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}, \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \right), \quad (2.1)$$

onde (x_i, y_i) , representa as coordenadas de um dado ponto de uma região com N pontos e (x_0, y_0) representa o centro de massa dessa região.

A caracterização é a última etapa da pré-análise no presente trabalho. A classificação e identificação (reconhecimento) da imagem de difração é executada pelo módulo de análise, abordado no item 2.3.

O *apêndice D* apresenta mais detalhes do *script* do módulo de pré-análise.

3. RESULTADOS

Anteriormente à execução do módulo de análise e verificação foram empregados os módulos auxiliares de geração de dados (tabelas de índices hkl e correspondentes distâncias interplanares) e identificação de pré-análise (reconhecimento e indicação de pontos de interesse em uma fotomicrografia de difração eletrônica de pontos).

A seguir são mostrados os resultados obtidos com a execução desses módulos.

3.1. Resultados da execução do módulo de dados

Foi fornecido pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP uma listagem com os parâmetros cristalográficos³⁵ dos materiais usados para comparação com as amostras geradas pelo Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP. Nela cada material foi incluído em um grupo de materiais. De acordo com o material em análise é selecionado um grupo de materiais para comparação. O *anexo C* contém a lista dos grupos e dos materiais que os compõem, incluindo os respectivos sistemas cristalinos.

Para a geração das tabelas, o *script* do módulo de geração de dados (*GTab.cs*) foi adaptado a fim de permitir a leitura da listagem dos parâmetros cristalográficos do universo de materiais para análise e da faixa de variação dos índices hkl . Os arquivos gerados contém um primeiro registro com os parâmetros cristalográficos do material: o sistema cristalino (número de 1 a 7), as medidas das arestas da célula unitária (em angstroms) e os ângulos interplanares (em radianos). Os registros subseqüentes são compostos pelos valores variáveis de h , k e l , da distância calculada a partir desses índices e, eventualmente, do valor de intensidade correspondente. Para cada grupo de materiais o módulo cria uma pasta em que

³⁵ Características da célula unitária de um cristal: sistema cristalino, arestas e ângulos interplanares (origem: banco de dados do CNPq).

inclui as tabelas geradas.

Foram geradas 128 tabelas com faixa de variação de hkl de -7 a 7. Segue uma amostra do conteúdo de uma dessas tabelas:

Tabela 6: Registros do arquivo Al2O3_hexagonal.csv com a tabela de distâncias e índices interplanares para o material Al₂O₃ (hexagonal-alfa).

4;	4,7590;	4,7590;	12,9890;	1,57;	1,57;	2,09
-7;	-7;	-7;	0,3344;	0,00		
-7;	-7;	-6;	0,3358;	0,00		
-7;	-7;	-5;	0,3371;	0,00		
..		
0;	0;	-1;	12,9890;	0,00		
0;	0;	1;	12,9890;	0,00		
0;	0;	2;	6,4945;	0,00		
..		
7;	7;	5;	0,3371;	0,00		
7;	7;	6;	0,3358;	0,00		
7;	7;	7;	0,3344;	0,00		

3.2. Resultados da execução dos módulos de análise

Acessada uma imagem no programa, após a escolha dos dois pontos das extremidades da escala, pode-se proceder com a pré-análise para o reconhecimento das regiões de interesse da imagem do padrão de difração eletrônica de pontos.

Do LME do IFUSP foram obtidas imagens de fotomicrografias de difração de pontos, bem como os formulários preenchidos com as análises manuais de cada uma delas. A figura 28 mostra algumas imagens de difração analisadas.

Tanto a análise manual quanto a elaborada pelo *software* envolvem a escolha de pontos da imagem. Nem todos os pontos escolhidos na análise feita sem o auxílio de computador coincidiram com os escolhidos com o uso do programa. Isso explica os valores diferentes de índices hkl, distâncias e ângulos interplanares observados em alguns casos, o que não significa que os resultados sejam discordantes, desde que os materiais identificados sejam os mesmos.

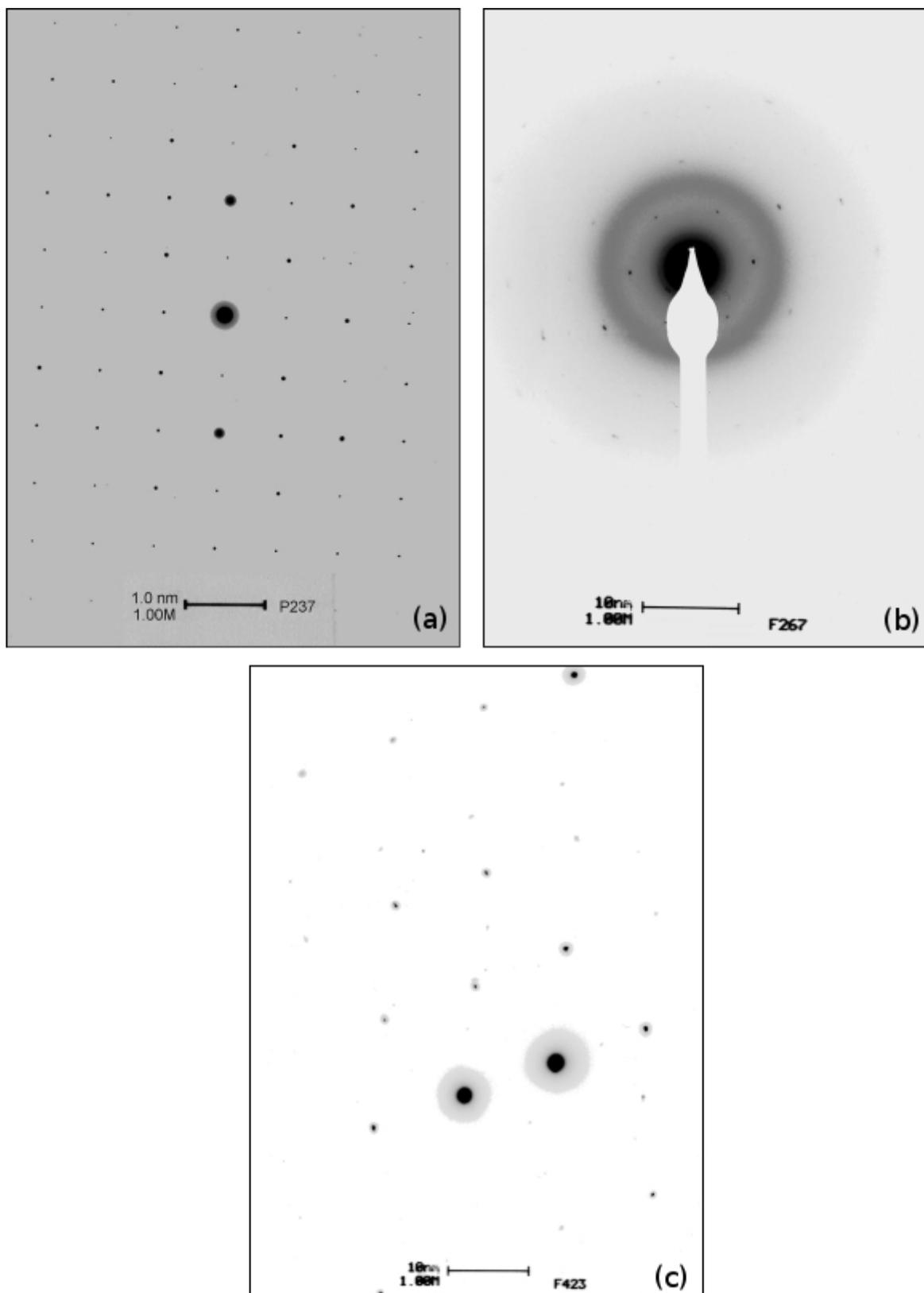


Figura 28: Negativo das fotomicrografias de difração eletrônica de pontos analisadas no trabalho. Identificação das imagens: P237 (a), F267 (b) e F423 (c).

No próximo tópico serão descritos os resultados obtidos com a análise computacional e manual das imagens de difração da figura 28.

3.2.1. Análise da imagem da primeira amostra (P237)

Seguem as imagens, os parâmetros e os resultados obtidos para a análise dessa fotomicrografia de difração de pontos.

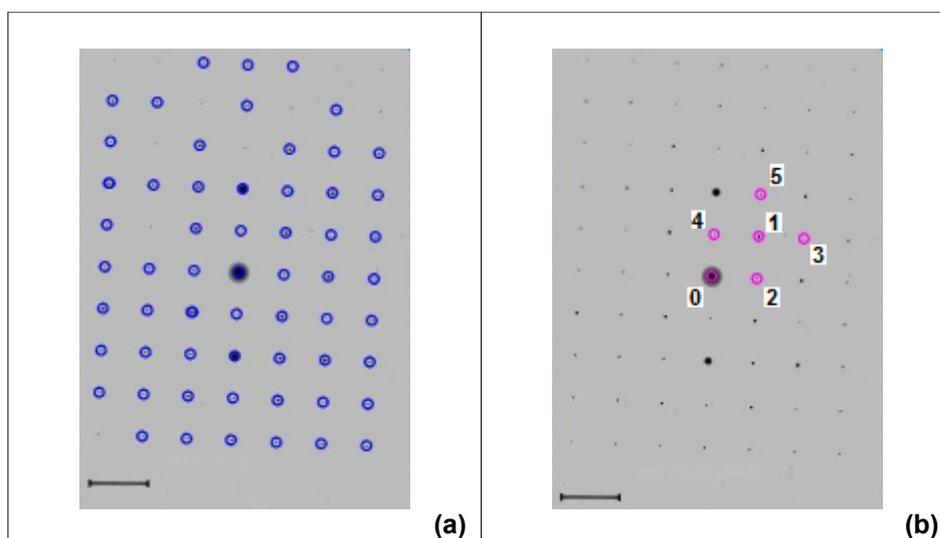


Figura 29: Referente à imagem P237 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).

Parâmetros da pré-análise (indicação de pontos de interesse):

- Imagem P237 (dimensões=705x993 *pixels*);
- Informações sobre a amostra³⁶: presença do elemento Mo;
- Coordenadas das extremidades da escala (em *pixels*): (275,925) e (404,926);
- Quantidade máxima de pontos indicados: 60;
- Limite de *threshold*: seleção automática pelo módulo.

³⁶ As informações, como a dos elementos presentes na amostra, servem para limitar o universo da pesquisa (definição de grupos de materiais candidatos). Essas informações podem ser fornecidas pelos responsáveis pela preparação da amostra e corroboradas por equipamentos adequados, como espectrógrafos, capazes de efetuar análises elementares da composição de materiais.

Parâmetros da análise:

- Coordenadas das extremidades da escala: mesmas da pré-análise;
- Escala medida na fotomicrografia (em mm): 10,5;
- Dobro da constante de câmera (Å nm): 58,58;
- Tolerância de distâncias (em angstroms): 0,09;
- Tolerância de ângulos (em graus): 2;
- Tolerância do módulo da diferença vetorial $|\mathbf{OA}+\mathbf{OB}-\mathbf{OC}|$: 10% de $|\mathbf{OA}+\mathbf{OB}|$;
- Posição dos pontos marcados (em *pixels*):
 - Ponto central: P0=(338,478);
 - Pontos adjacentes: P1=(438,393); P2=(434,483); P3=(534,398); P4=(343,389); P5=(442,304);
- Grupos de materiais para comparação: Molibdênio.

Observação: os parâmetros de escala, constante de câmera e tolerância de distâncias se aplicam à análise manual e têm os mesmos valores dos parâmetros da análise auxiliada por computador. Apenas a tolerância de ângulos para a análise manual é de 3 graus.

Resultados obtidos pela análise auxiliada pelo programa:

Foi identificado o material **MoO₃ ortorrômbico**.

O tempo de análise foi de **5 minutos**.

Detalhamento da análise pelo programa (material MoO₃ ortorrômbico):

- Parâmetros do material MoO₃: a=3,962; b=13,856; c=3,698; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 7: MoO₃ ortorrômbico - medidas e índices obtidos pelo programa.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	2,7419	2,7034	0	0	(1, 0, 1)
1: P0-P2	3,6435	3,6980	43,35	43,03	(0, 0, 1)
2: P0-P3	1,6999	1,6755	18,16	18,01	(1, 0, 2)
3: P0-P4	4,0370	3,9620	46,42	46,97	(1, 0, 0)
4: P0-P5	1,7752	1,7462	18,77	18,80	(2, 0, 1)

Observações: na coluna *dist. exp.* estão representadas as medidas

experimentais dos planos atômicos (em angstroms, já convertidas do espaço recíproco para o real); na coluna *dist. teór.*, a distância teórica (também em angstroms); na coluna *âng. exp.*, o ângulo experimental (em graus) entre o segmento correspondente (formado pelo ponto adjacente com o ponto central) e o segmento 0 (formado pelo primeiro ponto adjacente e o ponto central); na coluna *âng. teór.*, o ângulo teórico (em graus), calculado a partir dos índices do ponto adjacente do segmento corrente e dos índices do ponto adjacente do segmento 0; e na coluna *hkl* encontram-se os índices do plano (ponto adjacente) relacionado aos valores teóricos do ângulo e distância.

Resultados obtidos pela análise manual:

Foi identificado o material **MoO₃ ortorrômbico**.

O tempo de análise foi de aproximadamente **1 hora**.

Detalhamento da análise manual (material MoO₃ ortorrômbico):

- Parâmetros do material MoO₃: a=3,962; b=13,856; c=3,698; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 8: MoO₃ ortorrômbico - medidas e índices obtidos manualmente.

segmento	dist. exp.	dist. teór.	âng. exp.	âng. teór.	hkl
0: P0-P1	3,6613	3,6978	---	---	(0,0,1)
1: P0-P2	1,6501	1,6754	25,00	25,02	(1,0,2)
2: P0-P3	2,6627	2,7032	43,00	43,03	(1,0,1)
3: P0-P4	4,0370	3,9620	46,42	46,97	(2,0,1)
4: P0-P5	3,9053	3,9616	90,00	90,00	(1,0,0)

Considerações sobre a análise da imagem P237:

Para essa fotomicrografia de difração de pontos foram identificados os mesmos materiais em ambos os métodos e o tempo da análise auxiliada por computador foi de 8,33% do tempo da análise manual.

3.2.2. Análise da imagem da segunda amostra (F267)

Seguem as imagens, os parâmetros e os resultados obtidos para a análise dessa fotomicrografia de difração de pontos.

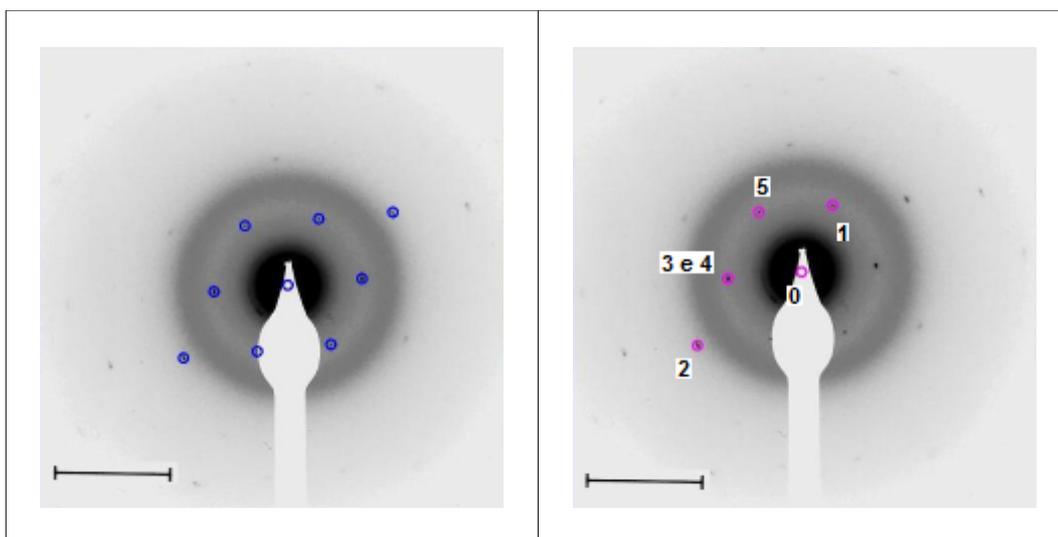


Figura 30: Referente à imagem F267 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).

Parâmetros da pré-análise (indicação de pontos de interesse):

- Imagem F267 (dimensões=1090x1630 *pixels*);
- Informações sobre a amostra: GP (GeO₂-PbO) 4%, Ag 0,5%, Er (72h)
- Coordenadas das extremidades da escala (em *pixels*): (405,1525) e (654,1530);
- Quantidade máxima de pontos indicados: 30;
- Limite de *threshold*: 200.

Observação: Devido à presença da haste na imagem, o ponto central na figura 30a foi indicado pela soma vetorial referente aos pontos adjacentes correspondentes a 5, 1 e 3 em 30b.

Parâmetros da análise:

- Coordenadas das extremidades da escala: mesmas da pré-análise;
- Escala medida na fotomicrografia (em mm): 10,4;
- Dobro da constante de câmera (Å nm): 58,58;
- Tolerância de distâncias (em angstroms): 0,09;
- Tolerância de ângulos (em graus): 2;
- Tolerância do módulo da diferença vetorial (**OA+OB-OC**): 10% de **|OA+OB|**;
- Posição dos pontos marcados (em *pixels*):
 - Ponto central: P0=(531,663);
 - Pontos adjacentes: P1=(597,521); P2=(309,819); P3=(374,677); P4=(374,677); P5=(440,536);
- Grupos de materiais para comparação: AgO, AgEr, AgGePb.

Observação: os parâmetros de escala, constante de câmera, sistema cristalino e tolerância de distâncias se aplicam à análise manual e têm os mesmos valores dos parâmetros da análise auxiliada por computador. Apenas a tolerância de ângulos para a análise manual foi de 3 graus.

Resultados obtidos pela análise auxiliada pelo programa:

Foram identificados os materiais **Pb₃O₄ tetragonal**, **Pb₅Ge₃O₁₀ hexagonal**;
O tempo de análise foi de **10 minutos**.

Detalhamento da análise pelo programa (material Pb₃O₄ tetragonal):

- Parâmetros do material: a=8,815; b=8,815; c=6,565; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 9: Pb₃O₄ tetragonal - medidas e índices obtidos pelo programa.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	4,4793	4,5203	---	---	(1,1,1)
1: P0-P2	2,5851	2,5658	150,02	150,01	(-1,-3,-1)
2: P0-P3	4,4499	4,4075	120,02	120,85	(0,-2,0)
3: P0-P4	4,4499	4,4075	120,02	120,85	(0,-2,0)
4: P0-P5	4,4894	4,5203	60,55	61,70	(1,-1,1)

Detalhamento da análise pelo programa (material $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ hexagonal):

- Parâmetros do material: $a=10,1900$; $b=10,1900$; $c=10,6240$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 10: $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ hexagonal - medidas e índices obtidos pelo programa.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	4,4793	4,4124	---	---	(2,0,0)
1: P0-P2	2,5851	2,5475	150,02	150,00	(-2,-2,0)
2: P0-P3	4,4499	4,4124	120,02	120,00	(0,-2,0)
3: P0-P4	4,4499	4,4124	120,02	120,00	(0,-2,0)
4: P0-P5	4,4894	4,4124	60,55	60,00	(2,-2,0)

Resultados obtidos pela análise manual:

Foram identificados os materiais Pb_3O_4 tetragonal, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ hexagonal; O tempo de análise foi de **2 horas e 30 minutos**.

Detalhamento da análise manual (material Pb_3O_4 tetragonal):

- Parâmetros do material: $a=8,815$; $b=8,815$; $c=6,565$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 11: Pb_3O_4 tetragonal - medidas e índices obtidos manualmente.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	4,4718	4,5203	---	---	(1,1,1)
1: P0-P2	2,5806	2,5659	148,00	150,01	(-1,-3,-1)
2: P0-P3	4,4045	4,4075	120,00	120,85	(0,-2,0)
3: P0-P4	4,4718	4,5203	63,00	61,70	(1,-1,1)

Detalhamento da análise manual (material $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ hexagonal):

- Parâmetros do material: $a=10,1900$; $b=10,1900$; $c=10,6240$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 12: $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ hexagonal - medidas e índices obtidos manualmente.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	4,4718	4,4124	---	---	(2,0,0)
1: P0-P2	2,5806	2,5475	148,00	150,00	(-4,2,0)
2: P0-P3	4,4045	4,4124	120,00	120,00	(-2,2,0)
3: P0-P4	4,4718	4,4124	63,00	120,00	(0,2,0)

Considerações sobre a análise da imagem F267:

Para essa fotomicrografia de difração de pontos foram identificados os mesmos materiais em ambos os métodos e o tempo da análise auxiliada por computador foi de 6,67% do tempo da análise manual.

3.2.3. Análise da imagem da terceira amostra (F423)

Seguem as imagens, os parâmetros e os resultados obtidos para a análise dessa fotomicrografia de difração de pontos.

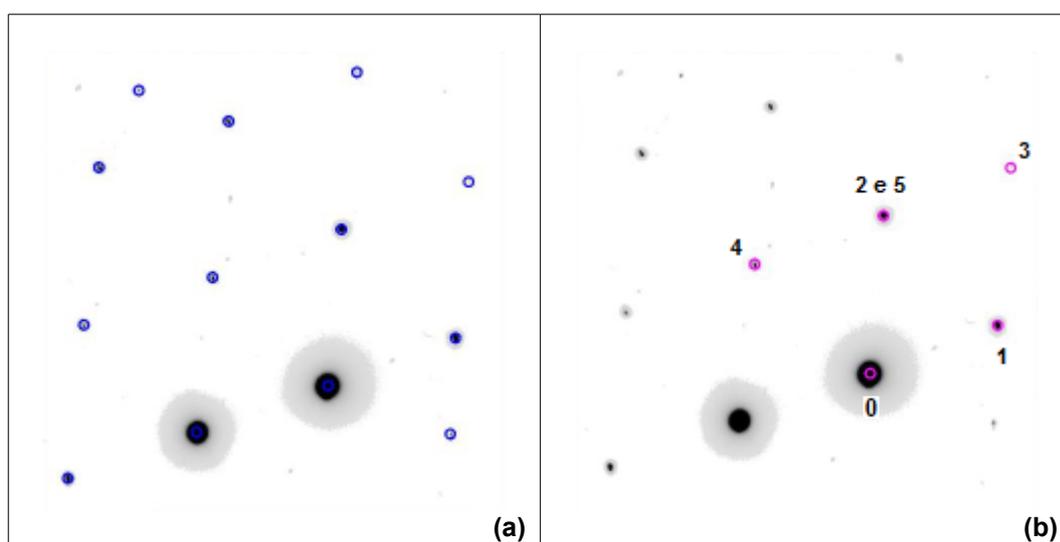


Figura 31: Referente à imagem F423 - pontos indicados pelo módulo de pré-análise (a) e seqüência de pontos marcados para análise (b).

Parâmetros da pré-análise (indicação de pontos de interesse):

- Imagem F423 (dimensões=1362x1936 *pixels*);

- Informações sobre a amostra: Al_2O_3 1% Mg
- Coordenadas das extremidades da escala (em *pixels*): (585,1831) e (834,1833);
- Quantidade máxima de pontos indicados: 17;
- Limite de *threshold*: 50.

Observações: Na figura 31a, o ponto correspondente ao ponto 3 de 31b foi indicado pela soma vetorial dos pontos 1 e 2.

Parâmetros da análise:

- Coordenadas das extremidades da escala: mesmas da pré-análise;
- Escala medida na fotomicrografia (em mm): 10,4;
- Dobro da constante de câmera (Å nm): 59,51;
- Tolerância de distâncias (em angstroms): 0,09;
- Tolerância de ângulos (em graus): 2;
- Tolerância do módulo da diferença vetorial ($\mathbf{OA+OB-OC}$): 10% de $|\mathbf{OA+OB}|$;
- Posição dos pontos marcados (em *pixels*):
 - Ponto central: $P_0=(915,1198)$;
 - Pontos adjacentes: $P_1=(1186,1096)$; $P_2=(940,864)$; $P_3=(1214,761)$; $P_4=(669,966)$; $P_5=(940,864)$;
- Grupos de materiais para comparação: Alumina.

Observação: os parâmetros de escala, constante de câmera, sistema cristalino e tolerância de distâncias se aplicam à análise manual e têm os mesmos valores dos parâmetros da análise auxiliada por computador. Apenas a tolerância de ângulos para a análise manual foi de 3 graus.

Resultados obtidos pela análise auxiliada pelo programa:

Foi identificado o material Al_2O_3 hexagonal (alumina alfa);

O tempo de análise foi de **5 minutos**.

Detalhamento da análise pelo programa (material Al_2O_3 hexagonal):

- Parâmetros do material: $a=4,759$; $b=4,759$; $c=12,989$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 13: Al_2O_3 hexagonal - medidas e índices obtidos pelo programa.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	2,4604	2,3795	---	---	(1,1,0)
1: P0-P2	2,1271	2,0853	65,09	64,01	(2,-1,3)
2: P0-P3	1,3455	1,3095	34,99	34,36	(3,0,3)
3: P0-P4	2,1069	2,0853	116,05	115,99	(1,-2,3)
4: P0-P5	2,1271	2,0853	65,09	64,01	(2,-1,3)

Resultados obtidos pela análise manual:

Foi identificado o material Al_2O_3 hexagonal (alumina alfa);

O tempo de análise foi de **1 hora**.

Detalhamento da análise manual (material Al_2O_3 hexagonal):

- Parâmetros do material: $a=4,759$; $b=4,759$; $c=12,989$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- Indexação dos planos (pontos) na imagem:

Tabela 14: Al_2O_3 hexagonal - medidas e índices obtidos manualmente.

segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	hkl
0: P0-P1	2,39	2,37	---	---	(1,1,0)
1: P0-P2	1,33	1,3095	35	34,36	(3,0,3)
2: P0-P3	2,1158	2,08	65	64,01	(2,-1,3)
3: P0-P4	2,095	2,08	116	115,99	(1,-2,3)

Considerações sobre a análise da imagem F267:

Para essa fotomicrografia de difração de pontos foram identificados os mesmos materiais em ambos os métodos e o tempo da análise auxiliada por computador foi de 8,33% do tempo da análise manual.

3.2.4. Discussão dos resultados

Como esperado, os resultados obtidos, análogos para a análise manual e para a análise auxiliada por computador³⁷, apontam para um ganho de performance quando usado o *software* desenvolvido.

As análises realizadas servem para ilustrar valores de parâmetros utilizados e resultados obtidos.

Normalmente, qualquer automatização de processos subentende uma redução acentuada do tempo de execução. Isso significa que medições comparativas entre o tempo dispendido com a execução automatizada de um processo e o tempo com a execução sem automatização servem principalmente para indicar o quanto o processo automatizado é mais rápido. Foi nesse sentido que essa pesquisa foi conduzida, não sendo objetivo trabalhar com uma amostragem estatística, o que seria virtualmente inviável se considerados o limitado universo de laboratórios relacionados e a limitada quantidade de análises no período de experimentação.

Por fim, apesar de ser uma importante ferramenta para a análise da composição de materiais, é necessário observar que tanto a análise de difração eletrônica de pontos manual quanto a auxiliada por computador pelos métodos expostos, exigem que o microscopista tenha conhecimento dos possíveis elementos constituintes da amostra e, desse modo, possa selecionar os grupos de materiais para comparação. Por esse motivo, instrumentos que o ajudem nessa tarefa, como espectrógrafos, são de grande utilidade.

³⁷ Para esse trabalho a análise manual foi feita pelo técnico microscopista e a análise auxiliada por computador, pelo desenvolvedor do *software*.

CONCLUSÕES

A multidisciplinaridade do tema do presente trabalho permitiu um estudo abrangente de diversas áreas como nanociência e nanotecnologia, microscopia, ondulatória, análise e reconhecimento de imagens digitalizadas, técnicas para confecção de amostras vítreas e de caracterização de materiais pela identificação de padrões de difração eletrônica.

Foi desenvolvido um programa de computador para auxiliar laboratórios na tarefa de analisar imagens digitalizadas de fotomicrografias. O programa envolveu os aspectos tratados na fundamentação teórica e provou ser suficientemente flexível por permitir internamente a criação de módulos de execução para estender suas funcionalidades. Três módulos foram desenvolvidos e descritos no trabalho: um para a geração de dados de tabelas de distâncias e índices interplanares; um outro de pré-análise para processamento, segmentação e indicação de regiões a serem marcadas na imagem de difração eletrônica de pontos; e um último módulo de análise para identificação dos padrões de difração de pontos a partir das regiões selecionadas na imagem.

Conforme visto nos resultados, a aplicação do programa em conjunto com esses módulos contribuiu para uma melhora de cerca de 90% no tempo da análise executada nos laboratórios envolvidos na pesquisa. Esse aspecto tem relevância direta tanto para o microscopista, que é liberado de uma atividade repetitiva e morosa, quanto para os laboratórios que usam os resultados da análise, que com a otimização do processo podem obter seus dados mais rapidamente. Desse modo, os objetivos inicialmente traçados foram alcançados.

A perspectiva do desenvolvimento de outros módulos para aplicação do programa a outros tipos de análise indica um alto potencial de utilização da ferramenta e, como exposto na introdução, o *software* ficará disponível gratuitamente para laboratórios e instituições de ensino e pesquisa públicos. Essa característica, aliada aos estudos expostos na fundamentação teórica, faz com que o trabalho tenha cumprido os papéis acadêmico e social propostos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho foi direcionado à análise de fotomicrografias de padrões de difração eletrônica de pontos e por esse motivo é natural que a primeira sugestão seja estender a abrangência do projeto e detalhar a aplicação do programa à análise de difração de anéis, o que pode ser feito com pouco esforço, uma vez que, para efeitos de cálculo, a difração de anéis pode ser considerada um subtipo da difração de pontos em que apenas as medidas de distâncias são relevantes. Uma ferramenta interessante para auxiliar em análises desse tipo de fotomicrografias seria o módulo de pré-análise com um método para identificação dos anéis do padrão de difração. Apesar de apresentar alguma complexidade, esse módulo pode ter como base os diversos instrumentos para o tratamento de imagens desenvolvidos nesse trabalho para análise de uma difração de pontos.

Para uma melhora na identificação de regiões em módulos de pré-análise, pode-se também criar um método de refinamento de imagens para, por exemplo, reunir pontos próximos e remover pequenos conjuntos de pontos isolados.

Ainda sobre o módulo para indicação de regiões de interesse, é possível desenvolver um método para identificar o segmento da escala dentro da imagem, eliminando um dos primeiros passos que o usuário do programa precisa efetuar a fim de enviar os dados para pré-análise e posterior análise.

A partir dos temas abordados nesse trabalho, indica-se um aprofundamento nos estudos de outros padrões de difração eletrônica, bem como o de difrações de outras partículas, que não elétrons, para regiões mono e policristalinas.

Novos módulos para aplicação em novos problemas de análise de imagens de microscopia podem ser criados, como por exemplo, para análise automatizada de distribuição de tamanhos de nanoestruturas em fotomicrografias de ampliação.

Trabalhos desse tipo complementariam os estudos iniciados nessa pesquisa e contribuiriam para a ampliação do espectro de aplicação do programa desenvolvido, o que implicaria nos mesmos benefícios sociais, acadêmicos e profissionais propostos originalmente nesse projeto.

REFERÊNCIAS

ALBAHARI, Ben; DRAYTON, Peter; MERRIL, Brad. **C# Essentials**. 2nd ed. Sebastopol: O'Reilly, 2001. 216 p.

ANDREWS, K. W., et al. **Electron diffraction patterns**. 2nd ed. London: Adam Hilger, 1971. 239 p.

ATWATER, Harry A. The promise of plasmonics. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 56-63, Sep. 2007.

AZEVEDO, Ricardo B. de. Microscopia eletrônica. In: DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luís H. C.; MORAIS, Paulo C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: ArtLiber, 2006. cap. 5, p. 101-109.

BARONI, M. P. M. A. et al. Aplicação de programa de análise de imagens na interpretação de fotomicrografias de alta resolução de argilominerais. **Cerâmica**. São Paulo, v. 52, n. 322, p. 179-185, abr./jun. 2006.

BELK, J. A. **Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials**. London: Applied Science Publishers, 1979. 240 p.

BENDERSKY, Leonid A.; GAYLE, Frank W. Electron diffraction using transmission electron microscopy. **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**. Gaithersburg, v. 106, n. 6, p. 997-1012, Nov./Dec. 2001.

Bow, Sing-Tze. **Pattern recognition and image processing**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2002. 697 p.

Bragg, William L. The diffraction of X-rays by crystals. In: THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS, 22., 1922, Stockholm. **Nobel Lectures, Physics 1901-1921**. Amsterdam: Elsevier Publishing, 1967. p. 370-382.

CLARKE, L. J. **Surface crystallography: an introduction to low energy electron diffraction**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 304 p.

CLARKE, Ashley R.; EBERHARDT, Colin N. **Microscopy techniques for materials science**. Boca Raton: CRC Press, 2002. 424 p.

COELHO, L.F.S. **O que são aceleradores de partículas e por que são importantes**. Disponível em: <<http://omnis.if.ufrj.br/~fatomica/accelera.html>>. Acesso em: 07 dez. 2008.

CROPPER, William H. **Great physicists: the life and times of leading physicists from Galileo to Hawking**. New York: Oxford University Press, 2001. 512 p.

DE BROGLIE, Louis. **Recherches sur la théorie des quanta**. 1924. 128 f. Tese (Doutorado) - Faculté de science - Université de Paris, Paris, 1924.

DOUGLAS, Bodie E.; HO, Shih-Ming. **Structure and chemistry of crystalline solids**. New York: Springer, 2006. 354 p.

EDWARDS, Betty. **Desenhando com o lado direito do cérebro**. 10. ed. Rio de Janeiro: Ediouro, 1999. 299 p.

FEYNMAN, Richard P. There's Plenty of Room at the Bottom. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 1959, Pasadena. **Journal of Microelectromechanical Systems**. Berkley: IEEE Electron Devices Society, 1992. p. 60-66.

GALLETI, Silvia Regina. Introdução à microscopia eletrônica. **Biológico**. São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 33-35, jan./dez. 2003.

GONZALES, C. Rafael; WOODS, Richard E. **Digital image processing**. 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002. 779 p.

GOODHEW, Peter J.; HUMPHREYS, John; BEANLAND, Richard. **Electron microscopy and analysis**. 3rd ed. London: Taylor & Francis, 2001. 242 p.

GRUNER, George. Carbon Nanonets. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 48-55, Sep. 2007.

HALL, Cecil E. **Introduction to electron microscopy**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1966. 397 p.

HEIDENREICH, Robert D. **Fundamentals of transmission electron microscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1964. 414 p.

HEMPHILL, Jeffrey J. **Camera systems**. Disponível em: <http://www.geog.ucsb.edu/~jeff/115a/lectures/camera_systems.html>. Acesso em: 07 set. 2008.

ICDD. **ICDD overview**. Disponível em: <<http://www.icdd.com/profile/overview.htm>>. Acesso em: 07 dez. 2008.

JÄHNE, Bernd. **Digital image processing**. 5th ed. New York: Springer, 2002. 585 p.

MEDEIROS, Eliton S. de; PATERNO, Leonardo G.; MATTOSO, Luís H. C. Nanotecnologia. In: DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luís H. C.; MORAIS, Paulo C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: ArtLiber, 2006. cap. 1, p. 13-29.

MEEK, Geoffrey A. **Electron microscopy for biologists**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1973. 498 p.

MURPHY, Douglas B. **Fundamentals of light microscopy and electronic imaging**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001. 357 p.

O'HANLON, John F. **A user's guide to vacuum technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 536 p.

PADILHA, Angelo Fernando. **Microscopia eletrônica de transmissão**. 2001. 12 f. Notas de aula.

PERCHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer, 2003. 730 p.

POOLE, Charles P.; JR., Frank J. Owens. **Introduction to nanotechnology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 408 p.

RAMALHO, Francisco; FERRARO, Nicolau; TOLEDO, Paulo A. de. **Centro de massa**. Disponível em: <<http://www.moderna.com.br/moderna/didaticos/em/fisica/fundamentos/temas/centrodemassa.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2008.

RHODES, Gale. **Crystallography made crystal clear**: a guide for users of macromolecular models. 2nd ed. London: Academic Press, 2000. 304 p.

ROUKES, Michael. Plenty of room indeed. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 4-11, Sep. 2007.

RUSKA, Ernst. The development of the electron microscope and of electron microscopy. In: THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS, 86., 1986, Stockholm. **Nobel Lectures, Physics 1981-1990**. Singapore: World Scientific Publishing, 1993. p. 355-380.

RUSS, John C. **The image processing handbook**. 5th ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 832 p.

SCHAFMEISTER, Christian E. Molecular Lego. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 22-29, Sep. 2007.

SCHWARZENBACH, Dieter. **Crystallography**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 248 p.

SHAPIRO, Ehud; BENENSON, Yaakov. Bringing DNA computers to life. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 40-47, Sep. 2007.

SHAPIRO, Linda; STOCKMAN, George. **Computer vision**. Disponível em: <<http://www.cse.msu.edu/~stockman/Book/ch3.pdf>>. Acesso em: 04 out. 2008.

SHORTALL, Chris; HOLMES, Derek. **Diffraction and imaging**. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffraction/intro.php>>. Acesso em: 07 ago. 2008.

SILVA, Davinson Mariano da. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos), São Paulo, 2007.

WHITESIDES, George M.; LOVE, J. Christopher. The art of building small. **Scientific American Reports**. New York, v. 17, n. 3, p. 12-21, Sep. 2007.

APÊNDICE A – INTERFACE DO SOFTWARE

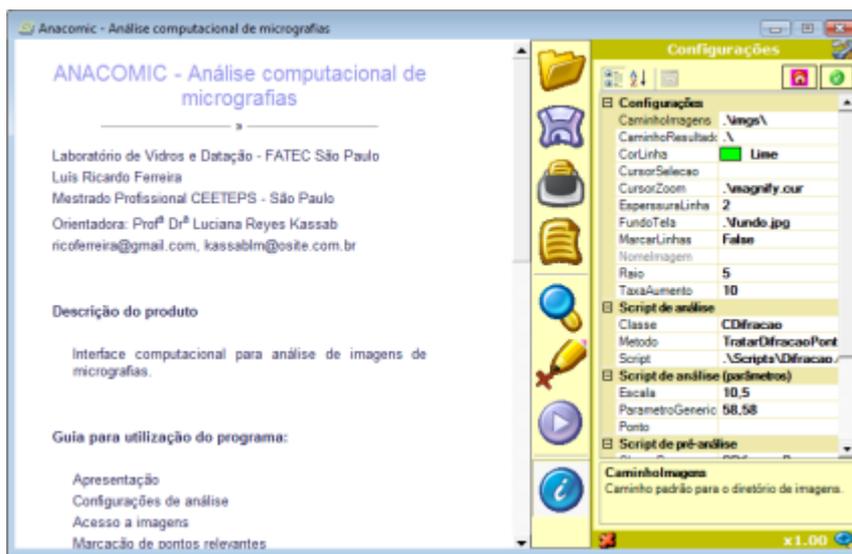
1. Componentes da interface:



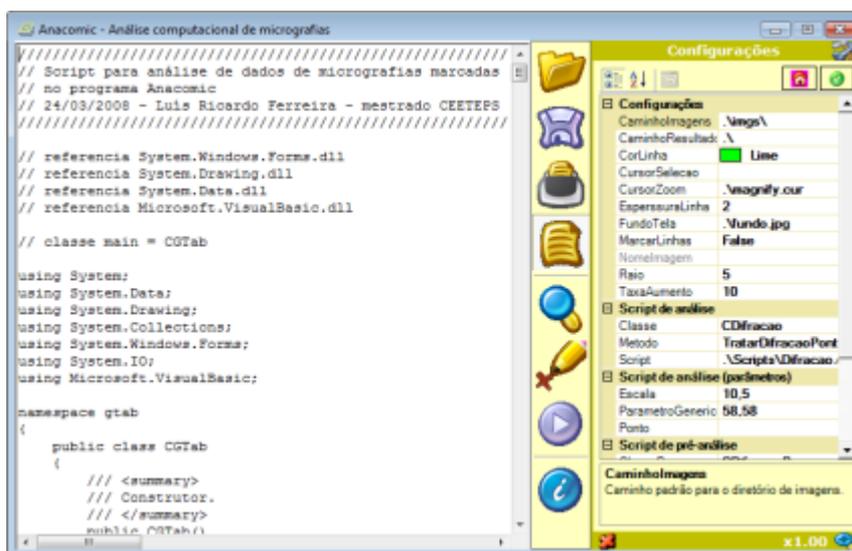
- Área de trabalho: contêiner para as áreas de informações, de visualização e edição de *scripts*, de visualização de imagens e seleção de regiões de interesse, e de visualização de resultados da execução de *scripts* de análise e de dados;
- Caixa de ferramentas: contém os botões para as funções³⁸ de abrir arquivos (arquivos de imagem e de script), gravar arquivos (arquivos de *script* e de resultados), imprimir resultados e informações, acessar área de visualização e edição de *scripts*, ampliar e reduzir a visualização de imagens, marcar pontos relevantes, processar *scripts* de dados, pré-análise e de análise, mostrar resultados e informações sobre o programa;
- Área de configuração: permite alterações de configurações genéricas, como cor e espessura da linha usada para marcar pontos, e de configurações específicas para os *scripts* de pré-análise e análise, tais como nome do arquivo de *script*, da classe e do método a serem chamados e os parâmetros a serem enviados;

³⁸ Foi seguida a ordem de cima para baixo dos botões apresentados na imagem para a descrição das funcionalidades.

- Área de *status*: apresenta dados de posição do cursor na área de visualização de imagens e nível de ampliação (*zoom*) empregado;
2. Área de Informações: apresenta dados relevantes sobre o programa, incluindo um guia de utilização;

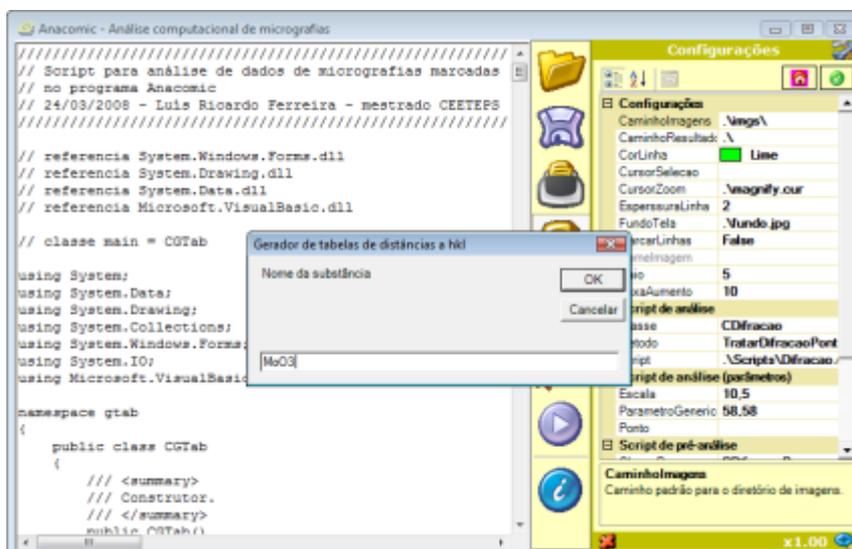


3. Área de visualização e edição de *scripts*:



4. Execução do módulo de geração de tabela:

- Solicitação de parâmetros



- Retorno no programa e arquivo csv gerado

O arquivo [MoO3.csv](#) foi gerado corretamente.

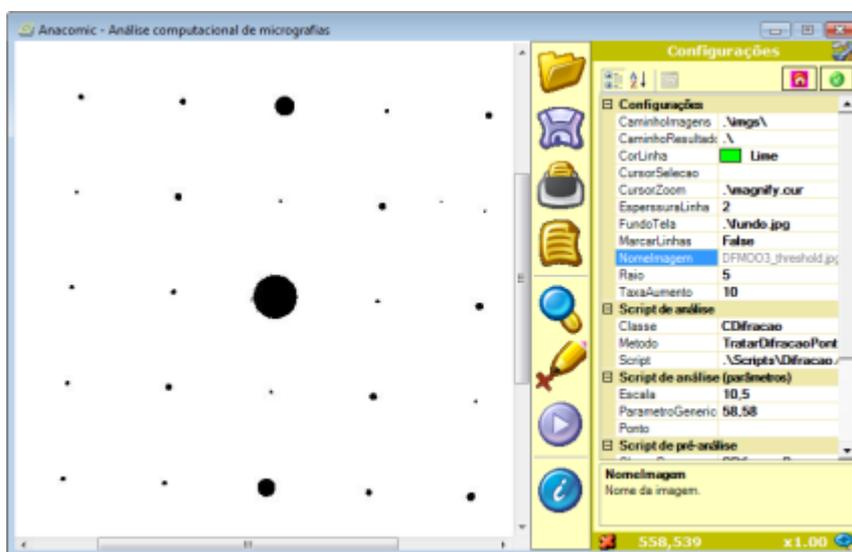
Parâmetros:
 a = 3,9620
 b = 13,8560
 c = 3,6980

Valores de distância teórica para as variações de hkl:

para (h:k:l) = (-5:-5:-5) -> d = 0,5307
 para (h:k:l) = (-5:-5:-4) -> d = 0,5879
 para (h:k:l) = (-5:-5:-3) -> d = 0,6481
 para (h:k:l) = (-5:-5:-2) -> d = 0,7044
 para (h:k:l) = (-5:-5:-1) -> d = 0,7462
 para (h:k:l) = (-5:-5:0) -> d = 0,7619
 para (h:k:l) = (-5:-5:1) -> d = 0,7462
 para (h:k:l) = (-5:-5:2) -> d = 0,7044
 para (h:k:l) = (-5:-5:3) -> d = 0,6481
 para (h:k:l) = (-5:-5:4) -> d = 0,5879
 para (h:k:l) = (-5:-5:5) -> d = 0,5307
 para (h:k:l) = (-5:-4:-5) -> d = 0,5342
 para (h:k:l) = (-5:-4:-4) -> d = 0,5928
 para (h:k:l) = (-5:-4:-3) -> d = 0,6545
 para (h:k:l) = (-5:-4:-2) -> d = 0,7128
 para (h:k:l) = (-5:-4:-1) -> d = 0,7561
 para (h:k:l) = (-5:-4:0) -> d = 0,7724
 para (h:k:l) = (-5:-4:1) -> d = 0,7561
 para (h:k:l) = (-5:-4:2) -> d = 0,7128

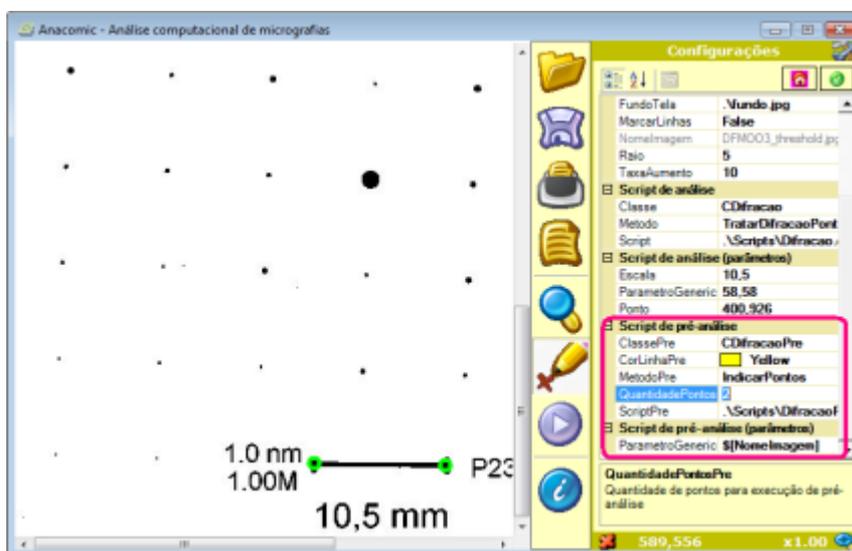
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	3	3,9620	13,8560	3,6980	0	0	0	
2	-5	-5,0000	-5,0000	0,5307				
3	-5	-5,0000	-4,0000	0,5879				
4	-5	-5,0000	-3,0000	0,6481				
5	-5	-5,0000	-2,0000	0,7044				
6	-5	-5,0000	-1,0000	0,7462				
7	-5	-5,0000	0,0000	0,7619				
8	-5	-5,0000	1,0000	0,7462				
9	-5	-5,0000	2,0000	0,7044				
10	-5	-5,0000	3,0000	0,6481				

5. Área de visualização de imagens e seleção de pontos³⁹:



6. Execução de módulo de pré-análise:

- caixas de script e de parâmetros de pré-análise, destacadas pelo quadro vermelho⁴⁰



³⁹ Para permitir uma melhor impressão em papel, optou-se por usar a imagem negativa da fotomicrografia e processada por *thresholding*.

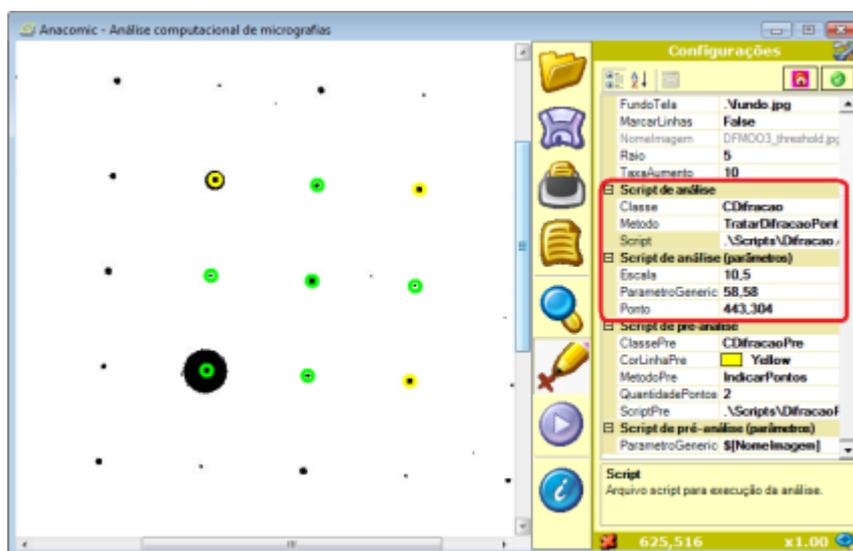
⁴⁰ Foi criada uma opção nas configurações para execução de pré-análise.

- pontos indicados pela execução da pré-análise (em amarelo)⁴¹



7. Execução de módulo de análise:

- pontos selecionados para análise (em verde), caixas de script e de parâmetros de análise, destacadas pelo quadro vermelho



⁴¹ Indicação automática de pontos.

- retorno da execução da análise

Anacom - Análise computacional de micrografias

SUBSTÂNCIA IDENTIFICADA: MoO₃.

ANÁLISE RESUMIDA

SUBSTÂNCIA MoO₃

EIXO ZERO

d(exp)	d(teo)	h	k	l
3,6158	3,698	0	0	1

DEMAIS EIXOS

ang(exp)	d(exp)	d(teo)	ang(teo)	h	k	l	df d	df ang
90,47	3,8205	3,8093	90,00	1	1	0	0,0112	0,4700
43,65	2,6370	2,6534	44,15	1	-1	1	0,0164	0,5000
25,20	1,6249	1,6634	25,89	1	-1	2	0,0385	0,6900
62,42	1,6833	1,6334	63,79	2	-3	1	0,0499	1,3700

Parâmetros informados:
Escala = 10,5
Constante de câmera (2*Lambda*L) = 58,58

Observações:
- tolerância para a verificação de distâncias para eixo
- tolerância para a verificação de distâncias para outro
- tolerância para a verificação de ângulos é de 2,00 (gr)

Configurações

Configurações

- CaminhoImagens: .\img\
- CaminhoResultados: \
- CorLinha: Lime
- CursorSelecção:
- CursorZoom: .\magnify.cur
- EspessuraLinha: 4
- FundoTela: .\undo.jpg
- MarcarLinhas: False
- NometImagem: DFM003_threshold.jp
- Raio: 5
- TaxaAumento: 10

Script de análise

- Classe: CDifracao
- Metodo: TratarDifracaoPont
- Script: .\Scripts\Difracao

Script de análise (parâmetros)

- Escala: 10,5
- ParametroGenerico: 58,58
- Ponto: 443,304

Script de pré-análise

Script: Arquivo script para execução de análise.

617,488 x1.00

APÊNDICE B – SCRIPT DE GERAÇÃO DE TABELAS

1. Nome: Gtab.cs
2. Descrição: *script* para geração de arquivo csv com tabela de distâncias para valores variáveis dos índices h , k e l . Além do arquivo csv, retorna os registros gerados para exibição na interface de visualização de resultados do programa.
3. Fluxo de execução:

Método	Principais funcionalidades
Main	<ul style="list-style-type: none"> - Método de entrada - Solicita parâmetros para geração da tabela: <ul style="list-style-type: none"> - Nome do material - Tipo de estrutura cristalina - Chama o método SolicitarTabelaIntensidades, para verificar se serão passados valores de intensidade. Se afirmativo, solicita valores de h, k e l e intensidade correspondentes - Chama o método GerarTabelaEstrutura, passando como parâmetro o tipo de estrutura escolhido e devolve seu retorno à interface do programa
GerarTabelaEstrutura	<ul style="list-style-type: none"> - Solicita parâmetros para geração da tabela: <ul style="list-style-type: none"> - medidas das arestas da célula unitária - ângulos entre as faces da célula unitária - Solicita valores máximo e mínimo de h, k e l para definição de uma faixa de variação - Itera os valores de h, k e l nessa faixa e para cada valor iterado, de acordo com o sistema cristalino, chama o método RetornarDistanciasEstruturaSistema correspondente - A partir do mesmo diretório de execução do programa, cria um subdiretório com nome <i>Tabelas</i>, caso já não exista, e com os dados retornados da execução do método RetornarDistanciasEstruturaSistema gera um arquivo com nome igual ao do material (extensão .csv). O arquivo tem o seguinte formato: <ul style="list-style-type: none"> - Um primeiro registro com um campo com o número (entre 1 e 7) representando o sistema cristalino, 3 campos para os valores de arestas da célula unitária e 3 valores de ângulos entre as faces da célula unitária - Uma série de registros com campos para os valores de h, k, l, distância interplanar e eventualmente a intensidade, caso tenha sido informada
RetornarDistanciasEstruturaSistema	<ul style="list-style-type: none"> - De acordo com o sistema cristalino, chama o método CalcularDistanciaEstruturaSistema correspondente para cálculo das distâncias, dados os parâmetros da estrutura e os valores de h, k e l passados
CalcularDistanciaEstruturaSistema	<ul style="list-style-type: none"> - Usa a relação da tabela 4 correspondente ao tipo de sistema cristalino para cálculo da distância interplanar

4. Trechos de código (métodos CalcularDistanciaEstruturaSistema):

```
// Métodos para cálculos de distâncias interplanares
// ...para estruturas cúbicas
private double CalcularDistanciaEstruturaCubica(double a, double h,
double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((1 / (a * a)) * ((h * h) + (k * k) + (l *
l))));
}
```

```
// ...para estruturas tetragonais
private double CalcularDistanciaEstruturaTetragonal(double a, double
c, double h, double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((1 / (a * a)) * ((h * h) + (k * k)) +
(1 / (c * c)) * (l * l))));
}
```

```
// ...para estruturas ortorrômbricas
private double CalcularDistanciaEstruturaOrtorrombica(double a,
double b, double c, double h, double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((h * h) / (a * a) + (k * k) / (b * b) +
(l * l) / (c * c)));
}
```

```
// ...para estruturas hexagonais
private double CalcularDistanciaEstruturaHexagonal(double a, double
c, double h, double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((4 / (3 * a * a)) * ((h * h) + (h * k) +
(k * k)) + ((l * l) / (c * c))));
}
```

```
// ...para estruturas romboédricas
private double CalcularDistanciaEstruturaRomboedrica(double alfa,
double a, double h, double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((1 / (a * a)) * (((1 + cos(alfa)) * (h *
h + k * k + l * l) - (1 - q(tan(alfa)) * (h * k + k * l +
l * h))) / (1 + cos(alfa) - 2 * q(cos(alfa))))));
}
```

```
// ...para estruturas monoclinicas
private double CalcularDistanciaEstruturaMonoclinica(double beta,
double a, double b, double c, double h, double k, double l)
{
    return (1 / Math.Sqrt((1 / (a * a)) * ((h * h) / q(sin(beta)))
+ (1 / (b * b)) * (k * k) + (1 / (c * c)) * ((l * l) /
```

```

        q(sin(beta))) - ((2 * h * l * cos(beta)) / (a * c *
        q(sin(beta)))));
    }

```

```

// ...para estructuras triclinicas
private double CalcularDistanciaEstructuraTriclinica(double alfa,
double beta, double gama, double a, double b, double c, double
h, double k, double l)
{
    double V2 = (a * a) * (b * b) * (c * c) * ((double)1 -
        q(cos(alfa)) - q(cos(beta)) - q(cos(gama)) + 2 *
        cos(alfa) * cos(beta) * cos(gama));

    double s11 = (b * b) * (c * c) * (q(sin(alfa)));
    double s22 = (a * a) * (c * c) * (q(sin(beta)));
    double s33 = (a * a) * (b * b) * (q(sin(gama)));
    double s12 = a * b * (c * c) * (cos(alfa) * cos(beta) -
        cos(gama));
    double s23 = (a * a) * b * c * (cos(beta) * cos(gama) -
        cos(alfa));
    double s31 = a * (b * b) * c * (cos(gama) * cos(alfa) -
        cos(beta));

    return (1 / Math.Sqrt(((double)1 / V2) * (s11 * (h * h) + s22 *
        (k * k) + s33 * (l * l) + 2 * s12 * h * k + 2 * s23 * k *
        l + 2 * s31 * l * h)));
}

```

```
private double cos(double x) { return Math.Cos(x); }
```

```
private double sin(double x) { return Math.Sin(x); }
```

```
private double tan(double x) { return Math.Tan(x); }
```

```
private double q(double x) { return x * x; }
```

```
private int q(int x) { return x * x; }
```

APÊNDICE C – SCRIPT DE ANÁLISE DE FOTOMICROGRAFIAS

1. Nome: Difracao.cs
2. Descrição: *script* para análise de fotomicrografias de difração de pontos a partir das regiões selecionadas na interface de visualização de imagens do programa e dos parâmetros passados ao método de entrada do módulo: escala, localização da base de tabelas de materiais, constante de câmera, tolerâncias de distâncias, de ângulos e para verificação de somas vetoriais experimentais e teóricas. Retorna um relatório com o resultado da análise.
3. Fluxo de execução:

Método	Principais funcionalidades
TratarDifracaoPontos	<ul style="list-style-type: none"> - Método de entrada - Recebe parâmetros para análise e relatório: <ul style="list-style-type: none"> - Lista com a posição dos pontos marcados - Valor da escala da imagem - Nome do arquivo de imagem - Observações do usuário para o relatório - Caminho da base com tabelas de material - Dobro da constante de câmera ($2\lambda L$) - Tolerância de distâncias ℓ_d - Tolerância de ângulos ℓ_a - Módulo da tolerância (porcentual) da diferença vetorial ℓ_v - Nível de detalhamento do relatório (de 1 a 4) - Chama o método ObterParametros para solicitar parâmetros que eventualmente não tenham sido informados acima - Chama o método CalcularDistanciasEAngulosExperimentais para extrair as distâncias e ângulos dos segmentos formados por pontos marcados na imagem e passados numa lista como parâmetros pelo programa a esse método - Chama o método ListarTodosArquivos passando o parâmetro de caminho da base de tabelas de material para obter a lista de arquivos de tabela - Itera todos os valores da lista de arquivos obtida e para cada tabela cria um objeto da classe CAnalise e chama o método CompararMedidasImagemComTabelaMaterial, passando os parâmetros da análise e o nome do arquivo de tabela - Acumula o resultado de cada iteração das tabelas (resultados da análise de cada material) e retorna esses dados ao programa no final da execução.
CalcularDistanciasEAngulosExperimentais	<ul style="list-style-type: none"> - Itera todos os pontos da lista de pontos do método de origem e chama o método CalcularDistancia da classe estática CMedidor para cálculo das distâncias em <i>pixels</i> entre os dois primeiros pontos (escala) e entre o ponto central (terceiro ponto) e os pontos adjacentes (a partir do quarto ponto); calcula a partir do quinto ponto os ângulos entre os segmentos que os pontos adjacentes formam com o ponto central e o segmento de ângulo zero, formado pelo ponto central e o primeiro ponto adjacente

CompararMedidasImagemComTabelaMaterial	<ul style="list-style-type: none"> - Chama o método LerArquivo e LerTabelaMaterial para obter os dados da tabela de material. Os dados lidos são: <ul style="list-style-type: none"> - Um primeiro registro com um campo com o número (entre 1 e 7) representando o sistema cristalino, 3 campos para os valores de arestas da célula unitária e 3 valores de ângulos entre as faces da célula unitária - Uma série de registros com campos para os valores de h, k, l, distância interplanar e eventualmente a intensidade, caso tenha sido informada - Chama SelecionarRegistrosComMenorDiferencaDeDistancia para o primeiro ponto (ponto A) para obter a lista A de registros hkl que apresentam o menor valor de distância dentro dos limites definidos por ℓ_d. Esses registros são candidatos a hkl_A - Chama SelecionarRegistrosComMenorDiferencaDeDistancia para o segundo ponto (ponto B) e obtém a Lista B, de candidatos a hkl_B - Itera os valores da lista A e da lista B, chamando o método SelecionarRegistroComAnguloEquivalenteAoExperimental, passando os valores de hkl_A e hkl_B para cálculo do ângulo teórico interplanar e para comparação com o ângulo experimental formado entre os segmentos que ligam os pontos A e B ao ponto central O. Os registros encontrados passam a representar os índices dos pontos - De forma análoga ao efetuado para B, executa os procedimentos para um ponto C para obtenção de hkl_C - Chama CalcularSomaVetorial e VerificarDiferencaVetorial para verificar se vale $OA + OB - OC \leq \ell_v$ - Verifica se vale a relação $hkl_A + hkl_B = hkl_C$ e se for válida, retorna à lista de pontos para seleção e verificação de novos pontos B e C - Retorna uma confirmação de identificação do material da tabela se todos os pontos passarem com sucesso pelas iterações anteriores
SelecionarRegistrosComMenorDiferencaDeDistancia	<ul style="list-style-type: none"> - Itera todos os registros da tabela de distâncias e hkl do material e retorna uma lista ordenada com os que têm valor de distância inferior a ℓ_d: <ul style="list-style-type: none"> - se houver valores de intensidade nos registros da tabela, retorna os registros selecionados em ordem decrescente do valor de intensidades - se não houver valores de intensidade, retorna a lista ordenada pelo valor da diferença entre as distâncias experimental e teórica
SelecionarRegistroComAnguloEquivalenteAoExperimental	<ul style="list-style-type: none"> - Usa a relação da tabela 5 correspondente ao tipo de sistema cristalino para cálculo do ângulo interplanar e verifica se há correspondência com o ângulo experimental, dado o limite ℓ_d

4. Trechos de código (métodos `CalcularAnguloTeorico`):

```
// Métodos para cálculos de ângulos interplanares
// ...para estruturas cúbicas

private double CalcularAnguloTeoricoEstruturaCubica(double a, double
    b, double c, double h1, double k1, double l1, double h2, double
    k2, double l2)
{
```

```

double CosAngulo = ((h1 * h2) + (k1 * k2) + (l1 * l2));
CosAngulo = CosAngulo / Math.Sqrt((h1 * h1 + k1 * k1 + l1 * l1)
    * (h2 * h2 + k2 * k2 + l2 * l2));
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

// ...para estruturas tetragonais
private double CalcularAnguloTeoricoEstruturaTetragonal(double a,
double c, double h1, double k1, double l1, double h2, double
k2, double l2)
{
double CosAngulo = (((h1 * h2) + (k1 * k2)) / (a * a) + (l1 *
l2) / (c * c));
CosAngulo = CosAngulo / Math.Sqrt((((h1 * h1) + (k1 * k1)) / (a
* a) + (l1 * l1) / (c * c)) * (((h2 * h2) + (k2 * k2)) /
(a * a) + (l2 * l2) / (c * c)));
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

// ...para estruturas ortorrômbricas
private double CalcularAnguloTeoricoEstruturaOrtorrombica(double a,
double b, double c, double h1, double k1, double l1, double h2,
double k2, double l2)
{
double CosAngulo = ((h1 * h2) / (a * a) + (k1 * k2) / (b * b) +
(l1 * l2) / (c * c));
CosAngulo = CosAngulo / Math.Sqrt(((h1 * h1) / (a * a) + (k1 *
k1) / (b * b) + (l1 * l1) / (c * c)) * ((h2 * h2) / (a *
a) + (k2 * k2) / (b * b) + (l2 * l2) / (c * c)));
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

// ...para estruturas hexagonais
private double CalcularAnguloTeoricoEstruturaHexagonal(double a,
double c, double h1, double k1, double l1, double h2, double
k2, double l2)
{
double CosAngulo = ((h1 * h2) + (k1 * k2) + (h1 * k2 + k1 * h2)
/ 2 + ((3 * a * a * l1 * l2) / (4 * c * c)));
CosAngulo = CosAngulo / Math.Sqrt(((h1 * h1) + (k1 * k1) + (h1
* k1) + ((3 * a * a * l1 * l1) / (4 * c * c)) * ((h2 *
h2) + (k2 * k2) + (h2 * k2) + ((3 * a * a * l2 * l2) / (4
* c * c))));
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

// ...para estruturas romboédricas
private double CalcularAnguloTeoricoEstruturaRomboedrica(double a,
double h1, double k1, double l1, double h2, double k2, double
l2)
{
double hr1 = (2 * h1 + k1 + l1) / 3;
double kr1 = (k1 + l1 - h1) / 3;

```

```

double lr1 = (l1 - h1 - 2 * k1) / 3;

double hr2 = (2 * h2 + k2 + l2) / 3;
double kr2 = (k2 + l2 - h2) / 3;
double lr2 = (l2 - h2 - 2 * k2) / 3;

return CalcularAnguloTeoricoEstructuraHexagonal(a, a, hr1, kr1,
lr1, hr2, kr2, lr2);
}

```

```

// ...para estructuras monoclinicas
private double CalcularAnguloTeoricoEstructuraMonoclinica(double a,
double b, double c, double beta, double h1, double k1, double
l1, double h2, double k2, double l2)
{
double D1 = (h1 * h2) / (a * a) + (k1 * k2 * q(sin(beta))) / (b
* b) + (l1 * l2) * (c * c) - ((l1 * h2 + l2 * h1) *
cos(beta)) / (a * c);
double D21 = (h1 * h1) / (a * a) + (k1 * k1 * q(sin(beta))) /
(b * b) + (l1 * l1) * (c * c) - (2 * l1 * h1 * cos(beta))
/ (a * c);
double D22 = (h2 * h2) / (a * a) + (k2 * k2 * q(sin(beta))) /
(b * b) + (l2 * l2) * (c * c) - (2 * l2 * h2 * cos(beta))
/ (a * c);
double CosAngulo = D1 / Math.Sqrt(D21 * D22);
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

// ...para estructuras triclinicas
private double CalcularAnguloTeoricoEstructuraTriclinica(double a,
double b, double c, double alfa, double beta, double gama,
double h1, double k1, double l1, double h2, double k2, double
l2)
{
double F = h1 * h2 * b * b * c * c * q(sin(alfa)) + k1 * k2 * a
* a * c * c * q(sin(beta)) + l1 * l2 * a * a * b * b *
q(sin(gama));
F += (h1 * k2 + h2 * k1) * a * b * c * c * (cos(alfa) *
cos(beta) - cos(gama));
F += (h1 * l2 + h2 * l1) * a * b * b * c * (cos(gama) *
cos(alfa) - cos(beta));
F += (k1 * l2 + k2 * l1) * a * a * b * c * (cos(beta) *
cos(gama) - cos(alfa));
double CosAngulo = F / (Ahkl(a, b, c, alfa, beta, gama, h1, k1,
l1) * Ahkl(a, b, c, alfa, beta, gama, h2, k2, l2));
double angulo = Math.Acos(CosAngulo) * 180 / Math.PI;
return System.Math.Round(angulo, 2);
}

```

```

private double Ahkl(double a, double b, double c, double alfa, double
beta, double gama, double h, double k, double l)
{
double Ret = h * h * b * b * c * c * q(sin(alfa)) + k * k * a *
a * c * c * q(sin(beta)) + l * l * a * a * b * b *
q(sin(gama));
Ret += 2 * h * k * a * b * c * c * (cos(alfa) * cos(beta) -
cos(gama));
Ret += 2 * h * l * a * b * b * c * (cos(gama) * cos(alfa) -

```

```
        cos(beta));  
    Ret += 2 * k * l * a * a * b * c * (cos(beta) * cos(gama) -  
        cos(alfa));  
    return Math.Sqrt(Ret);  
}
```

```
private double cos(double x) { return Math.Cos(x); }
```

```
private double sin(double x) { return Math.Sin(x); }
```

```
private double tan(double x) { return Math.Tan(x); }
```

```
private double q(double x) { return x * x; }
```

```
private int q(int x) { return x * x; }
```

APÊNDICE D – *SCRIPT* DE RECONHECIMENTO DE REGIÕES

1. Nome: DifracaoPre.cs
2. Descrição: *script* de pré-análise para identificação de regiões de interesse em imagens de fotomicrografias de difração de pontos acessadas na interface de visualização de imagens do programa. Recebe o valor de *parâmetros genéricos* preenchido na interface de configuração com o caminho da pasta de imagens e o nome do arquivo de imagem aberto na interface de visualização. Retorna uma seqüência de pontos que são indicados na imagem na interface de visualização de imagens do programa.
3. Fluxo de execução:

Método	Principais funcionalidades
IdentificarPontos	<ul style="list-style-type: none"> - Método de entrada - Recebe parâmetros: <ul style="list-style-type: none"> - Lista de pontos selecionados - Nome do arquivo de imagem aberto no programa - Threshold (opcional): por padrão calcula um valor de acordo com o algoritmo exposto no trabalho - Quantidade máxima de pontos indicados - Chama o método GerarHistograma, para preencher uma lista com a freqüência de distribuição das tonalidades de cinza na região considerada. - Chama o método DefinirThresholdInicial, passando como parâmetro o histograma: obtém o valor inicial de T - Chama o método DefinirThreshold, passando o histograma e o valor inicial de T: define o limite para diferenciação de agrupamentos de pontos claros (valor 1) e de pontos escuros (valor 0) na imagem. - Chama o método AplicarThreshold, passando o nome da imagem e o valor de T: Obtém estrutura de dados binária representativa da imagem original - Chama o método RotularPontosConectados, passando como parâmetro a estrutura de dados binária obtida na aplicação de <i>thresholding</i>: segmenta a imagem rotulando as regiões de interesse (pontos da micrografia) com identificadores numéricos que são retornados numa nova estrutura de dados que também representa a imagem original - Chama o método CalcularBaricentrosEAreas, passando a estrutura obtida após aplicação de rótulos às regiões: obtém tabela com área e centro de massa de cada região - Retorna a estrutura de dados obtida com a execução do método de cálculo de baricentros (centros de massa) e de áreas
GerarHistograma	<ul style="list-style-type: none"> - Obtém da imagem o mapa de <i>bits</i> - Percorre os pontos do mapa de <i>bits</i> para leitura das tonalidades de cinza e acumula em uma lista a quantidade de ocorrências de cada valor de tonalidade (histograma) - retorna a lista com o histograma

DefinirThresholdInicial	<ul style="list-style-type: none"> - Obtém do histograma o menor valor de frequência (valor mínimo) - Percorre o histograma da esquerda para a direita e obtém o valor máximo de frequência antes de passar pelo valor mínimo - Percorre o histograma da direita para a esquerda e obtém o valor máximo de frequência antes de passar pelo valor mínimo - Retorna o valor da posição “mediana” entre as posições desses dois valores máximos de frequência
DefinirThreshold	<ul style="list-style-type: none"> - Adoção do algoritmo indicado no tópico 2.4 - Retorna o valor de <i>threshold</i> para delimitação das regiões claras e escuras da imagem
AplicarThreshold	<ul style="list-style-type: none"> - Usa o valor de <i>threshold</i> passado como parâmetro e retorna estrutura de dados binária representativa do trecho selecionado da imagem
RotularPontosConectados	<ul style="list-style-type: none"> - Desenvolve algoritmo recursivo proposto no tópico 2.4 - retorna imagem com regiões rotuladas
CalcularBaricentrosEAreas	<ul style="list-style-type: none"> - Obtém a área de cada região como a soma da quantidade de pontos - Calcula o centro de massa aplicando a relação (2.1) e armazena os dados obtidos numa estrutura de dados como a apresentada na tabela 3 (ordenada de forma decrescente pelo valor da área de cada região) - Retorna essa estrutura

4. Trechos de código:

```
private ArrayList IdentificarPontos(ArrayList alsListaPontos, string
    strNomeImagem, int intQuantidadeMaximaDePontos, int
    intThreshold)
{
    ArrayList Ret = new ArrayList();

    int ImgWidth = 0;
    int ImgHeight = 0;
    if (alsListaPontos.Count >= 2 && alsListaPontos.Count < 5)
    {
        Point PontoEscala1 = (Point)alsListaPontos[0];
        Point PontoEscala2 = (Point)alsListaPontos[1];
        if (Math.Abs(PontoEscala1.Y - PontoEscala2.Y) <
            Math.Abs(PontoEscala1.X - PontoEscala2.X))
            ImgHeight = (int)((PontoEscala1.Y + PontoEscala2.Y)
                / 2);
        else
            ImgWidth = (int)((PontoEscala1.X +
                PontoEscala2.X) / 2);
    }
    byte[] ImgBitmap = LerImagem_(strNomeImagem, ref ImgWidth, ref
        ImgHeight);
    long[] Histograma = GerarHistograma(ref ImgBitmap);
    int To = DefinirThresholdInicial(ref Histograma);
    bool FundoEscuro = CorDoFundoEhEscura(ref Histograma, To);
    int T = -1;
    if (intThreshold == -1)
        T = DefinirThreshold(ref Histograma, To, FundoEscuro);
    else
```

```

        T = intThreshold;

        int[] ImgProcessada = AplicarThreshold(ImgBitmap, ImgWidth,
            ImgHeight, T, FundoEscuro);
        ArrayList Rotulos = RotularPontosConectados(ref ImgProcessada,
            ImgWidth, ImgHeight);

        if (intQuantidadeMaximaDePontos == -1)
            intQuantidadeMaximaDePontos = Rotulos.Count;
        int cont = 0;
        foreach (int Rotulo in Rotulos)
        {
            Point Baricentro = CalcularBaricentros(ref ImgProcessada,
                ImgWidth, ImgHeight, Rotulo);
            Ret.Add(Baricentro);
            cont++;
            if (cont == intQuantidadeMaximaDePontos)
                break;
        }

        return Ret;
    }

```

```

private ArrayList RotularPontosConectados(ref int[] intImgProcessada,
    int intImgWidth, int intImgHeight)
{
    int Rotulo = 1;
    Hashtable TabelaRotulosEquivalentes = new Hashtable();

    // 1o passo
    for (int j = 0; j < intImgHeight; j++)
        for (int i = 0; i < intImgWidth; i++)
        {
            long l = j * intImgWidth + i;
            if (intImgProcessada[l] == -1)
            {
                int RotuloVizinho =
                    RetornarMenorRotuloDosVizinhos(ref
                        intImgProcessada, i, j,
                        intImgWidth,
                        intImgHeight, ref
                        TabelaRotulosEquivalentes);
                if (RotuloVizinho == -1)
                    TabelaRotulosEquivalentes.Add(Rotulo,
                        Rotulo);
                intImgProcessada[l] =
                    (RotuloVizinho != -1) ?
                    RotuloVizinho : (Rotulo++);
            }
        }

    // 2o passo
    Hashtable RotulosEQuantidades = new Hashtable();
    for (int j = 0; j < intImgHeight; j++)
        for (int i = 0; i < intImgWidth; i++)
        {
            long l = j * intImgWidth + i;

```

```

        if (intImgProcessada[l] != 0)
        {
            intImgProcessada[l] = (int)
                TabelaRotulosEquivalentes[
                    intImgProcessada[l] ];
            if ( !RotulosEQuantidades.ContainsKey(
                intImgProcessada[l] ) )
                RotulosEQuantidades.Add(
                    intImgProcessada[l], 1);
            else
                RotulosEQuantidades[intImgProcessada[l]]
                    = (int) RotulosEQuantidades[
                        intImgProcessada[l]] + 1;
        }
    }

    ArrayList Ret = OrdenarDescrescentePeloValor(ref
        RotulosEQuantidades);

    return Ret;
}

```

```

private int[] AplicarThreshold(byte[] bytImgBitmap, int intImgWidth,
    int intImgHeight, int intThreshold, bool blnFundoEscuro)
{
    int[] Ret = new int[intImgWidth * intImgHeight];
    long ImgSize = intImgHeight * intImgWidth;

    // quando o fundo é branco o valor de interesse é o inferior ao
    // threshold (preto)
    // quando o fundo é preto o valor de interesse é superior ao
    // threshold (branco)
    int ValSupThr = -1;
    int ValInfThr = 0;
    if (!blnFundoEscuro)
    {
        ValSupThr = 0;
        ValInfThr = -1;
    }

    // preenche com -1 os valores de interesse (para adiantar o
    // processamento de connected component labeling)
    for (long l = 0; l < ImgSize; l++)
        Ret[l] = (bytImgBitmap[l] > intThreshold) ? ValSupThr :
            ValInfThr;

    return Ret;
}

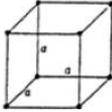
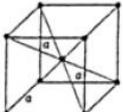
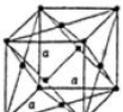
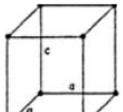
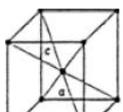
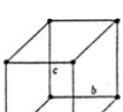
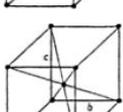
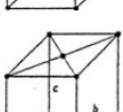
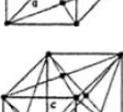
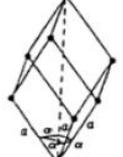
```

APÊNDICE E – FORMULÁRIO COMPARATIVO

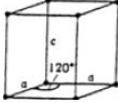
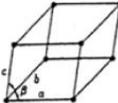
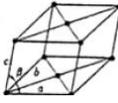
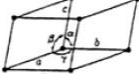
Formulário para comparação de análises de fotomicrografias							
Análise nº			Método: <input type="checkbox"/> Automatizado <input type="checkbox"/> Manual				
Técnico responsável:							
Identificação da amostra:							
Identificação da imagem:				Quantidade de pontos marcados:			
Constante de câmera:				Tempo de análise: ____:____:____			
Tabelas de material utilizadas:							
Materiais identificados:							
Material:							
segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	dif. d	dif. âng.	hkl
0			-	-		-	
1							
2							
3							
4							
Material:							
segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	dif. d	dif. âng.	hkl
0			-	-		-	
1							
2							
3							
4							
Material:							
segmento	dist. exp.	dist. teor.	âng. exp.	âng. teor.	dif. d	dif. âng.	hkl
0			-	-		-	
1							
2							
3							
4							
Observações							

ANEXO A – SISTEMAS CRISTALINOS E REDES BRAVAIS

Tabela 15: Nomenclatura, propriedades e representação geométrica das redes de Bravais.

Sete sistemas	Arestas e ângulos	Redes de Bravais ⁴²	Ilustração
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P)	
		Corpo centrado (I)	
		Face centrada (F)	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P)	
		Corpo centrado (I)	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P)	
		Corpo centrado (I)	
		Base centrada (C)	
		Face centrada (F)	
Trigonal ou Romboédrica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	Primitiva (R)	

⁴² Entre parênteses está representado o símbolo correspondente à rede.

Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Primitiva	(P)	
Monoclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Primitiva	(P)	
		Base centrada	(C)	
Triclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Primitiva	(P)	

Adaptado de: DOUGLAS; HO, 2006, p. 8 e 9.

ANEXO B – CAMINHOS DE FEIXES EM MICROSCÓPIOS

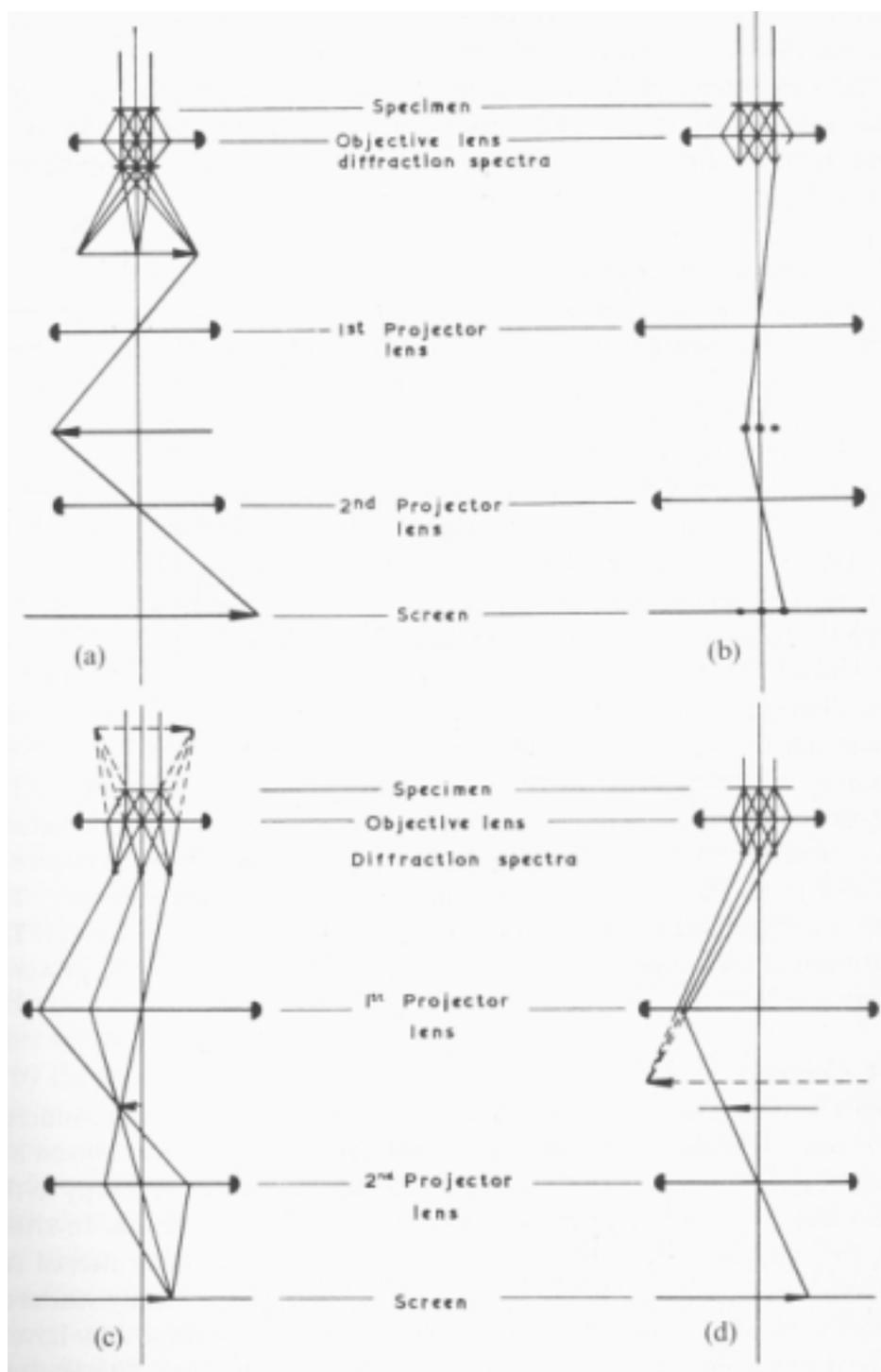


Figura 32: Caminhos de feixes em sistemas de imagem: (a) alta ampliação; (b) espectro de difração; (c) baixa ampliação; (d) espectro de difração.

Fonte: BELK, 1979, p. 11.

ANEXO C – MATERIAIS PARA COMPARAÇÃO

Tabela 16: Lista de materiais usada no LME-IFUSP para análise de amostras do LVD-FATEC-SP.

Grupo	Material	Sistema Cristalino
AgGePb	Ag ₂ Ge ₂ O ₅	monoclínico
	Ag ₂ PbO ₂	monoclínico
	Ag ₃ Ge	hexagonal
	Ag ₄ Ge	hexagonal
	Ag ₄ GeO ₄	triclínico
	Ag ₄ Pb	hexagonal
	Ag ₅ GeO ₄	monoclínico
	Ag ₅ Pb ₂ O ₆	hexagonal
	Ag ₅ Pb ₃ O ₆	hexagonal
	Ag ₆ Ge ₂ O ₇	monoclínico
	Ag ₈ Ge ₃ O ₁₀	monoclínico
	PbGe ₄ O ₉	monoclínico
	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₀	hexagonal
	Pb ₃ GeTe ₄	cúbico
	LowGeO ₂	tetragonal
	HighGeO ₂	hexagonal
	Ge	cúbico
	Pb	cúbico fcc
	PbO	tetragonal
	PbO	ortorrômbico
PbO ₂	tetragonal	
Pb ₃ O ₄	tetragonal	
AgEu	Ag ₂ Eu ₃	tetragonal
	Ag ₂ Eu	ortorrômbico
	Ag ₂ EuGe ₂	tetragonal
	Ag ₅ Eu	hexagonal
	AgEu	ortorrômbico
	AgEuGe	hexagonal
	Eu	cúbico
	Eu	hexagonal
AgTe	Ag ₂ O ₆ Te ₂	monoclínico
	Ag ₂ Te ₂ O ₆	monoclínico
	Ag ₂ Te ₂ O ₇	ortorrômbico
	Ag ₂ Te	cúbico
	Ag ₂ Te	cúbico
	Ag ₂ Te	cúbico
	Ag ₂ Te	monoclínico
	Ag ₂ TeO ₃	monoclínico
	Ag ₂ TeO ₄	monoclínico
	Ag ₅ Te ₃	hexagonal

[AgTe]	Ag ₇ Te ₄	hexagonal
	AgGeTe	tetragonal
	AgTe ₃	hexagonal
	AgTe	ortorrômbico
	AgTeGe	cúbico
	TeO ₂	tetragonal
	TeO ₂	ortorrômbico
	Te	tetragonal
	PbTe	cúbico
AgEr	Ag ₂ Er	tetragonal
	AgEr	cúbico
	AgErGe	hexagonal
	AgErPb ₂	hexagonal
	AgErPb	hexagonal
	Eu ₂ O ₃	cúbico
	Er	cúbico
	Er ₂ O ₃	cúbico
AgO	Ag ₂ O ₃	cúbico
	Ag ₂ O ₃	ortorrômbico
	Ag ₂ O	cúbico fcc
	Ag ₂ O	hexagonal
	Ag ₃ O ₄	monoclínico
	Ag ₆ O ₂	hexagonal
	Ag	cúbico
	AgNO ₃	ortorrômbico
	AgO	monoclínico
	AgO	cúbico
	AgO	tetragonal
AgZn	AgPrZn	ortorrômbico
	AgZn	hexagonal
	AgZn	cúbico
	TeZn	cúbico
	TeZn	cúbico fcc
	Zn	hexagonal
	ZnO	hexagonal
	Zn	tetragonal
Au	AuPb ₃	tetragonal
	AuPb ₂	tetragonal
	AuGa	ortorrômbico
	AuGaO ₂	hexagonal
	AuGa	cúbico
	AuGa ₂	cúbico
	AuEuGe	ortorrômbico
	AuEuGa	ortorrômbico
	AuBi ₂ O ₅	tetragonal

[Au]	Au	cúbico fcc
	Au ₄ Ge	hexagonal
	Au ₃ Ge	hexagonal
	Au ₃ Ge ₂	tetragonal
	Au ₂ Pb	cúbico
	Au ₂ O ₃	ortorrômbico
	Au ₂ Ga	ortorrômbico
	Au ₂ Bi	cúbico
	Au ₂ Bi ₄ O ₉	ortorrômbico
	Ga	monoclínico
	Ga	cúbico
	Ga ₄ GeO ₈	monoclínico
	Ga ₄ GeO ₈	monoclínico
	Ga ₂ O ₃	hexagonal
	Ga ₂ O ₃	cúbico
Alumina	Al ₂ O ₃	hexagonal
	Al	cúbico fcc
	Diaspore	ortorrômbico
	MgAl ₂ O ₄	cúbico fcc
	Boehmita	ortorrômbico
Alumina - Mg	Mg ₂ Al ₃	cúbico
	Mg ₃	hexagonal
	MgAl ₂	tetragonal
	MgAl ₂ O ₄	ortorrômbico
	MgAl ₃	hexagonal
	Mg	cúbico
	Mg	cúbico
	Mg	hexagonal
	Mg	hexagonal
	Mg	hexagonal
	MgO ₂	cúbico
	MgO	cúbico
MgOAl ₂ O ₃	hexagonal	
Molibdênio	MoO ₃	ortorrômbico
AgNbBa	Ag ₂ Ba	ortorrômbico
	Ag ₂ BaGe ₂	tetragonal
	AgNb ₅ Te	hexagonal
	Ag ₅ Ba	hexagonal
	Ag ₇ Ba	hexagonal
	Ag ₂ Ba ₃	hexagonal
	AgBa	ortorrômbico
	AgNbO ₃	ortorrômbico
	BaNbO ₃	cúbico