

3

Técnicas de Análises

3.1

Processamento e análise digital de imagem

O processamento digital de imagem (PDI) é realizado através de técnicas com operações matemáticas para alterar os pixels das imagens digitalizadas. Esta técnica corrige as imagens que apresentam defeitos como: ruídos, imagem sem foco, com diferenças de luminosidades e etc. O programa apresenta como objetivo a preparação da imagem antes de ser analisada pelo computador no PDI.

Parciornik & Maurício, 2004, transformaram as técnicas de PDI e análise digital de imagem (ADI) em processamento e análise digital de imagem (PADI). Com isso, passou a utilizar didaticamente uma sequência padrão do PADI (Figura 13). O PDI é uma etapa na qual se realiza um pré-processamento da imagem. Nesta etapa são realizadas as correções das imagens como, por exemplo: correção do defeito da aquisição, destacando os detalhes de interesse, facilitando, assim, a visualização.

O processamento da imagem é verificado através da análise matemática de imagens (Weeks Jr., 1996; Gonzalez & Woods, 2002). A delineação é um pré-processamento utilizado nas imagens de MEV. Os pixels existentes na fronteiras poderão apresentar valores diferentes, entre os valores esperados para cada uma das fases. Este defeito implicará em erros nas segmentações das imagens. Para minimizar este defeito é aplicado um filtro de delineação. Este filtro varrerá a imagem e selecionarão a qual fase pertence os pixels. Estes filtros são formados a partir de filtros detectores de borda. Isto não permite que exista um método ideal, ou melhor, de segmentação.

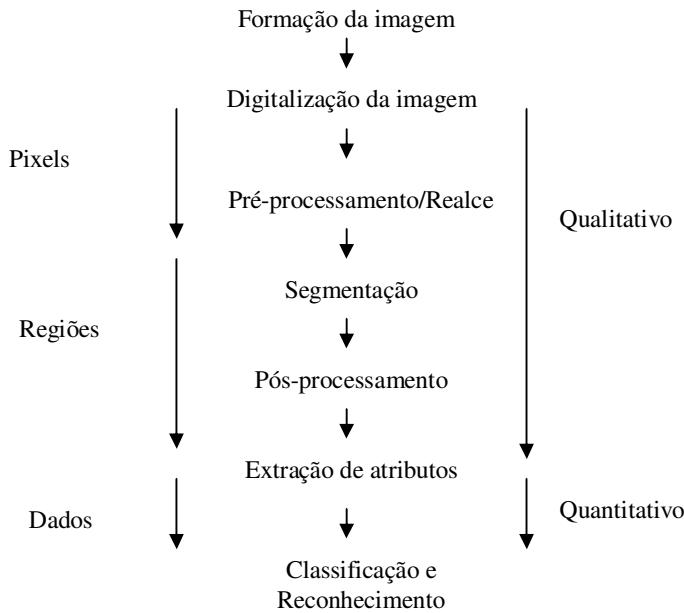


Figura 13 – União das técnicas PDI e ADI. Fonte: (Parciornik, 2009).

A segmentação é um processo no qual reconhece regiões de uma imagem como um objeto. A segmentação parte a imagem em regiões e as classifica como objetos, diferenciando uns dos outros e do fundo da imagem, o resultado será formado por imagens com mesmo valor de pixels. Um exemplo seria uma segmentação de uma imagem binária, na qual o objeto contém pixels brancos em seu objeto e o fundo preto ou vice-versa.

A segmentação por limiarização ocorre quando um objeto é entendido como uma região formada pela união dos pixels que terão a mesma faixa de intensidades em comum. A limiarização utiliza a intensidade dos pixels para distinguí-los, este processo se baseia na análise do histograma de imagem, na qual se verifica: 1 – faixa de intensidade (banda do histograma); 2 – objetos de um tipo sobre um fundo (histograma bi-modal); 3 – objetos de dois tipos sobre um fundo (histograma tri-modal). Este processo diminui o tempo de análise do operador, e deve ser sempre o primeiro método a se tentar, devido aos seus ótimos resultados.

No processo de “thresholding”, a escolha dos tons de corte é feita pelo processo manual ou pelo automático. O manual não é um método reproduzível, por isto o processo automático é o mais utilizado. Neste processo, existem etapas a serem seguidas como: ajustando o histograma para valores mínimos, o método Otsu e limiarização adaptativa (Otsu, 1979).

No ajuste do histograma o operador escolhe a tonalidade próxima a banda de interesse e o programa busca os valores mínimos mais próximos, em ambos os lados da banda. Existem dois problemas: o primeiro seria a apresentação dos vales do histograma muito largos e planos, tornando a escolha do valor mínimo arbitrária, e o segundo, onde os valores podem assumir valores muito baixos, ficando sensíveis aos ruídos (Pun, 1981).

O método de Otsu determina o tom de corte que maximiza uma medida de variância entre os dois métodos do histograma. Ele é eficaz, reproduzível e o mais utilizado em programas de PDI. O método é extremamente custoso computacionalmente e se torna inviável para imagens com mais de quatro ou cinco modos de histograma.

O método de limiarização adaptativa subdivide a imagem, aplicando-se um limite para cada subdivisão, obtendo vários tons de corte. Para obter um tom de corte para cada pixel de imagem, se interpola os tons de corte obtidos para as subdivisões. As principais vantagens são: menor sensibilidade às irregularidades de fundo e maior sensibilidade às variações locais. As desvantagens são: não é muito utilizado em programas PDI e é mais lento.

O pós-processamento corrige os defeitos residuais utilizando-se as técnicas da morfologia matemática (Serra, 1988). As operações morfológicas usam o pixel da imagem de saída, que variam em função do valor dos pixels numa vizinhança da imagem de entrada. Em uma imagem binária, um pixel será preservado ou intervalo em função de ter certo número de vizinhos iguais ou diferentes, em posições específicas de sua vizinhança. As posições dos pixels são definidas por uma espécie de máscara, denominada elemento estrutural (Paciornick & Maurício 2004).

A extração de atributos é uma etapa em que os objetos na imagem são caracterizados e identificados quanto: forma, textura, tamanho e posição. Com isso, estes dados quantitativos são avaliados nas etapas de reconhecimento e classificatório (Friel, 2000).

A extração de atributos tem como objetivo final realizar medidas sobre a imagem, existindo duas classes de medidas: primeira – medidas de campo – medidas que se referem ao campo como um todo, por exemplo: número de objetos, área total de objetos, fração da área. Segunda – medidas de regiões – são medidas que se referem aos objetos independentes, por exemplo: área, perímetro,

forma, posição; estas medidas podem ser muito sofisticadas, permitindo uma nova separação dos objetos em classes de similaridade, em função dos parâmetros medidos, estes são divididos em quatro grupos: tamanho, forma, posição e intensidade (Russ, 1990 e 1998).

Quanto ao parâmetro tamanho pode-se avaliar a área que é obtida simplesmente pela contagem dos pixels. Esta análise pode ser feita através da medição da área preenchida ou da área convexa. Esta ocorre em imagens irregulares em que o círculo passa por todos os pontos mais externos.

Quanto aos calibres, estes equivalem às sombras do objeto em diferentes direções. A razão entre os calibres máximo e mínimo é uma boa medida de alongamento, o ângulo do calibre máximo servirá como uma medida de orientação.

Na classificação e reconhecimento o objeto pode ser analisado através de: cor ou pelo calibre máximo ou diâmetro para diferenciar os objetos em pequenos, médios e grandes. Também pode ser classificado e reconhecido manualmente para determinar as faixas típicas de cor e tamanho. E finalmente, um objeto desconhecido poderá ser automaticamente identificado a partir da base de conhecimento desenvolvido (Paciornick, 2009).

3.2

Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

3.2.1

Princípios básicos de funcionamento do MEV

Na microscopia eletrônica de varredura a formação de uma imagem é realizada através dos elétrons secundários e os retroespelhados. Quando o feixe de elétrons primários varre a amostra os sinais são modificados de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários formam imagens de topografia na superfície da amostra e, consequentemente, são responsáveis pela captura das imagens de alta resolução, enquanto os retroespelhados fornecem imagem característica da variação de composição.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) transformou-se em um instrumento indispensável para pesquisa em diversas áreas: ciência e engenharia dos materiais, odontologia, geologia, eletrônica, etc. Os desenvolvimentos de novos materiais têm estabelecido dados minuciosos das características

microestruturais analisadas apenas pelo MEV. Sempre que existir um grupo de pesquisa de materiais, existirá um MEV para as análises profundas do material em relação a sua microestrutura.

O MEV comporta detectores de raios-X permitindo a análise química na amostra a ser observada. Com a captação pelos detectores e a análise dos raios-X emitidos pela amostra é possível capturar dados quantitativos e qualitativos da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Esta metodologia facilita a identificação e variações de composição química dentro de um material.

No MEV há uma elevada profundidade de foco, originando em uma imagem tridimensional, e a possibilidade de combinar a amostra microestrutural com a microanálise química ajudam para o uso desta técnica (Kestenbach e Botta Filho, 1994).

3.2.2

Componentes do MEV

O MEV consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificação por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

3.2.3

Preparação de amostras

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (Goldstein *et al.*, 1992). Amostra pode então ser montada em um suporte metálico e metalizada para ser observada no microscópio eletrônico de varredura.

Geralmente o processo utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras e oferecem como parâmetros de ajuste: tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado.

No recobrimento a partir da evaporação, normalmente é utilizado o carbono. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios-X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica. O carbono também é recomendado para superfícies com diferenças de altura, pois, pelo método da evaporação, os átomos espalham-se de forma mais uniforme. Fibras de carbono são aquecidas em torno de 2000°C, em vácuo, e evaporadas sobre a amostra. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora, na qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono. Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra.

3.2.4

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC - do inglês "Differential Scanning Calorimetry"), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência. Historicamente, as curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanhavam a variação na temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto a mesma era aquecida. Caso não ocorra nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo. Quando ocorre liberação de calor, processo exotérmico verifica-se um aumento na temperatura durante o processo, representada por uma inflexão

no perfil temperatura – tempo. Para um processo endotérmico, com absorção de calor, observa-se a diminuição na temperatura da amostra e a inflexão na curva.

Em um experimento de calorimetria diferencial de varredura, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. Dois arranjos experimentais são conhecidos como calorímetros de varredura (Hemminger, 1994): DSC com compensação de potência: arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. DSC com fluxo de calor: o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco, para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário.

No processo endotérmico flui calor do disco para a amostra. O mesmo ocorre para um processo exotérmico. A constante k deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, por exemplo, a entalpia de fusão. Uma discussão detalhada sobre os princípios do DSC com compensação de potência e para outros arranjos de DSC com fluxo de calor é apresentada por Hemminger (1994).

As curvas do DSC apresentam forma semelhante às descritas para DTA. Entretanto quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto no processo de emanação de calor, exotérmico, o pico é negativo. Isto torna necessário marcar o sentido dos processos no gráfico resultante.

O DSC permite determinações quantitativas, estando à área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento. Estes padrões apresentam variação de entalpia, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra.