

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
CURSO DE FÍSICA**

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO DE
ANÁLISE DE IMAGENS PARA
INTEGRAÇÃO DA INTENSIDADE DE RAIOS X
ESPALHADOS EM UMA
CÂMERA DE DEBYE-SCHERRER**

TRABALHO DE GRADUAÇÃO

Diego Schmaedech Martins

**Santa Maria, RS, Brasil
2007**

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO DE ANÁLISE DE IMAGENS
PARA INTEGRAÇÃO DA INTENSIDADE DE RAIOS X
ESPALHADOS EM UMA CÂMERA DE DEBYE-SCHERRER**

por

Diego Schmaedech Martins

Monografia apresentada ao Curso de Física
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Física

Orientador: Prof. José Antônio Trindade Borges da Costa

**Santa Maria, RS, Brasil
2007**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
CURSO DE FÍSICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Monografia de Graduação

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO DE ANÁLISE
DE IMAGENS PARA INTEGRAÇÃO DA INTENSIDADE DE RAIOS X
ESPALHADOS EM UMA CÂMERA DE DEBYE-SCHERRER**

elaborada por
Diego Schmaedech Martins

como requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

José Antônio Trindade Borges da Costa, Dr.
(Orientador)

Marcos André Carara, Dr. (UFSM)

Cesar Tadeu Pozzer, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 16 de fevereiro de 2007.

À minha Família

AGRADECIMENTOS

A TODOS QUE DE ALGUMA FORMA CONTRIBUÍRAM PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.

Na natureza, nada se cria, nada se
destrói; tudo se transforma.

Lavoisier

RESUMO

Trabalho de Graduação

Curso de Física

Universidade Federal de Santa Maria

IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO DE ANÁLISE DE IMAGENS PARA INTEGRAÇÃO DA INTENSIDADE DE RAIOS X ESPALHADOS EM UMA CÂMERA DE DEBYE-SCHERRER

AUTOR: DIEGO SCHMAEDECH MARTINS

ORIENTADOR: JOSÉ ANTÔNIO TRINDADE BORGES DA COSTA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de fevereiro de 2007.

No presente trabalho foi desenvolvido um método de análise de imagens para executar a integração da intensidade dos raios X espalhados em uma câmera de Debye-Scherrer. Um *software* para análise de imagens digitais do padrão de espalhamento foi implementado, o qual lê a intensidade dos *pixels* das imagens digitais dos padrões de espalhamento e procede a soma dos valores correspondentes ao longo de caminhos que estão no mesmo ângulo de espalhamento. Em relação a outros softwares desenvolvidos para este fim, a soma ao longo da linha de interseção do cone de radiação espalhada com o filme cilíndrico permite a correção da intensidade integrada levando em conta a fração do ângulo sólido amostrada pelo filme fotográfico. Este software foi desenvolvido na linguagem de programação Java, o que permitiu a construção de uma interface gráfica amigável, facilitando a entrada de dados pelo usuário, e tornando-a intuitiva. O resultado é apresentado tanto na forma de um gráfico da intensidade integrada em função do ângulo de espalhamento, como na forma de tabelas dos valores dos ângulos de espalhamento e suas respectivas intensidades integradas. O usuário tem ainda a opção de salvar esses dados sob a forma de caracteres ASCII para que possam ser processados por outros softwares de análise numérica.

Palavras-chave: difração de raios X; análise de imagem; Debye-Scherrer; software

ABSTRACT

implementation of images analysis method for integration of the x-rays intensity dispersed in a debye-scherrer camera

In the present work was developed a method for digital image analysis to execute the integration of the x-ray intensity dispersed in a camera of Debye-Scherrer. A software for digital images analysis of the dispersal pattern was implemented, which reads the intensity of the pixels of the digital images of the dispersal patterns and the sum of the corresponding values proceeds along roads that are in the same dispersal angle. In relation to other software developed for this end, the sum along the line of intersection of the cone of dispersed radiation with the cylindrical film allows the correction of the integrated intensity taking into account the fraction of the angle solid sampled for the photographic film. This software was developed in Java programming language, wich allowed the construction of a friendly graphic interface, facilitating the entrance of data for the user, and turning her intuitive. The result is presented in the form of a graph of the intensity integrated in function of the dispersal angle, as in the form of tables of the values of the dispersal angles and their respective integrated intensities. The user still has the option of saving those data under the form of characters ASCII so that they can be processed by other software of numeric analysis.

Keywords: x-ray diffraction; image analysis; Debye-Scherrer; software

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1.1Objetivo.....	11
1.2Estrutura do presente trabalho.....	12
2.1Geometria dos cristais.....	14
2.2Difração e interferência.....	14
2.3Difração por um cristal.....	15
2.4Métodos experimentais de difração.....	16
2.4.1Método de Laue.....	17
2.4.2Método do cristal giratório.....	18
2.4.3Método dos pós ou método de Debye-Scherrer.....	19
3.1Análise de imagens.....	22
3.2Representação de uma imagem digital.....	23
3.3Plataforma de desenvolvimento Java.....	25
4.1Câmera de Debye-Scherrer.....	27
4.2Imagens características.....	29
5.1Determinação dos centros de incidência e ajuste das imagens.....	39
5.1.1Breve tutorial do método de ajuste.....	40
5.2Implementação do método de análise.....	45
5.2.1Breve tutorial do método de análise.....	47
5.3Teste de simetria no algoritmo.....	48
5.4Estudo comparativo.....	51

BIBLIOGRAFIA

APÊNDICE

1 INTRODUÇÃO

A descoberta dos raios X em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen teve uma aplicação quase imediata pelos físicos, engenheiros e médicos. A descoberta em 1912 por Max von Laue de que cristais difratavam raios X simultaneamente provou a natureza ondulatória dos raios X e forneceu um novo método para a investigação da estrutura atômica dos materiais. Primeiramente, a difração de raios X foi usada somente para a determinação da estrutura cristalina. Mais tarde outros usos foram desenvolvidos, e hoje o método é aplicado a diversos problemas em análise química, medidas de tensão, estudo do equilíbrio de fases, medidas do tamanho de partículas, determinação da orientação de um cristal ou o conjunto de orientações em um agregado policristalino [CULLITY].

A câmera de Debye-Scherrer e outras variações do método dos póis são largamente usados, especialmente em metalurgia e geologia. Os principais méritos deste método são (1) a pequena quantidade de amostra necessária (menos de 0,1mg pode ser usado), (2) a cobertura praticamente completa das reflexões produzidas pela amostra e (3) a relativa simplicidade que o aparato e a técnica requerem [KLUG].

Na câmera de Debye-Scherrer o espectro de difração do material é marcado em um filme fotográfico, disposto ao longo de uma câmera cilíndrica. Deste filme podemos extrair dois tipos de informação, a saber, as posições angulares dos máximos de difração, relacionadas com os espaços interplanares das reflexões, e as intensidades relativas destas linhas, que estão relacionadas com a composição da amostra.

As dificuldades da medição das intensidades no filme fotográfico devem-se às limitações da visão humana, que não consegue distinguir quantitativamente níveis de brilho de uma mesma cor. Embora o uso de um densitômetro permita fazer uma medida local de quanto um filme fotográfico foi marcado pela radiação incidente, o resultado obtido está sujeito a variações decorrentes de inomogeneidades do filme, limitações de precisão no posicionamento do detector e outras fontes de ruído. Por outro lado, é muito

demorado fazer por este método a amostragem de um número estatisticamente representativo de pontos para a integração do sinal. O problema pode ser resolvido registrando-se o sinal com o uso de detectores que varram o cilindro onde se posiciona o filme (que se torna desnecessário), produzindo diretamente uma imagem digital com o padrão de difração ou, ainda, digitalizando a imagem gravada no filme com o auxílio de um scanner. Assim, embora o método descrito neste trabalho faça referência a um filme fotográfico, cuja imagem é digitalizada, poderá ser igualmente aplicado a imagens adquiridas diretamente em formato digital.

A análise de imagens digitais em computador, além de ser mais rápida, em relação ao uso de densitômetros, tem a vantagem de tomar um número maior de pontos sobre a imagem do que as medidas de densitometria, o que resulta em uma maior exatidão e precisão, melhorando a estatística das medidas. De fato, o processamento e análise de imagens é um campo da ciência da computação que vem crescendo continuamente e ocupando espaços de importância nas mais diversas áreas de aplicação [RUSS, GONZALEZ].

Programas de análise de imagens para a integração da radiação espalhada em uma câmera de Debye-Scherrer já estão disponíveis [IMAGEJ]. Entretanto, nestes softwares a integração do sinal não é feita ao longo das linhas de interseção dos cones de radiação espalhada com o filme cilíndrico, e sim ao longo de linhas verticais, que são uma boa aproximação para grandes ângulos de espalhamento, mas produzem grandes erros para ângulos pequenos.

1.1 Objetivo

No presente trabalho foi desenvolvido um método de análise de imagens digitais que executa a integração da intensidade dos raios X espalhados em uma câmera de Debye-Scherrer ao longo das linhas de interseção dos cones de radiação espalhada com o filme cilíndrico. Além de corrigir os erros dos outros programas, a introdução deste procedimento tornará possível a correção da intensidade integrada, levando em conta a fração do ângulo sólido amostrada pelo filme fotográfico.

Uma interface amigável e intuitiva foi desenvolvida para facilitar a entrada de dados pelo usuário e ajudá-lo a obter as posições centrais de entrada e saída do feixe incidente que, no caso do uso de um filme fotográfico, podem estar sujeitas a variações devido à imprecisão do posicionamento do filme na parte interna da câmera.

O software de que trata o presente projeto foi implementado na linguagem de programação Java [SUN]. O ambiente de programação Java está entrando em sua segunda década, com mais de cinco milhões de desenvolvedores, tendo a maioria dos códigos implementados *open source*, o que garante uma constante revisão e manutenção dos softwares desenvolvidos nesta linguagem.

1.2 Estrutura do presente trabalho

Este trabalho está dividido em três partes. Na Introdução (Capítulo 1), o tema e o objetivo do trabalho são apresentados de forma resumida. Nos Capítulos 2 e 3, é feita uma revisão teórica sobre difração de raios X e os principais métodos experimentais de difração por cristais, e uma breve revisão sobre processamento e análise de imagens e o ambiente de desenvolvimento Java.

Na segunda parte, composta pelos Capítulos 4 e 5, é abordado com mais detalhe o método dos pós e os problemas que este trabalho propõe-se a resolver para, em seguida, apresentar as soluções e detalhes da implementação do método proposto.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as considerações finais.

2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A palavra *estrutura* vem do latim *structura*, derivada do verbo *struere*, construir. No sentido mais geral, ela significa organização das partes ou dos elementos que formam um todo. A suspeita de que as formas externas de um cristal poderiam estar relacionadas com sua ordem interna é relativamente antiga [PADILHA].

Robert Hooke (1635-1703), no seu livro *Micrographia* publicado em 1665, um dos livros de maior impacto na história da ciência, foi um dos primeiros a estabelecer relações entre a forma externa de um cristal e sua estrutura interna. Em 1784, o francês René Just Haüy (1743-1822) deu um passo além e propôs, no seu livro *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux* (1784), que os cristais poderiam ser entendidos como um empacotamento de unidades romboédricas que ele denominou “*molécules intégrantes*”.

A descoberta de Max von Laue, em 1912, de que cristais difratavam raios X simultaneamente provou a natureza ondulatória dos raios X e forneceu um novo método para a investigação da estrutura atômica dos materiais. Primeiramente, a difração de raios X foi usada somente para a determinação da estrutura cristalina. Mais tarde outros usos foram desenvolvidos, e hoje o método é aplicado a diversos problemas em análise química, medidas de tensão, estudo do equilíbrio de fases, medidas do tamanho de partículas, determinação da orientação de um cristal ou o conjunto de orientações em um agregado policristalino.

Este capítulo trata de uma revisão básica sobre difração de raios X e dos principais métodos experimentais de difração.

2.1 Geometria dos cristais

Toda matéria que podemos ver sem o auxílio de instrumentos, isto é, em escala macroscópica, é constituída de átomos. Nos materiais sólidos, os átomos agrupam-se para formar moléculas ou cristais e estes, por sua vez, formam partículas maiores como, por exemplo, os grão cristalinos. Cullity [CULLITY] define um cristal como sendo um sólido composto por átomos arranjados em um padrão periódico em três dimensões.

A estrutura de um cristal ou sólido cristalino pode ser descrita em termos de uma distribuição periódica regular de pontos no espaço, a rede cristalina ou retículo cristalino. A cada ponto da rede associa-se um grupo de átomos ou moléculas, também chamados de base ou motivo do cristal. A estrutura do cristal é gerada quando a base é sobreposta de maneira idêntica com respeito a cada ponto da rede.

A estrutura geométrica básica que é repetida no espaço para gerar a rede cristalina é chamada célula unitária. Só existem sete tipos de células unitárias que preenchem totalmente o espaço. Estes correspondem aos sete sistemas cristalinos ou grupos de simetria. Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais incluem quatorze tipos de redes, cada um com uma célula unitária característica.

2.2 Difração e interferência

Ao incidir sobre átomos isolados, um feixe de raios X é espalhado em todas as direções. Quando a radiação de mesmo comprimento de onda é espalhada em uma mesma direção por dois átomos de uma estrutura cristalina, os trens de onda espalhados superpõe-se, guardando entre si relações de fase constantes no tempo. Como resultado, uma distribuição estacionária da energia das ondas é produzida, a qual pode ser observada ao longo de direções, ou de superfícies, que se mantêm fixas no espaço em relação aos centros espalhadores. Dependendo da diferença de fase entre os trens de onda a interferência ao longo de diferentes direções pode ser construtiva ou destrutiva, produzindo padrões claros e escuros nas imagens projetadas sobre uma superfície. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, a

intensidade da radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado da amplitude das ondas. Por isso, as regiões de interferência construtivas ou destrutivas exibem intensidades reforçadas ou intensidades diminuídas respectivamente.

O fenômeno da difração é, portanto, o resultado da interferência provocada por um corpo colocado na trajetória das ondas, e a distribuição espacial das intensidades das ondas espalhadas por este corpo é a figura de difração, a qual se relaciona com a distribuição espacial dos centros espalhadores localizados neste corpo. A difração é notável quando as dimensões do corpo difrator são comparáveis ao comprimento de onda da radiação. Assim, os raios X são difratados por sólidos cristalinos porque a distância entre os átomos, que atuam como centros espalhadores, é próxima do comprimento de onda desta radiação.

No espectro eletromagnético, os raios X ocupam uma faixa entre $0,01\text{\AA}$ e 100\AA em comprimento de onda. No entanto, apenas uma parte ($0,5 - 2,5\text{\AA}$) desta faixa é usada para o estudo da estrutura de materiais, uma vez que os raios X com comprimento de onda da ordem de 1\AA são da mesma ordem dos comprimentos das ligações e dos espaçamentos entre átomos nos cristais.

2.3 Difração por um cristal

Conforme mencionado na seção anterior, a difração é o resultado da interferência entre várias ondas. No caso da difração de raios X, o padrão de difração é resultado das diferenças de fase entre as ondas provenientes de centros espalhadores diferentes, e que percorrem diferentes caminhos até o ponto de observação, onde se situa o detector. Se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um sinal mais intenso será observado.

Os principais meios para detectar feixes de raios X são telas fluorescentes, filmes fotográficos e contadores eletrônicos. Telas fluorescentes são usadas somente para detecção dos feixes de raios X, enquanto que filmes fotográficos e contadores eletrônicos permitem, ambos, detectar e medir a intensidade dos feixes.

A lei de Bragg prevê em que condições os raios X difratados por um cristal produzem um máximo de intensidade. Esta, como veremos, é uma evidência direta da periodicidade dos cristais. De acordo com esta lei, a interferência construtiva acontecerá, sempre que a

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad , \quad (1)$$

onde d representa a distância entre os planos atômicos de um cristal, λ é o comprimento de onda incidente, θ corresponde ao ângulo de incidência e n é um número inteiro. Os planos atômicos e as variáveis presentes na Equação 1 estão ilustradas na Figura 1

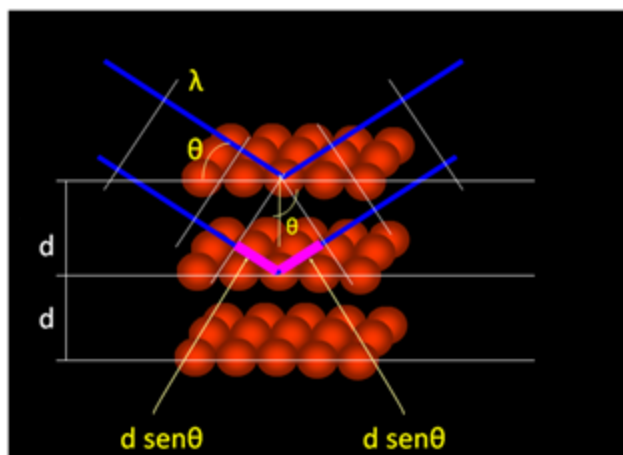


Figura 1 - Ilustração dos planos atômicos e das variáveis presentes na lei de Bragg.

2.4 Métodos experimentais de difração

Considerando uma distância interplanar fixa, é necessário que o comprimento de onda incidente e o ângulo de espalhamento se ajustem para que a lei de Bragg seja satisfeita. Isso é possível experimentalmente fazendo variar o ângulo de incidência e mantendo o comprimento de onda constante ou mantendo o ângulo constante e variando o comprimento de onda (Tabela 1). Os principais métodos de difração tendem a cumprir esses requisitos, em geral, os métodos de difração mais usados são: método de Laue, método do cristal rotativo e o método de Debye-Scherrer.

No decorrer deste trabalho abordaremos com detalhe o método de Debye-Scherrer, também chamado método dos pó, que é um dos métodos mais utilizados para identificação da estrutura cristalina.

Tabela 1 – Relação entre comprimento de onda e ângulo de incidência em diferentes métodos experimentais de difração [CULLITY].

	Comprimento de Onda	Ângulo de Incidência
Método de Laue	Variável	Fixo
Método do Cristal Rotativo	Fixo	Variável (em parte)
Método de Debye-Scherrer	Fixo	Variável

2.4.1 Método de Laue

O método de Laue foi um dos primeiros métodos usados na identificação de cristais, ele se utiliza de um único monocristal fixo, que não precisa ser maior do que 1 mm, e uma fonte de raios X de comprimento de onda numa faixa contínua ampla do espectro ($0,2 - 2 \text{ \AA}$), cujo feixe é colimado. Os raios X difratados impressionam um filme fotográfico, sendo essas marcas uma série de manchas como mostra a Figura 2, que ocorrem para valores discretos de comprimentos de onda para quais existem espaços interplanares e ângulos de incidência que satisfaçam a lei de Bragg.

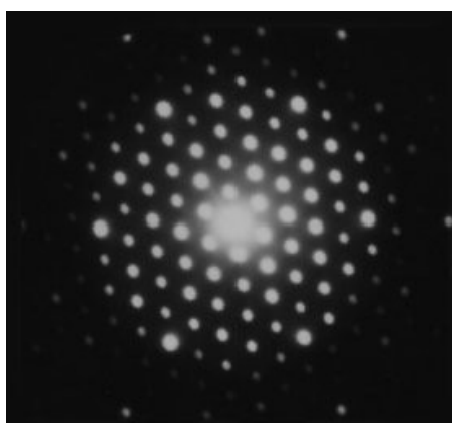


Figura 2 – Padrão de difração em imagens obtidas com o uso do método de Laue (http://www.matter.org.uk/diffraction/introduction/why_diffraction.htm).

Embora o método de Laue seja bastante utilizado para a rápida determinação da orientação e simetria de monocristais, e também para estudar a extensão das imperfeições cristalinas, ele praticamente nunca é utilizado para determinação de estruturas cristalinas. A ampla faixa de comprimentos de onda possibilita a reflexão em diversas ordens (diferentes valores de n na Equação 1) em um mesmo plano, de forma que diferentes ordens de reflexão podem sobrepor-se em um mesmo máximo. Isto dificulta a determinação da intensidade de reflexão e, portanto, o conhecimento da base.

2.4.2 Método do cristal giratório

No método do cristal giratório (ou método do cristal rotativo), um único cristal é posto a girar em torno de um eixo fixo, e sobre este cristal incide um feixe de raios X monocromático. Uma variação do ângulo de incidência nos diversos planos atômicos é imposta devido à rotação da amostra. Para registro dos padrões utiliza-se um filme fotográfico nas paredes de um suporte cilíndrico concêntrico colocado em torno da amostra como mostra a Figura 3. Como no método de Laue, as dimensões da amostra não necessitam ser maiores do que 1 mm. Mais uma vez, sempre que é satisfeita a lei de Bragg um ponto será gravado no filme fotográfico. Através da posição dos pontos registrados e da sua intensidade torna-se possível determinar a estrutura da célula unitária bem como as suas dimensões.

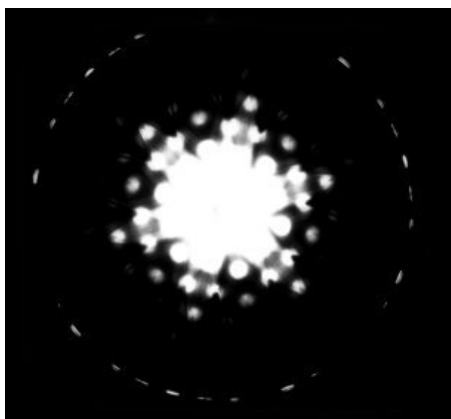


Figura 3 – Padrão de difração obtido pelo método do cristal giratório (http://www.matter.org.uk/diffraction/introduction/why_diffraction.htm).

2.4.3 Método dos pós ou método de Debye-Scherrer

Um dos métodos de difração mais utilizados para a investigação da estrutura dos cristais é o método dos pós, desenvolvido independentemente por Peter Debye e Paul Scherrer na Alemanha em 1916 e por Albert Hull nos Estados Unidos em 1917, e que ficou conhecido como método de Debye-Scherrer.

O método de Debye-Scherrer é largamente usado, pois não é preciso usar monocristais. Neste método observa-se o padrão de difração formado quando se faz incidir um feixe de raios X monocromáticos sobre uma amostra pulverizada, isto é, quebrada em pequeníssimos grãos cristalinos cujas orientações relativas são aleatórias. O efeito dessa aleatoriedade é que os feixes de raios X difratados, quando satisfazem a lei de Bragg, situam-se sobre superfícies cônicas com vértice na amostra, conforme está ilustrado na Figura 4.

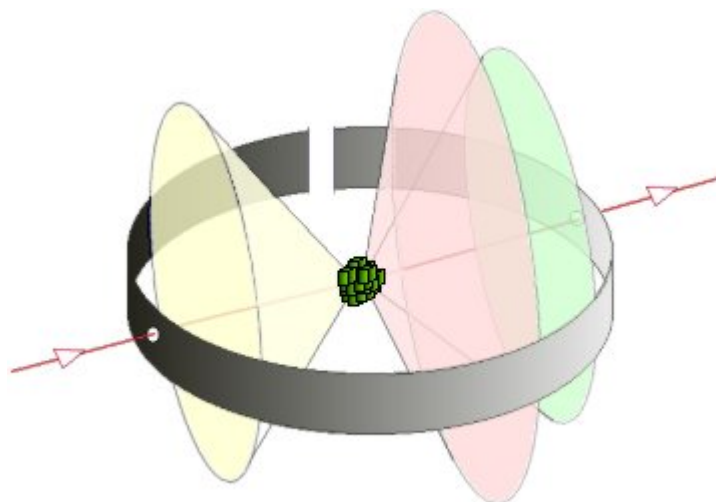


Figura 4 – Formação das linhas de difração produzidas em um filme fotográfico por um feixe monocromático de raios X difratado por uma amostra cristalina pulverizada (http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/powder_method.htm).

Um filme fotográfico circular sensível a raios X é posicionado no interior da câmera para registrar o padrão de difração. A imagem característica obtida pela digitalização do filme é ilustrada na Figura 5.

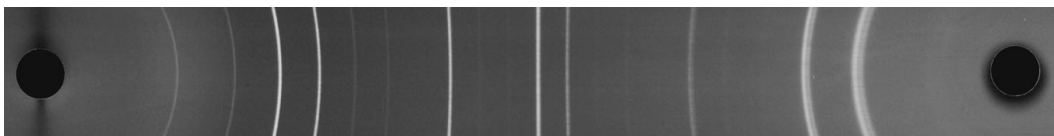


Figura 5 – Imagem do padrão de difração obtidos pelo método de Debye-Scherrer.

A medição do filme é feita em um negatoscópio contendo cursores e escalas de medição e as intensidades dos máximos de difração podem ser determinadas utilizando-se um microdensitômetro.

A partir destas imagens são obtidos diagramas, conhecidos como *difratogramas* (Figura 6), onde as posições angulares das linhas de intensidade máxima de difração estão relacionadas, de acordo com a lei de Bragg, com os espaçamentos entre os planos atômicos e, portanto, com a estrutura cristalina do material analisado. Já as intensidades dessas linhas estão relacionadas com a sua composição química.

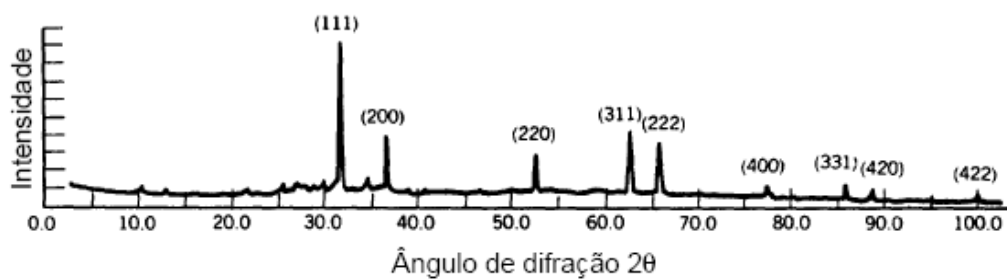


Figura 6 – Difratoograma típico de uma amostra policristalina.

A intensidade total da radiação espalhada em um determinado ângulo com a direção de incidência dos raios X é a soma da intensidade sobre toda a superfície cônica de difração, e pode ser obtida como a soma da intensidade de uma linha de difração sobre o filme fotográfico.

3 PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE IMAGENS

A revolução da informática, em curso desde a segunda metade do século XX, tornou extremamente fácil a digitalização, processamento e análise de imagens em computadores [GONZALEZ]. O impacto dessa revolução sobre os métodos científicos foi imediato, tornando-se uma importante ferramenta de investigação técnica e científica. O processamento e análise de imagens é um campo da ciência da computação que vem crescendo continuamente e ocupando espaços de importância nas mais diversas áreas de aplicação [RUSS]. A análise de imagens digitais em computador além de ser mais rápida, em relação ao densitômetro, toma um número maior de pontos sobre a imagem, resultando em uma maior exatidão e precisão, melhorando a estatística das medidas.

Neste Capítulo são abordados conceitos da área de processamento e análise de imagens necessários à compreensão do método descrito neste trabalho.

3.1 Análise de imagens

A análise quantitativa para interpretação de imagens envolve conhecimentos de áreas como física (especialmente ótica), engenharia elétrica, ciência da computação, matemática, e estatística. Até que se extraiam números que sirvam para uma interpretação da imagem, uma série de operações deve ser executadas que podem ser agrupadas em três etapas, a saber: (1) aquisição, (2) processamento e (3) análise.

Na etapa da aquisição, a imagem é capturada por algum sensor (câmera ou scanner), e transformada em um arquivo digital na forma de uma tabela de valores discretos inteiros chamados pixels [FACON]. Na etapa seguinte, não necessariamente obrigatória, são corrigidos defeitos de aquisição ou feitas

modificações e preparações dos valores dos pixels para facilitar as operações subsequentes. O termo análise está relacionado com a etapa onde é feita uma descrição da informação presente na imagem.

O presente trabalho trata da implementação de um método de análise, onde as informações presentes na imagem são a posição e a intensidade das linhas de interseção dos cones de radiação espalhada com o filme cilíndrico da câmera de Debye-Scherrer, e a sua descrição é feita em termos de um difratograma. Para auxiliar na realização desta tarefa, foram implementadas diversas funções de processamento de imagens, tais como: escala, translação, rotação e conversão para níveis de cinza, entre outras, cuja descrição detalhada é omitida, por serem amplamente conhecidas e não constituírem o foco do trabalho.

3.2 Representação de uma imagem digital

Uma imagem monocromática é uma função de intensidade de luz bidimensional $f(x, y)$, onde x e y denotam coordenadas espaciais e o valor de f no ponto (x, y) é proporcional ao brilho da imagem neste ponto (Figura 7). Esta função também pode ser vista como uma superfície no espaço (x, y, z) , onde para cada ponto (x, y) atribui-se à coordenada z o valor de $f(x, y)$.

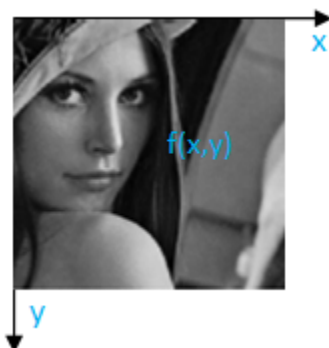


Figura 7 – Representação de uma imagem digital e seu sistema de coordenadas.

Uma quantidade analógica que é processada por um computador ou por um

sistema digital deve passar pelo processo de amostragem e quantização [PRATT]. Assim, uma imagem analógica deve passar pelo processo de discretização espacial (amostragem) e discretização em amplitude, (quantização) conforme é ilustrado na Figura 8.

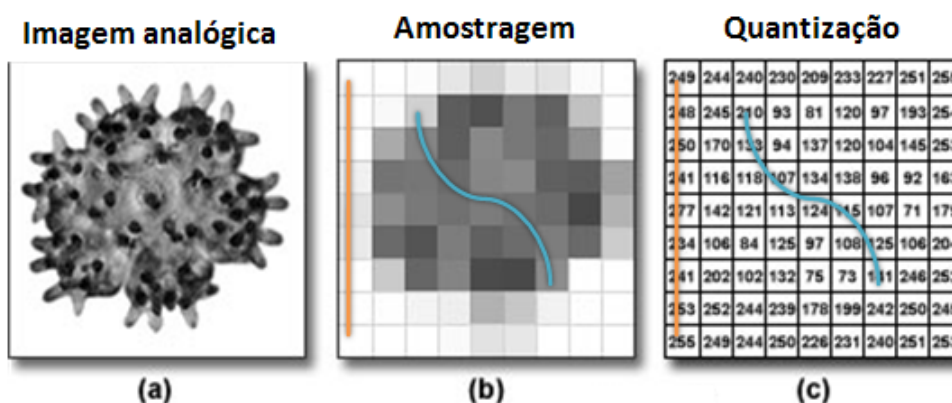


Figura 8 – Criação de uma imagem digital através dos processos de amostragem e quantização (<http://www.micd.com/curriculum/imageprocessing/digitalimages.html>).

A amostragem de $f(x, y)$ nas direções x e y gera uma matriz $M \times N$ de amostras dos valores de $f(x, y)$ que são classificados em L níveis de cinza, com valor inteiro não negativo.

Nesta matriz de amostragem, cada elemento $f(x, y)$, $x = 0, 1, \dots, M-1$ e $y = 0, 1, \dots, N-1$, é chamado pixel (uma abreviação de *picture element*). Um *pixel* é o elemento básico de uma imagem digital.

Freqüentemente, a organização de uma imagem sob a forma de uma matriz de pixels é feita em uma simetria quadrada, (i.e. na forma de um tabuleiro de xadrez). Isto se deve a facilidade de implementação eletrônica, seja dos sistemas de aquisição seja dos sistemas de visualização de imagens. Dizemos então que a imagem (Figura 9) tem dimensão M pixels na horizontal (eixo x) e N pixels na vertical (eixo y).

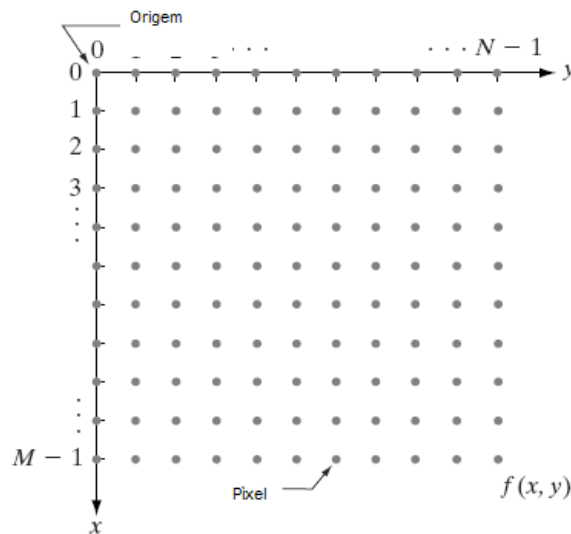


Figura 9 – Representação de uma imagem monocromática.

3.3 Plataforma de desenvolvimento Java

Java é o ambiente de desenvolvimento mais bem-sucedido do mundo. Desenvolvida pela *Sun Microsystems*, está entrando em sua segunda década com mais de cinco milhões de desenvolvedores, sendo que a esmagadora parte dos códigos desenvolvidos nesta linguagem é *open source*, o que garante uma constante revisão e manutenção dos *softwares* e métodos implementados.

Java é uma linguagem completamente orientada a objetos com forte suporte para técnicas adequadas de engenharia de *software* [DEITEL]. Além disso, há outras vantagens específicas da própria linguagem, como por exemplo a portabilidade, onde o código binário compilado dos programas Java é representado por *bytecodes* que podem ser executados em qualquer plataforma.

A linguagem Java possui, entre outras, quatro bibliotecas (conhecidas como *API's - Application Programming Interface*) que possibilitam o desenvolvimento de aplicações gráficas. Duas delas são a *Abstract Windowing Toolkit (AWT)* e *Swing*, que permitem o desenho de formas geométricas básicas como pontos, retângulos, círculos e outras formas para o desenvolvimento de *interfaces* gráficas. Outra é a *API Java2D*, que oferece recursos gráficos bidimensionais avançados que exigem manipulações gráficas complexas e detalhadas, controle de cores e fontes. A AWT

juntamente com a API *Java2D* e *Swing*, é usada neste trabalho para construir a *interface* gráfica do método de ajuste das imagens e também o gráfico de saída (*output*) de dados.

A *Java Advanced Imaging* (JAI) é a API especialmente desenvolvida para aplicações avançadas em processamento e análise de imagens. As operações mais complexas implementadas para o desenvolvimento de uma solução utilizam esta API, por exemplo, a amostragem dos valores de níveis de cinza das imagens.

4 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

No presente Capítulo é feita uma discussão sobre a geometria da câmera de Debye-Scherrer e é apresentado o problema da análise das imagens que este trabalho propõe-se a resolver, a saber, a integração do sinal ao longo dos anéis de difração impressos sobre o filme cilíndrico.

4.1 Câmera de Debye-Scherrer

No método de Debye-Scherrer observa-se o padrão de difração formado quando se faz incidir um feixe de raios X monocromáticos sobre uma amostra pulverizada, isto é, quebrada em pequeníssimos grãos cristalinos cujas orientações relativas são aleatórias. O efeito dessa aleatoriedade é que os feixes de raios X difratados situam-se sobre superfícies cônicas com vértice na amostra.

Cada cone de radiação intercepta a superfície do de um filme fotográfico colocado sobre a superfície interna da câmera cilíndrica em linhas que são arcos de curvas fechadas, conforme é ilustrado nas Figuras 4 e 5, e cuja forma exata, deduzida a partir da geometria do problema na Seção 4.2.2, é descrita pela Equação 2,

$$y(s, s_0) = \pm R \left(\frac{\tan^2(s_0 / R) - \tan^2(s / R)}{1 + \tan^2(s / R)} \right)^{1/2} . \quad (2)$$

onde y e s são as coordenadas de um ponto sobre o filme fotográfico, R é o raio da câmera e s_0 é a posição de uma linha de difração sobre o eixo s , que representa a linha que une os centros dos orifícios de entrada e saída do feixe incidente de raios X, conforme é ilustrado na Figura 10.

A relação entre a posição s_0 e o ângulo de espalhamento 2θ é mostrada na Figura 10, onde os sub-índices 1 e 2 referem-se, respectivamente, às coordenadas com origem no centro dos orifícios de saída e de entrada do feixe incidente de raios X.

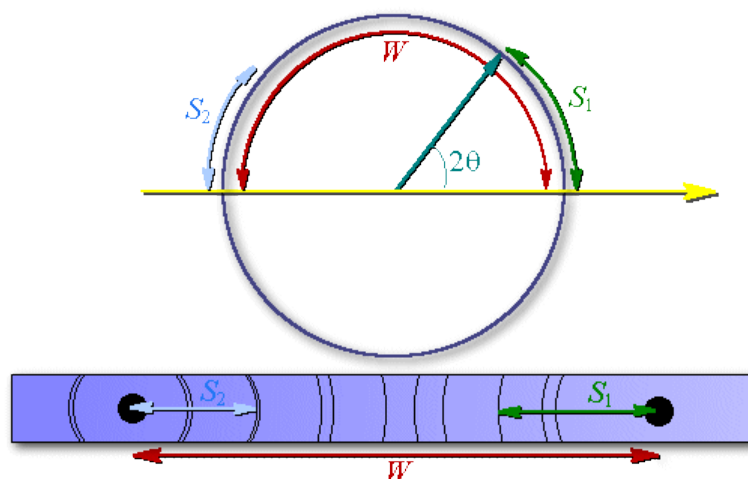


Figura 10 – Relação entre a posição S_0 da linha de difração marcada sobre o filme fotográfico e o ângulo de espalhamento dos raios X em uma câmera de Debye-Scherrer. Os sub-índices 1 e 2 referem-se, respectivamente, às coordenadas com origem no centro dos orifícios de saída e de entrada do feixe incidente de raios X. (http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/indexing_powder_pattern.htm).

Na Figura 11 é mostrado um padrão de difração típico registrado em uma câmera de Debye-Scherrer. O retângulo amarelo representa uma área selecionada de um octante dos ângulos azimutais em torno da direção de incidência dos raios X. Na Figura 12 é mostrado um gráfico da Equação 2 neste mesmo quadrante.

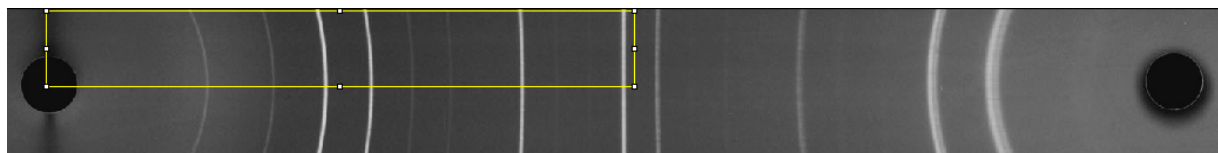


Figura 11 – Padrão de difração típico registrado em uma câmera de Debye-Scherrer.

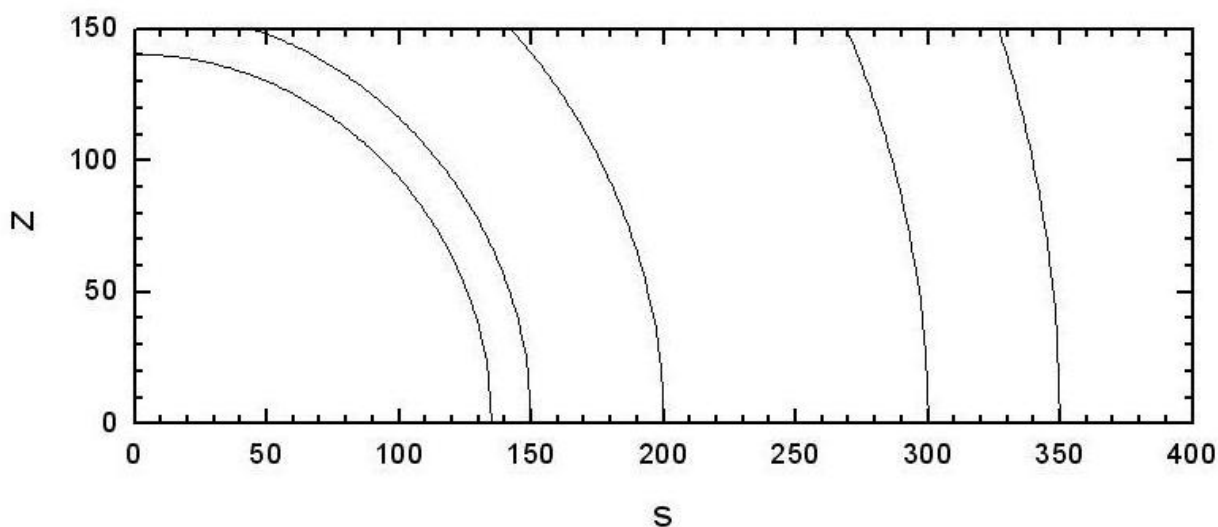


Figura 12 – Representação gráfica da Equação 2 no quadrante representado pelo retângulo amarelo na Figura 11 para alguns valores de s_0 .

4.2 Imagens características

As imagens obtidas em uma câmera de Debye-Scherrer, que constituem o objeto de estudo deste trabalho devem possuir algumas características específicas para que o método funcione como descrito ao longo do texto. As imagens devem incluir os dois círculos pretos que correspondem aos orifícios de saída e de entrada do feixe incidente de raios X, sobre os quais situam-se, respectivamente, a origem do sistema de coordenadas s e sua projeção do lado oposto da câmera, que é usada como referência para a direção do eixo s . A distância entre estes dois pontos sendo a metade do perímetro da câmera, permite converter as distâncias em *pixels* em medidas de comprimento real ou em medidas angulares.

A interface amigável e intuitiva desenvolvida facilita a entrada de dados pelo usuário e ajuda-o a obter as posições centrais de entrada e saída do feixe incidente que, no caso do uso de um filme fotográfico, podem estar sujeitas a variações devido à imprecisão do posicionamento do filme na parte interna da câmera.

4.2.1 Análise das imagens obtidas em uma câmera de Debye-Scherrer

Antes do advento das técnicas digitais, a obtenção do difratograma a partir das imagens costumava ser feita pela medição da densidade ótica do filme em um negatoscópio contendo cursores e escalas para a medição das posições.

Atualmente, o difratograma pode ser obtido a partir de uma imagem digital que pode ser adquirida diretamente pelo uso de um detector tipo CCD (*charge-coupled device*) ou digitalizando o filme. Diversos programas para análise de imagens executam esta operação, geralmente chamada *profile*, onde uma região retangular na imagem é selecionada e então se faz a soma dos níveis de cinza na vertical dividido este valor pela altura da região selecionada, o resultado é valor médio das intensidades para cada posição das linhas verticais (distância).

A Figura 13 representa a região retangular 9x9 *pixels* de uma imagem, onde os *pixels* somados para posição $x = 1$, primeira coluna, representam a média dos níveis de cinza para esta posição. O valor total da soma dos níveis de cinza sobre esta linha é $(249+248+250+241+277+234+241+253+255) = 2.014$. Quando este valor é dividido pela altura da linha (9), obtém-se a média que é 224. Este seria o valor da intensidade da linha na posição $x = 1$.

O difratograma é então o gráfico da média das intensidades versus posição (em *pixels*).

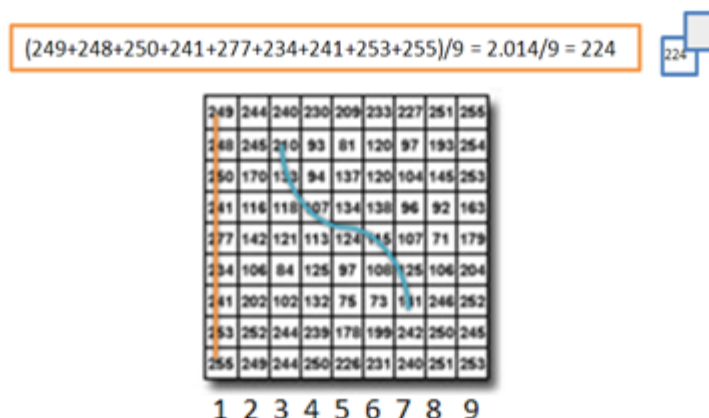


Figura 13 – Representação esquemática da função *profile*.

Esse método de análise não leva em conta o fato de que a linha de difração sobre o filme fotográfico é a interseção do cone de radiação espalhada no ângulo 2θ com o filme fixado na parede interna da câmera. Esta linha de difração sobre o filme tem o formato dado pela Equação 2 e por isso não é uma reta.

O desafio neste trabalho é implementar um método que leve em conta a forma destas linhas de difração, obtendo assim, uma forma mais exata da relação entre a intensidade e o ângulo de espalhamento.

4.2.2 Dedução da equação para os feixes incidentes no filme

A Equação 2 pode ser deduzida a partir da observação da geometria do problema.

Seja z a direção de incidência do feixe de raios X que vem do semi-eixo negativo e entram na câmera através de um pequeno orifício perpendicularmente à sua superfície cilíndrica interna. A origem do eixo z é a posição da amostra que se encontra sobre o eixo do cilindro, o qual define a direção y . A direção x é escolhida para completar um sistema de coordenadas ortogonal dextrogiro, conforme é mostrado na Figura 14.

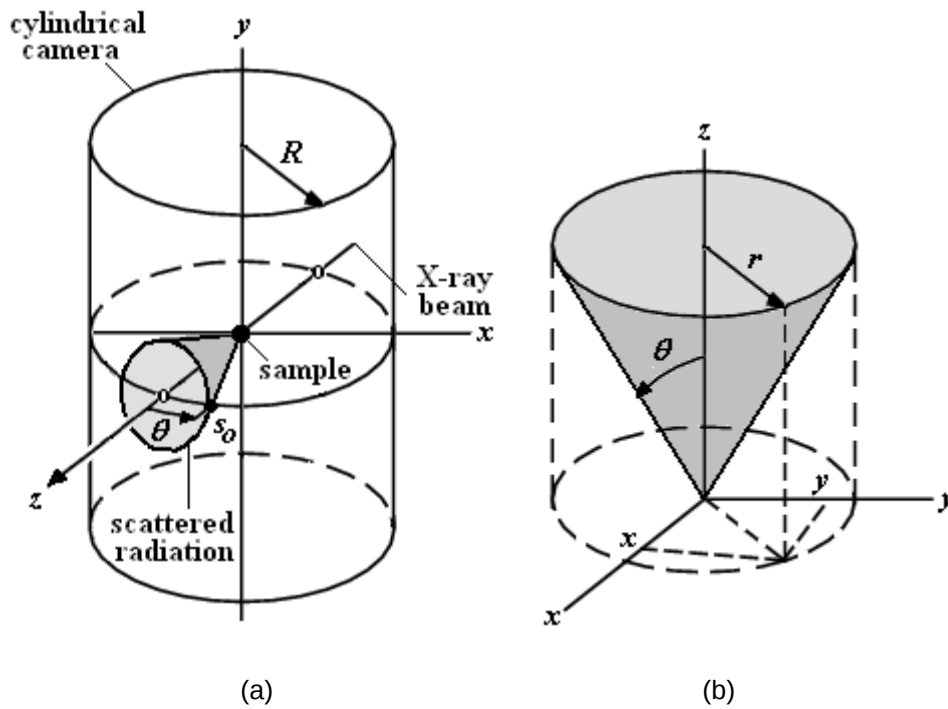


Figura 14 – (a) Geometria da incidência e espalhamento de raios X em uma câmera de Debye-Scherrer. **(b)** Cone de radiação espalhada com vértice sobre a amostra e eixo ao longo da direção de incidência do feixe primário de raios X.

No sistema de coordenadas definido acima, a equação da superfície interna da câmera é

$$x^2 + z^2 = R^2, \quad (3)$$

onde R é o raio do cilindro. A equação de um cone de radiação espalhada mostrado na Figura 14(a), é

$$x^2 + y^2 = r^2, \quad (4)$$

onde

$$r = z \cdot \tan \theta, \quad (5)$$

e θ é o semi-ângulo do cone, conforme mostrado na Figura 14(b), que corresponde a 2 vezes o ângulo de espalhamento na Equação de Bragg.

Substituindo a Equação (5) na Equação (4), escreve-se

$$x^2 + y^2 = z^2 \cdot \tan^2 \theta \quad . \quad (6)$$

Estes cones de radiação atravessam a tira de filme colocada na superfície cilíndrica interna da câmara de Debye-Scherrer, marcando sobre ela os anéis característicos. Quando a tira de filme é aberta sobre uma superfície plana, as posições sobre a sua superfície podem ser expressas em termos das coordenadas y e s , onde s é a distância sobre a tira de filme medida a partir da projeção do eixo y sobre a direção z , conforme é mostrado na Figura 15.

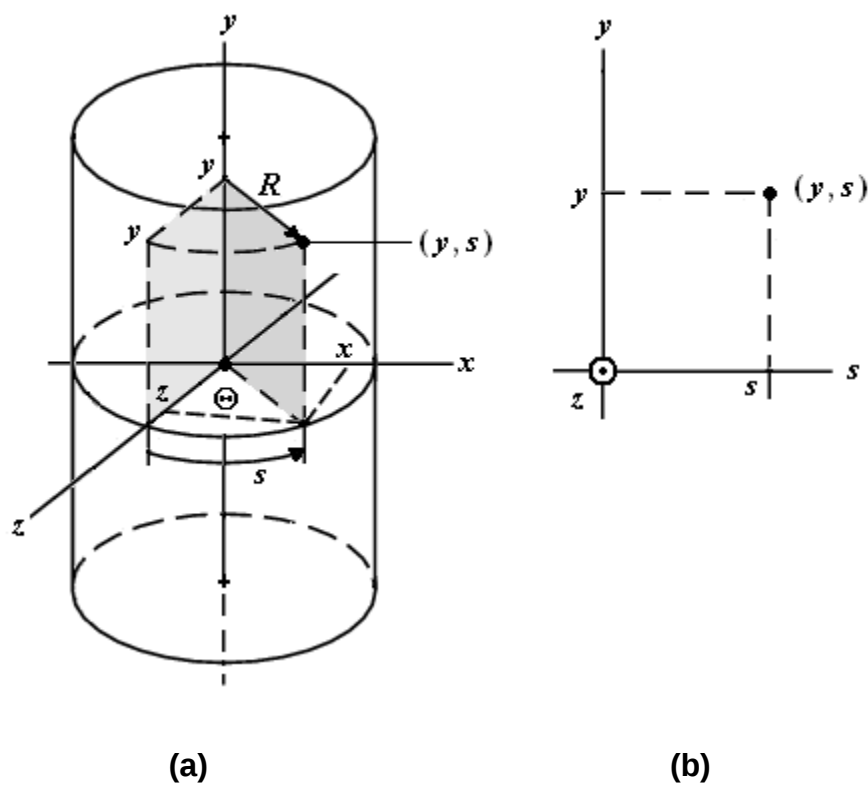


Figure 15 – (a) Um ponto sobre a tira de filme na superfície cilíndrica interna da câmara. (b) Coordenadas deste ponto quando o filme é aberto sobre uma superfície plana.

A fim de expressar a equação das curvas que resultam da intersecção dos cones de radiação espalhada com a tira de filme cilíndrica em termos das coordenadas y e s , escrevemos

$$s = R \cdot \Theta \quad , \quad (7)$$

onde Θ é o ângulo azimutal da coordenada s em torno do eixo y medido a partir do eixo z , conforme é mostrado na Figura 15(a). Este ângulo pode ser expresso em termos das coordenadas cartesianas do ponto sobre a tira de filme por

$$\tan \Theta = \frac{x}{z} . \quad (8)$$

ou

$$\Theta = \tan^{-1} \frac{x}{z} . \quad (9)$$

Dividindo a Equação 3 por z^2 ,

$$\frac{x^2}{z^2} + \frac{z^2}{z^2} = \frac{R^2}{z^2} . \quad (10)$$

e então substituindo a Equação 8 na Equação 10, encontra-se

$$\tan^2 \Theta + 1 = \frac{R^2}{z^2} . \quad (11)$$

Fazendo o mesmo com a Equação 6 chegamos a

$$\frac{x^2}{z^2} + \frac{y^2}{z^2} = \frac{z^2}{z^2} \tan^2 \theta ,$$

e

$$\tan^2 \Theta + -\frac{y^2}{z^2} = \tan^2 \theta . \quad (12)$$

As Equações 11 e 12 podem ser escritas como

$$\frac{1}{z^2} = \frac{1}{R^2} (\tan^2 \Theta + 1) , \quad (13)$$

e

$$\frac{1}{z^2} = \frac{1}{y^2} (\tan^2 \theta - \tan^2 \Theta) . \quad (14)$$

Eliminando z entre as Equações. 13 e 14 chegamos a

$$\frac{1}{R^2} (\tan^2 \Theta + 1) = \frac{1}{y^2} (\tan^2 \theta - \tan^2 \Theta) ,$$

ou

$$y^2 \tan^2 \Theta + y^2 = R^2 \tan^2 \theta - R^2 \tan^2 \Theta . \quad (15)$$

Resolvendo a Equação 14 para y resulta

$$y = \pm R \left(\frac{\tan^2 \theta - \tan^2 \Theta}{1 + \tan^2 \Theta} \right)^{1/2} .$$

Agora, de acordo com a Equação 7, $\Theta = s/R$ e, portanto,

$$y = y(s, \theta) = \pm R \left(\frac{\tan^2 \theta - \tan^2 (s/R)}{1 + \tan^2 (s/R)} \right)^{1/2} , \quad (16)$$

que é a equação dos anéis de Debye-Scherrer com ângulo de Bragg $\theta / 2$.

A inversa da Equação 16 pode ser facilmente obtida resolvendo-se a Equação 16 para Θ e então usando a definição de Θ . A partir da Equação 16,

$$\tan^2 \Theta = \frac{R^2 \tan^2 \theta - y^2}{R^2 + y^2} ,$$

e

$$\Theta = \arctan \pm \left(\frac{R^2 \tan^2 \theta - y^2}{R^2 + y^2} \right)^{1/2} .$$

Portanto,

$$s = s(y, \theta) = R \cdot \arctan \pm \left(\frac{R^2 \tan^2 \theta - y^2}{R^2 + y^2} \right)^{1/2} . \quad (17)$$

Aqui notamos que o valor de θ não é a melhor escolha para indexar os anéis de Debye-Scherrer quando se deseja analisar a sua imagem digital. De fato, conforme é mostrado na Figura 14(a), cada ângulo de difração tem uma coordenada s_0 correspondente ao longo da tira de filme, que pode ser convertida para número de *pixels*. O valor de $s_0 = R \cdot \theta$ pode ser calculado da Equação 17 como

$$s_0 = s(0) = R.\theta \quad ,$$

i.e., sobre o eixo s , $\Theta = \theta$.

Em termos de s_0 , as Equações 16 e 17 podem ser escritas como

$$\frac{y}{R} = \frac{1}{R} y(s, s_0) = \pm \left(\frac{\tan^2(s_0 / R) - \tan^2(s / R)}{1 + \tan^2(s / R)} \right)^{1/2} . \quad (18)$$

e

$$\frac{s}{R} = \frac{1}{R} s(y, s_0) = \arctan \pm \left(\frac{\tan^2(s_0 / R) - (y / R)^2}{1 + (y / R)^2} \right)^{1/2} . \quad (19)$$

A Figura 16 é um gráfico da Equação 18.

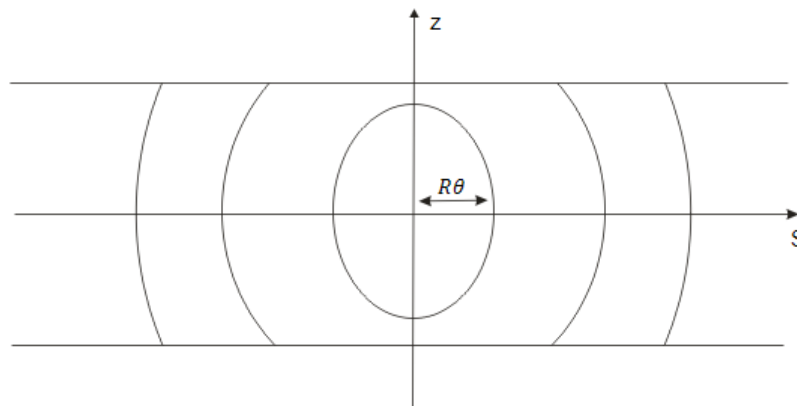


Figura 16 – Representação gráfica da Equação 2.

5 DESENVOLVIMENTO DE UMA SOLUÇÃO

Para o desenvolvimento de uma solução para o problema apresentado no Capítulo 4 foi implementada uma aplicação em Java. Além das funções de análise e ajuste das imagens características, foram implementadas algumas funções de processamento de imagens e um tutorial em forma de *help* com informações a respeito deste trabalho.

A Figura 17(a) mostra a *interface* da aplicação, que é composta por um *menu* principal. Neste *menu* possível abrir uma ou mais imagens e fechar a aplicação, é possível visualizar, dentro da própria aplicação, um tutorial (Figura 17(b)) em *HTML* com informações a respeito deste trabalho.

Quando é aberta uma imagem, uma janela interna é mostrada. Nesta janela interna há outros *menus* e *submenus* com as operações de processamento e análise de imagens.

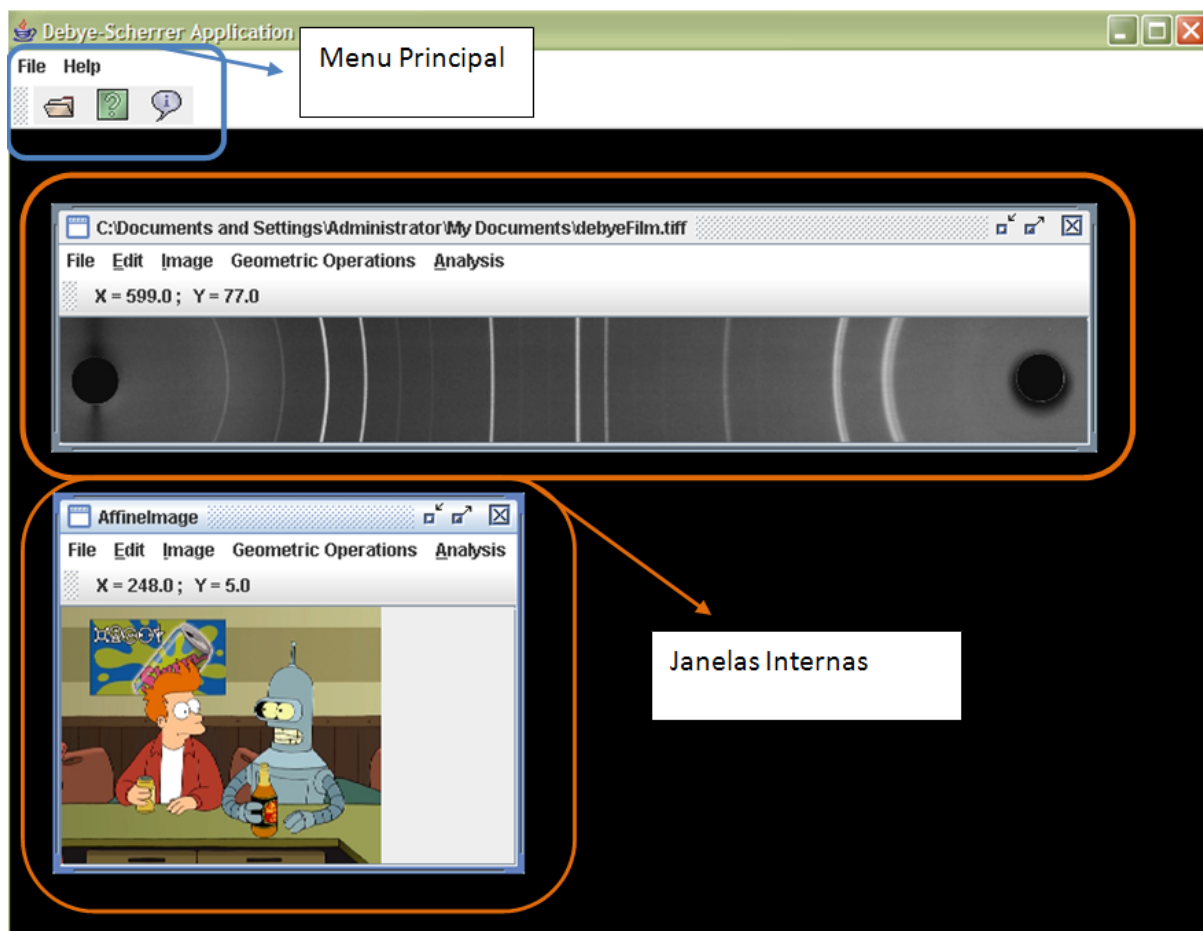


Figura 17(a) – Interface da aplicação.

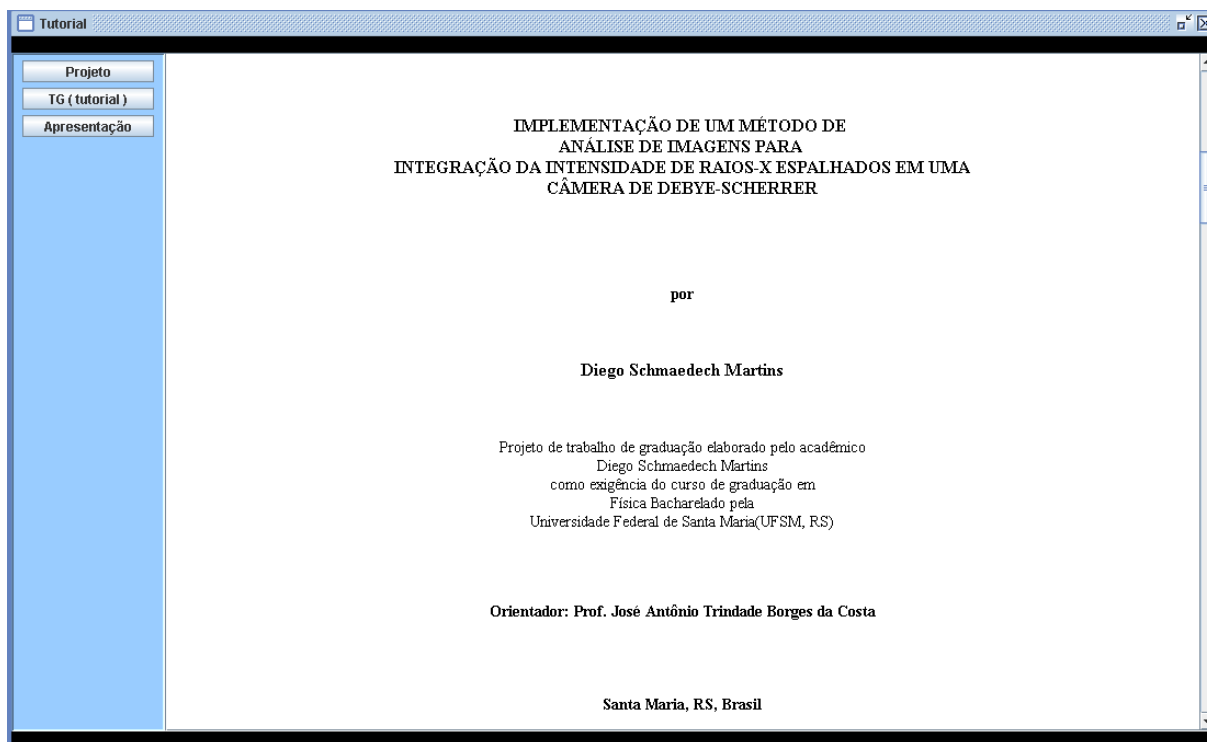


Figura 17(b) – Interface do tutorial contido no menu *Help*.

Os métodos implementados neste trabalho para resolução do problema proposto podem ser divididos em duas partes básicas: a parte de ajuste das imagens características obtidas em uma câmera de Debye-Scherrer, que trata da interação do usuário com o método de análise, na qual são obtidas as coordenadas das posições de saída e entrada do feixe de raios X, e a parte responsável pela análise da imagem propriamente dita.

Neste capítulo, é mostrado como o usuário deve proceder e quais informações ele obterá com o resultado da análise. Uma descrição detalhada dos métodos de ajuste e análise das imagens também será feita.

5.1Determinação dos centros de incidência e ajuste das imagens

A razão pela qual devem ser determinados os centros de incidência e de saída do feixe de raios X é que o método de análise toma como origem do sistema de coordenadas (s,y) este último, e a distância entre os dois, sendo metade do

perímetro da câmera, o que pode ser usado para o cálculo do raio da câmera.

Em um primeiro momento foi pensado um método de detecção dos centros baseado nos buracos pretos presentes nas imagens características. Estes buracos pretos na imagem representam a parte da imagem onde não há filme, por onde passa o feixe incidente.

Estes buracos pretos na imagem podem ser facilmente extraídos da imagem como sendo regiões de interesse e seus centros podem ser determinados utilizando propriedades destas regiões. No entanto, nem sempre os centros dos buracos pretos correspondem aos centros de incidência dos feixes, uma vez que o filme pode ter sido mal posicionado dentro da câmera.

O método implementado para o ajuste dos centros de incidência resolve este problema tomando com referência os anéis de intensidade máxima.

Este método possibilita ao usuário procurar pelos centros de incidência na imagem arrastando dois anéis de dimensões e centro ajustáveis que são desenhados sobre a imagem. A possibilidade de posicionar estes anéis sobre qualquer uma das linhas de intensidade máxima possibilita a determinação dos centros de incidência mesmo que o filme sofra algum deslocamento no interior da câmera.

Nesta primeira implementação do método, estes anéis usados para a determinação dos centros de incidência são elipses e, portanto, não obedecem a Equação 2. No entanto estes anéis têm as mesmas propriedades de simetria de uma elipse em relação aos eixos s e y , de modo que o melhor ajuste destas elipses sobre os anéis de máxima intensidade no filme leva às mesmas coordenadas dos centros de incidência que obteríamos com o uso da Equação 2. Assim, foi determinante na escolha das elipses para a determinação dos centros, a facilidade e rapidez de implementação. Os únicos parâmetros das elipses desenhadas sobre a imagem que entram nos cálculos são apenas os seus centros.

5.1.1 Breve tutorial do método de ajuste

Vamos assumir que a imagem a ser analisada é uma imagem em tons de cinza de 8 bits, que já sofreu uma inversão nos tons de cinza. A Figura 18 mostra uma imagem digitalizada sem inversão dos tons. Caso a imagem não seja de 8 bits uma

mensagem de aviso aparecerá para o usuário. Neste caso, o usuário dispõe de ferramentas para conversão de imagens para níveis de cinza e também para inversão de tons no próprio programa.

Uma ferramenta para obter informações sobre a imagem também foi implementada. Através desta ferramenta o usuário pode conhecer informações tais como, número de bandas e dimensões da imagem.



Figura 18 – Imagem digitalizada do filme, esta imagem deve sofrer uma inversão dos tons de cinza para que o método de análise descrito neste trabalho seja validado.

O primeiro passo do método de análise é a procura dos centros dos anéis de intensidade. Com a ação do usuário, as duas elipses são desenhadas sobre a imagem, conforme é mostrado na Figura 19.

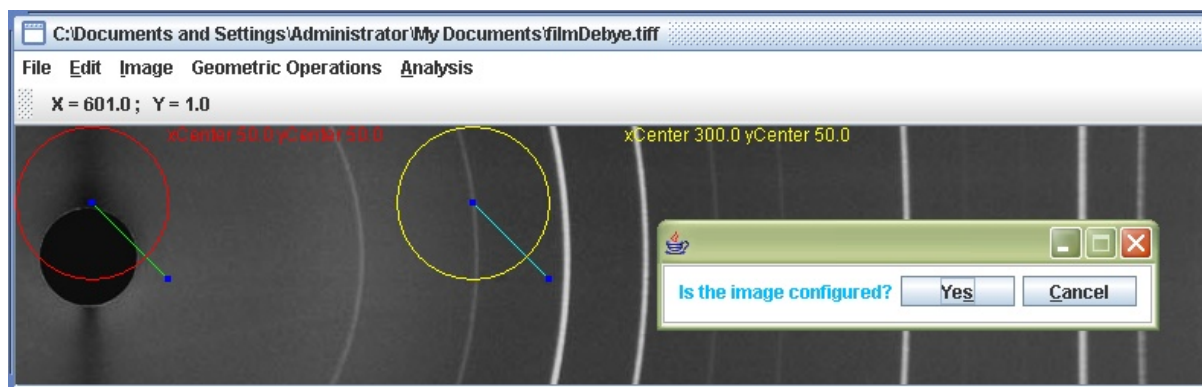


Figura 19 – Interface do método de ajuste das imagens, a interface mostra duas figuras elípticas e suas coordenadas centrais. Uma caixa de diálogo perguntando ao usuário se a imagem esta configurada é mostrada sempre sobre a interface da aplicação.

Estas figuras elípticas devem ter seus centros posicionados com base nos anéis de máxima intensidade. Em geral os centros de incidência ficam próximos aos centros dos buracos pretos. O usuário deve ajustar o centro das figuras horizontalmente com base no centro do buraco (Figuras 20(a) e (b)), mas o ajuste vertical se dá com base em um anel de máxima intensidade (Figura 20(a)).

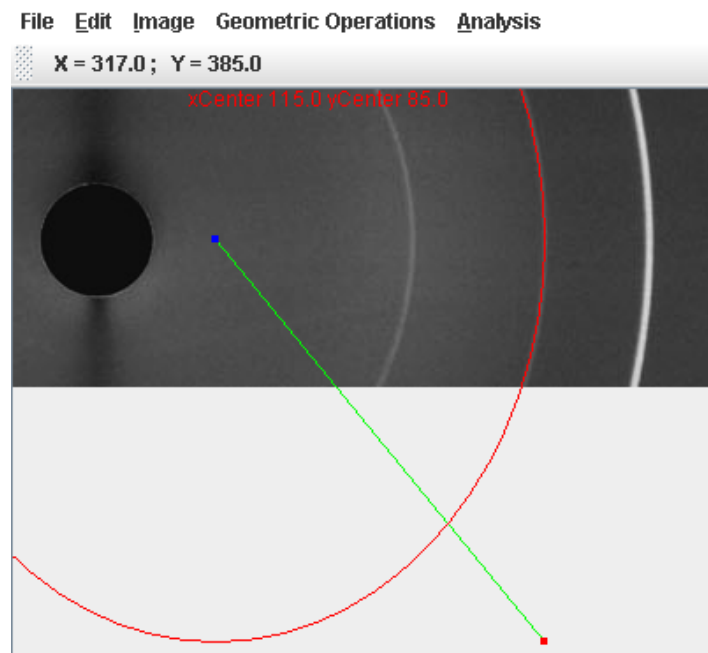


Figura 20(a) – Ajuste Vertical do centro de incidência.

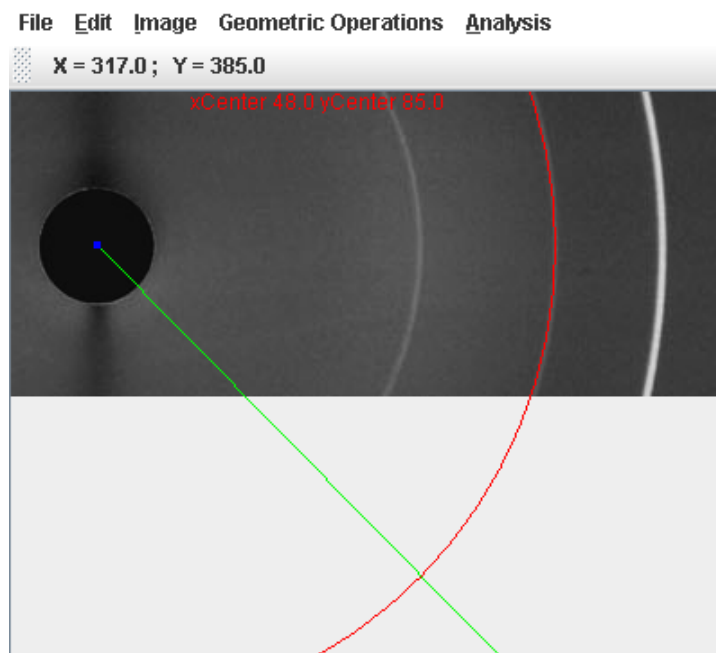


Figura 20(b) – Ajuste Horizontal do centro de incidência.

A Figura 20(c) mostra uma tentativa de configuração da imagem, ela tem a mesma posição na horizontal que a imagem ajustada da Figura 20(b), porém o arco

da figura elíptica não está posicionado corretamente em relação ao anel de intensidade.

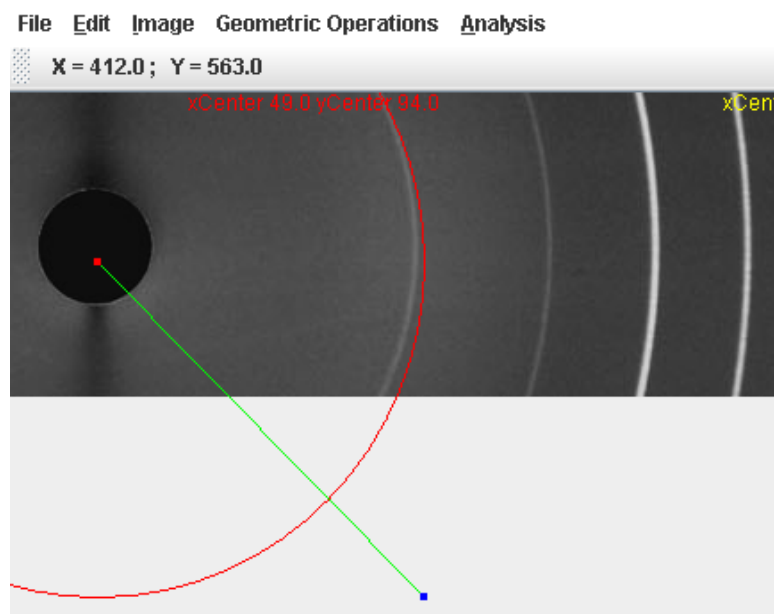


Figura 20(c) – Erro no ajuste Horizontal do centro de incidência.

Após o usuário configurar os centros (Figura 21) deve informar ao programa que a imagem está configurada. Isto é feito respondendo à pergunta da caixa de dialogo, que permanece sobre a interface da aplicação durante toda a operação de ajuste.

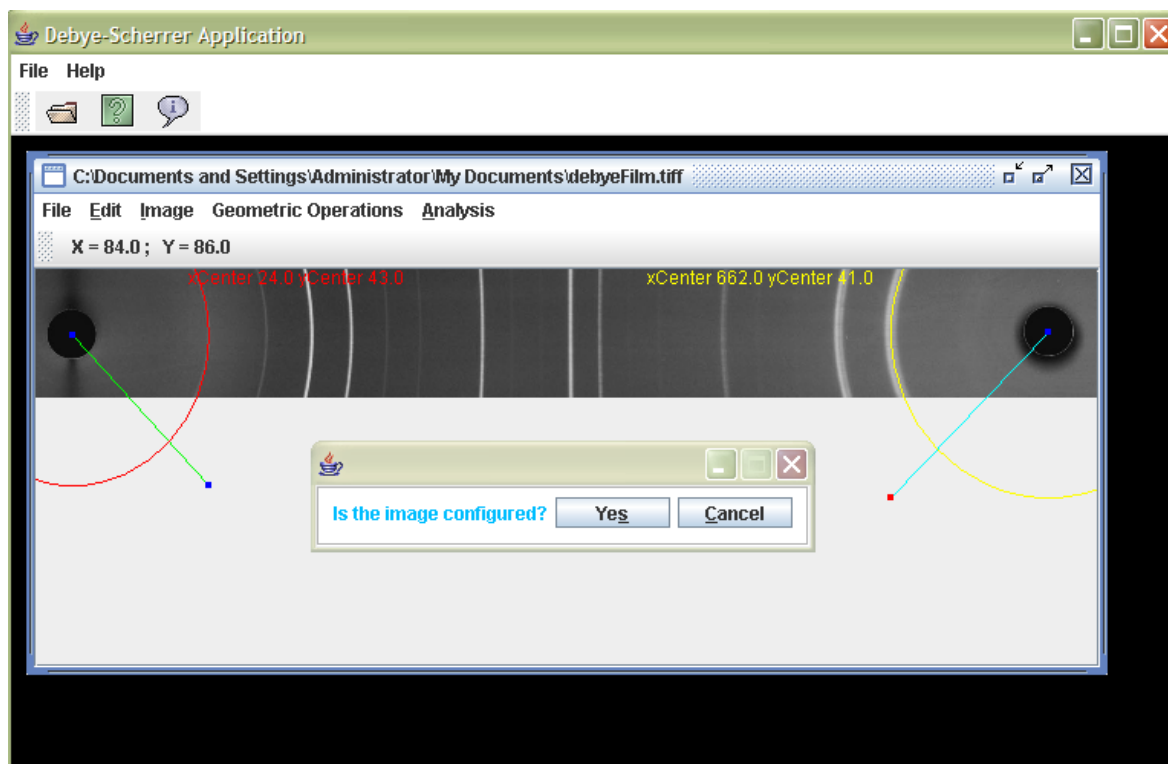


Figura 21 – Interface da aplicação, mostrando a imagem configurada.

Depois de a imagem ter sido configurada e o usuário ter respondido à pergunta ao programa, uma nova janela é aberta com a imagem resultado (Figura 22), pronta para ser analisada.

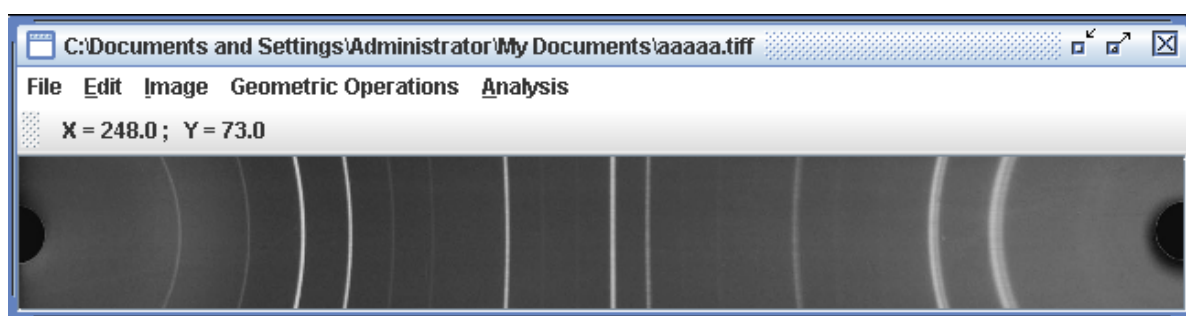


Figura 22 – Imagem pronta para ser analisada.

Note que é feito um corte na imagem tomando por base a posição dos centros determinada no passo anterior. Este corte serve para registro do raio da câmera, pois a distância entre os centros de incidência, igual a metade do perímetro, torna-se o comprimento da imagem. O corte é feito por um método onde devem ser passados quatro parâmetros. Como o corte é retangular, são passados duas coordenadas, x e y, do canto superior esquerdo, e mais duas, que são o comprimento e a largura do

retângulo. Os cortes horizontais podem acontecer caso haja diferença de altura nos quadrantes. Este eventual corte é realizado no intuito de deixar a imagem simétrica em torno do eixo x, ou seja, deixar os quatro quadrantes iguais.

5.2 Implementação do método de análise

Inicialmente foi implementado um método, onde, dados os valores de s_o e s efetuava-se o cálculo a partir da Equação 2 e era obtido um valor para y (s_o, s). Este método mostrou-se desvantajoso devido ao número de pontos que eram amostrados dentro da imagem, que diminuía à medida que aumentava s_o . A Figura 23 ilustra alguns pontos da Equação 2. Notem que para $s_o = 50$ uma quantidade maior de pontos está dentro da região delimitada pelo retângulo sobre a figura, enquanto que para $s_o = 100$ apenas poucos pontos estão dentro desta região. Esta região pode representar a parte do filme que é digitalizado para análise. E os pontos seriam as amostragens feitas pelo algoritmo para executar as médias, o que deixaria diversos *pixels* da imagem sem serem amostrados.

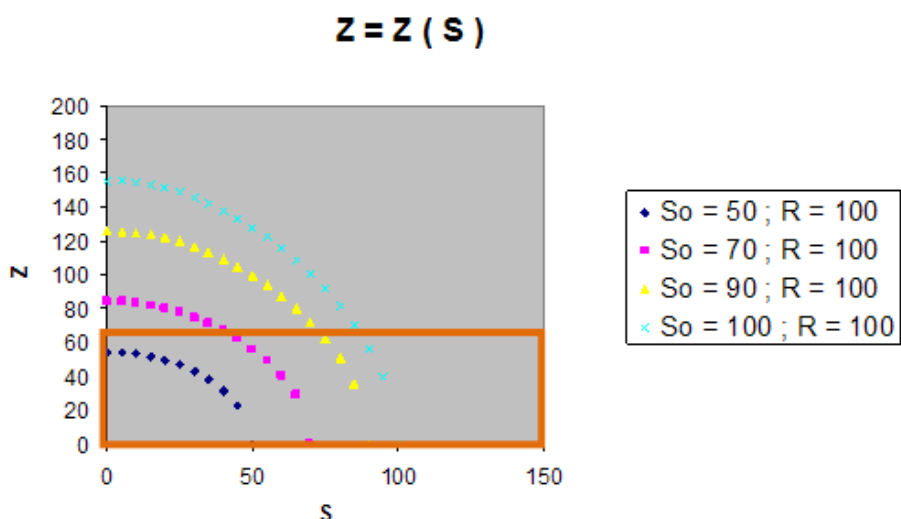


Figura 23 – Pontos de $y (s_o, s)$, o retângulo na imagem representaria a parte do filme que é digitalizado.

A solução implementada executa uma varredura sobre toda matriz de pixels, amostrando todos os *pixels* da imagem e obtendo suas coordenadas. A coordenada de um *pixel* dentro da imagem corresponde às variáveis *s* e *y* na Equação 2. Rearranjando a Equação 2 podemos obter *s_o*, a partir das variáveis *s* e *y* conforme a Equação 22.

$$\frac{s_o}{R} = \tan^{-1} \left\{ \frac{y}{R} \left[1 + \left(1 + \frac{1}{(y/R)} \right) \left(\tan \frac{s}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (22)$$

O valor inteiro de *s_o* é usado para indexar o ângulo em que será acumulada a soma dos valores das intensidades dos pixels. Assim, qualquer pixel de coordenadas (*s*,*y*) será necessariamente atribuído a algum ângulo, medido por *s_o*. Voltaremos a este ponto no Capítulo 6.

Quando pensamos em termos da Equação 20 devemos notar a entrada de um dado pelo usuário, que é o raio da câmera de Debye-Scherrer. Esse é um dado relevante para o formato da curva de integração, uma vez que diferentes tamanhos de imagens serão analisadas. Entretanto, a Equação 20 escrita em termos de frações de *R* resolve o problema de tamanhos diferentes de imagens e também dispensa o conhecimento da medida real do raio da câmera por parte do usuário. O raio da câmera em *pixels* é determinado dividindo o comprimento da imagem por π , pois o comprimento da imagem, também expresso em *pixels*, representa a metade da circunferência, que mede πR . Assim, os valores de *s/R* e *y/R* que entram nesta equação não dependem do conhecimento do tamanho real da câmera.

O pseudocódigo para o cálculo do quadrante, representado pela Figura 23, verifica o quadrante e transforma as coordenadas adicionando valores aos contadores.

```

Se( Y <= metadeDaAltura e S >= metadeDoComprimento ){
    W = comprimentoDaImagem;
    R = raioDaCâmera
    So = Equação22( w-S, metadeDaAltura-Y, R );
    Se( |w-S| <= |So| ){
        contaSo[So] = conta[So] + So;
        conta[So] = conta[So] + 1;
        intensidade[So] = intensidade[So] + valorDaIntensidade[S][Y];
    }
}

```


5.2.1 Breve tutorial do método de análise

Para o método de análise o usuário tem duas opções para a saída dos resultados da análise, uma gráfica e outra numérica (Figura 24).

Na saída gráfica o programa exibe o resultado em um gráfico de intensidade *versus* ângulo de incidência, que é útil para uma inspeção visual e interpretação qualitativa. Na saída numérica o programa exibe o resultado em uma tabela de valores, composta por duas colunas e um número de linhas igual ao comprimento da imagem. A primeira coluna mostra as posições angulares e a segunda coluna mostra as intensidades associadas a cada posição angular da primeira coluna.

Esta tabela é composta por caracteres *ASCII* que podem ser salvos em um arquivo cujo formato é lido por quase todos os programas de análise numérica.

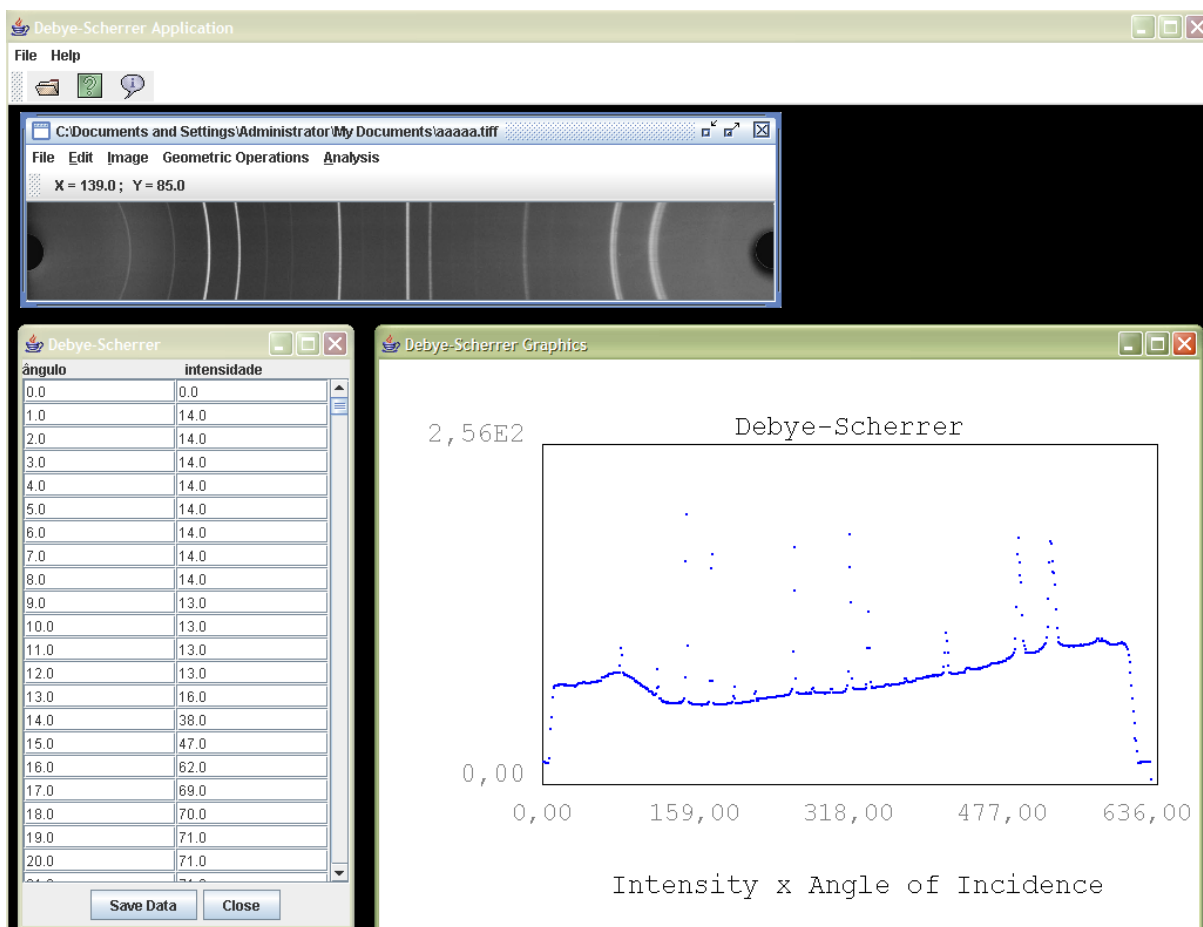


Figura 24 – Interface do software desenvolvido no presente trabalho, com a imagem digital de um padrão de difração produzido em uma câmera de Debye-Scherrer e o difratograma correspondente exibido em formato gráfico e de tabela de dados.

5.3 Teste de simetria no algoritmo

Para fazer uso da Equação 2, que descreve os anéis resultantes da interseção do cone de radiação espalhada com o filme fotográfico, a imagem é dividida em quatro quadrantes, tomando como origem a metade da distância entre os centros de incidência, que é igual a metade do tamanho da imagem depois da operação de corte. No algoritmo, os contadores responsáveis por fazer a contagem de todas as coordenadas (s , y) que estão relacionadas com um mesmo s_0 estão nomeados de acordo com essa divisão.

Um teste simples foi feito para testar o algoritmo, verificando a simetria dos contadores nos dois lados da imagem. Um gráfico $N(s_0)$, que é o número de *pixels*

contados para cada s_o , *versus* s_o é mostrado na Figura 25. Conforme esperado, este gráfico é simétrico em relação à metade do eixo s , isto é, o lado direito do gráfico deve ser a imagem espelho do lado esquerdo.

Este gráfico apresenta outras peculiaridades, como a aparente reta até certo valor de s_o e depois um decaimento. Isto é devido à variação do comprimento dos anéis que interceptam o filme que crescem à medida que o ângulo de incidência aumenta.

O decaimento no gráfico mostra que há pontos nos feixes que estão fora da imagem e não foram contados. Isto é evidente, pois os cones de difração aumentam de tamanho à medida que o ângulo aumenta, assim, arcos que estão perto dos centros de incidência são completamente contados enquanto que para ângulos maiores apenas uma fração dos feixes é contada. Outro efeito causado com o aumento do ângulo de incidência é o aumento da largura da projeção dos cones de radiação difratada que aumenta com a coordenada y . O patamar central reflete o fato de que para ângulos de espalhamento próximos a 90° o arco do anel de difração aproxima-se de uma reta vertical, cujo comprimento é o mesmo para todos os valores de s_o .

A Figura 26 mostra outro gráfico da função $N(s_o)$ calculado para um filme mais largo, isto é, com uma faixa mais larga de valores de y . Neste caso, observa-se o aumento de $N(s_o)$ continua até valores maiores de s_o , e o estreitamento do patamar central, conforme é esperado.

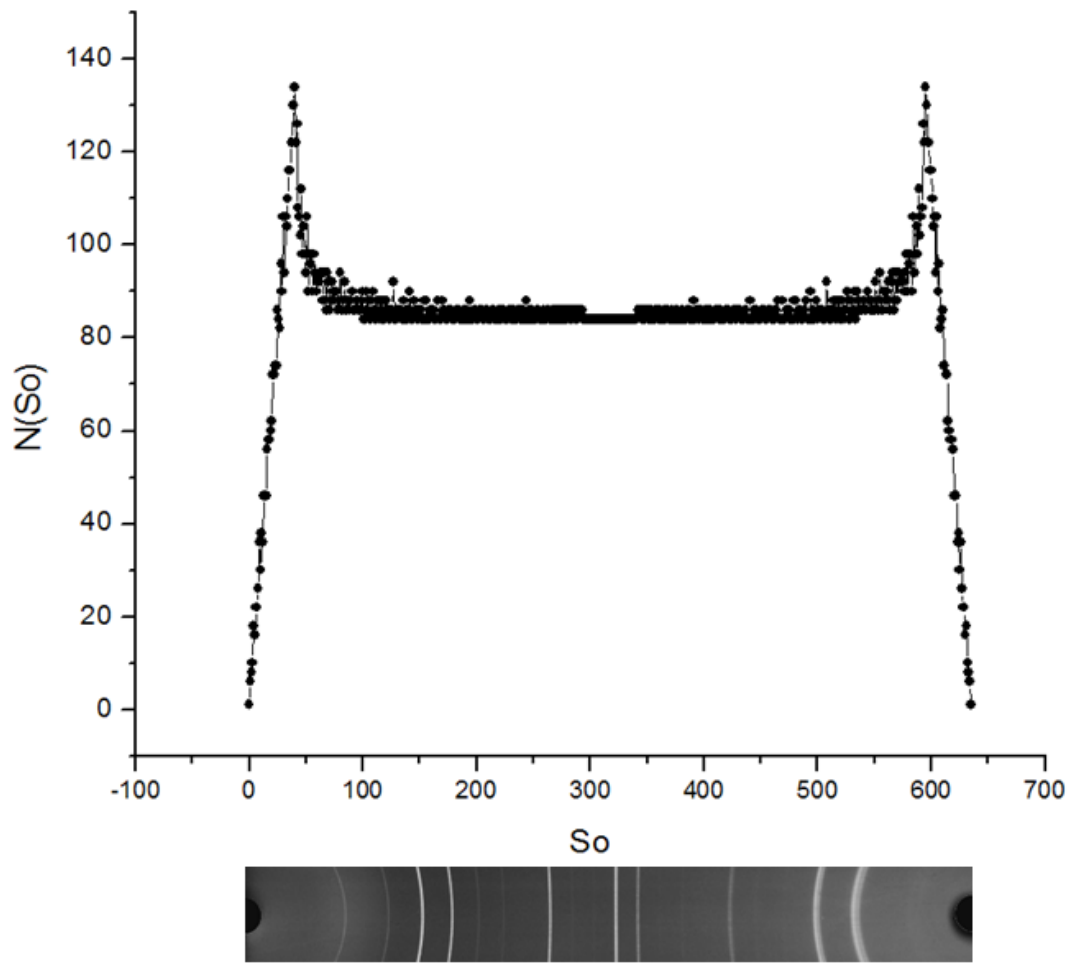


Figura 25 – Número de pixels atribuídos ao mesmo ângulo de difração, expresso em termos de sua posição s_o ao longo do eixo s .

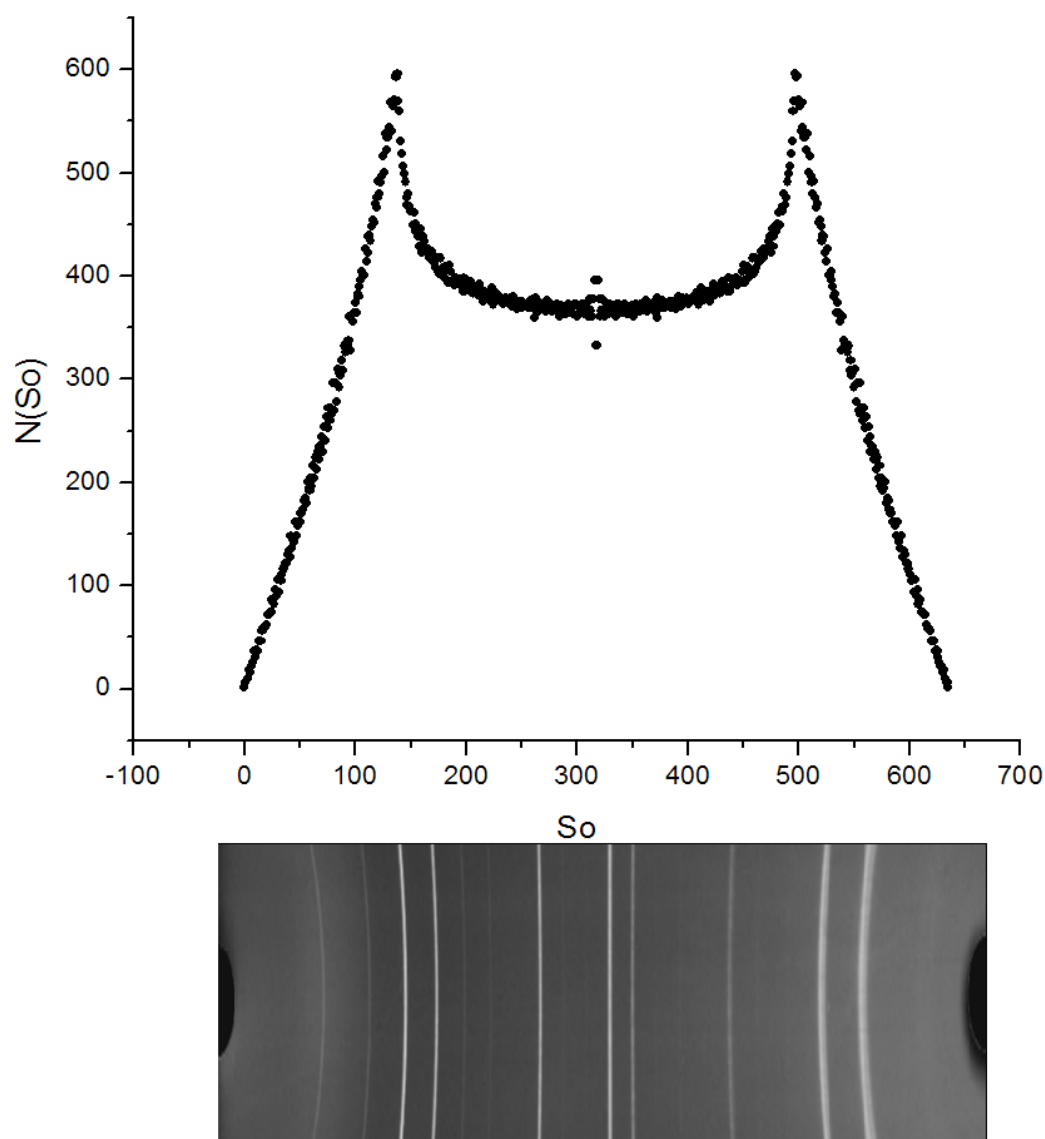


Figura 26 – Número de pixels atribuídos ao mesmo ângulo de difração, expresso em termos de sua posição s_o ao longo do eixo s .

5.4 Estudo comparativo

Em relação a outros softwares que podem ser usados para a análise das imagens do padrão de difração de Debye-Scherrer como, por exemplo o *software ImageJ* [IMAGEJ], observa-se que, nestes, a integração do sinal não é feita ao longo das linhas de interseção dos cones de espalhamento com o filme cilíndrico, e sim, sobre uma linha reta na vertical.

Para examinar as consequências deste tipo de algoritmo sobre os resultados da

análise da imagem, observe-se o difratograma obtido pelo *software ImageJ* (Figura 28(a)) a partir da imagem do padrão de difração mostrado na Figura 27. A intensidade integrada ao longo de uma linha é a soma das intensidades dos seus *pixels*. Estas correspondem ao nível de brilho na imagem digital. Logo, a linha com *pixels* mais brilhantes deve ter uma intensidade integrada maior do que a linha de *pixels* menos brilhantes. No caso das linhas 3 e 8 da Figura 27, a observação visual indica que a linha três é mais brilhante e que, portanto, a soma das intensidades dos seus *pixels* deveria ser maior. No entanto, o *software ImageJ* obtém exatamente o oposto, conforme se vê na Figura 28(a). A razão para isto é precisamente o fato de que este programa integra as intensidades ao longo de linhas verticais. Assim, como a linha 8 é praticamente vertical, pois corresponde a um cone de espalhamento de semi-ângulo próximo a 90° , quase todos os seus *pixels* são contados. Já a linha 3, correspondente a um cone de espalhamento de semi-ângulo menor, tem curvatura mais acentuada, e os seus *pixels*, de grande intensidade, serão atribuídos pela varredura vertical a valores de s_0 diferentes e, portanto, a ângulos diferentes. Assim, este algoritmo produz um pico mais largo e mais baixo no gráfico de intensidade versus ângulo de espalhamento, quando comparado ao resultado obtido pela integração ao longo do anel de Debye-Scherrer, descrito pela Equação 2. Com a integração realizada ao longo desta curva, o algoritmo desenvolvido no presente trabalho produz o resultado esperado, conforme se vê na Figura 28(b).



Figura 27 – Imagem digital de um padrão de difração produzido em uma câmera de Debye-Scherrer com os máximos de intensidade indexados.

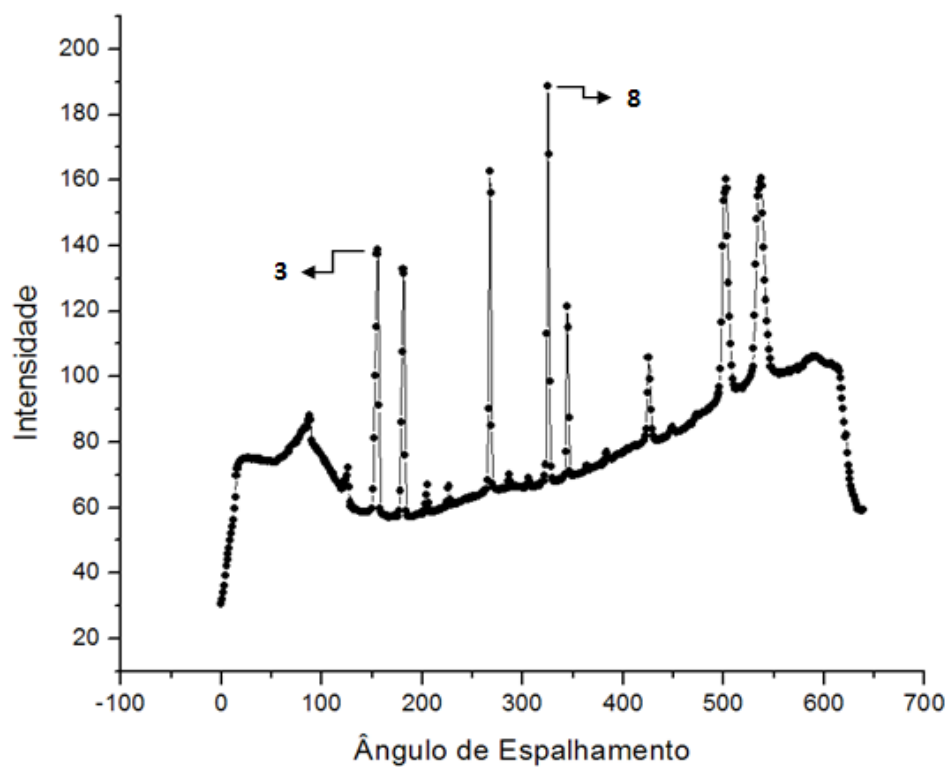


Figura 28 (a) – Difratograma obtido com o software ImageJ a partir do padrão de difração da Figura 31.

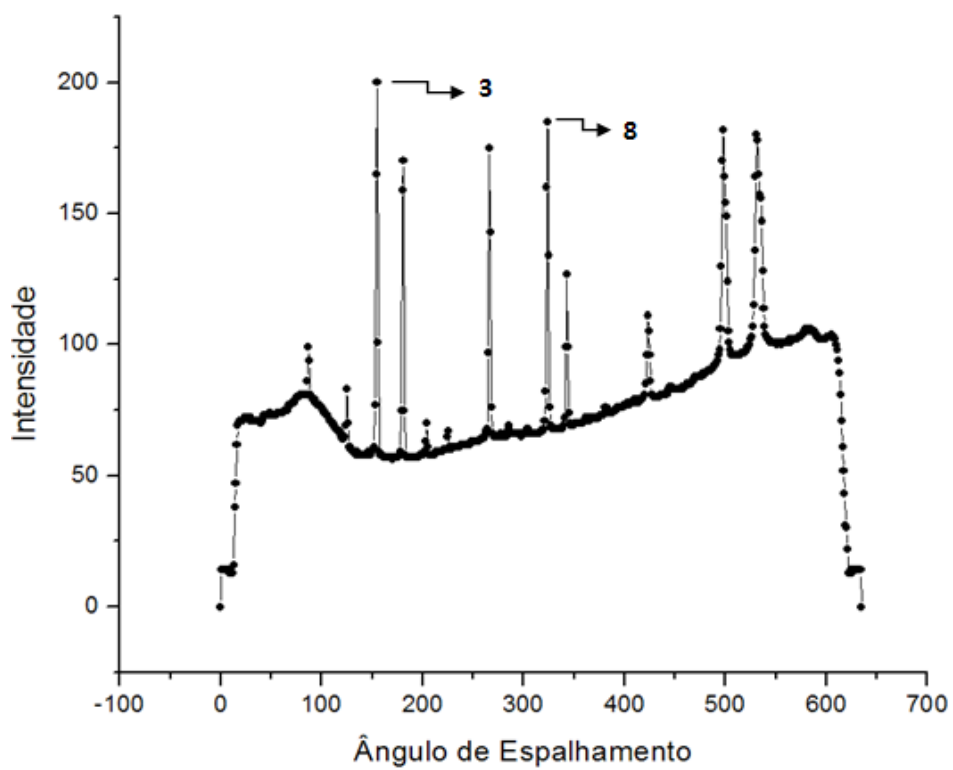


Figura 28 (b) – Difratograma a partir do padrão de difração da Figura 31.

Finalmente, para conhecer a verdadeira relação entre as intensidades das linhas, é preciso considerar ainda que, em ângulos diferentes, são amostradas frações diferentes do cone de radiação espalhada, conforme é ilustrado na Figura 29. Para ângulos de espalhamento muito pequenos a linha de interseção do cone de radiação com o filme cilíndrico é aproximadamente circular e a fração que ela amostra da radiação total é relativamente grande, podendo ser facilmente estimada. Já para os ângulos de espalhamento maiores a fração amostrada é bem menor. Se esta linha fosse um arco de circunferência, estimaríamos esta fração do mesmo modo que o fizemos para os ângulos de espalhamento menores. Entretanto, esta curva tem um perímetro que tende para infinito no limite em que o ângulo de espalhamento tende a 90° , de modo que a fração amostrada é ainda menor e difícil de calcular. O problema pode ser contornado observando que, para um filme fotográfico estreito, isto é, cuja largura é bem menor do que o seu comprimento (igual ao perímetro da câmera), a fração do cone de radiação espalhada que é amostrada pelo filme cilíndrico para ângulos grandes é aproximadamente aquela que se obteria sobre um anteparo plano de mesmas dimensões. Assim, a fração da radiação total amostrada pode ser calculada com boa aproximação tomando o ângulo formado pelas retas que unem os centros de incidência aos pontos extremos da linha considerada.

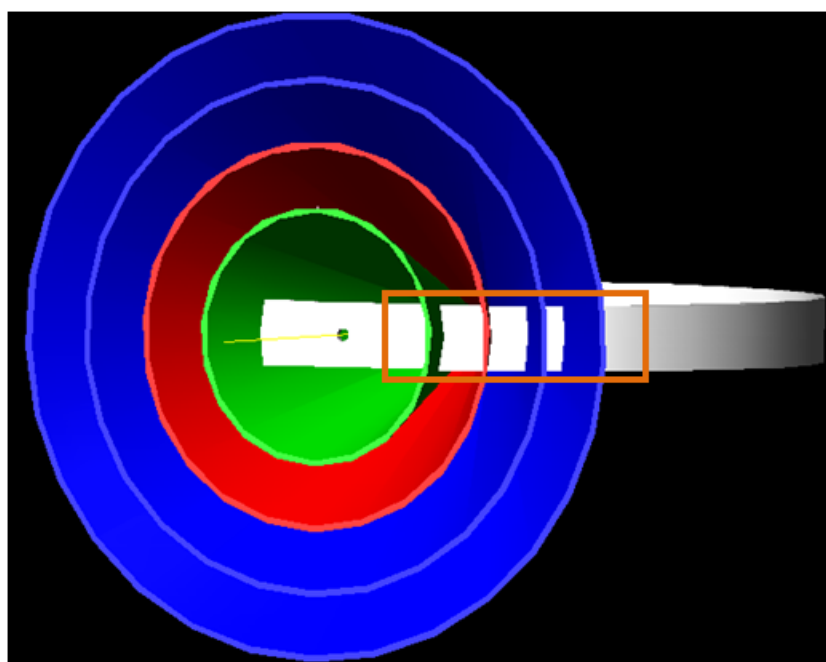


Figura 29 – Frações dos cones de difração que são levadas em conta no cálculo das intensidades.

Na Figura 30 é ilustrado o cálculo do ângulo azimutal ϕ do cone de radiação espalhada em torno do eixo z que é amostrado pelo filme fotográfico.

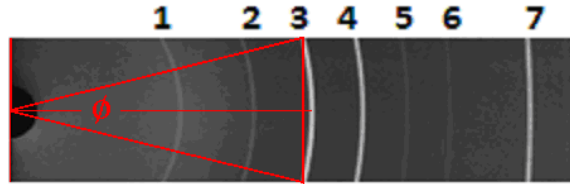


Figura 30 – Ângulo azimutal do cone de radiação espalhada em torno do eixo z que é amostrado pelo filme fotográfico.

Para calcular a fração da radiação amostrada em um determinado ângulo de espalhamento, divide-se o ângulo azimutal ϕ amostrado pelo filme fotográfico pelo ângulo total, 2π . Este ângulo pode ser calculado como

$$\phi = 2 \cdot \arctan\left(\frac{H/2}{s_o}\right)$$

onde $H/2$ é metade da altura da imagem e s_o é a posição em que o anel de Debye-Scherrer intercepta o eixo s , que une os dois centros de incidência. As intensidades correspondentes a cada valor de s_o podem ser corrigidas dividindo-se as intensidades integradas por esta fração.

No caso das linhas 3 e 8 das Figuras 27 e 28, os divisores são 0,07798 e 0,03823, respectivamente. Isto significa que a intensidade da linha 8 deve ser multiplicada por um fator aproximadamente 2 vezes o correspondente à linha 3. Como consequência, tendo em vista que os valores integrados são próximos, esta deve ser aproximadamente a razão entre as intensidades das duas linhas. Portanto, devido ao fato de que a fração amostrada da linha 8 é maior do que a da linha 3, aquela deve ter aproximadamente o dobro da intensidade desta.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os anéis de Debye-Scherrer, descritos pela Equação 23

$$y(s, s_0) = \pm R \left(\frac{\tan^2(s_0 / R) - \tan^2(s / R)}{1 + \tan^2(s / R)} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

apresentam uma forma ovalada, com o eixo maior ao longo da direção do eixo da câmera, y , e com o eixo menor ao longo do seu perímetro, s , conforme se observa na Figura 15. Isto significa, que a distância entre dois anéis adjacentes é maior ao longo do eixo y do que ao longo do eixo s .

Em uma imagem digital, a menor distância entre dois anéis ao longo do eixo s é de um pixel. À medida que cresce o ângulo de espalhamento, medido por s_0 , cresce também a diferença entre $y(0, s_0)$ e $y(0, s_0+1)$ que, eventualmente, torna-se maior do que 1, inclusive para valores de $s > 0$. Neste caso, invertendo a Equação (23) para escrevê-la na forma $s_0(s, y)$, dada pela Equação (24),

$$\frac{s_0}{R} = \arctan \left(\left\{ \left[1 + \left(\frac{s_0}{R} \right)^2 \right] \tan^2 \left(\frac{s}{R} \right) + \left(\frac{y}{R} \right)^2 \right\}^{1/2} \right) \quad (24)$$

vamos obter mais de um valor de y correspondente o mesmo valor inteiro de s_0 para um dados s .

Na prática, isto significa que uma linha que tem 1 pixel de largura quando cruza o eixo s é mais larga à medida que se afasta deste eixo, conforme é mostrado na Figura 35. Este efeito é conhecido como *smearing* [ELF]

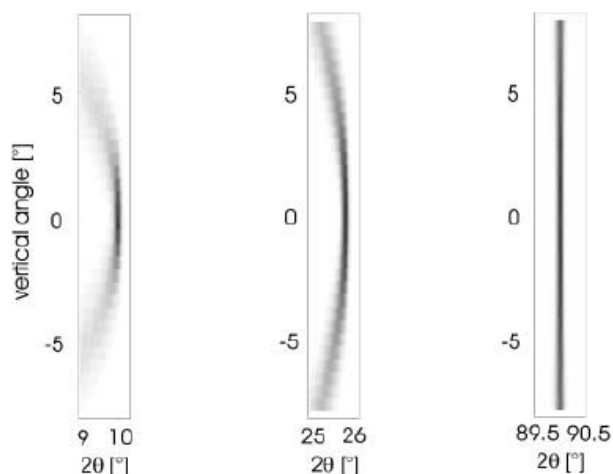


Figura 35 – Efeito *smearing* nos anéis de difração da câmera de Debye-Scherrer

O método de integração do sinal aqui implementado, que usa os valores inteiros de s_0 obtidos pela Equação (3) para indexar os pixels antes de somá-los dá conta deste efeito.

No que se refere à implementação, a existência de operações básicas de processamento e análise de imagens contidas nas bibliotecas citadas no Capítulo 3 (como acesso aos pixels da imagem e operações matemáticas) facilitou a implementação dos algoritmos para resolução do problema específico proposto neste trabalho. O fato de estas bibliotecas serem independentes de plataforma específica amplia sua utilização e permite uma flexibilidade na escolha da plataforma pelos usuários.

Finalmente, um instalador feito com a ferramenta *open source Nullsoft Scriptable Install System* (disponível para download em <http://nsis.sourceforge.net>), permite aos usuários Microsoft Windows uma fácil instalação da aplicação, com a possibilidade de instalar as bibliotecas Java caso o usuário não as possua.

BIBLIOGRAFIA

CULLITY, B.D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. 2nd ed. New York: Addison-Wesley, 1978.

DEITEL, H.M.; DEITEL, P.J. Java, Como Programar. Trad. Carlos Arthur Lang Lisboa -4.ed.-Porto Alegre: Bookman,2003.

ELF, Elf. F, *A new method of Debye–Scherrer pattern integration on two-dimensional detectors, demonstrated for the new structure powder diffractometer (SPODI) at the FRM-II in Garching*. Appl. Phys. A 74 [Suppl.], S1477–S1479, 2002.

FACON, J. Processamento e análise de imagens. Paraná: Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2001.

GONZALEZ, Rafael C.; WOODS, Richard E. Digital Image Processing. Addison Wesley, 1992.

IMAGEJ, Software disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>. Acesso em: 2 set. 2006.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES – For Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 1974.

PADILHA, Ângelo Fernando. Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades. Hemus, 2000.

RUSS, John C. The Image Processing Handbook. CRC PRESS and IEEE PRESS, 1998.

APÊNDICE - Classes

Os programas em Java consistem de partes chamadas *classes*. Estas são formadas por *métodos*, que realizam tarefas e trocam informações com outros métodos. A implementação da técnica de integração de sinal proposta neste trabalho é composta por 13 classes, sendo elas:

- *PrintData.java*, *PrintPanel.java*: Imprime os valores do cálculo e desenha a *interface* da caixa de dialogo, possibilitando que os dados sejam salvos em formato *ASCII* para visualização e tratamento em outros programas de análise numérica.
- *DrawOval.java*, *DrawOvalPanel.java*: Desenha a *interface* para escolhas dos centros de incidência e executa o corte na imagem.
- *DebyeScherrer.java*: Efetua os cálculos nos quadrantes da imagem. *FunctionDebye.java*: Faz o cálculo da equação de intersecção entre o cone e o cilindro.
- *DrawGraphics.java*, *DrawFunction.java*, *DrawLine.java*, *DrawPanel.java*, *DrawPoints.java*, *PlotFormat.java*, *PlotPanel.java*: Desenharam a *interface* do gráfico dos pontos calculados.
- *Help.java*: classe responsável por apresentar o tutorial dentro da aplicação.