

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2003



1110000618



***"Técnicas de Microscopia Óptica e
Processamento Digital de Imagens na
Caracterização Microestrutural de
Cerâmicas Porosas Conformadas por
Consolidação com Amido"***

TESSIE GOUVÊA DA CRUZ

212



**TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA E PROCESSAMENTO
DIGITAL DE IMAGENS NA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS POROSAS
CONFORMADAS POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO**

TESSIE GOUVÊA DA CRUZ

**CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO**

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá da Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção
do Título de Mestre em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein

Co-orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

**FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA**

618

618

Guaratinguetá

2003



C957t Cruz, Tessie Gouvêa da
Técnicas de microscopia óptica e processamento digital de imagens na
caracterização microestrutural de cerâmicas porosas conformadas por
consolidação com amido / Tessie Gouvêa da Cruz. - Guaratinguetá :
[s.n.], 2003
122 f. : il.

Bibliografia: f. 116-122
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2003

Orientador: Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein

Co-orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

1. Cerâmica I. Título

CDU 666.3

**“TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA E PROCESSAMENTO DIGITAL
DE IMAGENS NA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
CERÂMICAS POROSAS CONFORMADAS POR
CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO ”**

TESSIE GOUVÊA DA CRUZ

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



**Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador**

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI
Unesp-Feg



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO
CTA/IAE

Maio de 2003

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me permitido viver esta vida e por ter me concedido a vida e a saúde de todos os dias e também a todos os meus familiares.

Aos meus pais, Tereza e Paulino, pela presença, amor e dedicação que sempre me deram e sempre me inspiraram.

Aos meus tios, Zé e Zé, pela amizade e dedicação em ajudar-me sempre.

Aos meus avós, Zé e Zé, pela amizade e dedicação em ajudar-me sempre.

Aos meus amigos, Domingos, Henrique, Nelson e Elton, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus irmãos, Fábio e Maria, pela amizade e dedicação em ajudar-me sempre.

Aos meus amigos, Alexandre e Alexandre, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus amigos, Alexandre e Alexandre, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus amigos, Alexandre e Alexandre, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus amigos, Alexandre e Alexandre, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus amigos, Alexandre e Alexandre, por sempre me ajudarem em todas as etapas do trabalho.

Aos meus pais, Tereza e Paulino, e aos meus queridos irmãos
Pablo e Piero, as pessoas mais importantes na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, principalmente à Deus, por todas as coisas boas que tem me oferecido na vida e as pessoas boas e leais que tem colocado no meu caminho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pela paciência, calma e tranquilidade dedicados a mim todo o tempo.

Ao meu Co- Orientador Prof. Dr. Elson de Campos, pela amizade e dedicação em todos os momentos.

Aos tecnólogos Domingos Hasmann Neto e Manoel Franscisco dos Santos pela amizade e cooperação em todas as etapas do trabalho.

Às amigas Ana Lúcia e Maria Odila pela amizade e momentos de felicidade e descontração proporcionados todos os dias.

À amiga Flávia Almeida pela amizade e auxílio nas imagens de platina aquecida.

Aos professores e funcionários do DMT-FEG e Pós-Graduação pela cooperação e apoio dados.

Aos professores de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE de Cachoeira Paulista pelo apoio técnico e colaboração.

Ao AMR (Divisão de Materiais) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pela colaboração e apoio técnico.

Finalmente à minha família que sempre me incentivou a chegar até aqui.



*“Feliz o homem que obtém conhecimento,
porque tê-lo por ganho é melhor do que ter por
ganho a prata e o próprio ouro.”*

Provérbios 3:13,14

Bíblia Sagrada



SÚMARIO

LISTA DE FIGURAS

LISTAS DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

2.1 Processamento Digital de Imagens 23

2.2 Fundamentos de imagens Digitais 24

2.2.1 Imagem 27

2.2.2 Pixel 28

2.2.3 Conectividade entre pixels 29

2.2.4 Distâncias entre pixels 29

2.3 Passos Fundamentais em Processamento de Imagens 29

2.3.1 Visualização e Aquisição de Imagens 30

2.3.2 Pré-processamento 31

2.3.2.1 Melhoramento de Imagens 32

2.3.2.2 Processamento do Histograma 32

2.3.3 Segmentação das Imagens 32

2.3.3.1 Limiarização 35

2.3.3.2 Morfologia 37

2.3.3.2.1 Extração de Fronteiras 39

2.3.3.2.2 Preenchimento de Regiões 41

2.3.3.2.3 Watershed 42

2.3.4 Extração e Representação de dados 44

2.4 Materiais Cerâmicos 47

2.5 Processamento de Materiais Cerâmicos 49

2.6 Conformação com Amido 51

52

3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Materiais	55
3.1.1 Dióxido de Titânio	56
3.1.2 Amido	57
3.2 Microscopia Óptica dos Amidos	57
3.2.1 Preparação das Amostras	57
3.2.2 Aplicação do Método	58
3.2.2.1 Visualização e Aquisição de Imagens	
3.2.2.2 Processamento	59
3.2.2.3 Extração dos Dados e Tratamento Estatístico	61
3.3 Microscopia Óptica com Platina Aquecida	61
3.3.1 Preparação das Amostras	62
3.3.2 Aplicação do Método	62
3.3.2.1 Visualização e Aquisição de Imagens	
3.3.2.2 Processamento	62
3.3.2.3 Extração dos Dados e Tratamento Estatístico	63
3.4 Processamento das Cerâmicas de Dióxido de Titânio	64
3.4.1 Definição da Composição	
3.4.2 Confeção dos Corpos Cerâmicos	65
3.5 Caracterização das Cerâmicas Consolidadas e Pré-Sinterizadas	65
3.5.1 Preparação das Amostras	67
3.5.2 Reconstrução Confocal	67
3.6 Caracterização das Cerâmicas Sinterizadas	67
3.6.1 Preparação das Amostras	68
3.3.2 Aplicação do Método	68



3.6.2.1	Processamento das Imagens	69
3.6.2.2	Extração e Representação dos Dados	70
3.6.4	Reconstrução Confocal	72
3.6.5	Densidade Aparente	72
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Microscopia Óptica dos Amidos	
4.2	Microscopia Óptica com Platina Aquecida	89
4.3	Caracterização das Cerâmicas Consolidadas e Pré-Sinterizadas	89
4.3.1	Caracterização das Cerâmicas Consolidadas na Fase de Gelatinização do Amido (70°C)	92
4.3.2	Caracterização das Cerâmicas Consolidadas à 115°C	94
4.3.3	Caracterização das Cerâmicas Pré-Sinterizadas	96
4.4	Caracterização das Cerâmicas Sinterizadas	107
4.4.1	Microscopia Óptica	115
4.4.2	Reconstrução Confocal	117
4.5	Porosimetria de Mercurio	119
4.6	Densidade Aparente	120
5.	CONCLUSÕES	
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	



LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Sistema de referência normalmente usado para representação de uma imagem digital. 26
- Figura 2.2 - Esquema de vizinhos na vertical e horizontal de um pixel p de coordenadas (x, y) . 27
- Figura 2.3 - Esquema de vizinhos das diagonais de um pixel p de coordenadas (x, y) . 27
- Figura 2.4 - Esquema de vizinhos de um pixel p de coordenadas (x, y) . 28
- Figura 2.5 - Etapas Fundamentais do Processamento Digital de Imagens. 30
- Figura 2.6 - Exemplo de uma imagem de alto contraste e seu histograma, que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem. 32
- Figura 2.7 - Exemplo de uma imagem de baixo contraste e seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem. 33
- Figura 2.8 - Exemplo de uma imagem escura e seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem. 34
- Figura 2.9 - Exemplo de uma imagem clara e seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem. 34
- Figura 2.10 Exemplo de limiarização global; (a) uma imagem simples com seu (b) histograma, isto é, distribuição dos níveis de brilho em quantidade de pixels ou pontos da imagem; (c) particionando o histograma num limiar $T=170$. 37
- Figura 2.11 Resultado da limiarização global; (a) Valores menores que 'T' transformados em pontos brancos e valores maiores de 'T' transformados em pontos pretos; (b) histograma, isto é, distribuição dos níveis de brilho em quantidade de pixels, somente com valores iguais a 0 e/ou 255. 38

Figura 2.12 - Exemplo de operação de dilatação num objeto; (a) Um objeto representado pelo conjunto A; (b) Elemento estruturante; (c) Elemento estruturante ‘varrendo’ o conjunto; (d) ‘conjunto A’ dilatado pelo elemento estruturante.	40
Figura 2.13 - Exemplo de operação de erosão num objeto; (a) Objeto representado pelo conjunto A; (b) Elemento estruturante; (c) Elemento estruturante ‘varrendo’ o conjunto (imagem); (d) Conjunto ‘A’ erodido pelo elemento estruturante ‘B’.	41
Figura 2.14 - Exemplo de operação de extração de fronteira; Conjunto ‘A’; (b) Elemento estruturante; (c) Conjunto A erodido por B; (d) Fronteira extraída tomando-se a diferença entre A e sua erosão.	42
Figura 2.15 - Exemplo de operação de preenchimento de regiões; Conjunto A; (b) Imagem invertida; (c) Elemento estruturante; (d) Resultado da varredura do elemento estruturante; (e) Resultado final: soma do conjunto inicial com o obtido pelo elemento estruturante.	43
Figura 2.16 - Exemplo de operação watershed; (a) Exemplo de objetos grudados; (b) Cálculo do mapa de distância; (c) Linha fina entre regiões; (d) Nova imagem com os objetos separados por linha.	45
Figura 2.17- Interpretação do mapa de distância das intensidade dos pixels.	46
Figura 2.18- Principais etapas envolvidas no Processamento de Materiais.	50
Figura 2.19- Comportamento do amido em com o aumento da temperatura.	53
Figura 3.1 - Imagens digitais capturadas pela câmera montada no microscópio óptico.	57
Figura 3.2 - Processamento das imagens de amido; (a) Imagem das Partículas de amido após aplicação de ‘threshold automático’ das partículas de amido com manchas claras por consequência de saturação de brilho; imagem das partículas de amido após aplicação do operador morfológico ‘fill holes’ das partículas de amido aglomeradas; (c) imagens das partículas de amido após aplicação do operador morfológico ‘watershed’.	58

Figura 3.3 - Representação esquemática do método Trisector.	65
Figura 3.4 - Esquema da varredura de imagens obtidas das amostras sinterizadas.	67
Figura 4.1 - Imagens do amido de milho em suspensão abaixo da temperatura de gelatinização.	72
Figura 4.2 - Imagens do amido de milho em suspensão abaixo da temperatura de gelatinização (cont).	73
Figura 4.3 - Comportamento do amido de milho com aumento da temperatura.	74
Figura 4.4 - Partículas de amido caracterizadas individualmente.	75
Figura 4.5 - Comportamento dos amidos até a temperatura de 64°C.	76
Figura 4.6 - Comportamento dos amidos na temperatura entre 65°C à 76°C.	77
Figura 4.7 - Variação da área com o aumento da temperatura.	81
Figura 4.8 - Variação da área com o aumento da temperatura.	82
Figura 4.9 - Variação do perímetro com o aumento da temperatura.	82
Figura 4.10 -	83
Figura 4.11 -	83
Figura 4.12 - Variação do Feret médio com o aumento da temperatura.	84
Figura 4.13 - Variação do Fator de forma com o aumento da temperatura.	85
Figura 4.14 - Variação da circularidade com o aumento da temperatura.	86
Figura 4.15 - Variação da Razão de aspecto com o aumento da temperatura.	86
Figura 4.16 - Pilha de imagens obtidas da amostra de cerâmica consolidada à 70°C.	88
Fig. 4.17(a) - Reconstrução da pilha de imagens da amostra consolidada à 70°C; Formação de poros – Detalhe em verde: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em laranja: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em azul: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.	89
Fig. 4.17(b) - Reconstrução superficial da região da Figura 4.17 (a).	89

Figura 4.18 - Reconstrução da pilha de imagens da amostra consolidada à 110°C; Formação de poros – Detalhe em verde: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em laranja: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em azul: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.	91
Figura 4.19 - Reconstrução superficial da Figura 4.18	91
Figura 4.20 - Reconstrução da pilha de imagens da amostra pré-sinterizada à 1100°C. Formação de poros – Detalhe em verde: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em azul: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em vermelho: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.	92
Figura 4.21 - Reconstrução superficial da região da Figura 4.20	93
Figura 4.22 - Exemplos de imagens da superfície das amostras obtidas no microscópio.	94
Figura 4.23 - Esquema da varredura na superfície da amostra.	95
Figura 4.24 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face I'.	97
Figura 4.25 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face II'.	98
Figura 4.26 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face III'.	99
Figura 4.27 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face I'.	100
Figura 4.28 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face II'.	101
Figura 4.29 - Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face III'.	102
Figura 4.30 - Distribuição da porosidade (%) na 'face I'.	102
Figura 4.31 - Distribuição da porosidade (%) na 'face II'.	103
Figura 4.32 - Distribuição da porosidade (%) na 'face III'.	104
Figura 4.33 - Formação de Poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) Detalhe da porosidade; (c) Imagens do amido durante a temperatura de gelatinização; (d) Detalhe do amido.	105

- Figura 4.34 - Formação de poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) Detalhe da porosidade; (c) Imagens do amido no intervalo da temperatura de gelatinização; (d) Detalhe do amido. 106
- Figura 4.35 - Formação de Poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) , (c) e (d) Detalhe dos canais. 107
- Figura 4.36 - Imagens do amido de batata no fenômeno da retrogradação. 108
- Figura 4.37 - (a) Imagem da porosidade da amostra; (b) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade; (c) Mapa de elevações e (d) Reconstrução da Superfície. 109
- Figura 4.38 - Conectividade entre os poros – (a) Conectividade entre dois poros; (b) Ligação entre diversos poros da amostra. 110
- Figura 4.39 - Fenômeno da retrogradação – (a) Moléculas de amido formam uma rede; (b) Imagem da ligação das moléculas de amido. 111
- Figura 4.40 - Cálculo do diâmetro médio de Feret dos poros da amostra analisada- (a) Aplicação do algoritmo ‘watershed’ na imagem ; (b) Separação dos objetos em detalhe. 113

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Parâmetros da microscopia óptica do amido.....	71
TABELA 4.2 – Parâmetros da <i>Partícula A</i>	78
TABELA 4.3 – Parâmetros da <i>Partícula B</i>	79
TABELA 4.4 – Parâmetros da <i>Partícula C</i>	79
TABELA 4.5 – Parâmetros da <i>Partícula D</i>	80
TABELA 4.6 – Parâmetros da <i>Partícula E</i>	80
TABELA 4.7 – Fração Porosa da amostra analisada.....	94
TABELA 4.8 – Fração Porosa da Face 1.....	96
TABELA 4.9 – Fração Porosa da Face 2.....	96
TABELA 4.10 – Fração Porosa da Face 3.....	96



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TiO ₂	-	dióxido de titânio
AR	-	razão de aspecto
Hg	-	mercúrio
m _e	-	massa específica
m _{ca}	-	massa específica aparente
m _i	-	massa imersa
m _s	-	massa seca
m _v	-	massa úmida
N	-	número de amostras
P	-	porosidade
Pa	-	porosidade aparente
V _{ab}	-	volume de poros abertos
Pa	-	Pascal = N/m ²
°C	-	grau Celsius
kV	-	quilo Volt
keV	-	quilo eletroVolt
nm	-	nano metro = 10 ⁻⁹ m
µm	-	micro metro = 10 ⁻⁶ m

CRUZ, T. G. Técnicas de Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens na Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Porosas Obtidas por Conformação por Consolidação com Amido. Guaratinguetá, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Este trabalho propõe o uso do processamento digital de imagens como técnica na investigação quantitativa para a caracterização de cerâmicas porosas, inclusive substituindo, ocasionalmente, outras técnicas de caracterização. A utilização de tais métodos visa o estudo da morfologia de materiais cerâmicos obtidos por conformação por consolidação com amido nas diferentes etapas do seu processamento. Cerâmicas porosas de TiO_2 obtidas por conformação foram produzidas e caracterizadas com o objetivo de aplicar a técnica proposta. Neste estudo buscou-se estabelecer parâmetros para monitorar as condições de processo e as características da porosidade na amostra. Para isso as partículas de amido foram caracterizadas por microscopia óptica e microscopia óptica com platina aquecida o que permitiu acompanhar o comportamento dimensional e morfológico, além de se estabelecer a sua temperatura de gelatinização. Outro aspecto abordado foi a caracterização das superfícies relacionando a porosidade final da cerâmica com o processo de gelatinização do amido. As cerâmicas porosas foram assim caracterizadas através da microscopia quantitativa e a reconstrução confocal. Foram determinados a porosidade média, a distribuição da porosidade ao longo da amostra e a forma dos poros. Os resultados da porosidade obtidos mostraram-se mais confiáveis quando comparados com as técnicas de caracterização normalmente utilizadas, como a porosimetria de mercúrio e densidade aparente.

Palavras-Chave: Cerâmica, conformação por consolidação com amidos, microscopia óptica, reconstrução confocal, estruturas porosas.

CRUZ, T. G. Optical Microscopy Technique and Images Digital Processing on Porous Ceramics Microstructural Characterization Obtained by Starch Consolidation. Guaratinguetá, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

This work considers image digital processing for quantitative investigation of porous ceramics characterization including the occasional replacement of other characterization techniques. Such methods utilization aims ceramics materials morphology study obtained by starch consolidation at their different processing steps. TiO₂ porous ceramics obtained by starch consolidation have been produced and characterized by aiming the proposed technique. In this study one has tried to establish parameters to monitor process conditions and porosity characteristics on the sample. This way starch particles have been characterized through both conventional and hot-stage microscopy which has allowed to follow their morphology and dimensional behavior besides to establish their gelling temperature. Another approached aspect was the characterization of the surfaces relating the final porosity of ceramics with the gelling process of the starch. The porous ceramics were characterized through quantitative microscopy and depth from focus depth reconstruction. Mean porosity, porosity distribution along samples and the pores shape have been determined. Pores and porosity data obtained through this technique were reliable if compared to standard characterization techniques, such as mercury porosimetry and Archimedean immersion method.

Keywords: Ceramics, starch consolidation, light microscopy, confocal reconstruction, porous structures.



1. INTRODUÇÃO

Atualmente, técnicas de processamento e análise de imagens tem sido de grande importância para o desenvolvimento da tecnologia e aumento da qualidade de vida nas mais diversas áreas. Isto é evidenciado pelo fato de que muitas atividades de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade fazem uso desse artifício (GONZALEZ, PAG 2, 2000). Em todo esse universo de aplicações o processamento e análise de imagens envolve a extração de informações a partir de imagens digitais.(GONZALEZ, PAG 7, 2000; ALBUQUERQUE, 2000)

Esse desenvolvimento por parte do processamento e análise de imagens está intimamente ligado a descobertas e avanços tecnológicos e científicos em áreas diversas da engenharia, principalmente na *Engenharia de Materiais* - microscopia quantitativa.

Na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais é de suma importância a análise quantitativa da microestrutura dos mesmos, visto que suas propriedades físicas e químicas estão relacionadas a sua microestrutura. (DEHOFF, 1999)

Rotinas de caracterização de materiais que dependem do processamento e análise de imagens são especialmente desenvolvidos com o objetivo de contar, medir, comparar, classificar e identificar características nos diversos materiais existentes. Embora muitos tipos de análises possam ser feitas de maneira manual, o desenvolvimento de caracterização de materiais por meio do processamento e análise de imagens impuseram maior produtividade e qualidades as análises realizadas (ANDRADE, 1993).

A complexidade das microestruturas dos diversos materiais existentes resulta na necessidade de se caracterizar quantitativamente vários parâmetros, o que se torna difícil de serem medidos e avaliados por métodos manuais. Devido a exigência de ampla amostragem, o que permite o uso de conceitos e técnicas estatísticas, limita a aplicação de métodos manuais.

O crescente desenvolvimento do processamento digital de imagens tem feito da microscopia quantitativa uma técnica cada vez mais relevante na caracterização dos materiais. Enquanto outras técnicas possibilitam avaliar, quase sempre, um único parâmetro quantitativo, a materialografia quantitativa permite estudar uma mesma amostra em vários contextos, através de parâmetros globais, como frações de área de fases e porosidade, e locais, como fatores de forma e tamanho de partículas, poros e outros constituintes da microestrutura (LEOFANTI G. et al, 1997)

Outro fator importante é o custo deste tipo de análise que tem caído em função da popularização e o poder de processamento de microcomputadores, havendo hoje a oferta de um conjunto significativo de soluções de domínio público disponível gratuitamente aos laboratórios de pesquisa acadêmica e tecnológica.

A análise de imagens auxiliada por computadores permite que todas as operações destinadas a facilitar a caracterização de um determinado material seja totalmente automatizadas, o que faz desse método uma ferramenta prática para a caracterização quantitativa de materiais. Além do fato de que o processamento de imagens permite uma maior flexibilidade, uma vez que os resultados obtidos na forma digital podem ser interpretados e analisados por outros programas de aplicações específicas.

Com esse objetivo, este trabalho propõe o uso do Processamento Digital de Imagens para monitorar o material entre as etapas de seu processamento, inclusive, substituindo, ocasionalmente, outras técnicas de caracterização. Cerâmicas porosas de dióxido de titânio obtidas por conformação de amido foram produzidas e caracterizadas com o objetivo de aplicar a técnica proposta.

Cerâmicas porosas possuem um grande potencial para aplicações em muitas áreas da Engenharia, da Medicina, da Física e da Química. A estrutura está diretamente ligada a sua aplicação, para efeitos de isolantes térmicos é favorável uma porosidade fechada, enquanto filtros e membranas requerem uma porosidade aberta (CASSIA-SANTOS et al, 2000; LIANG et al, 2001; PASSALACQUA et al, 1996; FANG, 2001; BASU et al, 2001).

No caso de materiais biocerâmicos para uso como implantes, a porosidade deve ser adequada para promover a integração com o tecido biológico.(KAWACHI, 2000)

O método de conformação é baseado nas propriedades físicas e químicas do amido sendo que tais grandezas estão diretamente ligadas com a porosidade final do material (LYCKFELDT & FERREIRA, 1998).

Desta maneira é necessário quantificar morfológicamente as partículas de amido utilizadas na obtenção das cerâmicas e posteriormente a porosidade final do material.

Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver métodos de investigação quantitativa, métodos estes com bases no processamento digital de imagens, inclusive substituindo, ocasionalmente, outras técnicas de caracterização. A utilização de tais métodos visa o estudo da morfologia de materiais cerâmicos, obtidos por conformação com amido, entre diferentes etapas do seu processamento. Este estudo nas diferentes etapas do processamento busca estabelecer parâmetros para monitorar as condições de processo e caracterização das superfícies de fratura, buscando relacionar parâmetros de sua topografia com sua microestrutura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visto que a caracterização por processamento e análise de imagens de cerâmicas porosas é o objetivo deste trabalho, serão apresentados o desenvolvimento e a importância do processamento e análise de imagens, conceitos básicos e terminologia utilizados com uma visão geral de operações e princípios envolvidos na implementação dos algoritmos utilizados neste trabalho e também serão apresentados alguns tópicos relevantes relacionados ao processamento de cerâmicas porosas.

2.1 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

O processamento digital de imagens teve seu início em 1964, quando imagens da Lua, transmitidas pela sonda Ranger 7, tiveram de ser processadas por um computador com o objetivo de corrigi-las. Essas técnicas serviram de base para métodos melhorados no realce e restauração de imagens (GONZALEZ, pag 1, 2000).

De 1964 até hoje, a área de processamento vem crescendo vigorosamente e tem sido de grande importância para o desenvolvimento da tecnologia e aumento da qualidade de vida. Isso é evidenciado pelo fato de que muitas atividades de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade fazem uso desse artifício (GONZALEZ, pag 2, 2000).

Exemplos disso são suas aplicações na área da Medicina com a disponibilização e maior facilidade de interpretação em raios X e outras imagens biomédicas (tomografia por ressonância magnética nuclear, radiografia digital, etc.); na área da Geografia com a possibilidade de estudos e interpretação de imagens aéreas ou de satélites; na área da Física, na Robótica (sensores visuais de robôs, reconhecimento de padrões, etc.) e na Engenharia com melhoramento de imagens

em microscopia óptica e eletrônica; e diversas outras áreas como astronomia, biologia, medicina nuclear, farmacêutica, botânica, ecologia, histologia, apoio da lei, defesa e aplicações industriais e também em vários ramos da engenharia como na *Engenharia de Materiais* - microscopia quantitativa (ALBUQUERQUE et al, 2000; MASSELIN I. et al, 2001; WIGHTMAN C. et al, 1996; CARLE V. et al 1991; MICHIELSEN K. et al, 2000; ABIDI. R. B. et al, PONS M. N. et al, 1999; NAZAR, A . M. et al, 1996; MORA, C. F. et al, 1998).

Em todo esse universo de aplicações o processamento e análise de imagens envolve a extração de informações a partir de imagens digitais.

No *Processamento de imagens* uma seqüência de várias operações em uma única imagem ou séries de imagens, leva a uma nova imagem única. Em outras palavras, melhora-se a qualidade da imagem, através de diversas técnicas desenvolvidas, com o intuito de torná-la mais adequada à interpretação visual ou para a análise quantitativa. O termo análise está relacionado à parte do tratamento onde existe uma descrição da informação presente na imagem. Assim, através da *Análise de Imagens* se extrai informação das imagens processadas e obtêm-se resultados quantitativos de diversos parâmetros, que descrevem diferentes informações dentro de uma ou várias imagens. (ALBUQUERQUE et al, 2000).

2.2 FUNDAMENTOS DE IMAGENS DIGITAIS

2.2.1 Imagem

O termo *imagem* refere-se a uma função de intensidade luminosa bidimensional, denotada por $f(x,y)$, em que o valor ou amplitude de f nas coordenadas espaciais (x,y) dá a intensidade (brilho) na imagem naquele ponto. Como a luz é uma forma de energia, $f(x,y)$ deve ser positiva e finita, isto é,

$$0 < f(x,y) < \infty \quad (1)$$

A natureza básica de $f(x, y)$ pode ser caracterizada por dois componentes: a quantidade de luz incidindo na cena sendo observada e a quantidade de luz refletida pelos objetos na cena. Esses componentes são chamados *iluminação e reflectância* e representados por $i(x, y)$ e $r(x, y)$, respectivamente. O produto das funções $i(x, y)$ e $r(x, y)$ resulta:

$$f(x, y) = i(x, y) \cdot r(x, y) \quad (2)$$

$$0 < i(x, y) < \infty \quad (3)$$

no qual:

$$0 < r(x, y) < 1 \quad (4)$$

A intensidade de uma imagem monocromática f nas coordenadas (x, y) é denominada *nível de cinza* (l) naquele ponto. O intervalo de ' l ' fica restrito a:

$$L_{\min} \leq l \leq L_{\max} \quad (5)$$

O intervalo é denominado *escala de cinza*, onde $l = 0$ é considerado negro e $l = L$ é considerado branco (e/ou inverso em alguns programas). Todos os valores intermediários são tons de cinza variando continuamente entre o branco e o negro.

Uma *imagem digital* é uma imagem $f(x, y)$ discretizada tanto em coordenadas espaciais quanto em brilho. No processamento computacional, uma função $f(x, y)$ precisa ser digitalizada tanto espacialmente quanto em amplitude. A descrição em coordenadas espaciais (x, y) é denominada *amostragem* e digitalização é *quantização em níveis de cinza*.

Uma imagem digital monocromática pode ser considerada como sendo uma matriz ($N \times M$) cujos índices de linhas e de colunas identificam cada ponto na imagem, e o correspondente valor do elemento da matriz identifica o nível de cinza daquele ponto:

$$f(x,y) = \begin{bmatrix} f(0,0) & f(0,1) & \dots & f(0,M-1) \\ f(1,0) & f(1,1) & \dots & f(1,M-1) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ f(N-1,0) & f(N-1,1) & \dots & f(N-1,M-1) \end{bmatrix} \quad (6)$$

O lado direito da equação (6) representa a *imagem digital*. Cada elemento da matriz é chamado de *elemento de imagem*, “*pixels*” ou “*pels*”. A *resolução espacial* de uma imagem, grau de detalhes observados nela, depende da quantidade de amostra e níveis de cinza contidos na matriz digitalizada (GONZALEZ, pag 22, 2000).

A figura 2.1 ilustra o sistema de referência (convenção de eixos) usado normalmente para representação de uma imagem digital (GONZALEZ, pag 7, 2000).

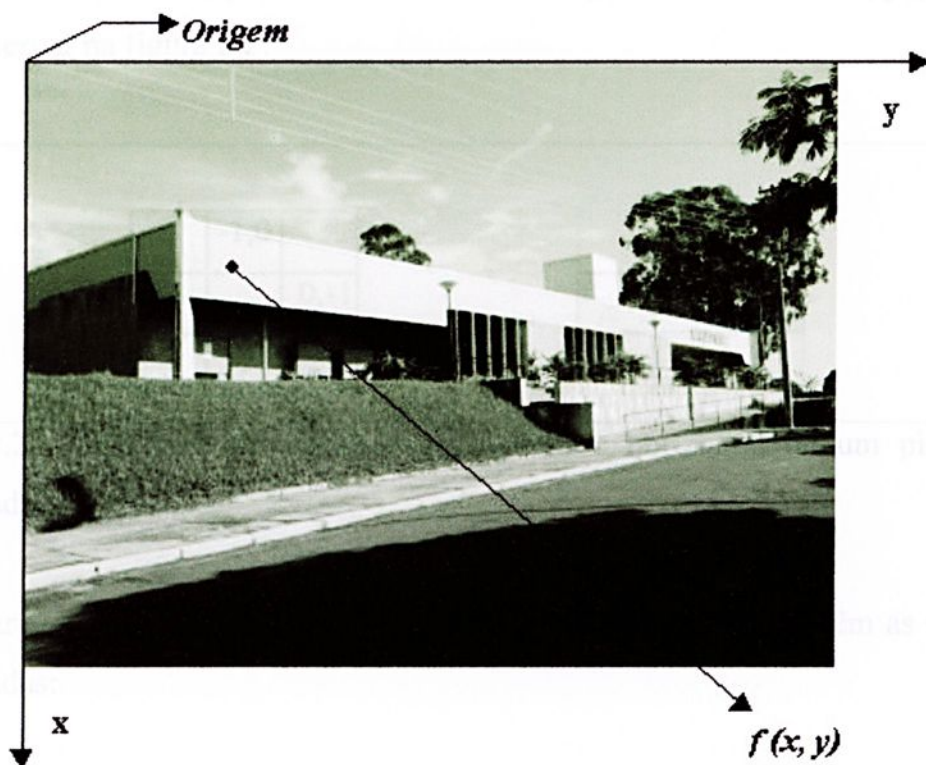


Figura 2.1 – Sistema de referência normalmente usado para representação de uma imagem digital.

2.2.2 Pixel

Dessa forma, um *pixel* é um ponto qualquer no espaço amostrado, ou seja, um ponto avaliado no plano bidimensional (x, y) com intensidade luminosa conhecida. Pode-se dizer que um *pixel* é a projeção de uma pequena parte da imagem que reduz essa parte a um valor unitário. Este valor é a medida da intensidade de luz para esse elemento (ANDRADE, 1993).

Um pixel p de coordenadas (x, y) possui 2 vizinhos na direção vertical e 2 vizinhos na direção horizontal cujas coordenadas são dadas por:

$$(x+1, y), (x-1, y), (x, y+1), (x, y-1) \quad (7)$$

Este conjunto de pixels, os 4 vizinhos de p , é denominado $N_4(p)$, o que se pode observar na figura 2.2:

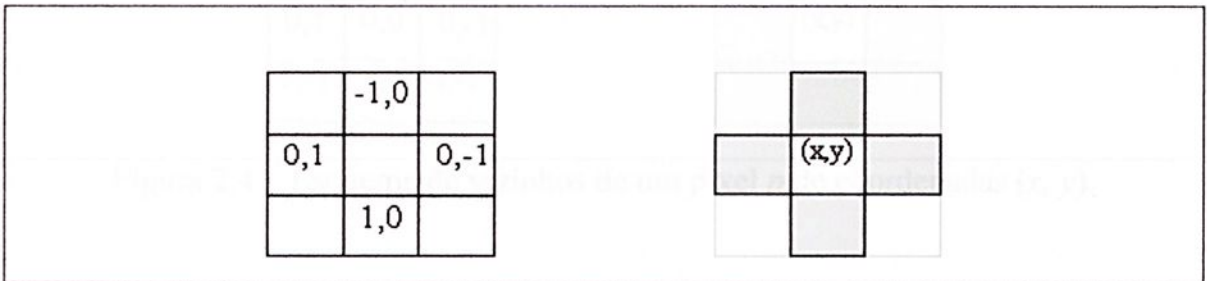


Figura 2.2 – Esquema de vizinhos na vertical e horizontal de um pixel p de coordenadas (x, y) .

Para esse mesmo pixel p os quatros vizinhos das diagonais têm as seguintes coordenadas:

$$(x+1, y+1), (x+1, y-1), (x-1, y+1), (x-1, y-1) \quad (8)$$

Este conjunto é denotado $N_p(p)$, esquematizado a seguir (Figura 2.3):

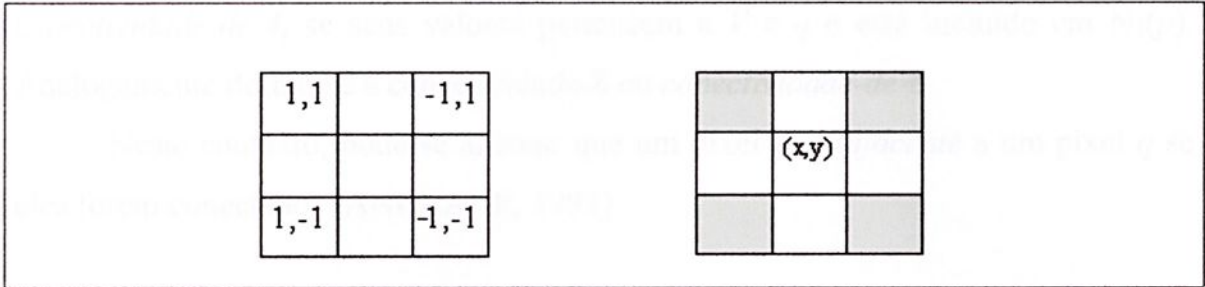


Figura 2.3 – Esquema de vizinhos das diagonais de um pixel p de coordenadas (x, y) .

A união destes conjuntos de pontos (vizinhos na vertical, horizontal e diagonal) constitui os 8 vizinhos de p e é denotado $N_8(p)$ (Figura 2.4).

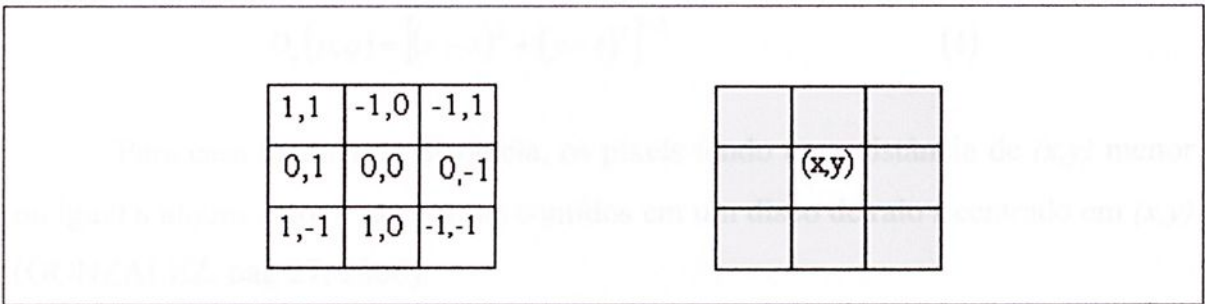


Figura 2.4 – Esquema de vizinhos de um pixel p de coordenadas (x, y) .

2.2.3 Conectividade entre pixels

Conectividade entre pixels é um conceito muito usado no estabelecimento de fronteiras de objetos e componentes de uma imagem. Para determinar se dois *pixels* estão conectados devemos determinar se são adjacentes (pertencem à vizinhança imediata) e se seus níveis de cinza satisfazem a algum critério de similaridade (se são iguais, por exemplo) (GONZALEZ, pag 26, 2000).

Sendo V um conjunto de valores de níveis de cinza, $V=\{v_1, v_2, v_3, \dots, v_n\}$ usados para definir a conectividade, dois *pixels* p e q serão 4-conectados, isto é, *conectividade-de-4*, se seus valores pertencem a V e q está incluído em $N_4(p)$. Analogamente define-se a conectividade-8 ou *conectividade-de-8*.

Neste contexto, pode-se afirmar que um pixel p é *adjacente* a um pixel q se eles forem conectados (ANDRADE, 1993).

2.2.4 Distâncias entre pixels

Definem-se as seguintes distâncias entre dois *pixels* $p(x, y)$ e $q(s, t)$:

- a *distância euclidiana* entre esses dois pontos pode ser descrita como:

$$D_e(p, q) = \left[(x-s)^2 + (y-t)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Para essa medida de distância, os pixels tendo uma distância de (x, y) menor ou igual a algum valor r são pontos contidos em um disco de raio r centrado em (x, y) (GONZALEZ, pag 27, 2000).

- a *distância D_4 ou city-block*, isto é, a distância de (x, y) menor ou igual a algum valor r que forma um losango centrado em (x, y) :

$$D_4(p, q) = |x-s| + |y-t| \quad (10)$$

Os pixels com $D_4=1$ são os vizinhos-de-4 de (x, y) (GONZALEZ, pag 27, 2000).

- a *distância* D_8 ou *xadrez*, que é a distância de (x,y) menor ou igual a algum valor r que formam um quadrado centrado em (x,y) :

$$D_8(x,y) = \max(|x-s|, |y-t|) \quad (11)$$

Os pixels com $D_8=1$ são os vizinhos-de-8 de (x,y) (GONZALEZ, pag 27, 2000).

Quando os *pixels* só possuem dois valores distintos (0 ou 1), este tipo de imagem é chamada de *imagem binária* (imagem preto e branco), na qual cada *pixel* ocupará apenas um *bit* na memória. Quando o valor de cada *pixel* representa uma grandeza escalar associada ao brilho ou a um nível de cinza, esta imagem recebe o nome de *imagem monocromática* (GONZALEZ, pag 4, 2000).

2.3 PASSOS FUNDAMENTAIS EM PROCESSAMENTO DE IMAGENS

O procedimento para o processamento digital de imagens não possui uma metodologia geral. O processamento de imagens baseia-se num método que abrange uma série de operações seqüenciais e específicas. A escolha dos passos a serem dados e das ferramentas, isto é, os algoritmos, dependerão da imagem inicial e dos objetivos da análise (MORA et al, 1997; PONS et al, 1999; NAZAR et al, 1996).

Geralmente, no processamento e análise de imagens, independente do objetivo da análise, são necessários os seguintes passos fundamentais: *visualização e aquisição de imagens, pré-processamento, segmentação, extração e representação de dados* (GONZALEZ, pag 7, 2000; CRUZ et al, 2001; NAZAR et al, 1996; MICHELSEN et al, 2000; DEVAUX et al, 1997; PONS et al, 1999).

A figura 2.5 mostra de forma esquemática as etapas fundamentais no processamento digital de imagens.

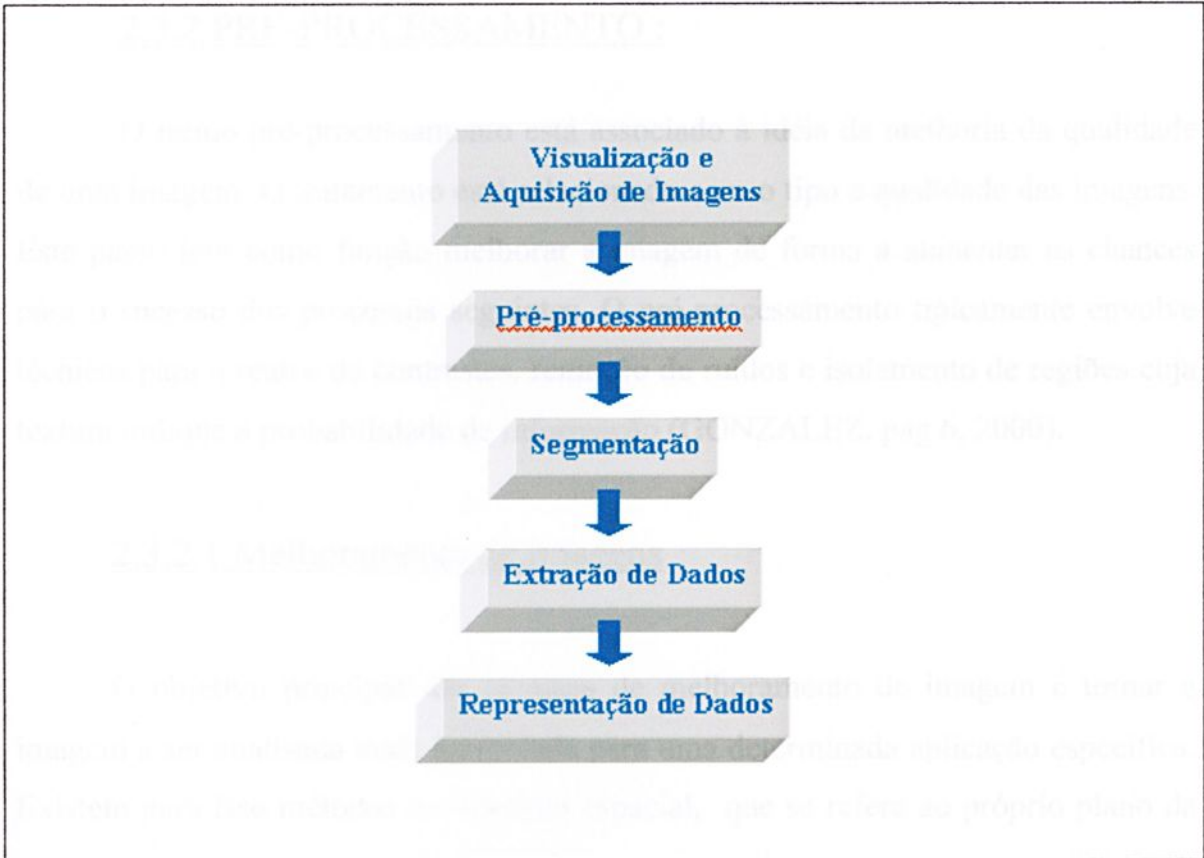


Figura 2.5 – Etapas Fundamentais do Processamento Digital de Imagens

2.3.1 VISUALIZAÇÃO E AQUISIÇÃO DE IMAGENS:

A visualização depende do tamanho do objeto e sua forma. Este primeiro passo tem como finalidade capturar uma imagem por meio de algum dispositivo, como por exemplo uma câmera. A etapa de conversão da imagem real de um objeto em sua representação discreta dá-se o nome de *aquisição* ou *digitalização* da imagem. A imagem analógica é transformada primeiro para a imagem digital por meio de um sensor instalado na câmera. Um dos problemas na aquisição de imagens é o fato de se garantir que a imagem contenha a informação necessária para o problema a ser solucionado. A qualidade da imagem inicial é decisiva para o resultado da análise (GONZALEZ, pag 7; PONS et al, 1999; NAZAR et al, 1996).

2.3.2 PRÉ-PROCESSAMENTO :

O termo pré-processamento está associado à idéia de melhoria da qualidade de uma imagem. O tratamento está relacionado com o tipo e qualidade das imagens. Este passo tem como função melhorar a imagem de forma a aumentar as chances para o sucesso dos processos seguintes. O pré-processamento tipicamente envolve técnicas para o realce de contrastes, remoção de ruídos e isolamento de regiões cuja textura indique a probabilidade de informação (GONZALEZ, pag 6, 2000).

2.3.2.1 Melhoramento de Imagens

O objetivo principal das técnicas de melhoramento de imagem é tornar a imagem a ser analisada mais apropriada para uma determinada aplicação específica. Existem para isso métodos no domínio espacial, que se refere ao próprio plano da imagem, isto é, manipulação direta dos pixels das imagens. Neste trabalho serão utilizados métodos relacionados com o domínio espacial, por isso serão apresentados aqui alguns conceitos relevantes a esse método.

2.3.2.2 Processamento do Histograma

Histograma de uma imagem digital com níveis de cinza num intervalo $[0, L - 1]$ pode ser descrito por uma função discreta (GONZALEZ, pag 122, 2000):

$$p(r_k) = n_k / n \quad (12)$$

no qual :

$r_k = k$ -ésimo nível de cinza, sendo que $k = 0, 1, 2, \dots, L - 1$

n_k = número de pixel com esse nível de cinza;

n = número total de pixels na imagem;

Dessa forma $p(r_k)$ dá uma estimativa da probabilidade de ocorrência do nível de cinza. A forma de histograma de uma imagem fornece informação sobre a possibilidade para o realce do contraste.

A figuras 2.6 - 2.9 apresentam exemplos de histogramas de quatro tipos básicos de imagens digitais.

A figura 2.6 mostra um histograma com extensão significativa, isto é, valores de níveis de brilho em toda extensão da distribuição dos níveis de cinza (0-255), correspondendo a um alto contraste na imagem.

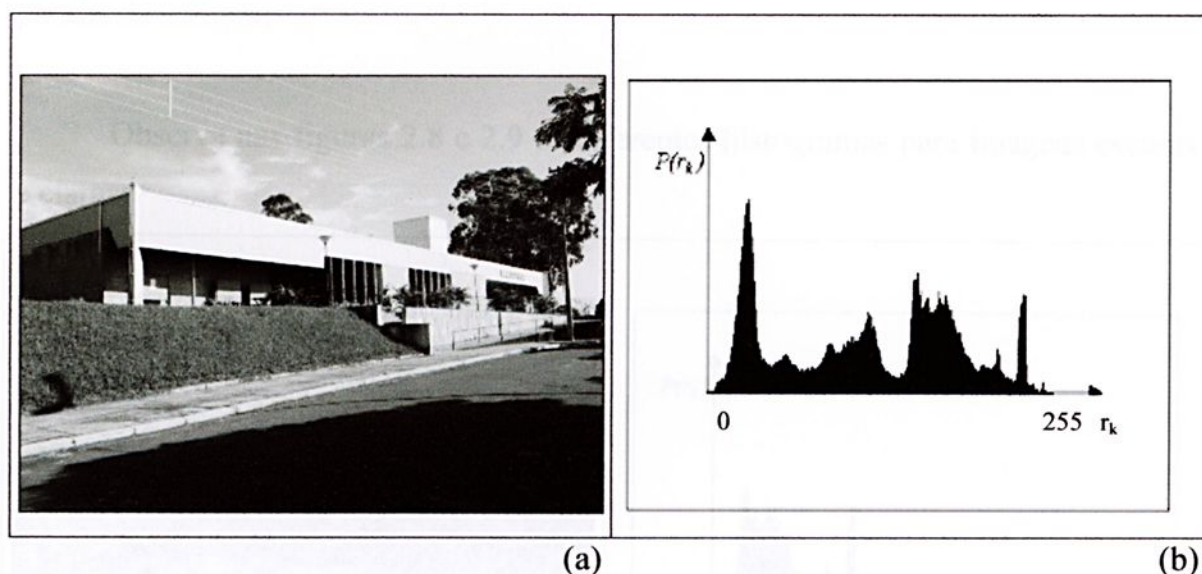


Figura 2.6 – (a) Exemplo de uma imagem de alto contraste e (b) seu histograma, que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem.

O histograma apresentado na figura 2.7 corresponde a uma imagem digital que possui baixo contraste, onde pode ser observada a concentração de um determinado nível de cinza numa pequena faixa.

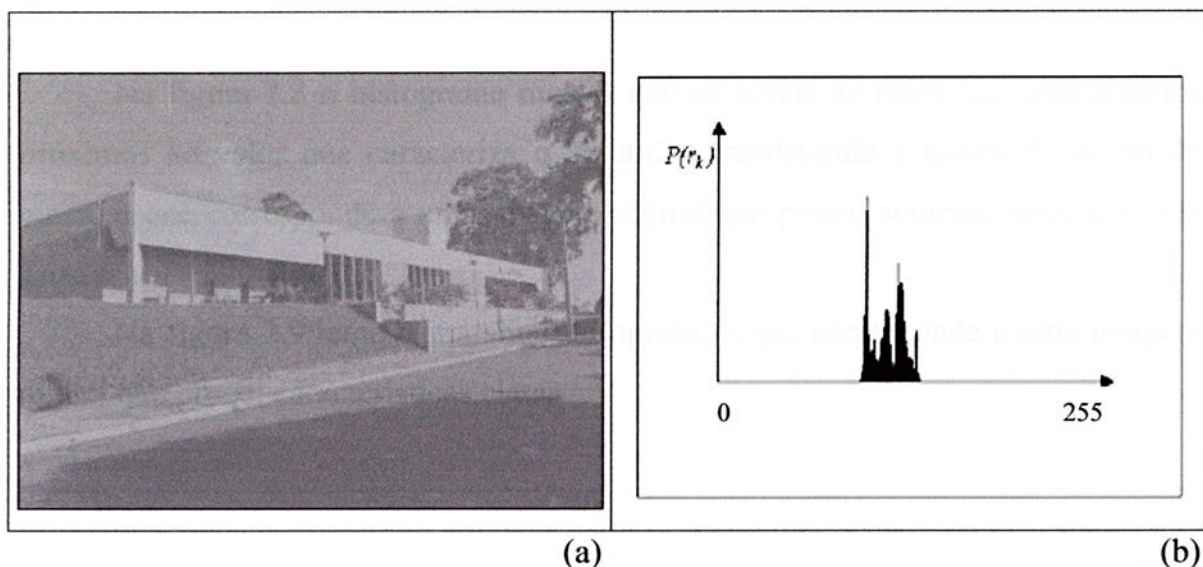


Figura 2.7—(a) Exemplo de uma imagem de baixo contraste e (b) seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem.

Observe nas figuras 2.8 e 2.9 os diferentes histogramas para imagens escuras e claras:

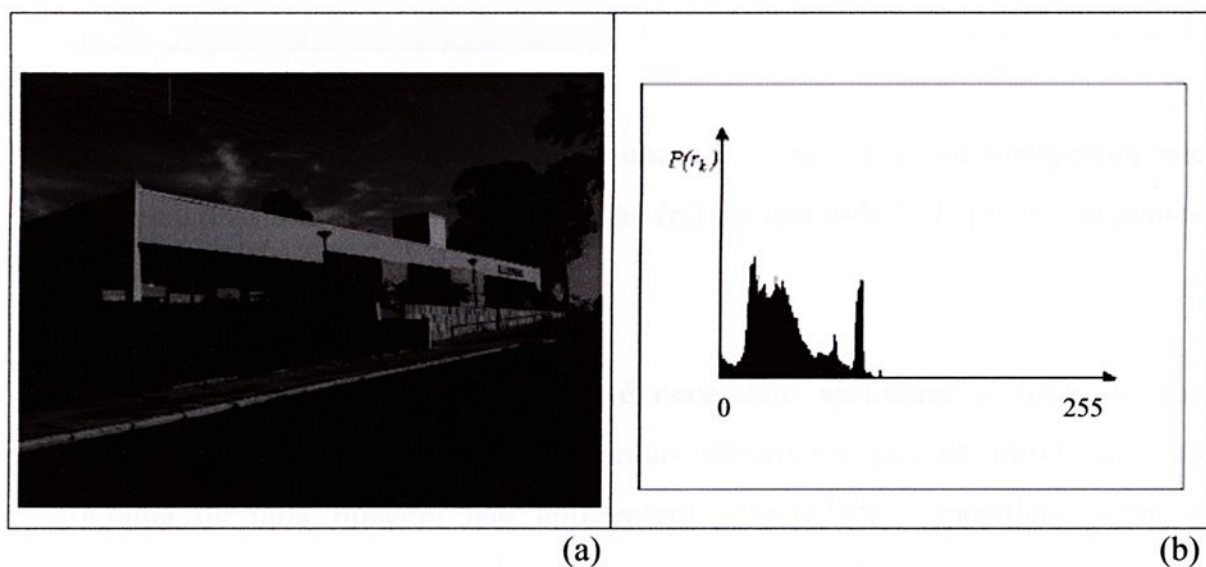


Figura 2.8 – (a) Exemplo de uma imagem escura e (b) seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem.

Na figura 2.8 o histograma mostra que os níveis de cinza são concentrados próximos ao valor que caracteriza o “preto”, considerando a escala de níveis de cinza, o que corresponde a uma imagem digital que possui somente características escuras.

Na figura 2.9 temos uma situação oposta, o que corresponde a uma imagem digital que possui características claras.

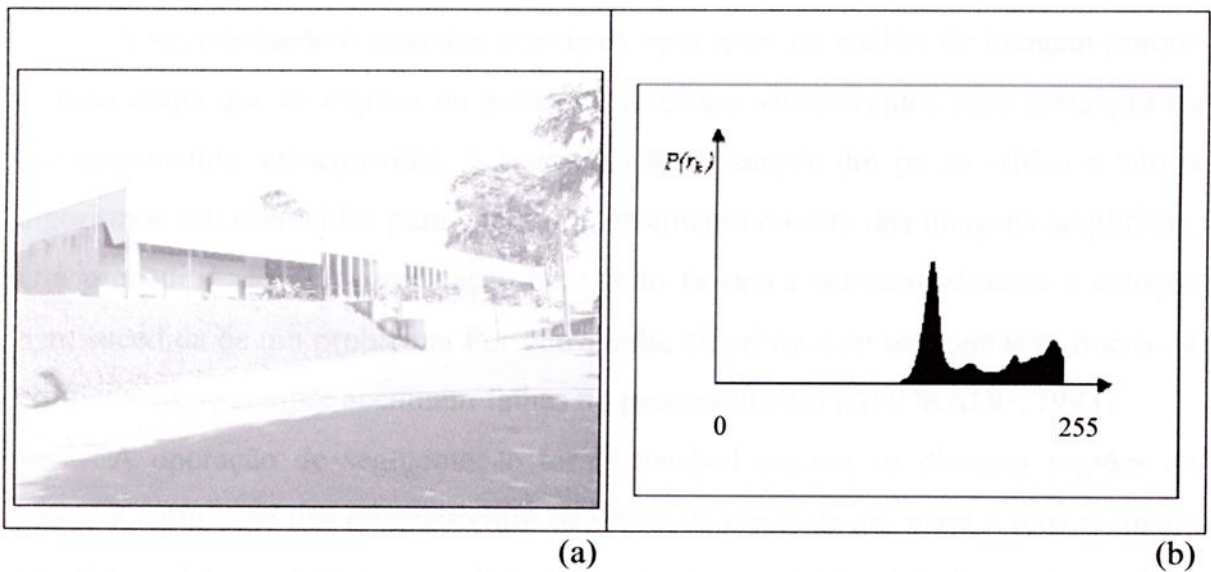


Figura 2.9 – (a) Exemplo de uma imagem clara e (b) seu histograma que representa a distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem.

Num processamento de imagem é necessário aprimorar o contraste das imagens a serem analisadas. Embora essas descrições globais observadas no histograma de uma imagem não apresentem propriedades específicas sobre o conteúdo da imagem, a forma do histograma nos dá informações úteis sobre a possibilidade de realce do constraste. Técnicas relacionadas com o modelamento do histograma são utilizadas para que se tenha um histograma da forma desejada.

2.3.3 SEGMENTAÇÃO DAS IMAGENS

A segmentação consiste na primeira etapa de processamento da imagem quando consideramos uma análise do ponto de vista da informação nela presente. Segmentar consiste, na realidade, em dividir a imagem em diferentes regiões, que serão posteriormente analisadas por algoritmos especializados em busca de informações (ALBUQUERQUE, 2000; NAZAR et al, 1996; CRUZ et al, 2001; ANDRADE, 1993).

A segmentação é uma das principais operações na análise de imagem porque é nesta etapa que os objetos ou partes de interesse são extraídos para descrição ou reconhecimento subsequentes. A segmentação é sempre um passo crítico e vários algoritmos são oferecidos para garantir o tratamento correto das imagens adquiridas. Um procedimento de segmentação bem feito favorece substancialmente a solução bem sucedida de um problema. Por outro lado, algoritmos de segmentação fracos ou erráticos quase sempre acentuam falhas no processamento (ANDRADE, 1993).

A operação de segmentação torna possível separar as diversas regiões da imagem, com base nas relações entre os níveis de cinza de um pixel e seus vizinhos imediatos. Dessa forma, os algoritmos de segmentação baseiam-se em duas propriedades dos níveis de cinza: descontinuidade e similaridade. Na primeira categoria, a imagem é particionada com base em mudanças bruscas nos níveis de cinza, permitindo a identificação dos pontos, linhas e bordas da imagem. Na segunda categoria, estão os algoritmos baseados em limiares, no crescimento de regiões ou aglomerações de regiões (ANDRADE, 1993).

Durante o processo de segmentação, as regiões da imagem recebem rótulos que as identificam de maneira unívoca. Assim, cada região identificada tem todos os seus pixels rotulados com o mesmo e único rótulo. A imagem segmentada serve, então, de base para o cálculo das áreas e do perímetro das regiões. Deve se levar em consideração, primeiramente, é se os dados devem ser representados como fronteiras ou como regiões completas. A representação por fronteira é adequada quando se tem

interesse nas características da forma externa. A representação por região se dá quando o interesse está nas propriedades internas (GONZALEZ, pag 6, 2000).

A etapa de segmentação é reconhecidamente uma das mais difíceis do processamento digital de imagens. Frequentemente, as imagens microscópicas apresentam iluminação heterogênea e contornos mal definidos ou incompletos que representam uma dificuldade adicional. Vários algoritmos de segmentação conhecidos tratam o problema concentrando esforços em alguma particularidade. Há algoritmos de segmentação que fazem uso de limiares adaptativos para amenizar o efeito da má iluminação. Outros baseiam-se no conceito de crescimento de regiões para delimitar as regiões da imagem, etc. Contudo, as imagens segmentadas costumam apresentar defeitos, como regiões aglutinadas, as vezes por um único pixel, que devem ser corrigidos lançando-se mão de recursos que transcendem a etapa de segmentação.

Normalmente a segmentação inclui a operação de limiarização da imagem e as operações morfológicas.

2.3.3.1 Limiarização

É uma técnica que se baseia na escolha de valores de limiar, onde se explora a característica de similaridade (*thresholding*). Constitui um método no qual cada pixel da imagem é convertido para um valor binário, preto ou branco (GONZALEZ, pag 316, 2000; RUSS, pag 348, 1992).

Uma limiarização pode ser vista como uma operação que envolve testes de uma função T da forma:

$$T = T[x, y, p(x, y), f(x, y)] \quad (13)$$

em que $f(x, y)$ é o nível de cinza do ponto (x, y) e $p(x, y)$ denota alguma propriedade local desse ponto. Uma imagem limiarizada $g(x, y)$ é definida como:

$$g(x,y) = \begin{cases} 1 & \text{se } f(x,y) \geq T \\ 0 & \text{se } f(x,y) \leq T \end{cases} \quad (14)$$

Assim os pixels rotulados como 1 (ou qualquer outro nível de cinza conveniente) corresponde aos objetos, enquanto que aqueles rotulados com 0 correspondem ao fundo. A técnica de limiarização utilizada neste trabalho consiste na *limiarização global simples*, através da qual é particionado o histograma da imagem em um limiar único T .

A segmentação é feita varrendo-se a imagem, pixel a pixel, e cada pixel é rotulado como sendo o objeto, dependendo se o valor do nível de cinza daquele pixel seja maior ou menor que T .

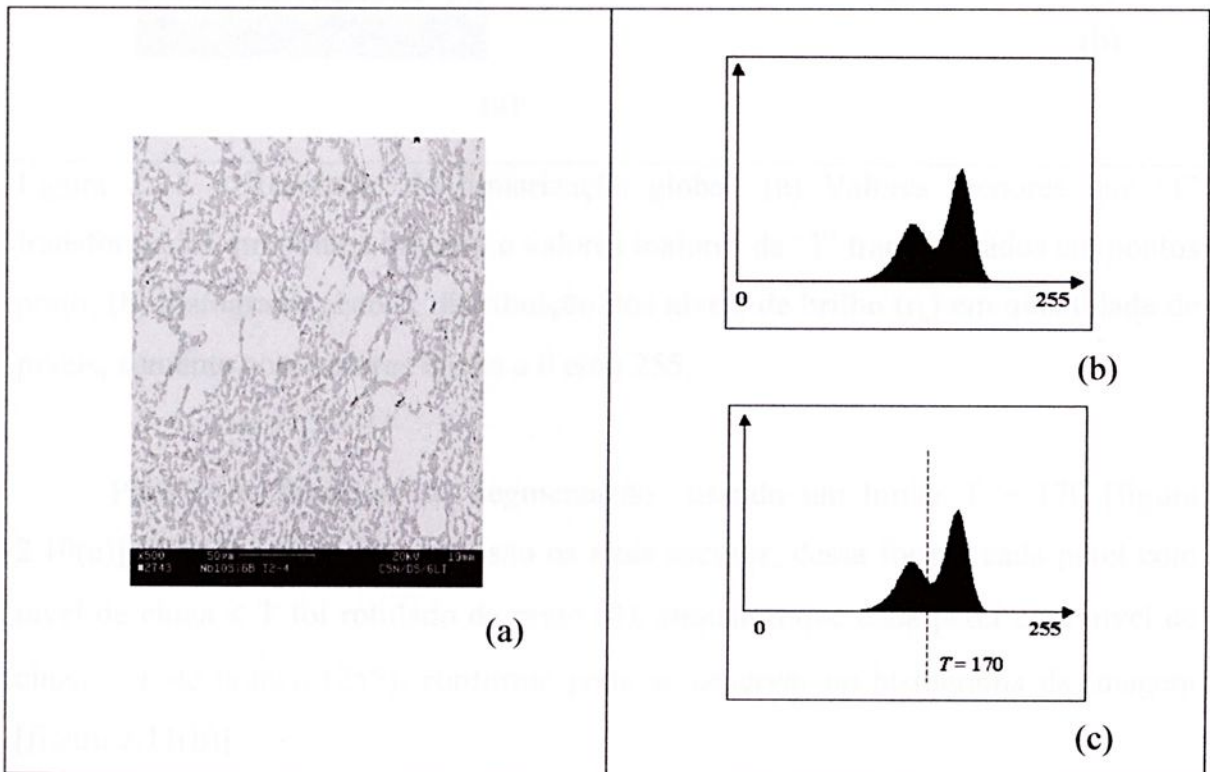


Figura 2.10 – Exemplo de limiarização global; (a) uma imagem simples com seu (b) histograma, isto é, distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, ou pontos da imagem; (c) Particionado o histograma da imagem num limiar $T=170$.

As figuras 2.10 e 2.11 mostram um exemplo de limiarização global de uma simples imagem e o resultado da mesma. A figura 2.10(a) mostra uma imagem simples com seu histograma [figura 2.10(b)]. O objetivo neste caso é ressaltar os níveis de cinza mais escuros.

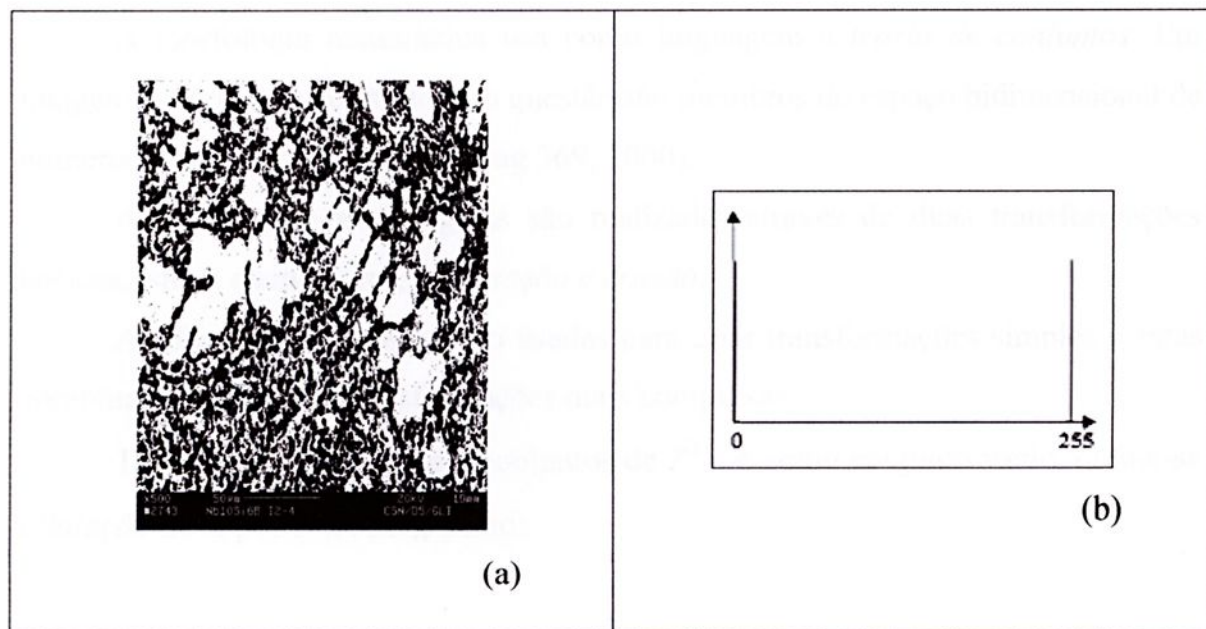


Figura 2.11 – Resultado da limiarização global; (a) Valores menores que ‘T’ transformados em pontos brancos e valores maiores de ‘T’ transformados em pontos preto; (b) histograma, isto é, distribuição dos níveis de brilho (r_k) em quantidade de pixels, somente com valores iguais a 0 e/ou 255.

Para isso fazemos a segmentação usando um limiar $T = 170$ [figura 2.10(c)]. Os objetos de interesse são os mais escuros, dessa forma, cada pixel com nível de cinza $\leq T$ foi rotulado de preto (0), enquanto que cada pixel com nível de cinza $> T$ de branco (255), conforme pode se observar no histograma da imagem [figura 2.11(b)].

2.3.3.2 Morfologia

A *morfologia matemática* constitui uma ferramenta para a extração de componentes da imagem que sejam úteis para representação e descrição de uma região.

A morfologia matemática usa como linguagem a *teoria de conjuntos*. Em imagens binárias, os conjuntos em questão são membros do espaço bidimensional de números inteiros (GONZALEZ, pag 369, 2000).

As operações morfológicas são realizadas através de duas transformações básicas, isto é, elementares, a *dilatação e erosão*.

As dilatações e erosões são usadas para criar transformações simples e estas combinadas produzem transformações mais complexas.

Tomando-se A e B como conjuntos de Z^2 e ϕ como conjunto vazio, define-se *dilatação* de A por B ($A \oplus B$), como:

$$A \oplus B = \{x / (B)_x \cap A \neq \phi\} \quad (15)$$

O conjunto B é normalmente chamado de *elemento estruturante* da dilatação, bem como de outras operações morfológicas.

O elemento estruturante é projetado a “varrer” todo o conjunto (imagem) e se sobrepõe em pelo menos um elemento não nulo. Pode-se visualizar o mecanismo na figura 2.12.

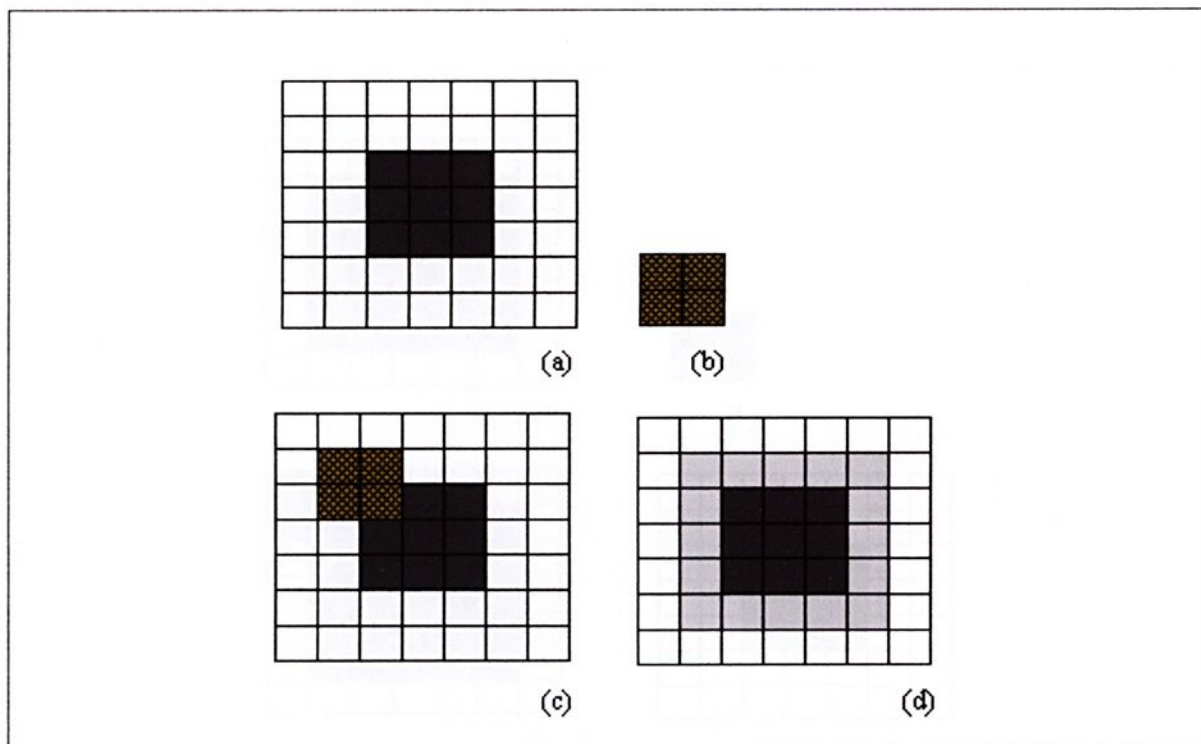


Figura 2.12 - Exemplo de operação de dilatação num objeto. (a) Um objeto representado pelo conjunto A ; (b) Elemento estruturante; (c) Elemento estruturante “varrendo” o conjunto; (d) Conjunto A dilatado pelo elemento estruturante.

Para os conjuntos A e B em Z^2 , a *erosão* de A por B ($A \ominus B$), temos:

$$A \ominus B = \{x / (B)_x \subseteq A\} \quad (16)$$

O elemento estruturante é projetado a “varrer” todo o conjunto (imagem) [Figura 2.13(b) e 2.13(c)] e gerar um novo conjunto que não esteja completamente contido em A [Figura 2.13(d)] .

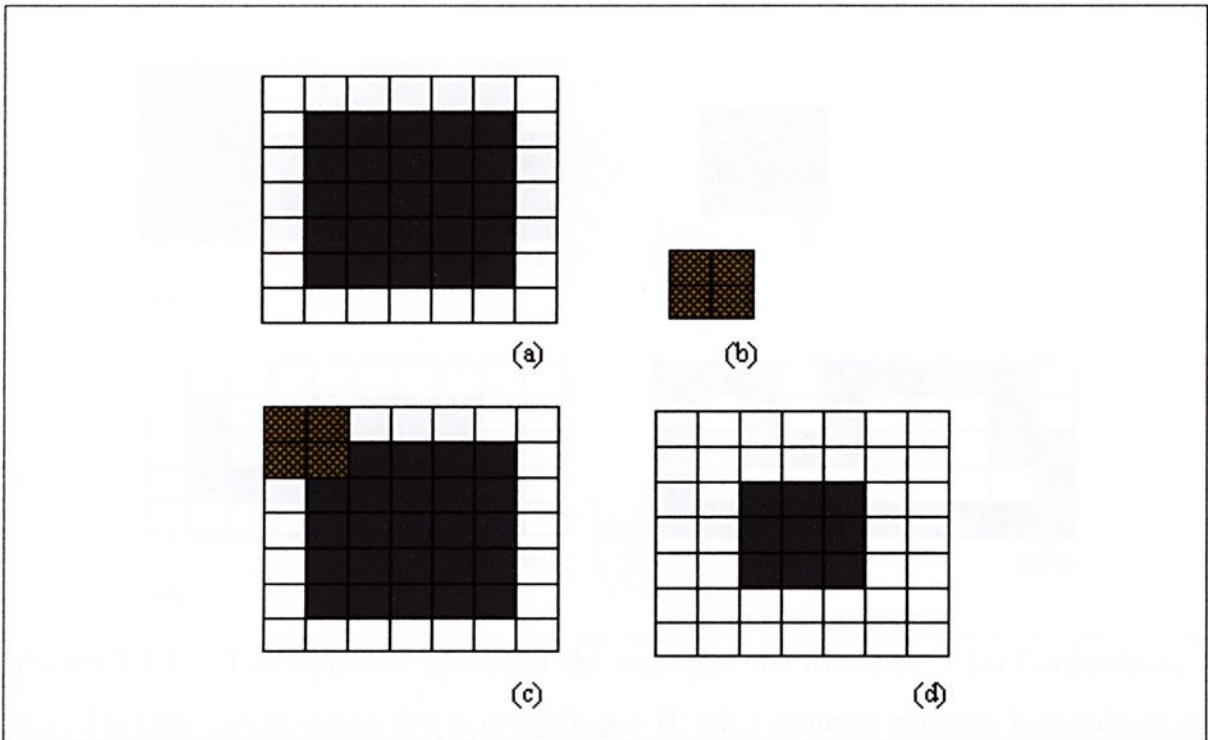


Figura 2.13 – Exemplo de operação de erosão num objeto. (a) Objeto representado pelo conjunto A ; Elemento estruturante; (c) Elemento estruturante “varrendo” o conjunto(imagem); (d) Conjunto A erodido pelo elemento estruturante B .

2.3.3.2.1 Extração de Fronteiras

O mecanismo de extração de fronteiras, usando como linguagem a *teoria de conjuntos*, pode ser descrito como (GONZALEZ, pag 378, 2000):

$$\beta(A) = A - (A \ominus B) \quad (8)$$

A fronteira de um conjunto A , denotada por $\beta(A)$, pode ser obtida através da erosão de A por B , seguido da diferença de conjuntos entre A e sua erosão.

A figura 2.14 ilustra o mecanismo de extração de fronteiras:

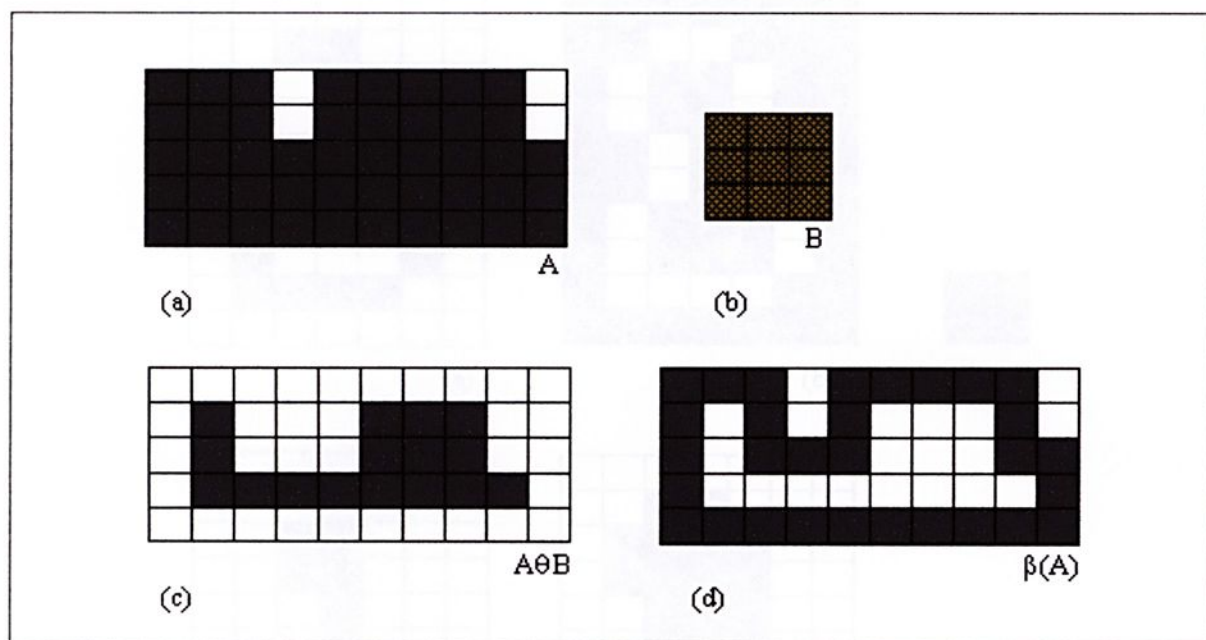


Figura 2.14 – Exemplo de operação de extração de fronteira - (a) Conjunto A; (b) Elemento estruturante; (c) A erodido por B; (d) Fronteira extraída tomando-se a diferença entre A e sua erosão (GONZALEZ, pag 378, 2000).

2.3.3.2.2 Preenchimento de Regiões

Podemos generalizar o mecanismo de preenchimento de regiões como a intersecção da dilatação do X_{k-1} por B com o A^c (complementar de A). Isso pode ser representado da seguinte forma (GONZALEZ, pag 380, 2000):

$$X_k = (X_{k-1} \oplus B) \cap A^c \quad (9)$$

sendo $K= 1, 2, 3, \dots$

Esse mecanismo pode ser observado na figura 2.15:

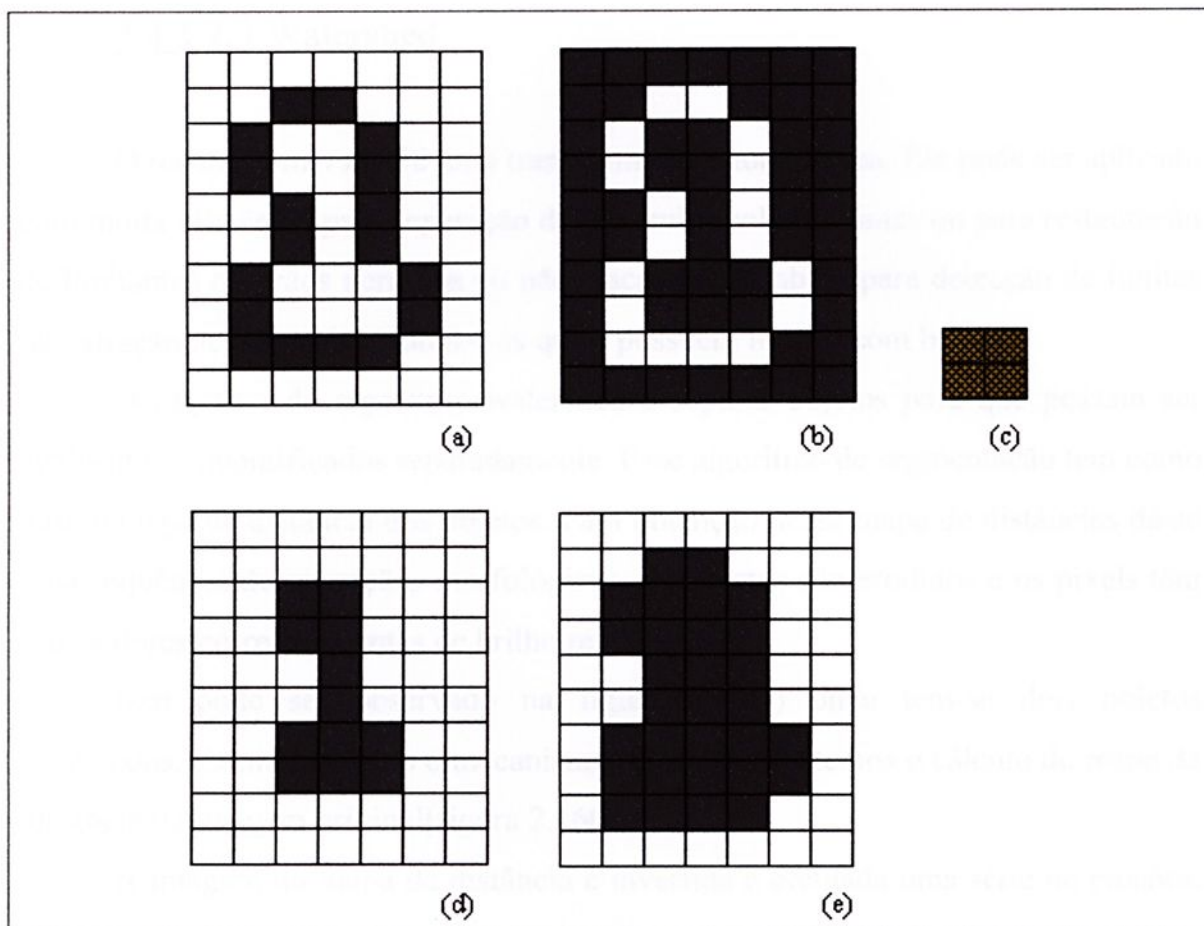


Figura 2.15- Exemplo de operação de preenchimento das regiões – (a) Conjunto A; (b) Imagem invertida; (c) Elemento estruturante; (d) Resultado da varredura do elemento estruturante(conjunto X_k); (e) Resultado final: soma do conjunto inicial com o obtido pelo elemento estruturante (GONZALEZ, pag 380, 2000).

Um conjunto A contendo um subconjunto cujos elementos são pontos de fronteira conectados-de-8 de uma região. A partir de um ponto p dentro da fronteira o objetivo é preencher a região completamente com o valor-1. Assumindo que todos os pontos que não fazem parte da fronteira têm valor 0, atribui-se o valor 1. Na figura 2.13 B é o elemento estruturante simétrico. O algoritmo termina na interação K se $X_k = K_{k-1}$. A união dos conjuntos X_k e A contém o conjunto preenchido e sua fronteira.

2.3.3.2.3 Watershed

O recurso *watershed* é uma transformação morfológica. Ele pode ser aplicado com muita eficiência para separação de partículas coladas juntas ou para restauração de limitantes de grãos perdidos ou não atacados e também para detecção de limites ou extração de partículas isoladas as quais possuem limites com borrão.

O objetivo do algoritmo watershed é separar objetos para que possam ser analisados e quantificados separadamente. Esse algoritmo de segmentação tem como base o mapa de distância dos objetos. Para obtenção desse mapa de distâncias dá-se uma seqüência de operações morfológicas. Os objetos são erodidos e os pixels têm seus valores correspondentes de brilho registrados.

Isso pode ser observado na figura 2.16(a) onde tem-se dois objetos conectados. Exemplificando o mecanismo do *watershed* temos o cálculo do mapa da distância da imagem original[figura 2.16(b)].

A imagem do mapa de distância é invertida e efetuada uma série de erosões. O resultado dessas operações é o surgimento de regiões claramente demarcadas por linhas finas que estabelecem a fronteira de cada um dos objetos [figura 2.16(c) e (d)].

Segundo RUSS (2000) pode-se fazer analogia aos valores de cada pixel no mapa de distâncias como valores de altitude. Os pontos brilhantes nos centros das características da imagem do mapa são como montanhas, as linhas finas entre essas duas regiões constituem um vale entre essas montanhas (figura 2.17).

Quando os picos possuem a mesma altura o ponto de divisão é o meio entre esses dois picos. No caso onde o pico possui um tamanho menor do que outro a linha de fronteira é posicionada mais próxima do menor pico.

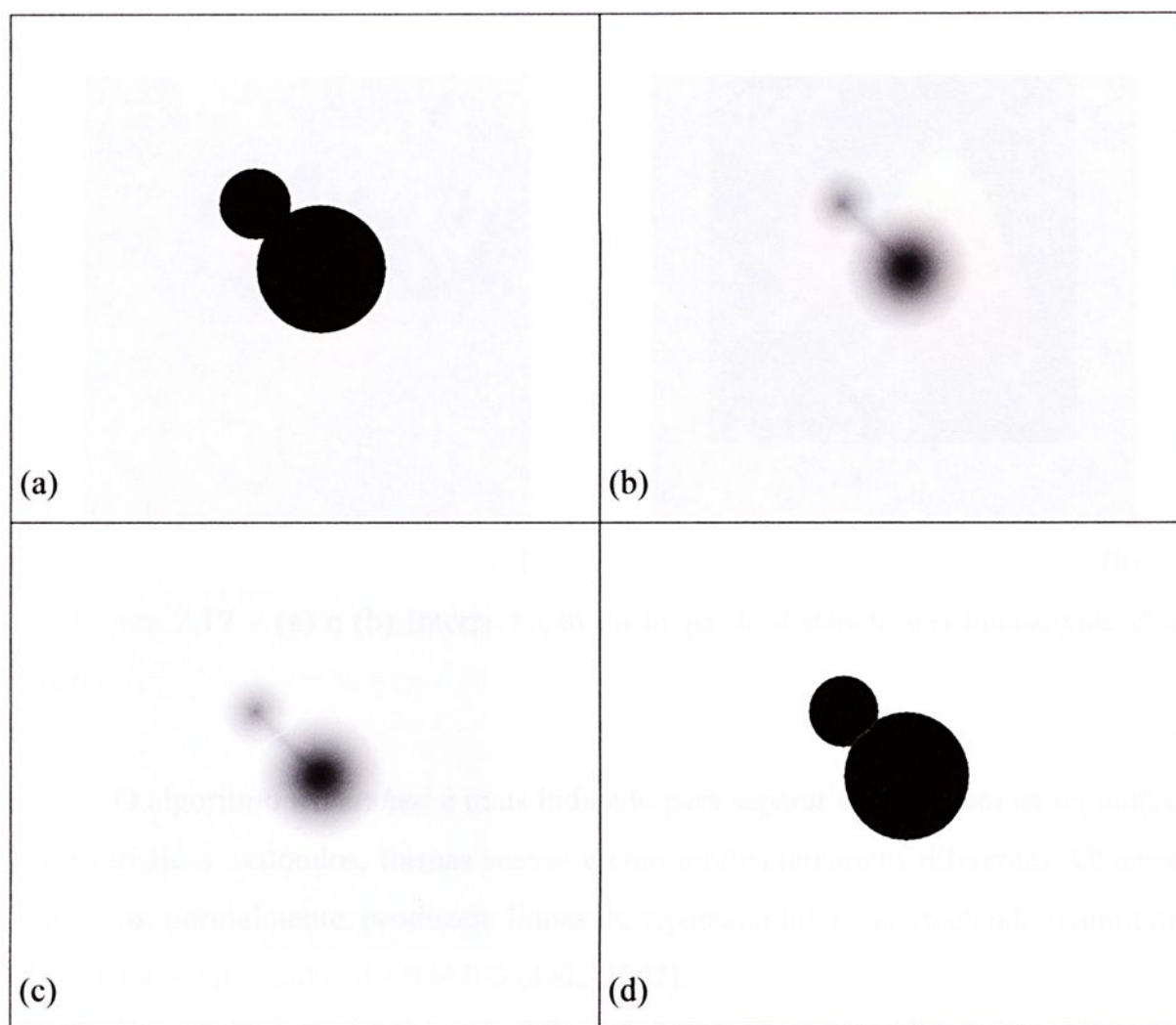


Figura 2.16 - Exemplo de operação watershed - (a) Exemplo de dois objetos grudados; (b) Cálculo do mapa de distância dos dois objetos; (c) Linha fina entre as duas regiões; (d) Nova imagem com os objetos separados por linha.

Portanto o algoritmo *watershed* abrange a obtenção do mapa de distâncias da imagem original. Cada objeto produz ponto máximo que serão usados como base para a reconstrução da imagem. Pode-se dizer que uma seqüência de operações morfológicas resulta no surgimento de regiões demarcadas por linhas finas. Dessa forma a imagem obtida é invertida e binarizada. A imagem resultante dessa seqüência de imagens é combinada com a imagem original e o resultado é uma nova imagem com os objetos originais separados por linhas finas [figura 2.16 (d)].

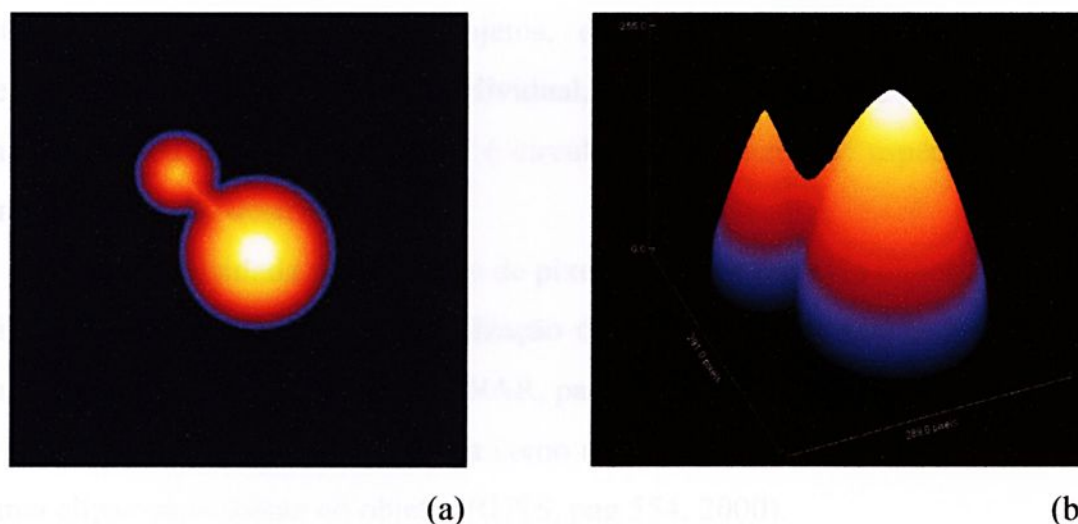


Figura 2.17 – (a) e (b) Interpretação do mapa de distância das intensidade dos pixels.

O algoritmo *watershed* é mais indicado para separar objetos com as seguintes características: redondos, formas suaves e com muitos tamanhos diferentes. Objetos côncavos, normalmente, produzem linhas de separação falsas, aumentando o número de objetos segmentados (CODARO et al., 2002).

Desta maneira, o *watershed* é uma ferramenta muito forte da análise de imagem, possibilitando obter resultados que dificilmente podem ser obtidos com outros métodos.

2.3.4 EXTRAÇÃO E REPRESENTAÇÃO DE DADOS:

Esta etapa, também chamada de seleção de características, constitui o final da técnica de processamento de imagens. Neste passo o objetivo é procurar extrair características que resultem em alguma informação quantitativa ou que seja básica para a discriminação entre classes de objeto. Com a informação extraída pode-se apresentar os resultados, o que é feito através de imagens ou gráficos e tabelas estatísticas (média e desvio padrão) (ANDRADE, 1993; CRUZ et al, 2001).

A determinação de parâmetros estereológicos, tais como, fração em área, fração volumétrica, número de objetos, etc., pode ser realizada. Parâmetros específicos aos objetos de forma individual, tais como: tamanho (área, diâmetro, comprimento ou perímetro) e forma (circularidade, razão de aspecto e fator de forma) também são determinados.

A área é calculada pelo número de pixels contidos em cada objeto. Os valores da área real são obtidos pela normalização direta da imagem analisada, de acordo com o tamanho real dos pixels (WOJNAR, pag 183, 1998).

A Razão de Aspecto é definida como a razão do eixo maior pelo eixo menor de uma elipse equivalente ao objeto (RUSS, pag 554, 2000).

O Diâmetro Médio de Feret é dado pela soma entre os diâmetros horizontal e vertical do objeto, dividido por 2 (WOJNAR, pag 183, 1998).

O Comprimento do Eixo Maior pode ser obtido dos valores da área dos objetos (WOJNAR, pag 183, 1998):

$$D = \frac{2}{\sqrt{\frac{A}{\pi}}} \quad (19)$$

O perímetro (p) é o comprimento da borda dos objetos (WOJNAR, pag 183, 1998).

O fator de forma (ff) é estimado de acordo com a equação (RUSS, pag 554, 2000):

$$ff = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (20)$$



O fator de forma é igual a “1” para objetos circulares e se aproxima de “0” para objetos alongados, rugosos ou com reentrâncias (RUSS, pag 555, 2000).

A circularidade é calculada de acordo com a equação(RUSS, pag 554, 2000):

no qual:

$$D_m = \text{diâmetro máximo}$$

A medida da circularidade é mais sensível ao alongamento do objeto do que a medida do Fator de Forma. Para objetos circulares seu valor é ‘1’ e valores menores para objetos mais alongados (RUSS, pag 555, 2000).

2.4 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos ou cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos não metálicos, de emprego em engenharia, ou produtos químicos inorgânicos (exceto os metais e suas ligas), que são utilizáveis após tratamento em temperaturas elevadas.(NORTON,1973;VAN VLACK,1973)

As principais características de materiais cerâmicos são (ZAVAGLIA, 1991):

- Resistência mecânica;
- Alta dureza;
- Estrutura cristalina complexa;
- Isolante térmico e elétrico;

São consideradas *cerâmicas avançadas* todos os materiais cerâmicos obtidos com matérias primas puras, processadas em condições muito controladas, com a finalidade de fornecer propriedades superiores. As cerâmicas avançadas são

classificadas de acordo com suas funções em: eletro-eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares (ZAVAGLIA,1991;ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA).

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo materiais justificam a necessidade de uma melhor compreensão dos parâmetros responsáveis pelas propriedades destas cerâmicas (LIANG, 2001). Alguns exemplos destas aplicações são: em células solares (GEBEYEHU et al, 2000), catalisadores (PASSALACQUA et al, 2001), termistores (FANG et al, 2001), capacitores (DITTRICH et al, 2000), sistema contra surtos de energia (FANG, 2001), sistemas sensores a gases - tóxicos, poluentes, combustíveis e de umidade (BASU et al,2001; MULLER, 2001; SBERVEGLIERI et al, 2000).

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicos (KAWACHI, E. Y. et al, 2000). Neste contexto as cerâmicas de TiO_2 apresentam o uso difundido como biocerâmico, isto é, um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido do hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material (KAWACHI, E. Y. et al, 2000; POLONCHUCK , L. et al, 2000;). As biocerâmicas são muito empregadas na forma porosa (LIANG, Y. et al, 2001). Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas pode favorecer o crescimento de tecido através deles, por esta razão, entre as variáveis determinantes das propriedades biocerâmicas a porosidade é determinante para o comportamento biológico de tais materiais.

2.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Segundo PANDOLFELLI et al (2000) as principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos podem ser observadas na figura 2.18:

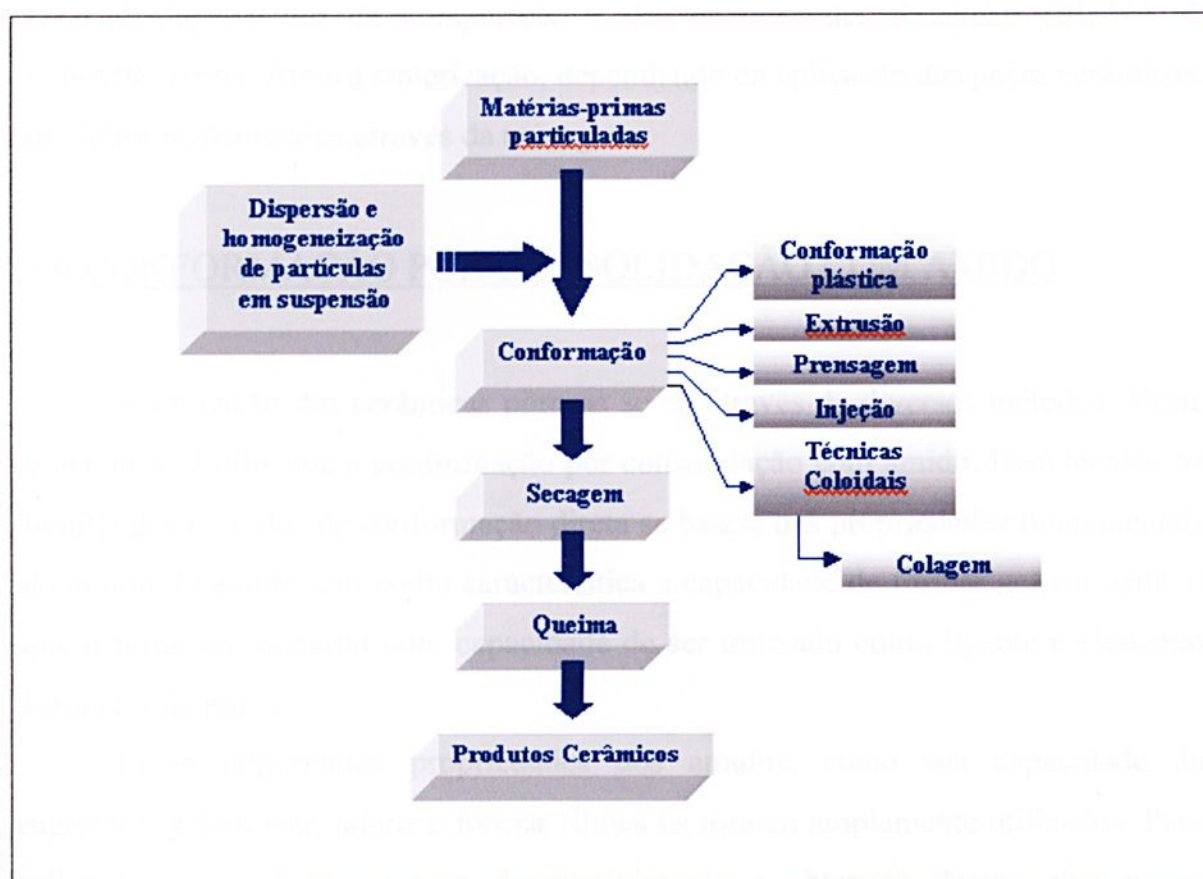


Figura 2.18 – Principais etapas usualmente envolvidas no Processamento de Materiais Cerâmicos.

A matéria prima particulada passa por um processo de caracterização e de acordo com o objetivo do processo é feita a preparação do pó (mistura ou moagem). Posteriormente ocorre a etapa de *conformação*, onde o objetivo é dar ao objeto cerâmico a forma mais próxima do produto final.

A etapa da *secagem* exige que se conheça a distribuição do líquido no interior da peça e a cinética que rege a movimentação dos líquidos (VAN VLACK, 1973). O tempo de secagem deve ser determinado com o objetivo de se evitar danificar a peça cerâmica com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume. Depois de secas as cerâmicas são *sinterizadas* em temperaturas que variam de 700 a 1800°C, dependendo da composição e das propriedades desejadas (SILVA & JUNIOR, 1998). Após a sinterização, dependendo da aplicação das peças cerâmicas, são feitos acabamentos através da usinagem.

2.6 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

A obtenção das cerâmicas porosas se dá através de diversos métodos. Neste trabalho será utilizada a conformação por consolidação com amido. Essa técnica da família dos métodos de conformação direta se baseia nas propriedades fundamentais do amido. O amido tem como característica a capacidade de formar gel em água, o que o torna um material com capacidade de ser utilizado como ligante e elemento formador de poros.

Essas importantes propriedades dos amidos, como sua capacidade de engrossar, gelatinizar, aderir e formar filmes os tornam amplamente utilizados. Para aplicações específicas ou para desenvolvimento e obtenção dessas e/ou novas características os amidos recebem tratamento químico, físico, ou mesmo ação de certas enzimas.

A respeito de suas características naturais pode-se dizer que o amido granular é normalmente branco, denso e insolúvel em água à temperatura ambiente, variando em tamanho de 2 a 170 μm . O amido é constituído de dois polissacarídeos, sendo um de cadeia linear, a amilose, e outro de cadeia altamente ramificada, a amilopectina. Em geral, o amido está constituído por uma fração de cerca de 20% de

amilose (solúvel em água) e por uma formação de cerca de 80% de amilopectina que é insolúvel em água (CAMARGO,1986).

A amilose confere ao amido suas propriedades de gel em suspensão aquosa. As unidades de glicose que constituem as cadeias poliméricas no amido expõem um grande número de grupos hidroxilas, e portanto conferem ao grão um caráter fortemente hidrofílico.

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50°C permite que este seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. O amido puro em contato com a água fria, sob agitação, produz uma suspensão leitosa e opalescente, uma vez que é insolúvel em água. Após um certo tempo os grânulos de amido vão ao fundo (têm densidade variável de 1,5 a 1,6) e a água volta ao seu aspecto anterior (CAMARGO, 1986). Entretanto, em contato com a água aquecida, ao redor de 60 °C, não formará uma suspensão. Grãos de amidos em água e com a temperatura aumentada gradualmente, não sofrem mudanças significativas até se atingir uma determinada temperatura, mais exatamente um intervalo de temperatura, que é chamada de *temperatura de gelatinização*.

Nesta faixa, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas (BOBBIO & BOBBIO, 1989). Dependendo do tipo e da concentração a temperatura de gelatinização pode variar de 55 a 80°C. (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998).

Se após o intumescimento o grânulo de amido receber mais calor, porém, em presença de pequena quantidade de água haverá a formação de uma pasta rígida, uma vez que as moléculas se unem diante da insuficiência de água. Deixando as pastas ao ambiente por tempo prolongado elas endurecem porque sofrem o fenômeno de retrogradação. As moléculas, como numa operação de recristalização, se unem umas as outras. Isso pode ser observado na figura 2.19:

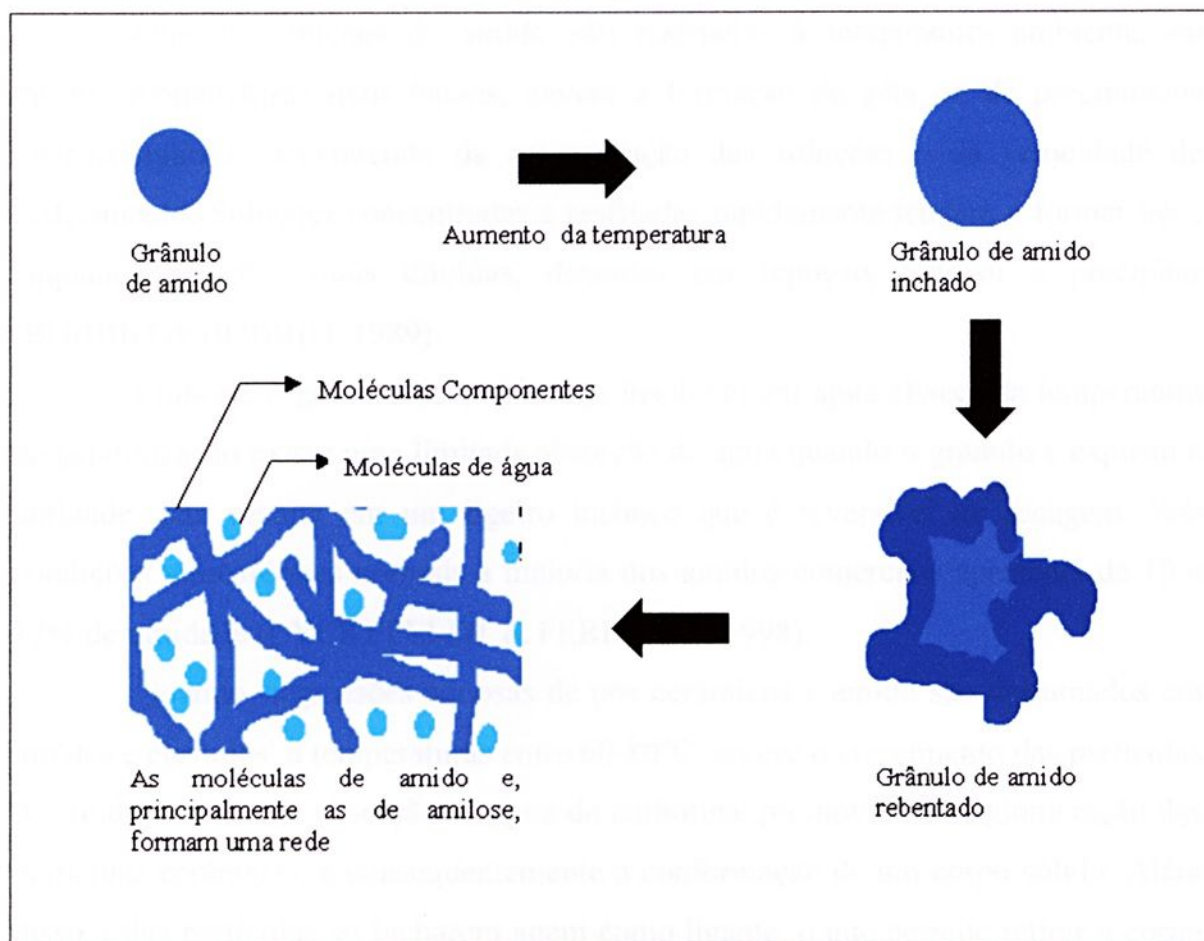


Figura 2.19 – Comportamento do amido em suspensão com o aumento da temperatura.

Esse fenômeno ocorre também no amido gomificado, onde há diminuição da viscosidade e a seguir separação da água pela precipitação das moléculas (CAMARGO, 1986). O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento da viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente; a 120°C todos os grãos estarão dissolvidos. Durante este processo de gelatinização os grânulos sofrem um rápido e irreversível crescimento pela absorção da água, que resulta em um aumento de tamanho de até 25 vezes o original, sem perder a forma, adquirindo um aspecto transparente e viscoso. (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998; CAMARGO, 1986).

Quando soluções de amido são resfriadas à temperatura ambiente, ou mesmo temperaturas mais baixas, haverá a formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas, deixadas em repouso, tendem a precipitar (BOBBIO & BOBBIO, 1989).

Embora, o grânulo de amido seja insolúvel em água abaixo da temperatura de gelatinização existe uma limitada absorção de água quando o grânulo é exposto à umidade. Isto resulta em um ligeiro inchaço que é reversível na secagem. Sob condições atmosféricas normais a maioria dos amidos comerciais apresenta de 10 a 17% de umidade (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998).

Quando suspensões aquosas de pós cerâmicos e amido são derramados em moldes e elevados a temperaturas entre 60-80°C ocorre o crescimento das partículas de amido, através da absorção da água da barbotina, promovendo a aglomeração das partículas cerâmicas, e conseqüentemente a conformação de um corpo sólido. Além disso, estas partículas ao incharem agem como ligante, o que permite retirar o corpo sólido do molde após a secagem (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998).

Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação.

Além da propriedade de gelatinização e da fácil queima, os amidos ainda são baratos, principalmente os adquiridos no comércio e praticamente não produzem poluentes.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

Após a revisão bibliográfica, apresenta-se neste capítulo os materiais e métodos utilizados no trabalho.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Dióxido de Titânio

Para a fabricação de peças cerâmicas porosas, por conformação com amido, optou-se pelo uso do dióxido de titânio por suas diversas aplicações, principalmente na forma de cerâmica porosa e seu bom contraste no microscópio óptico.

3.1.2 Amido

Baseado no trabalho de LYCKEFELDT & FERREIRA (1998) que utilizaram dois tipos de amido de batata para a conformação por amido de cerâmicas porosas, optou-se neste trabalho utilizar amido de batata produzido pela YOKI Alimentos S.A . para a fabricação das peças cerâmicas.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DOS AMIDOS

No processamento e produção de materiais cerâmicos é de essencial importância a determinação e conhecimento do tamanho da partícula e distribuição do tamanho de pó. Tais parâmetros tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do produto final. Pode-se acrescentar a este fato grandes perdas no processamento se tais parâmetros não forem adequadamente controlados. Embora se saiba que em alguns casos essas informações são fornecidas

(produtos comerciais) é de interesse que tais informações sejam checadas com o único objetivo de controle de qualidade do produto final.

Um dos principais problemas em técnicas para caracterização de partículas está em determinar corretamente seus parâmetros morfológicos particulares. As técnicas desenvolvidas e utilizadas atualmente, baseadas em diferentes princípios físicos, têm caracterizado somente tamanho e distribuição de tamanho das partículas (NAZAR et al, 1996; LUM et al, 1996; SCHENEIDER, 1991; LANGSTON, P. A. et al, 2001; MUNRO et al, 1995; HAKAIKAMA et al, 1998; SIMMONS et al, 1999; XU et al, 1999).

A técnica de caracterização de partículas baseada no processamento digital de imagens tem sido utilizada com grande sucesso na caracterização de diversos tipos de partículas (MORA et al, 1998; NAZAR et al, 1996; OULHAMA et al, 1997; DEVAUX et al, 1997; PONS et al, 1999). A superioridade de tal método está em função de se obter além do tamanho das partículas, parâmetros morfológicos incluindo área, diâmetro, diâmetro de Feret, fator de forma, razão de aspecto, circularidade, etc.

Neste trabalho elaborou-se um método baseado no processamento e análise de imagens digitais para estimar parâmetros morfológicos dessas partículas de amido de milho através de imagens obtidas por microscopia óptica.

3.2.1 Preparação das amostras

Partículas secas de amido foram dispersas sobre lâminas de vidro, com espessura de 0,152 mm. Foram preparadas um total de 5 lâminas e pesadas numa balança analítica . Cada lâmina tinha um total de 0,010g de massa. As lâminas foram mantidas na estufa numa temperatura de aproximadamente 40°C.



3.2.2 Aplicação do Método Baseado no Processamento e Análise de Imagens

3.2.2.1 Visualização e Aquisição de Imagens

Antes de se realizar as medidas é necessário que as objetivas e configurações do microscópio sejam determinadas com critério para termos a melhor definição de bordas possíveis nas imagens. Exemplos de imagens obtidas no microscópio podem ser observadas na figura 3.1.

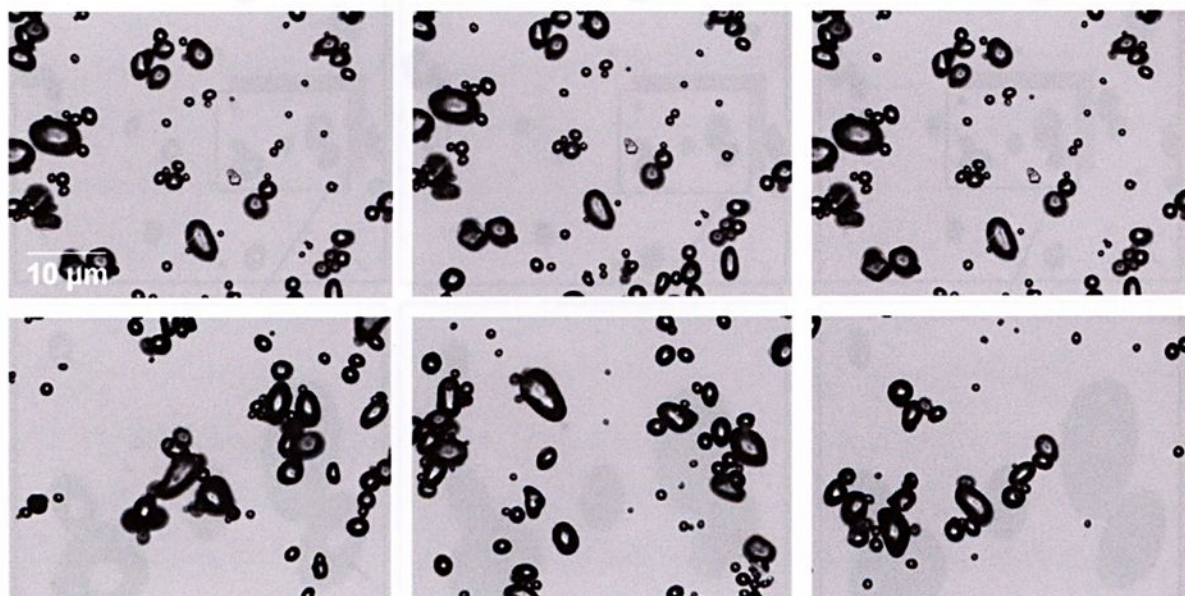


Figura 3.1 - Imagens digitais capturadas pela câmera montada no microscópio óptico.

Cada lâmina foi observada sobre iluminação de campo claro transmitido com tensão da lâmpada de halogênio – tungstênio mantida em 7V num microscópio óptico APOPHOT. As imagens foram adquiridas, de forma aleatória, usando uma câmera digital Pixera Profissional, montada no microscópio óptico.

3.2.2.2 Processamento

As imagens adquiridas, um total de 40 imagens digitalizadas, foram processadas seguindo uma rotina proposta por este estudo. Para todos os passos do processamento digital das imagens foi usado o programa 'UTHSCSA Image Tool 2.0', de domínio público, incrementado pelo pacote de rotinas Image Processing Toolkit 4.0, da Reindeer Games, INC.

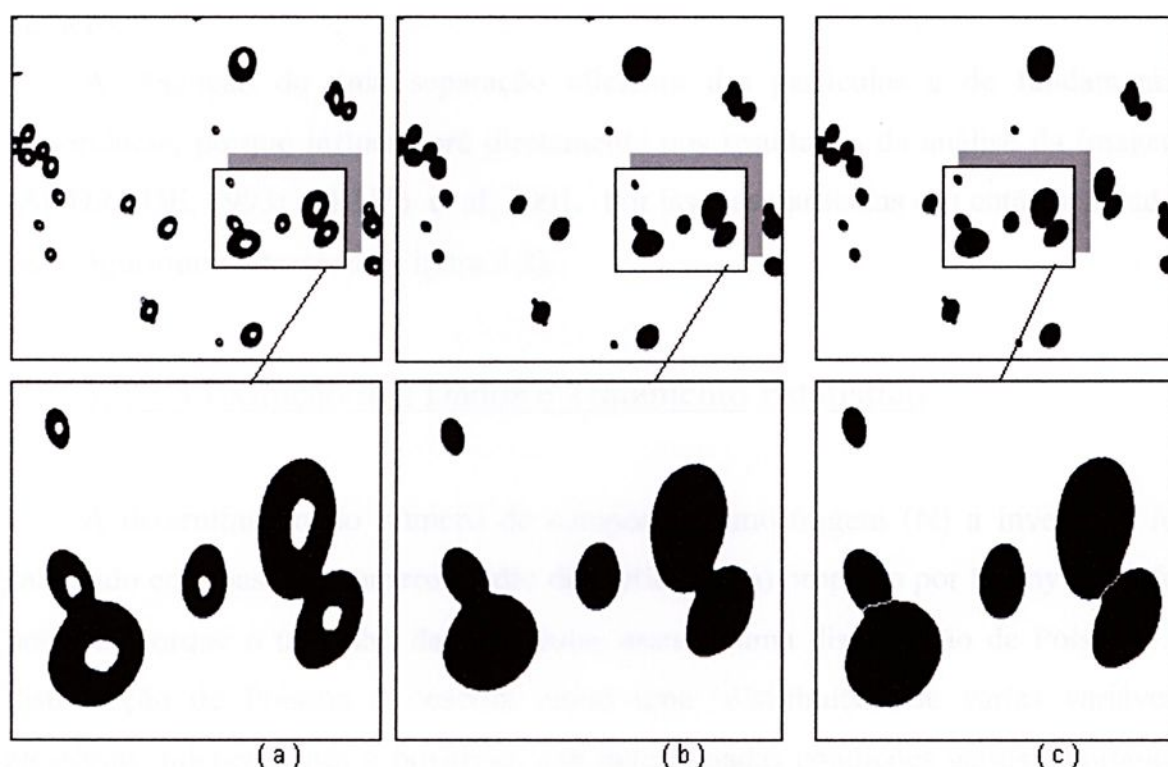


Figura 3.2 – Processamento das imagens de amido - (a) Imagem das partículas de amido após aplicação de ' threshold automático' das partículas de amido com manchas claras por consequência de saturação de brilho (veja no detalhe). (b) Imagem das partículas de amido após aplicação do operador morfológico 'Fill Holes' das partículas de amido aglomeradas (em detalhe). (c) Imagens das partículas de amido após aplicação do operador morfológico 'Watershed' (em detalhe).

As imagens adquiridas foram binarizadas usando uma rotina de limiarização ('threshold') adaptativa (pixels com valores 1 e 0).

Como pode se observar na imagens limiarizadas (Figura 3.2), no meio do grão surgiram regiões claras (pixels de valor 1) ocasionadas por diferenças de brilho. Para eliminar tais regiões foi utilizado um algoritmo de preenchimento ('Fill Holes'). O resultado final foi o preenchimento das regiões claras (Figura 3.2).

Observa-se que quando duas ou mais partículas estão muito próximas o resultado após a limiarização e o preenchimento é a impressão de uma única partícula.

A obtenção de uma separação eficiente das partículas é de fundamental importância, porque influenciará diretamente nos resultados da análise da imagem (ANDRADE, 1993; CRUZ) et al, 2001. Por isso, as partículas são então separadas pelo algoritmo *watershed*. (Figura 3.2).

3.2.2.3 Extração dos Dados e Tratamento Estatístico

A determinação do número de campos de amostragem (N) a investigar foi calculado com base no número médio de partículas (n) proposto por Mainy . Isto foi possível porque o tamanho das partículas assume uma distribuição de Poisson. A distribuição de Poisson é descrita como uma 'distribuição de várias variáveis aleatórias independentes e positivas, sob determinadas condições gerais'. Portanto, esta distribuição discreta produz um modelo para fenômenos aleatórios, como no caso das partículas de amido e assim podemos adotar:

$$N \geq [(4/E_r) \cdot 1/n]$$

Para o cálculo do número total de campos de amostragem foram processadas inicialmente 10 imagens adquiridas pela câmera digital, sendo 2 imagens de cada amostra, encontrou-se uma média de 41,2 partículas por campo de amostragem. Estimando $E_r = 0,05$, isto é, um intervalo de confiança de 95%, e tendo encontrado $n = 41,2$ obtém-se o valor de $N > 39$. Portanto, ficou estabelecido que seria 40 o número total de campos de amostragem. Foram adquiridas 8 imagens de cada uma das 5 amostras e todas elas processadas, num total de 40 campos de amostragem, conforme estabelecido anteriormente.

Para contornar os erros introduzidos pelo operador 'watershed', foi associado um procedimento de segmentação geométrica, tomando-se por base o parâmetro de razão de aspecto, que consiste na razão entre o maior e o menor eixos inscritos no objeto, tendendo a 1,000 para projeções circulares. Como as partículas de amido tendem à forma globular, é bastante coerente avaliar suas dimensões restringindo-se a faixa de razão de aspecto entre 1,000 e um valor máximo. A determinação do máximo também partiu da análise dos 10 campos de amostragem iniciais, selecionando-se manualmente aqueles objetos que eram evidentes artefatos produzidos pelo operador 'watershed'. Assim, definiu-se para o lote amostrado o máximo tolerável de 1,870 para a razão de aspecto, excluindo-se da análise estatística as partículas com valores superiores.

Após o processamento das imagens os parâmetros morfológicos podem ser extraídos. Para cada imagem tratada, os parâmetros de área, razão de aspecto, diâmetro médio de Feret e diâmetro máximo foram calculados.

3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA

Neste trabalho a técnica utilizada para a produção de cerâmicas porosas é a de conformação direta baseada nas propriedades do amido como ligante e elemento formador de poros.



Quando suspensões aquosas de pós cerâmicos e amido são derramados em moldes e elevados a temperaturas entre 60-80°C ocorre o crescimento das partículas de amido, através da absorção da água da barbotina.

Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação.

Portanto, uma questão importante é a determinação da forma e tamanho das partículas de amido, bem como o crescimento delas, num ambiente aquoso e com aumento da temperatura, sendo que tais parâmetros estão diretamente ligados à porosidade final do material.

Nesta etapa utilizou-se o mesmo método baseado no processamento e análise de imagens digitais (item 3.2.2) para estimar o crescimento, isto é, o intumescimento das partículas de amido através de imagens obtidas por microscopia óptica com platina aquecida.

3.3.1 Preparação das Amostras

Foi preparada uma suspensão com aproximadamente 10mL de água e 5g do amido de batata. A mistura foi agitada manualmente e gotas da solução colocadas sobre uma lâmina de vidro com espessura de 1mm.

3.3.2 Aplicação do Método Baseado no Processamento e Análise de Imagens

3.3.2.1 Visualização e Aquisição de Imagens

As lâminas foram colocadas num Microscópio MOLP Leica, modelo DMLS com uma placa Linkam de aquecimento até 600°C, com um resfriamento controlado



por meio de nitrogênio líquido, acoplado a uma interface de aquisição de imagens LG-LGV-5446 TV. O equipamento controlador de aquecimento foi programado para um patamar de $2^{\circ}\text{C}/\text{m}$, num intervalo de 0 à 90°C .

Foram visualizadas e digitalizadas imagens do amido de milho em temperaturas que variaram de 24°C à 85°C . Tomou-se o cuidado de acompanhar o comportamento das mesmas partículas de amido com o aumento da temperatura.

3.3.2.2 Processamento

As imagens adquiridas foram processadas seguindo a mesma rotina proposta para a análise dos amidos à seco.

3.3.2.3 Extração e Representação dos Dados

Uma seqüência de imagens foi digitalizada para a exemplificação do comportamento do amido de batata em solução aquosa com o aumento da temperatura.

Após o processamento de todas essas imagens os parâmetros morfológicos foram extraídos. Para cada imagem tratada, os parâmetros de área, perímetro, razão de aspecto, circularidade e fator de forma foram calculados e os resultados apresentados em forma de tabelas e gráficos com o objetivo de analisá-los.

Assim como na análise dos amidos à seco, para contornar os erros introduzidos pelo operador 'watershed', foi associado um procedimento de segmentação geométrica, tomando-se por base o parâmetro de razão de aspecto.

3.4 PROCESSAMENTO DAS CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

3.4.1 Definição da Composição

Para a definição da composição da mistura para a produção das cerâmicas porosas de dióxido de titânio definiu-se os valores da densidade do amido ($1,524 \text{ g/cm}^3$) e do dióxido de titânio (SANTOS, 2002).

Temos a composição definida por:

$$V_T (\text{ volume total da barbotina}) = 175 \text{ cm}^3$$

onde: 50% líquido

50% sólido (30% amido + 70% titânio)

obteve-se então:

$$\text{massa água} = 87,5\text{g}$$

$$\text{massa amido} = 40,48\text{g}$$

$$\text{massa titânio} = 268,09\text{g}$$

3.4.2 Confeção dos Corpos Cerâmicos

A confeção dos corpos cerâmicos seguiu as seguintes etapas:

- os pós inicialmente secos são peneirados, visando diminuir aglomerados e agregados, e depois juntamente com a água e o defloculante, são colocados por 30 min em um agitador mecânico. Devido à capacidade do amido de atuar como ligante é preciso cautela nesta etapa para que não ocorra a aglomeração.

- após esta etapa a barbotina, que possui um volume de 175 cm^3 , precisa ser colocada num moinho de bolas, com o objetivo de obter uma melhor homogeneização da suspensão. O tempo de moagem ficou estabelecido em 30 min, este tempo de moagem foi estipulado com o objetivo de evitar um número muito grande de quebras das partículas de amido.
- com a barbotina já pronta, dá-se a etapa de preenchimento dos moldes. Foram utilizados moldes cilíndricos de plástico de 25 mm de altura com diâmetro de 30mm. Os moldes foram então preenchidos até atingirem aproximadamente 15 mm de altura e tampados, para que não perdessem água durante o processo de gelatinização.
- para o processo de gelatinização do amido o conjunto é colocado em uma estufa, onde sofre um aquecimento indo da temperatura ambiente até uma temperatura média de 70°C , e permanecendo por 2 h ,depois sofrendo um resfriamento.
- para a secagem o conjunto de moldes, dessa vez abertos, é recolocado na estufa a uma temperatura média de 115°C , durante 2 h .
- a próxima etapa, a fase de pré-sinterização, ocorre a 1100°C , com uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, com um patamar de 1h, em um forno EDG -FA IV.
- finalmente, é feita a sinterização a 1450°C , com taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, com patamar de 1h.

Amostras de cerâmicas à 70°C , 115°C , 1100°C e 1450°C foram separadas para a caracterização das mesmas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS PRÉ-SINTERIZADAS

3.5.1 Preparação das Amostras

Nesta etapa do trabalho, o objetivo é preparar as amostras de maneira que seja possível observar e analisar características microestruturais das amostras pré-sinterizadas. A observação e análise de parâmetros relacionados com a microestrutura pode ser feito a partir de imagens bidimensionais, utilizando métodos de contagem simples. Neste trabalho as amostras pré-sinterizadas (70°C, 115°C, 1000°C) foram observadas e analisadas tendo por base o mesmo princípio de amostragem do método trisector da esterologia moderna (RALPH, pag 133, 1995).

Para isso as amostras foram cortadas em serra de precisão Buehler Isomet 1000 em um ângulo de 120°, conforme a figura abaixo, e então selecionados 3 planos paralelos comuns ao eixo central da amostra. Cada amostra é observada no microscópio em apenas uma de suas faces.

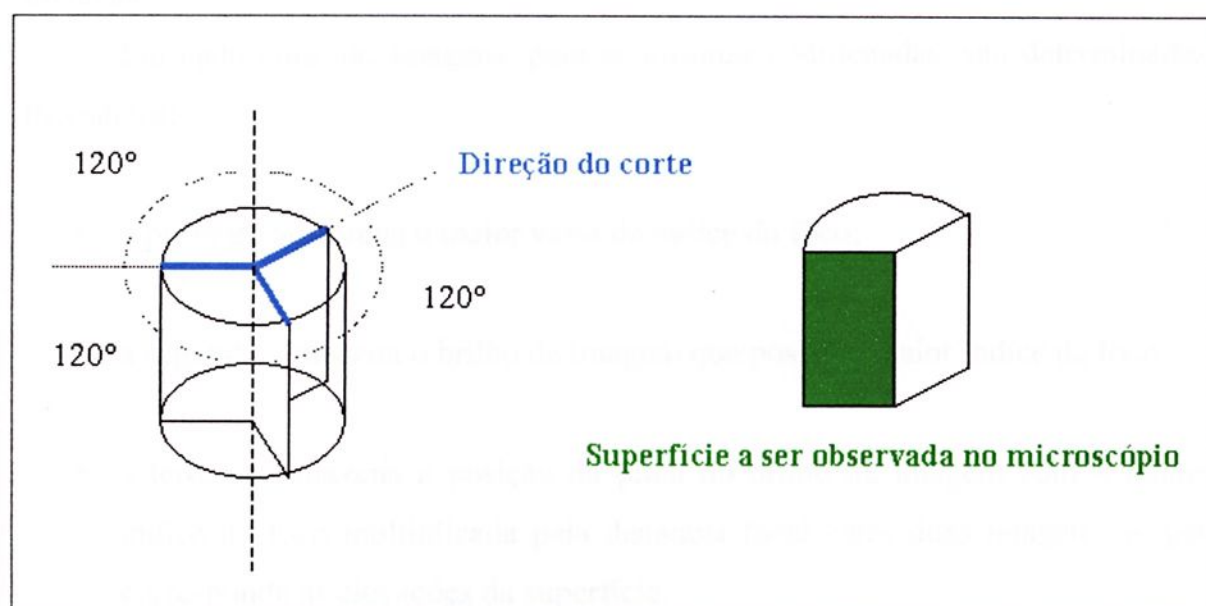


Figura 3.3 – Representação esquemática do método Trisector(GOKHALE & DRURY, 1994)..

Esse campos de amostragem dão uma estimativa satisfatória, com um intervalo de confiança de 95% (GOKHALE & DRURY, 1994). Esse método possibilita a análise de um número pequeno de secções com diferentes orientações, o que o torna um método prático para esse tipo de análise.

3.5.2 Reconstrução Confocal

A caracterização da superfície das amostras pré-sinterizadas foi feita através de rotina computacional (reconstrução confocal). As imagens são obtidas em uma posição pré-estabelecida e fixa num determinado ponto da amostra com o deslocamento da elevação da mesa, ou a distância entre a objetiva e a amostra. Essa rotina faz parte da tese de doutorado de Emerson F. de Lucena.

Para determinar tais elevações, é usado o 'plug-in', desenvolvido por Lucena, que usa como entrada de dados um conjunto de imagens denominado pilha. Com o número de imagens suficientes para a reconstrução confocal e a pilha de imagens determinada, uma matriz de dimensões ímpares percorre cada uma das imagens.

Em cada uma das imagens, para as mesmas coordenadas, são determinadas três saídas:

- a primeira armazena o maior valor de índice do foco;
- a segunda armazena o brilho da imagem que possui o maior índice de foco;
- a terceira armazena a posição da pilha do brilho da imagem com o maior índice de foco multiplicada pela distância focal entre duas imagens, o que corresponde às elevações da superfície.

A precisão das medidas de elevação depende da precisão no posicionamento da amostra em relação a objetiva do microscópio. Neste trabalho a progressão sucessiva de foco ficou estabelecida em 1 μm de passo.

As imagens foram obtidas em um microscópio NIKON modelo Epiphot 200 acoplado a uma câmera digital Diagnostic Instruments modelo Spot Insight Color QE no LAIMat – Laboratório e Análise de Imagens de Materiais.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

3.6.1 Preparação das Amostras

As amostras de cerâmicas sinterizadas foram preparadas para observação no microscópio da mesma forma que as pré-sinterizadas (item 3.5.1) e submetidas a um processo de lixamento (lixa de granas 600, 1000 e 1200) e polimento (pastas diamante de 6, 3 e 1 μm).

3.6.2 Aplicação do Método Baseado no Processamento e Análise de Imagens

A observação da microestrutura foi feita a partir de imagens obtidas de toda a superfície da amostra embutida. Para isso a superfície da amostra foi dividida em diversas regiões (colunas e linhas) e feita a varredura de toda superfície.

Essa varredura foi feita no sentido dos eixos 'x' (borda lateral para o centro da amostra) e 'y' (da base para o topo da amostra) conforme pode se observar na figura 3.4.



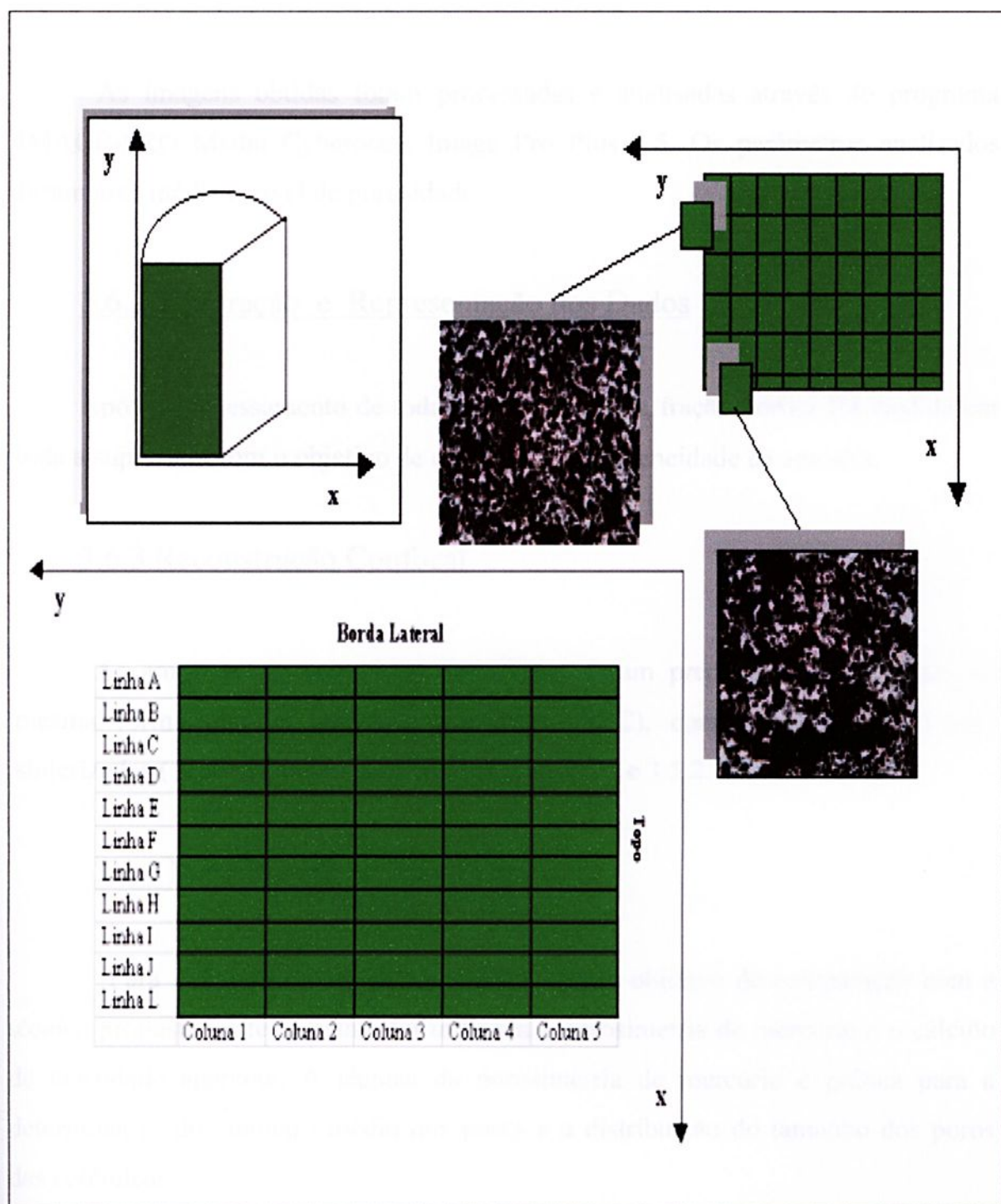


Figura 3.4 – Esquema da varredura de imagens obtidas das amostras sinterizadas.

3.6.2.1 Processamento das Imagens

As imagens obtidas foram processadas e analisadas através do programa IMAGE-PRO Media Cybernects Image Pro Plus 4.5. Os parâmetros analisados foram área média e nível de porosidade.

3.6.2.2 Extração e Representação dos Dados

Após o processamento de todas essas imagens a fração porosa foi medida em toda a superfície com o objetivo de observar a homogeneidade da amostra.

3.6.3 Reconstrução Confocal

As amostras de cerâmicas sinterizadas foram preparadas e analisadas da mesma forma que as amostras aquecidas (70°C), consolidadas (115°C) pré-sinterizadas (1100°C), como descrito nos itens 3.5.1 e 3.5.2.

3.6.4 Porosimetria de Mercúrio

Para a determinação da porosidade, com o objetivo de comparação com a técnica proposta neste trabalho, foi utilizada a porosimetria de mercúrio e o cálculo da densidade aparente. A técnica da porosimetria de mercúrio é prática para a determinação do diâmetro médio dos poros e a distribuição do tamanho dos poros das cerâmicas.

A porosimetria determina somente os poros abertos conectados à superfície externa da amostra. Grandes poros conectados à superfície por canais de menor diâmetro, terão seus volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (PALLONE, 1995)

Para a determinação da porosidade foi utilizado um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan-33, que admite uma pressão máxima de 33.000 psi, permitindo medições de diâmetros de poros na faixa de 10µm a 100 A pertencente ao LCP – INPE – Grupo de Catálise.

3.6.5 Densidade Aparente

Para o cálculo da porosidade aparente das amostras das peças cerâmicas, com o objetivo de agregar resultados à caracterização das mesmas, utilizou-se um método retirado da norma ASTM C20-87.

Esse método baseia-se no princípio de Arquimedes, mas é importante ressaltar que é utilizado para avaliar e comparar produtos que não são atacados por água, o que limitou as análises de amostras às cerâmica já sinterizadas.

Os cálculos dos parâmetros analisados foram baseados nas seguintes equações:

- Porosidade aparente

$$P_A = (V_{AB}) / (V_E) = (m_u - m_s) / (m_u - m_i)$$

- Densidade relativa aparente

$$M_e = (P_A) / (A_A) = [(m_u - m_s) / (m_u - m_i)] / (m_u - m_s) / (m_s) = m_s / (m_u - m_i)$$

- Absorção de água

$$A_A = [(m_u - m_s) / (m_s)].100\%$$

onde:

P_A = porosidade aparente (%);

A_A = nível de absorção de água (%);

ρ_A = densidade relativa aparente;

m_i = massa imersa;

m_u = massa úmida;

m_s = massa seca.

Para o cálculo das expressões acima, foram seguidos os seguintes procedimentos:

- Para a determinação da massa imersa (m_i) → A amostra é colocada em um recipiente contendo água destilada e fervida por 2 h. Após a fervura, esfria-se. Após 24 h em temperatura ambiente, mede-se a massa da amostra dentro da água.
- Para a determinação da massa úmida (m_u) → Após a determinação da massa imersa, as superfícies da amostra são enxugadas com um pano levemente umedecido e então obtém-se o valor da massa.
- Para a determinação da massa seca (m_s) → A amostra é colocada na estufa a 110°C por 1h para a secagem e após 15 min de repouso em um dissecador, determina-se a massa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DOS AMIDOS

Com o processamento das imagens obtidas por microscopia óptica dos amidos, os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

	Área (μm^2)	Razão de Aspecto	Feret Médio (μm)	Comprimento (μm)
Mínimo	96,50	1,19	9,46	10,54
Máximo	640,50	1,87	22,25	27,85
Média	277,80	1,43	15,59	18,41
Desvio Padrão	333,20	0,55	9,82	12,37

Tabela 4.1 – Parâmetros da microscopia óptica do amido.

Pode-se observar nas medidas obtidas que as partículas de amido não possuem distribuição de tamanho homogênea. Principalmente na medida da área se observa uma grande diferença entre as medidas de mínimo e máximo. Nota-se o valor alto do desvio padrão, comprovando a grande variação na medida das áreas dessas partículas. Essa grande variação também pode ser observada nos valores obtidos para o Feret Médio e o Comprimento.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA

As imagens obtidas pela microscopia com platina aquecida foram feitas num intervalo de 24°C à 85°C com o amido em suspensão. Pode-se observar na seqüência de imagens que o amido cresce com o aumento da temperatura. Pode-se observar na figura 4.1 que até a temperatura de 54°C o amido não sofreu nenhuma mudança perceptível na sua forma e no seu tamanho.

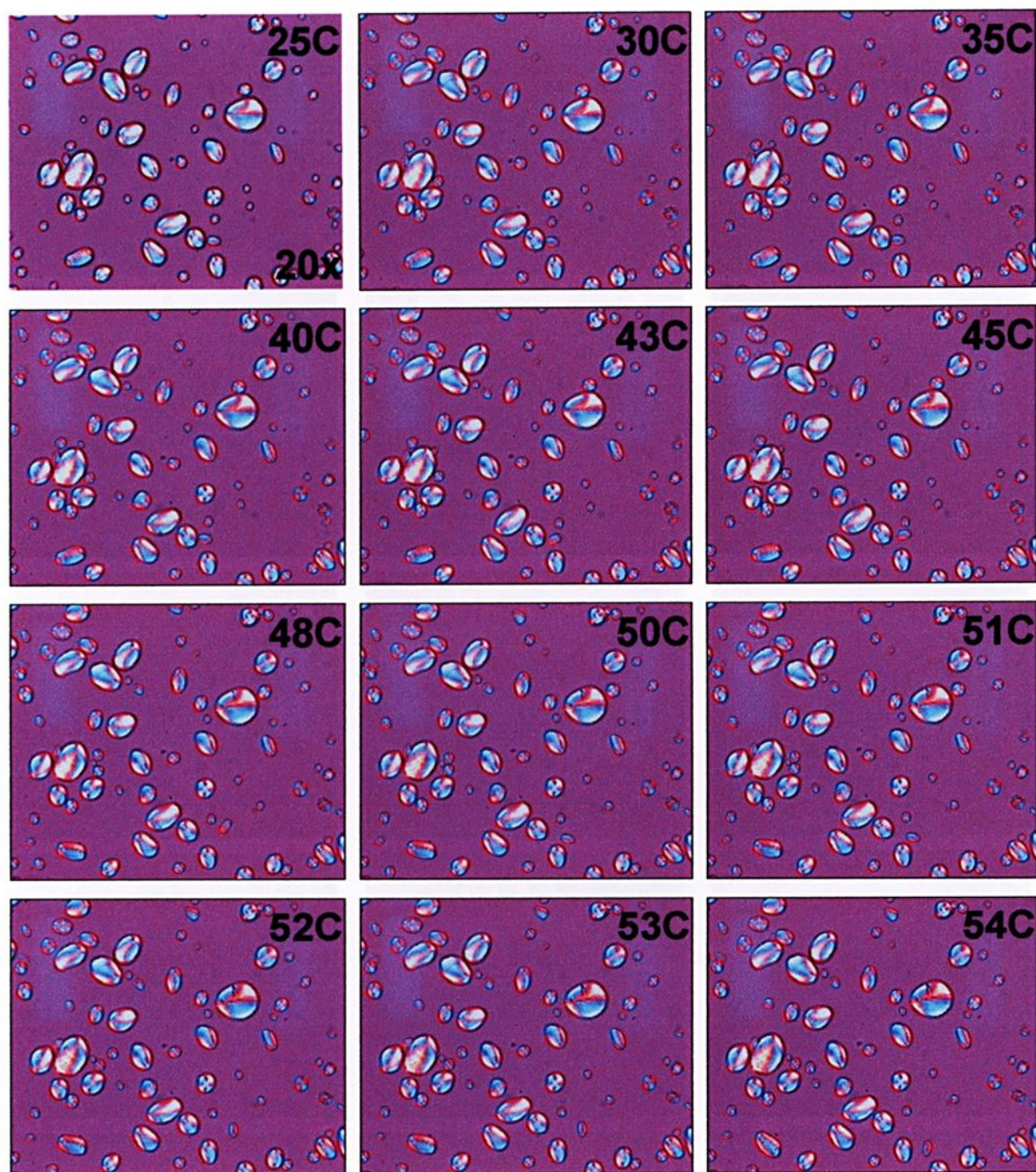


Figura 4.1 – Imagens do amido de batata em suspensão abaixo da temperatura de gelatinização.

Dependendo do tipo e da concentração a temperatura de gelatinização pode variar de 55°C à 80°C (LYCKEFELDT & FERREIRA,1998). A seqüência de imagens do amido após a temperatura de 55° confirmam esse resultado esperado.

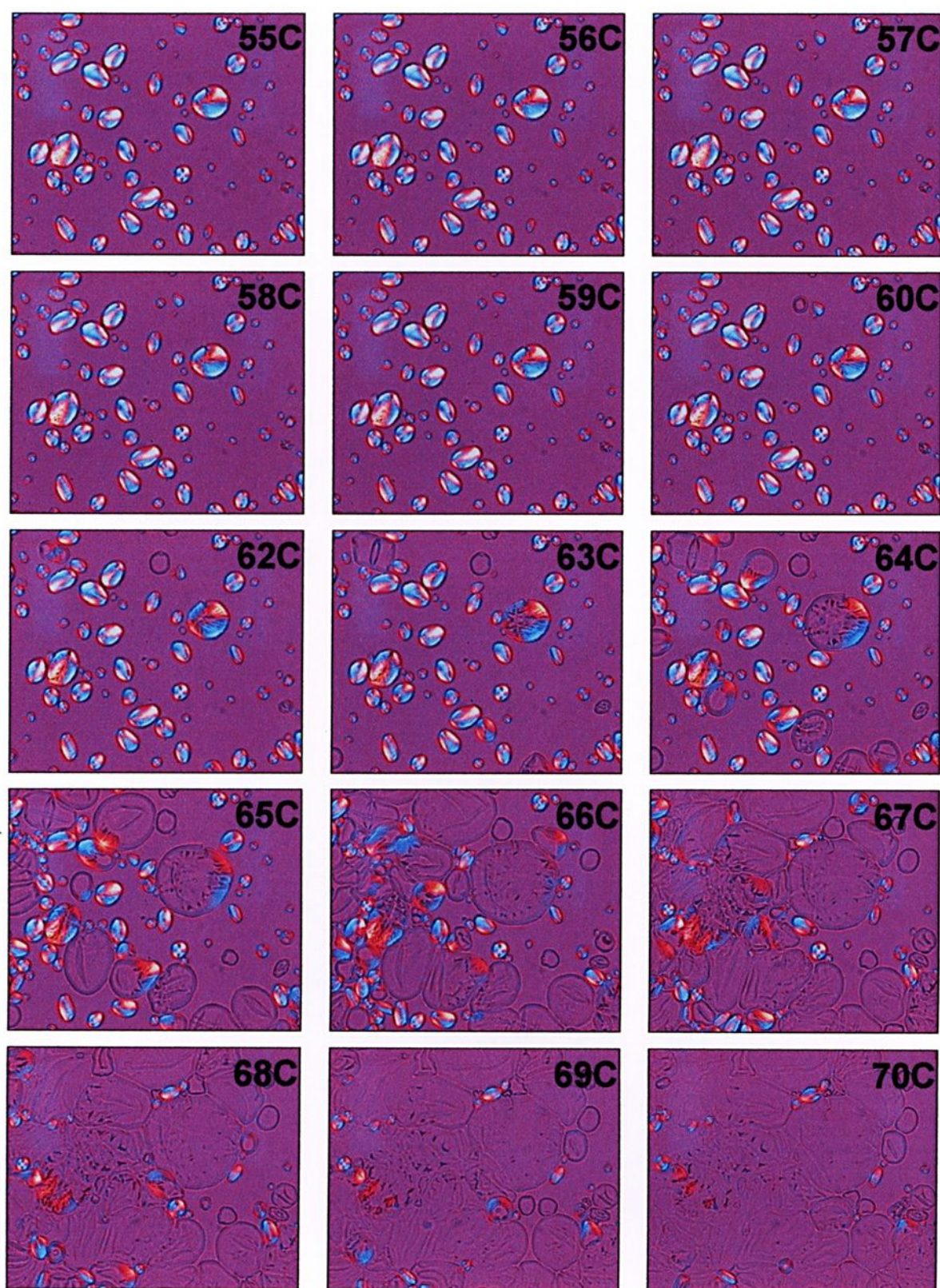


Figura 4.2-Comportamento do amido de batata com o aumento da temperatura.

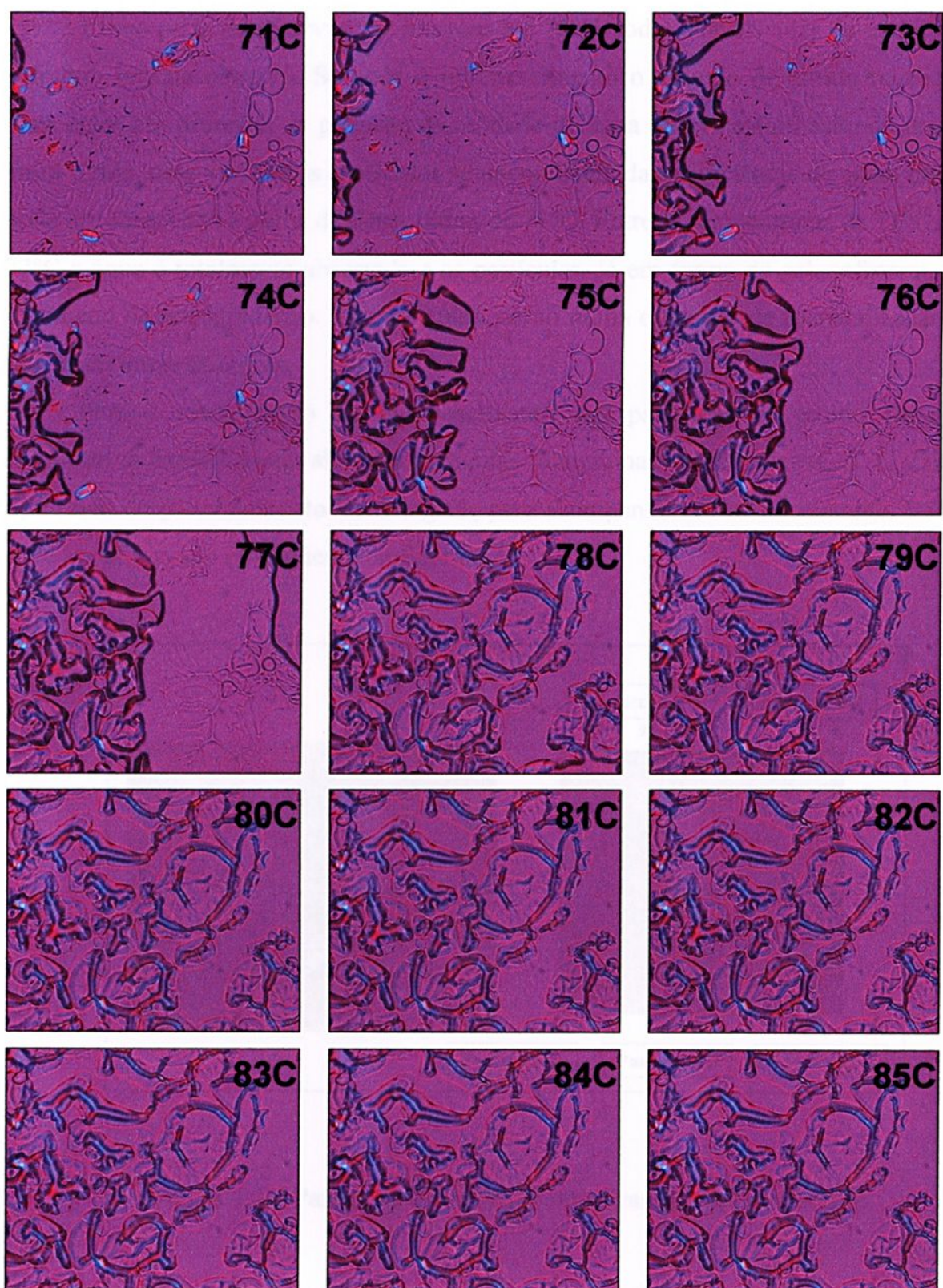


Figura 4.3—Comportamento do amido de batata com aumento da temperatura (cont).

Como pode se observar nas imagens até 70°C todas as partículas de amidos sofreram intumescimento. Se após o intumescimento o grânulo de amido receber mais calor em presença de pequena quantidade de água haverá a formação de uma pasta rígida, uma vez que as moléculas se unem diante da insuficiência de água. Isso pode ser observado à partir da temperatura de 71°C. Entre as temperaturas de 71°C à 77°C a água é totalmente absorvida e as partículas, já em forma de gel, sofreram o fenômeno de retrogradação. As moléculas, como numa operação de recristalização, se uniram umas as outras.

Para a visualização do intumescimento das partículas de amido foram separadas individualmente algumas partículas (denominadas partículas *A*, *B*, *C*, *D* e *E*) através do processamento das imagens, para acompanhar o seu crescimento. Isso pode ser observado no esquema da figura 4.4.

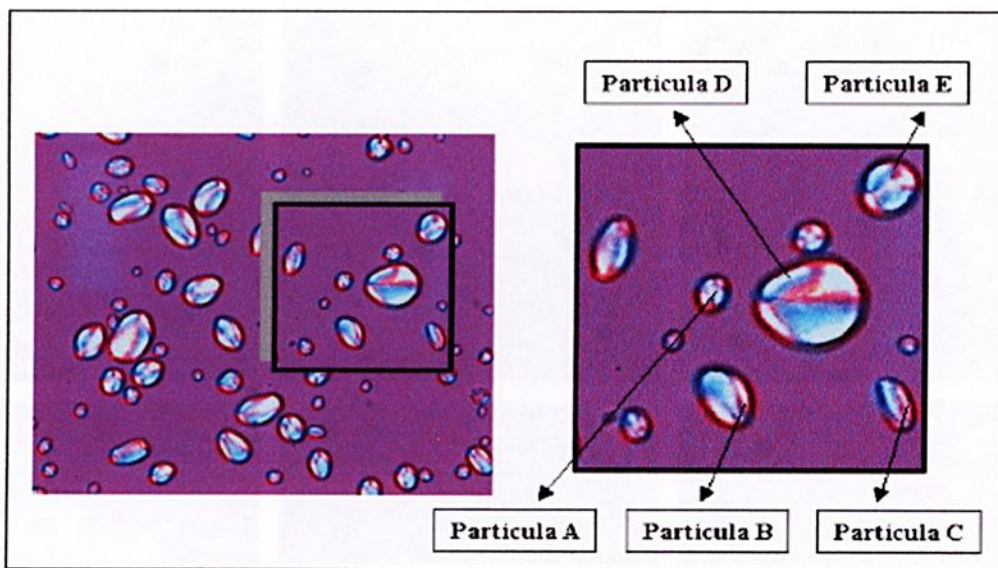


Figura 4.4 – Partículas de amido caracterizadas individualmente.

A seqüência de imagens (figura 4.5) mostra o comportamento das partículas *A*, *B*, *C*, *D* e *E*.

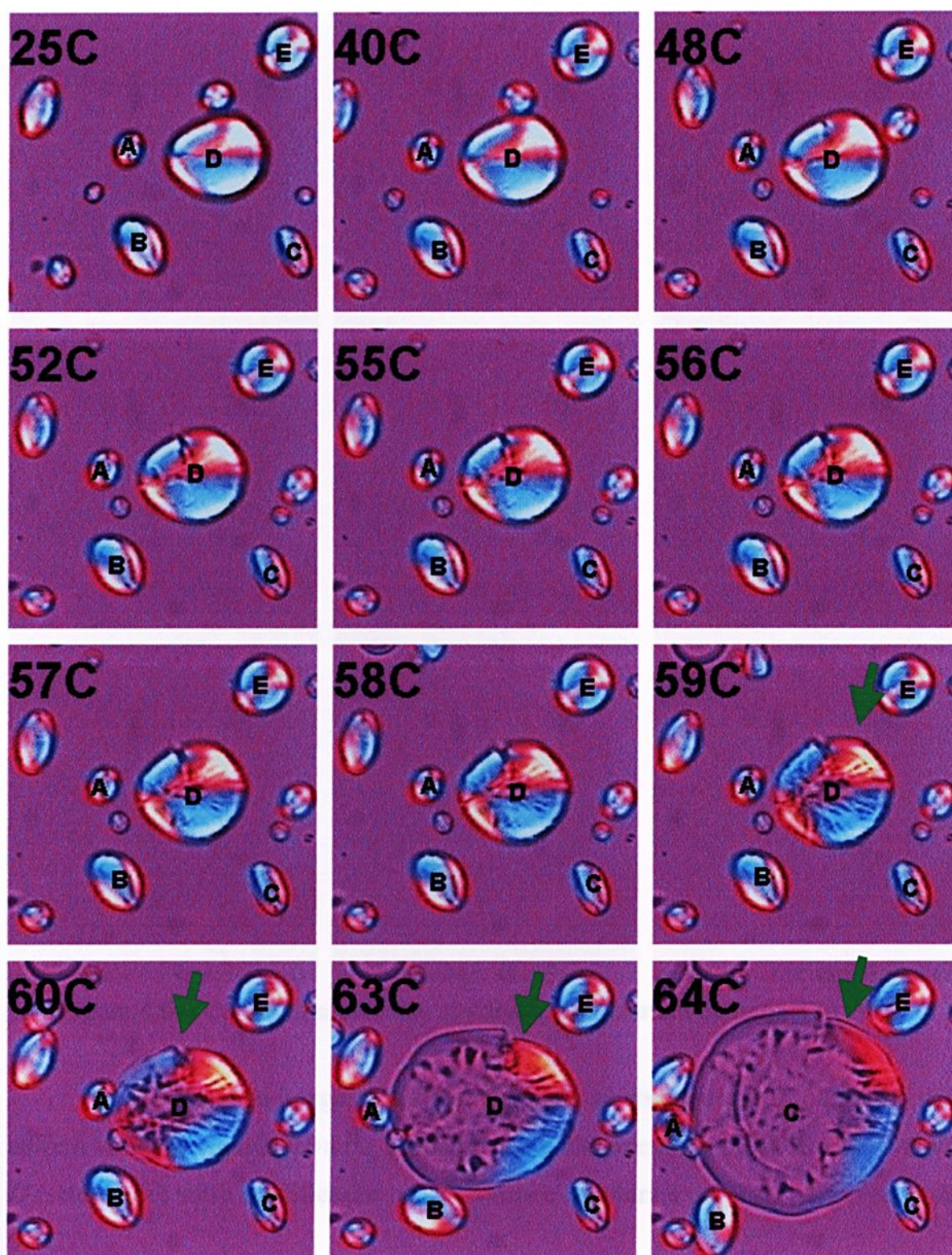


Figura 4.5 – Comportamento dos amidos até a temperatura de 64°C.

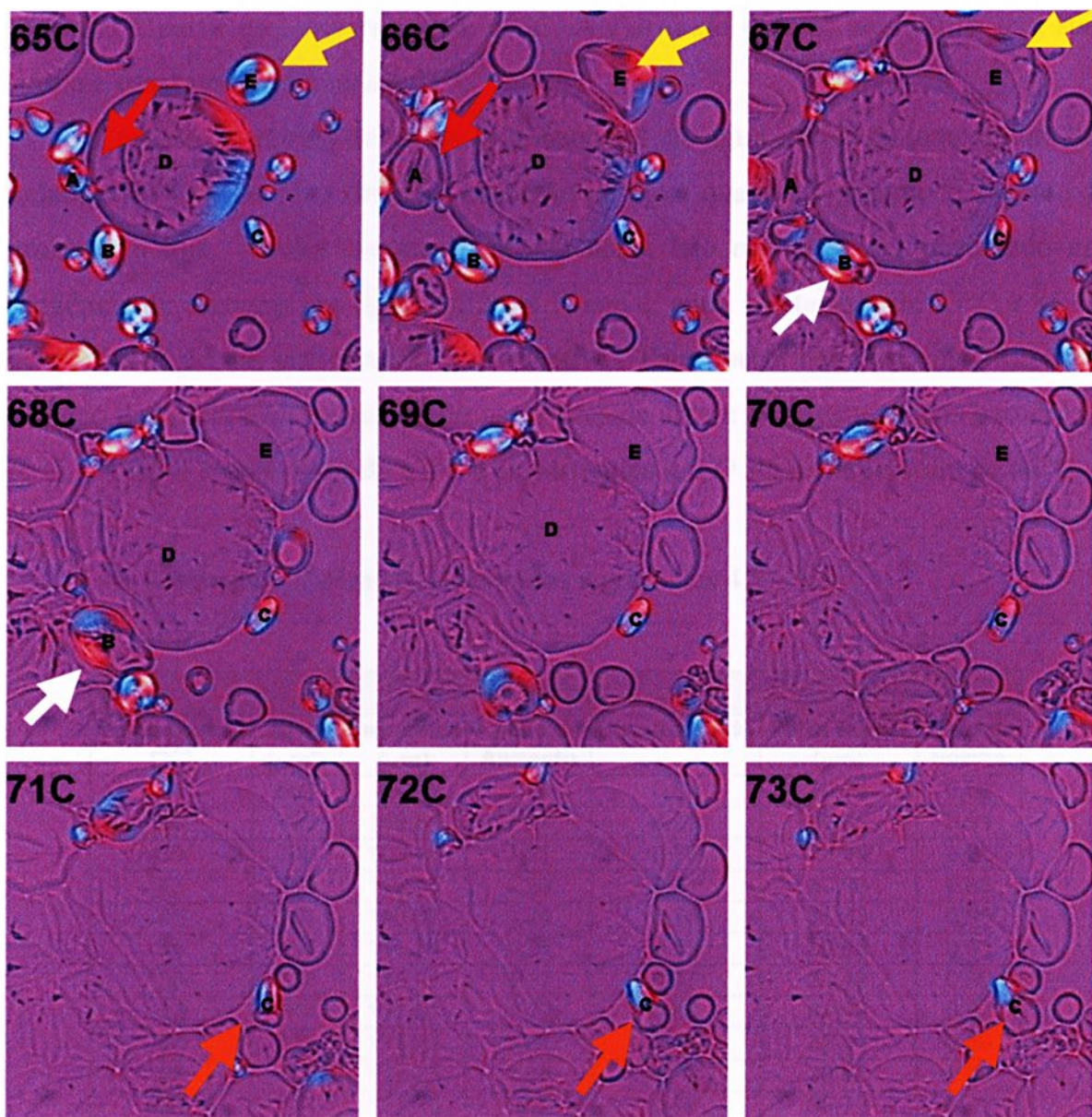


Figura 4.6 – Comportamento dos amidos na temperatura entre 65°C à 76°C.

Na seqüência de imagens da figura 4.5 pode-se observar que as partículas não sofrem variação significativa ou perceptível até à temperatura de 60°C. A *partícula D* (seta verde) sofre modificação na sua forma e estrutura à partir da temperatura de 59°C.

Na seqüência de imagens da figura 4.6 pode-se observar que a *partícula A* (seta amarela) e a *partícula E* (seta vermelha) sofrem variação significativa à temperatura de 66°C. A *partícula B* (seta branca) sofre variação na forma e no

tamanho à partir da temperatura de 68°C. A *Partícula C* (seta laranja) só tem sua forma e estrutura modificada à 71°C.

Embora, o grânulo de amido seja insolúvel em água abaixo da temperatura de gelatinização existe uma limitada absorção de água quando o grânulo é exposto à umidade o que resulta em um ligeiro inchaço. Isto não pode ser observado na seqüência de imagens das figuras 4.2 e 4.3, isto é, entre o intervalo de 25°C à 85°C por se tratar de um crescimento imperceptível. Para comprovar esse insignificante inchaço das partículas foi calculado os valores da área e do perímetro das partículas *B*, *C* e *E* até a temperatura de 67°C e as partículas *A* e *D* até a temperatura de 66°C.

Os resultados podem ser observados nas tabelas 4.2 - 4.6:

Partícula A						
Temperatura (°C)	Área (µm²)	Perímetro (µm)	Razão de Aspecto	Circularidade	Feret Médio (µm)	Fator de Forma
24	664	99,18	1,14	0,63	30,86	0,88
30	741	105,84	1,17	0,72	31,45	0,91
35	748	109,18	1,21	0,76	30,96	0,91
43	753	110,43	1,26	0,74	30,96	0,88
45	753	110,67	1,24	0,76	31,33	0,90
48	753	111,84	1,24	0,78	30,98	0,91
50	754	113,01	1,17	0,77	31,49	0,90
53	771	113,01	1,17	0,63	31,92	0,92
54	774	113,25	1,26	0,65	32,41	0,86
55	777	113,25	1,24	0,73	30,96	0,90
56	777	113,36	1,17	0,76	30,72	0,91
58	779	114,08	1,23	0,82	31,39	0,91
60	782	114,6	1,26	0,72	31,45	0,90
61	789	116,25	1,20	0,77	31,70	0,91
62	800	116,77	1,19	0,75	31,55	0,89
63	825	122,33	1,19	0,93	32,47	0,92
64	828	125,84	1,18	0,83	32,94	0,89
65	852	125,91	1,44	0,85	29,08	0,85
66	1474	166,33	1,25	0,67	43,32	0,84
67	1634	174,44	1,38	0,67	45,61	0,84

Tabela 4.2 – Parâmetros da *Partícula A*.

Partícula B						
Temperatura (°C)	Área (μm^2)	Perímetro (μm)	Razão de Aspecto	Circularidade	Feret Médio (μm)	Fator de Forma
24	1549	158,71	1,35	0,81	46,87	0,85
30	1680	162,12	1,33	0,75	46,44	0,85
35	1694	163,12	1,33	0,73	46,55	0,85
43	1696	165,47	1,37	0,7	46,47	0,84
45	1702	167,3	1,32	0,77	46,81	0,85
48	1708	167,71	1,33	0,73	46,55	0,86
50	1719	168,71	1,35	0,73	46,92	0,85
53	1721	168,88	1,37	0,8	46,97	0,84
54	1723	170,47	1,27	0,7	47,05	0,84
55	1725	171,12	1,32	0,72	46,78	0,85
56	1729	172,54	1,27	0,75	46,63	0,87
58	1732	173,64	1,34	0,71	46,96	0,85
60	1733	174,47	1,3	0,69	47,23	0,86
61	1739	175,12	1,43	0,78	47,1	0,83
62	1742	176,47	1,35	0,75	46,84	0,85
63	1752	177,57	1,34	0,86	47,86	0,85
64	1759	178,05	1,24	0,72	49,66	0,84
65	1799	182,88	1,66	0,77	44,41	0,81
66	1937	183,71	1,49	0,66	47,32	0,81

Tabela 4.3 – Parâmetros da *Partícula B*.

Partícula C						
Temperatura (°C)	Área (μm^2)	Perímetro (μm)	Razão de Aspecto	Circularidade	Feret Médio (μm)	Fator de Forma
24	986	123,05	1,64	0,76	35,49	0,79
30	986	125,98	1,64	0,64	35,47	0,79
35	988	127,57	1,66	0,65	35,43	0,80
43	988	127,74	1,61	0,74	35,61	0,79
45	989	128,98	1,63	0,78	35,93	0,78
48	990	130,40	1,66	0,65	35,43	0,79
50	996	130,64	1,67	0,72	36,04	0,79
53	1003	132,33	1,68	0,74	35,81	0,79
54	1005	133,15	1,55	0,70	35,97	0,77
55	1007	133,57	1,70	0,69	35,47	0,78
56	1014	134,08	1,63	0,70	35,50	0,78
58	1014	134,98	1,62	0,72	35,77	0,79
60	1016	135,40	1,60	0,77	36,00	0,81
61	1018	137,91	1,46	0,65	36,14	0,80
62	1020	137,91	1,59	0,61	35,74	0,80
63	1026	139,15	1,61	0,73	36,70	0,80
64	1058	141,08	1,61	0,85	36,91	0,79
65	1070	142,64	1,64	0,84	35,93	0,82
66	1135	143,98	1,52	0,70	38,01	0,81

Tabela 4.4 – Parâmetros da *Partícula C*.

Partícula D						
Temperatura (°C)	Área (µm ²)	Perímetro (µm)	Razão de Aspecto	Circularidade	Feret Médio (µm)	Fator de Forma
24	4470	272,65	1,16	0,72	75,44	0,92
30	4489	275,48	1,21	0,73	76,04	0,91
35	4541	276,21	1,17	0,76	75,60	0,92
43	4546	278,65	1,19	0,75	76,08	0,91
45	4664	279,38	1,14	0,67	77,06	0,92
48	4686	284,82	1,15	0,73	77,24	0,92
50	4771	289,21	1,14	0,79	77,94	0,93
53	4896	291,45	1,17	0,67	79,07	0,91
54	4910	295,62	1,17	0,71	79,35	0,92
55	4929	296,72	1,13	0,74	78,95	0,93
56	4945	299,45	1,13	0,68	79,22	0,93
58	5087	301,38	1,13	0,75	80,48	0,93
60	5236	301,74	1,16	0,61	81,65	0,91
61	5296	302,62	1,10	0,74	82,12	0,94
62	5435	310,04	1,10	0,71	83,19	0,95
63	6218	329,45	1,05	0,86	88,98	0,96
64	7357	426,05	1,17	0,51	96,78	0,85
65	13219	459,13	1,22	0,79	129,73	0,88
66	21217	710,87	1,29	0,53	164,36	0,82
67	25621	807,90	1,09	0,49	180,61	0,85

Tabela 4.5 – Parâmetros da *Partícula D*.

Partícula E						
Temperatura (°C)	Área (µm ²)	Perímetro (µm)	Razão de Aspecto	Circularidade	Feret Médio (µm)	Fator de Forma
24	1807	163,2	1,12	0,79	48,45	0,90
30	1810	163,37	1,12	0,79	47,97	0,93
35	1824	166,02	1,13	0,81	48,01	0,94
43	1824	167,12	1,12	0,70	48,68	0,94
45	1827	167,71	1,14	0,71	48,19	0,92
48	1844	167,71	1,13	0,77	48,78	0,93
50	1847	169,30	1,14	0,83	48,49	0,93
53	1856	171,54	1,13	0,77	48,69	0,93
54	1861	174,30	1,16	0,69	48,23	0,93
55	1862	174,54	1,14	0,68	48,19	0,89
56	1866	174,71	1,11	0,70	48,61	0,93
58	1869	177,78	1,12	0,85	48,86	0,94
60	1875	179,95	1,09	0,75	48,91	0,96
61	1879	182,12	1,09	0,77	48,74	0,94
62	1924	182,12	1,11	0,91	49,49	0,95
63	1940	182,30	1,09	0,88	50,21	0,95
64	1980	183,71	1,07	0,92	49,70	0,95
65	2414	185,20	1,13	0,88	55,44	0,96
66	2688	249,82	1,58	0,54	58,50	0,93

Tabela 4.6 – Parâmetros da *Partícula E*.

A variação no tamanho da *partícula A*, consequência da absorção da água, pode ser observada nos dados da tabela 4.2 (área e perímetro) entre as temperatura de 24°C à 65°C. À temperatura de 66°C a *partícula A* cresceu bruscamente, o que também pode ser observado no gráfico 4.2. O mesmo ocorre para a *partícula E* (tabela 4.6).

As tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados obtidos para a *partícula B* e *partícula C*, respectivamente, e pode-se observar que até a temperatura de 66°C a variação da área e do perímetro dessas duas partículas também foi insignificante.

A *partícula D* (tabela 4.5) apresenta uma variação insignificante até a temperatura de 58°C e teve um aumento no crescimento a partir de 60°C. Todos esses resultados podem ser observados nos gráficos 4.2 à 4.4.

A *partícula D* foi a partícula que sofreu a maior mudança de tamanho num intervalo pequeno de 4 a 5 graus (gráfico 4.2).

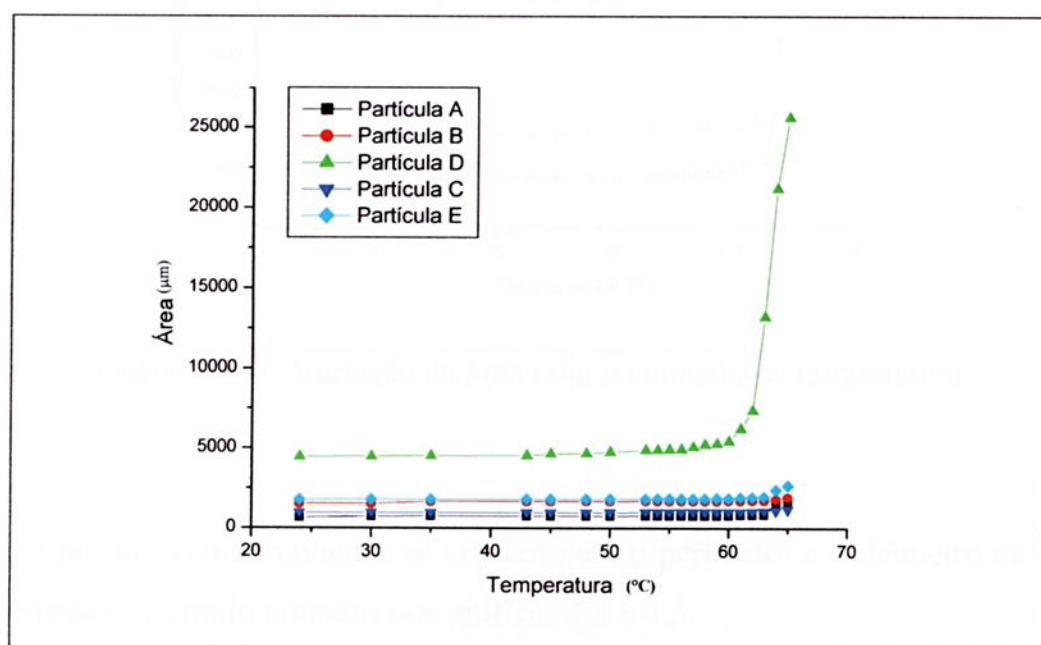


Gráfico 4.2 – Variação da área com o aumento da temperatura.

Pode-se notar no gráfico 4.3 que as *partículas A* e *E* foram as primeiras a crescer embora os tamanhos dessas partículas sejam relativamente diferentes. As *partículas B* e *E*, que possuem tamanhos proporcionais não cresceram da mesma forma, o que aconteceu também com as *partículas A* e *C*.

Isso deixa claro, nesta amostragem, que partículas de amido cresceram à partir da temperatura de gelatinização indiferentemente a sua forma e tamanho, o que pode ser generalizado às outras partículas em função das imagens obtidas nas figuras 4.2 e 4.3.

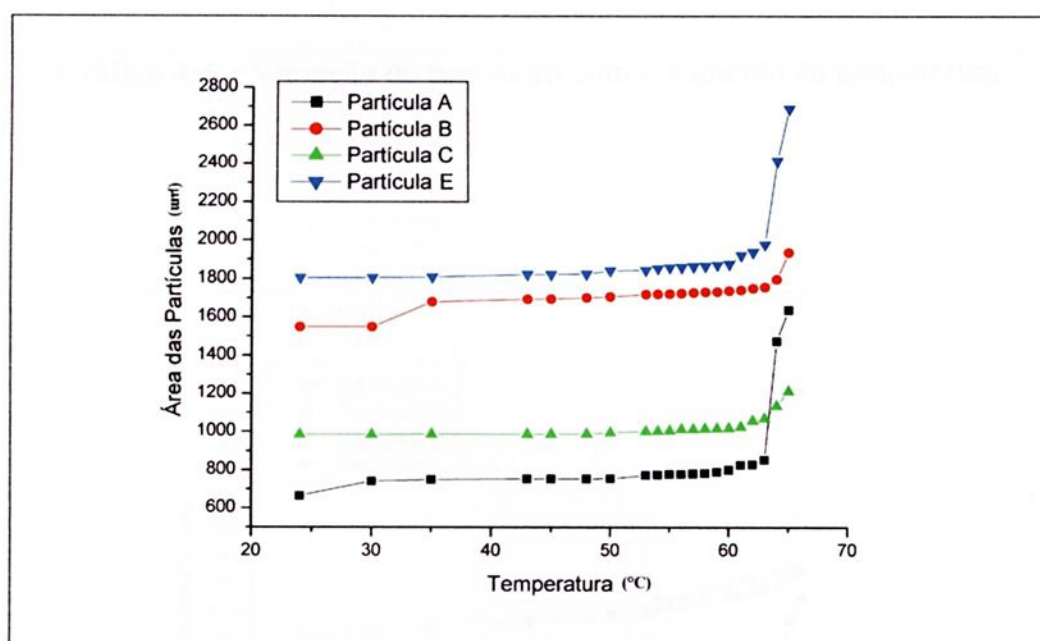


Gráfico 4.3 – Variação da área com o aumento da temperatura.

O mesmo comportamento se verifica para o perímetro e o diâmetro de Feret das partículas de amido plotados nos gráficos 4.4 e 4.5.

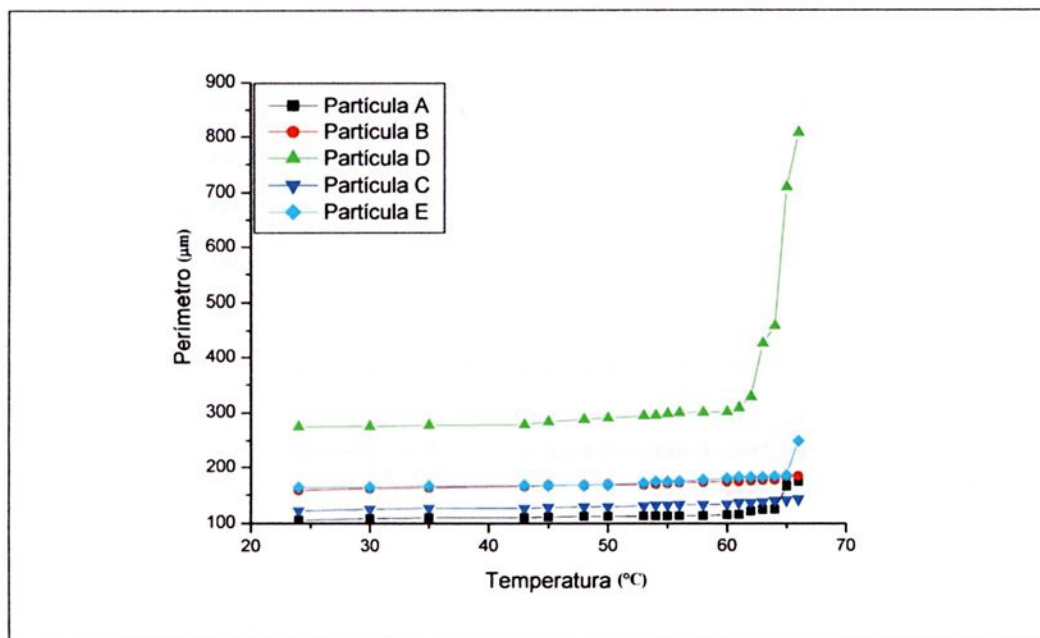


Gráfico 4.4 – Variação do perímetro com o aumento da temperatura.

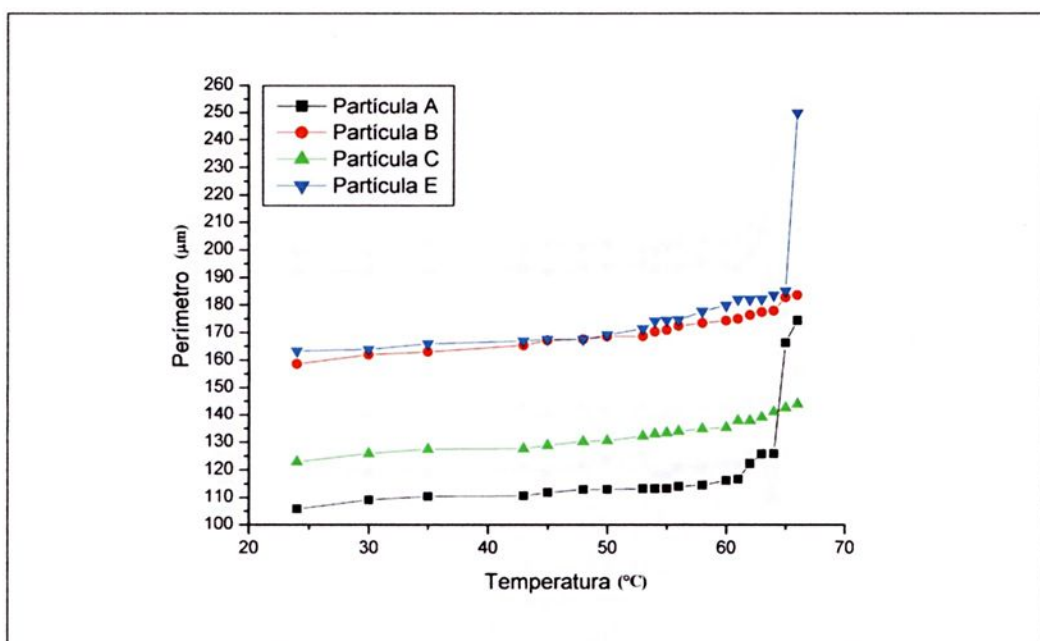


Gráfico 4.5 – Variação do perímetro com o aumento da temperatura.

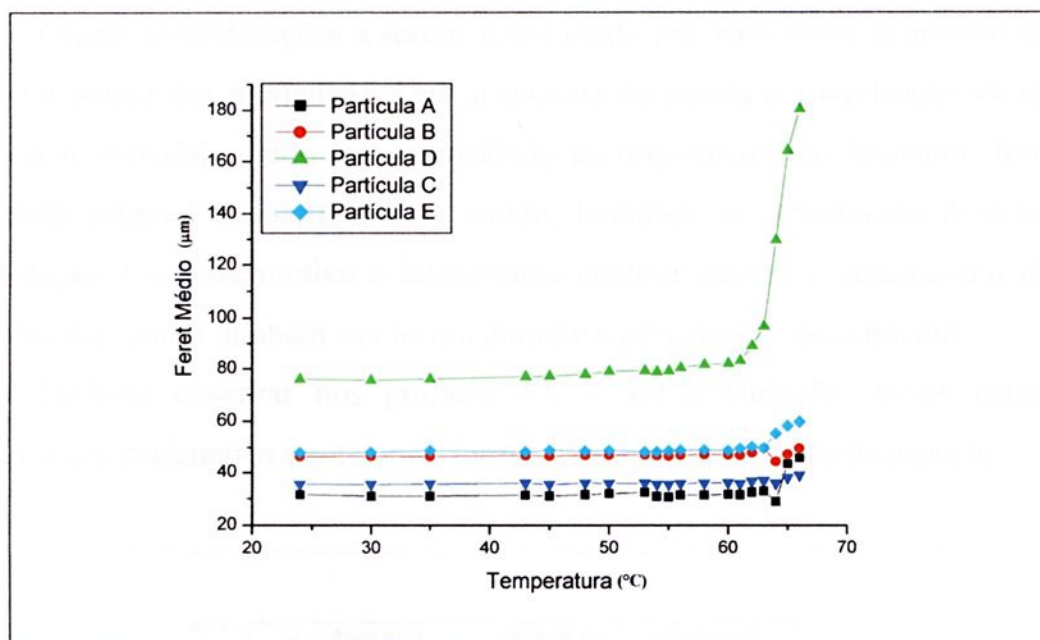


Gráfico 4.6 – Variação do Feret Médio com o aumento da temperatura.

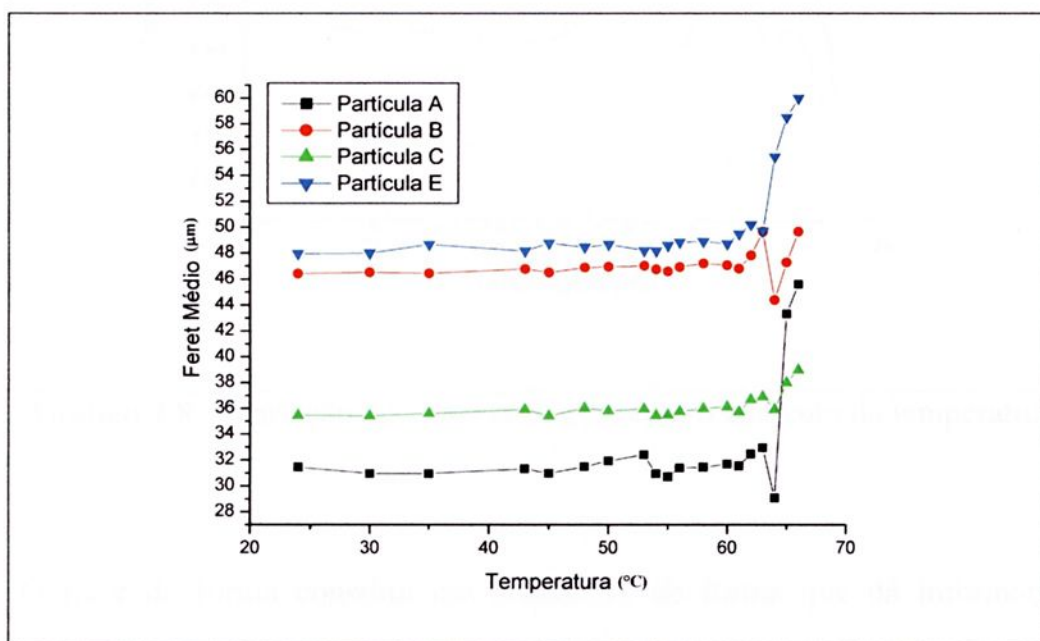


Gráfico 4.7 – Variação do Feret Médio com o aumento da temperatura.

Outras considerações a serem feitas tendo por base esses resultados dizem respeito a forma das partículas. Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação. Por esse motivo é interessante analisar não só o crescimento dessas partículas mas como também sua forma durante o processo de crescimento.

Pode-se observar nos gráficos 4.8 – 4.9 a variação dessas partículas referentes aos parâmetros de fator de forma, circularidade e razão de aspecto.

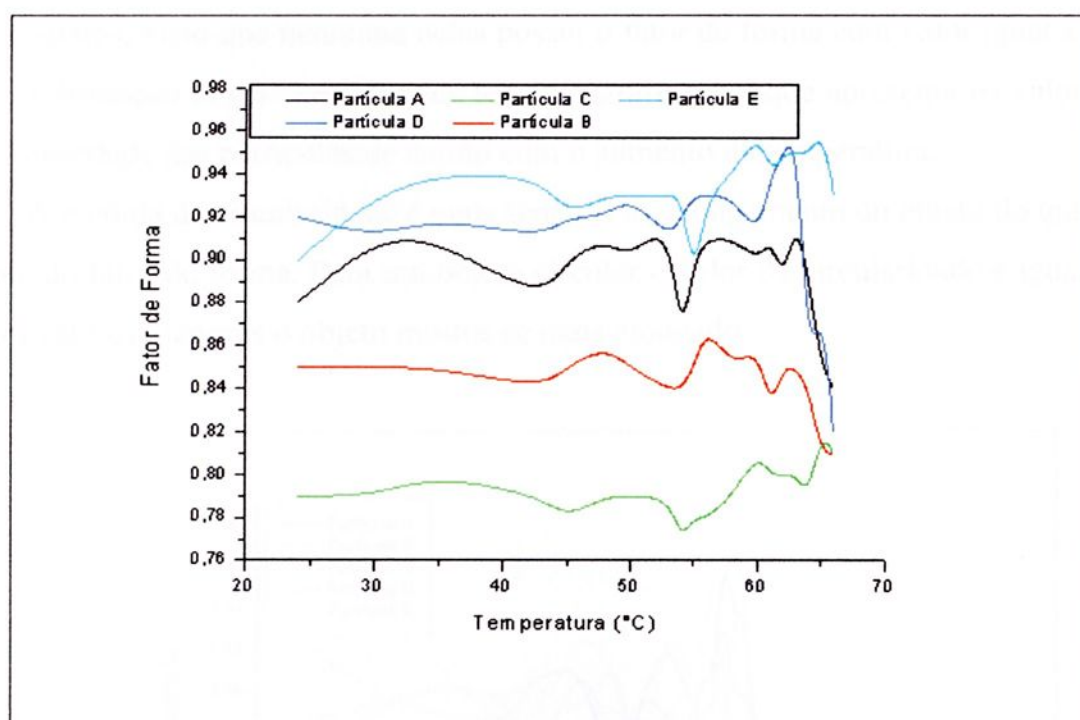


Gráfico 4.8 – Variação do Fator de Forma com o aumento da temperatura.

O fator de forma constitui um parâmetro de forma que dá informação a respeito de irregularidades no contorno do objeto analisado. Esse parâmetro de forma tem valor igual a 1 para círculos. Qualquer outra forma terá mais perímetro para mesma área e o fator de forma tem valores menores (RUSS, 1998, pag 554).

Pode-se observar no gráfico 4.8 que as partículas de amido sofrem variação significativa no fator de forma à partir da temperatura de 50°C. Esse comportamento vem confirmando a informação que se tem de que o amido é insolúvel em água abaixo de 50°C, isto é não sofre mudança significativa em sua estrutura (CAMARGO, 1986). A explicação para a irregularidade no contorno do amido à partir da temperatura de 50°C é explicado pelo inchaço que a partícula sofre quando atinge a temperatura de gelatinização (BOBBIO & BOBBIO, 1989). O intumescimento do amido provoca essa variação nos valores do fator de forma.

Outra característica observada no gráfico 4.8 é que as partículas de amido não são circulares, visto que nenhuma delas possui o fator de forma com valor igual a 1. Para confirmação dessa característica temos o gráfico 4.9 que apresenta os valores da circularidade das partículas de amido com o aumento da temperatura.

A medida da circularidade é mais sensível ao alongamento do objeto do que a medida do fator de forma. Para um objeto circular o valor da circularidade é igual a 1. Para valores menores o objeto mostra-se mais alongado.

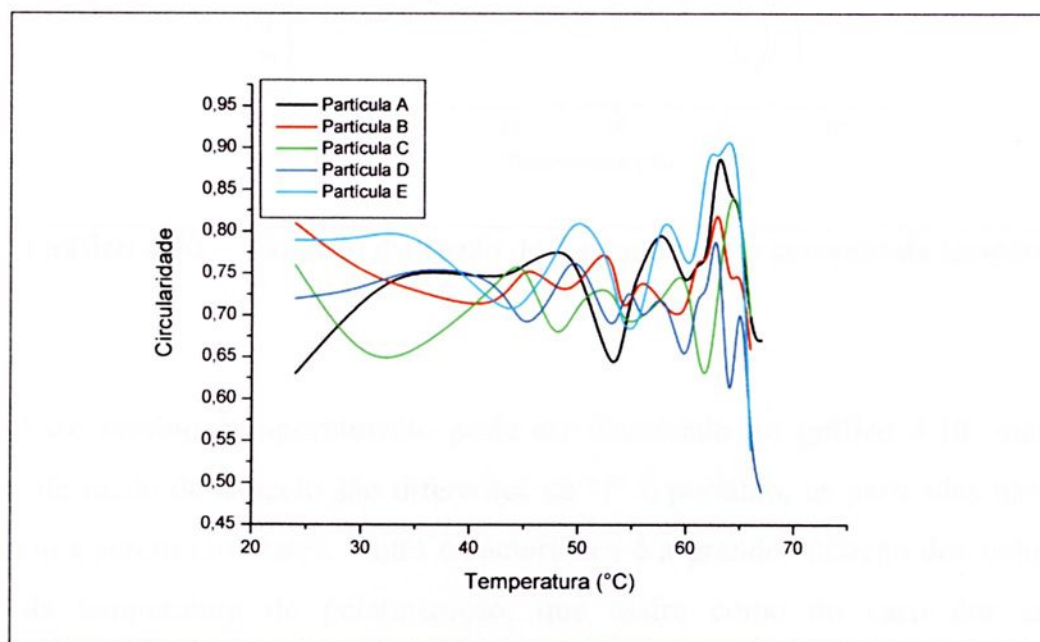


Gráfico 4.9 – Variação da Circularidade com o aumento da temperatura.

Pode-se confirmar no gráfico da circularidade que nesta análise não temos partículas circulares, conforma já mencionado com base nos valores do parâmetro fator de forma. Observa-se também uma grande variação na circularidade no intervalo da temperatura de gelatinização, que ocorreu conforme as imagens analisadas, entre 55°C à 80°C. Essa variação significativa da forma do amido é consequência da formação de gel com o rompimento entre as cadeias de amilose e de amilopectina (BOBBIO & BOBBIO, 1998).

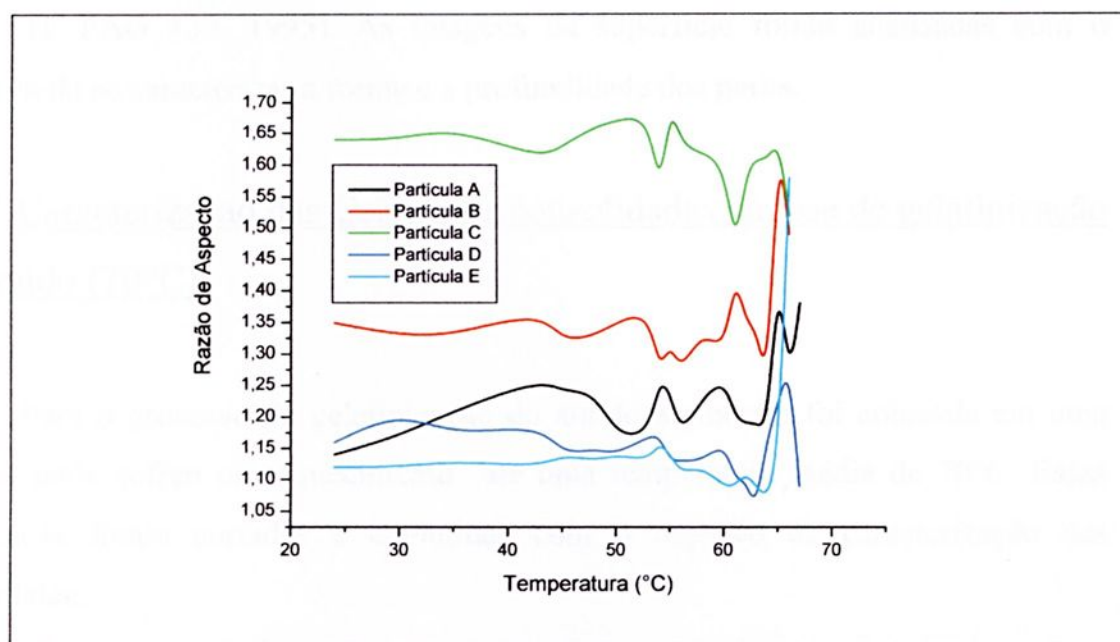


Gráfico 4.10 – Variação da Razão de Aspecto com o aumento da temperatura.

Esse mesmo comportamento pode ser observado no gráfico 4.10, onde os valores de razão de aspecto são diferentes de '1' e portanto, as partículas não tem tendência a serem circulares. Outra característica é a grande variação dos valores à partir da temperatura de gelatinização, que assim como no caso dos outros parâmetros se deu em consequência do intumescimento das partículas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS AQUECIDAS, CONSOLIDADAS E PRÉ-SINTERIZADAS

Nessa etapa do trabalho o objetivo foi a caracterização da superfície das amostras pré-sinterizadas com o auxílio da rotina computacional (reconstrução confocal) desenvolvida pelo aluno doutorando Emerson F. de Lucena.

As amostras aquecidas e pré-sinterizadas (70°C, 115°C, 1100°C) foram observadas e analisadas seguindo o método trisector da esterologia moderna (RALPH, PAG 133, 1995). As imagens da superfície foram analisadas com o objetivo de se caracterizar a forma e a profundidade dos poros.

4.3.1 Caracterização das Cerâmicas consolidadas na fase de gelatinização do amido (70°C)

Para o processo de gelatinização do amido a amostra foi colocada em uma estufa, onde sofreu um aquecimento até uma temperatura média de 70°C. Essas cerâmicas foram cortadas e embutidas com o objetivo de caracterização das superfícies.

Como as cerâmicas ainda estavam no processo de secagem mostraram-se frágeis ao corte e partiram. Sua caracterização foi feita à partir da reconstrução confocal pois não foi possível obter superfícies planas de observação. As imagens foram obtidas em uma posição pré-estabelecida e fixa num determinado ponto da amostra com o deslocamento da elevação da mesa de 1 µm.

Um exemplo da pilha de imagens obtidas dessas cerâmicas pré-sinterizadas pode ser observado na figura 4.7.

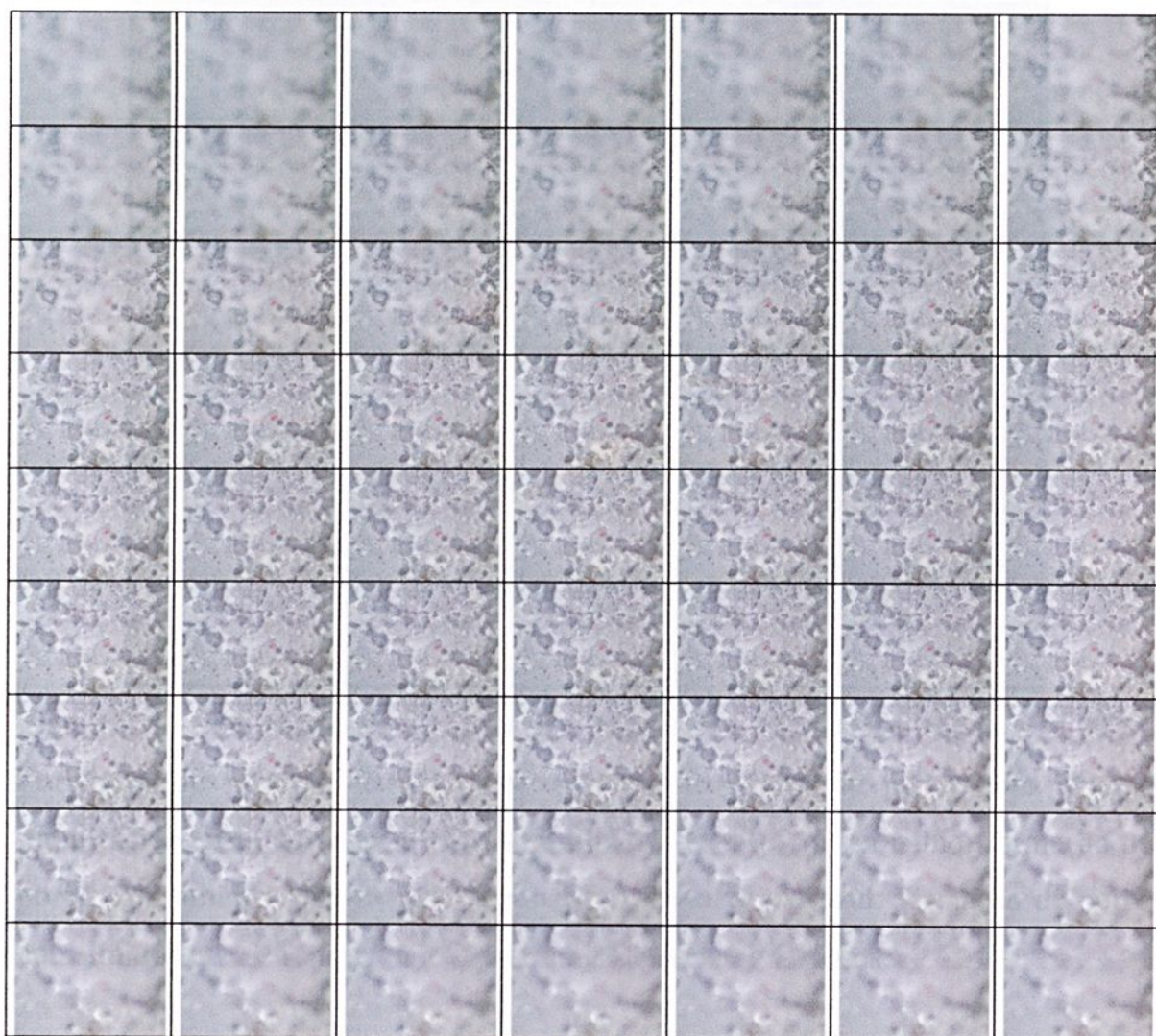


Figura 4.7 – Pilha de imagens obtidas da amostra de cerâmica consolidada à 70°C.

Com a utilização da reconstrução confocal foi possível observar características qualitativas da superfície do material. A região onde se reconstruiu a imagem foi escolhida aleatoriamente.

A figura 4.8 e 4.9 apresentam regiões da amostra de cerâmica bem como suas características.

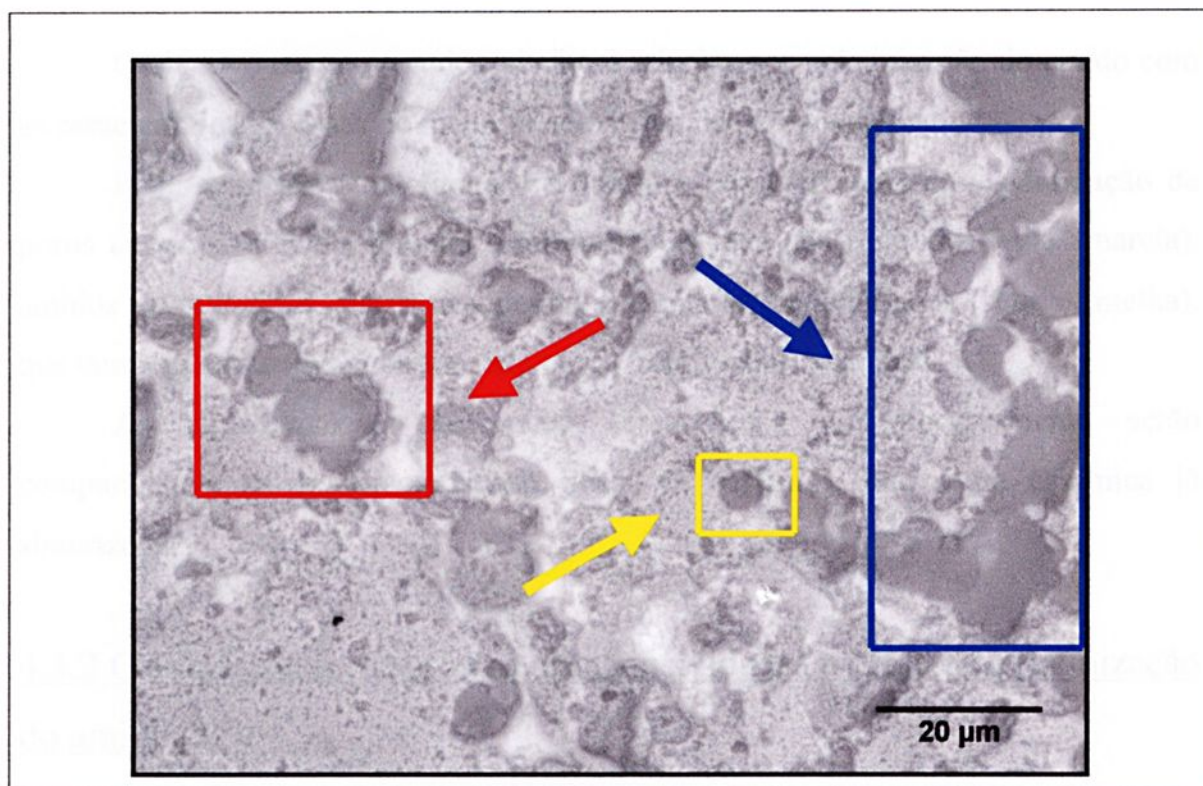


Figura 4.8 – Reconstrução da pilha de imagens da amostra consolidada à 70°C. Formação de poros – Detalhe em amarelo: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em vermelho: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em azul: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.

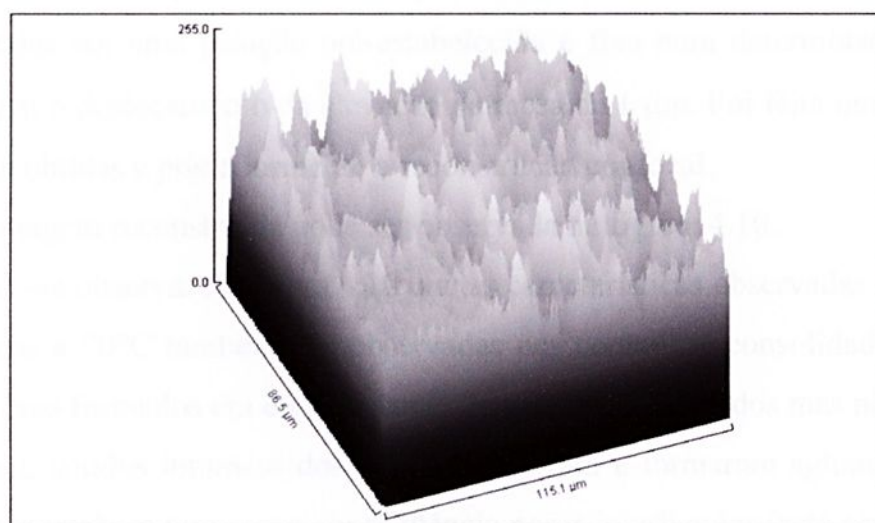


Figura 4.9 – Reconstrução superficial da região da Figura 4.8

O objetivo nesta etapa de trabalho é relacionar a gelatinização do amido com as características porosas do material nessa etapa de processamento.

Pode-se observar na figura 4.8 que já é possível verificarmos formação de poros em consequência de amido intumescidos mas não rompidos (seta amarela), amidos intumescidos que se romperam e formaram aglomerados (seta vermelha), que também tem como consequência poros interligados (seta azul).

As características observadas nessa etapa do processamento serão comparadas com as características finais da cerâmica, isto é na cerâmica já sinterizada.

4.3.2 Caracterização das Cerâmicas consolidadas na fase de gelatinização do amido (110°C)

A caracterização das cerâmicas consolidadas à 110°C se deu da mesma forma que as cerâmicas à 70°C. Essas cerâmicas foram cortadas e embutidas. Como as cerâmicas ainda estavam no processo de secagem mostraram-se frágeis ao corte e partiram. Sua caracterização foi feita à partir da reconstrução confocal pois não foi possível obter superfícies planas de observação. As imagens foram obtidas em uma posição pré-estabelecida e fixa num determinado ponto da amostra com o deslocamento da elevação da mesa de 1 µm. Foi feita uma pilha com as imagens obtidas e posteriormente a reconstrução confocal.

A imagem reconstruída pode ser observada na figura 4.10.

Pode-se observar na figura 4.10 que as características observadas na cerâmica consolidadas à 70°C também são observadas nas cerâmicas consolidadas à 110°C. Existem poros formados em consequência de amido intumescidos mas não rompidos (seta verde), amidos intumescidos que se romperam e formaram aglomerados (seta laranja), que também tem como consequência poros interligados (seta azul).

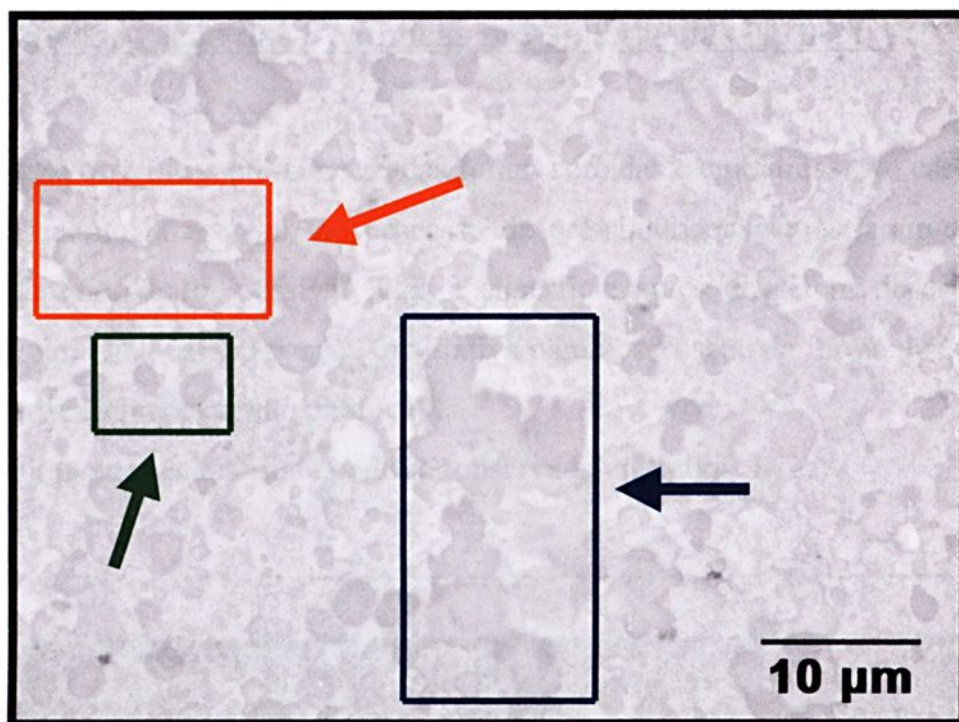


Figura 4.10 – Reconstrução da pilha de imagens da amostra consolidada à 110°C; Formação de poros – Detalhe em verde: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em laranja: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em azul: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.

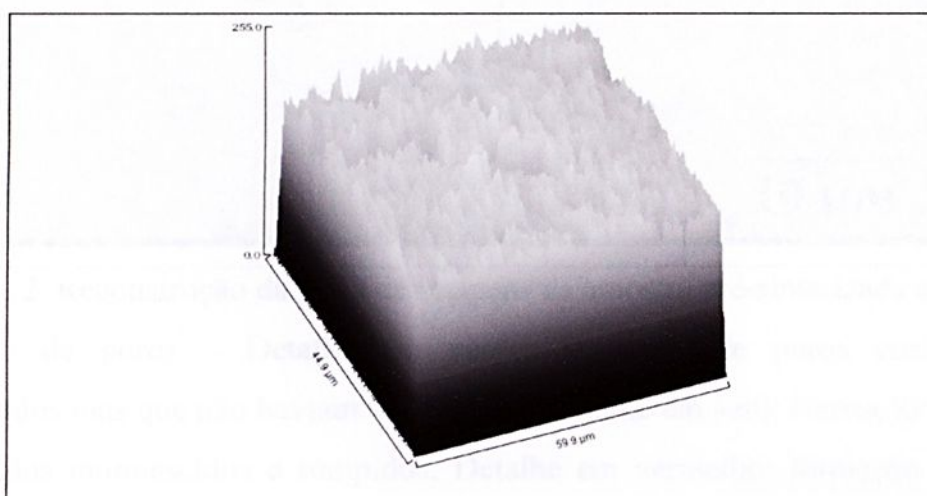


Figura 4.11 – Reconstrução superficial da região da Figura 4.10.

4.3.3 Caracterização das Cerâmicas pré-sinterizadas (1100°C)

Essas cerâmicas pré-sinterizadas foram cortadas e embutidas. No caso dessas cerâmicas como já estavam no processo de pré-sinterização mostraram-se menos frágeis ao corte e foi possível lixar a superfície antes de serem observadas no microscópio. Uma caracterização qualitativa para observação da forma dos poros foi feita à partir da reconstrução confocal.

A imagem reconstruída pode ser observada na figura 4.12.

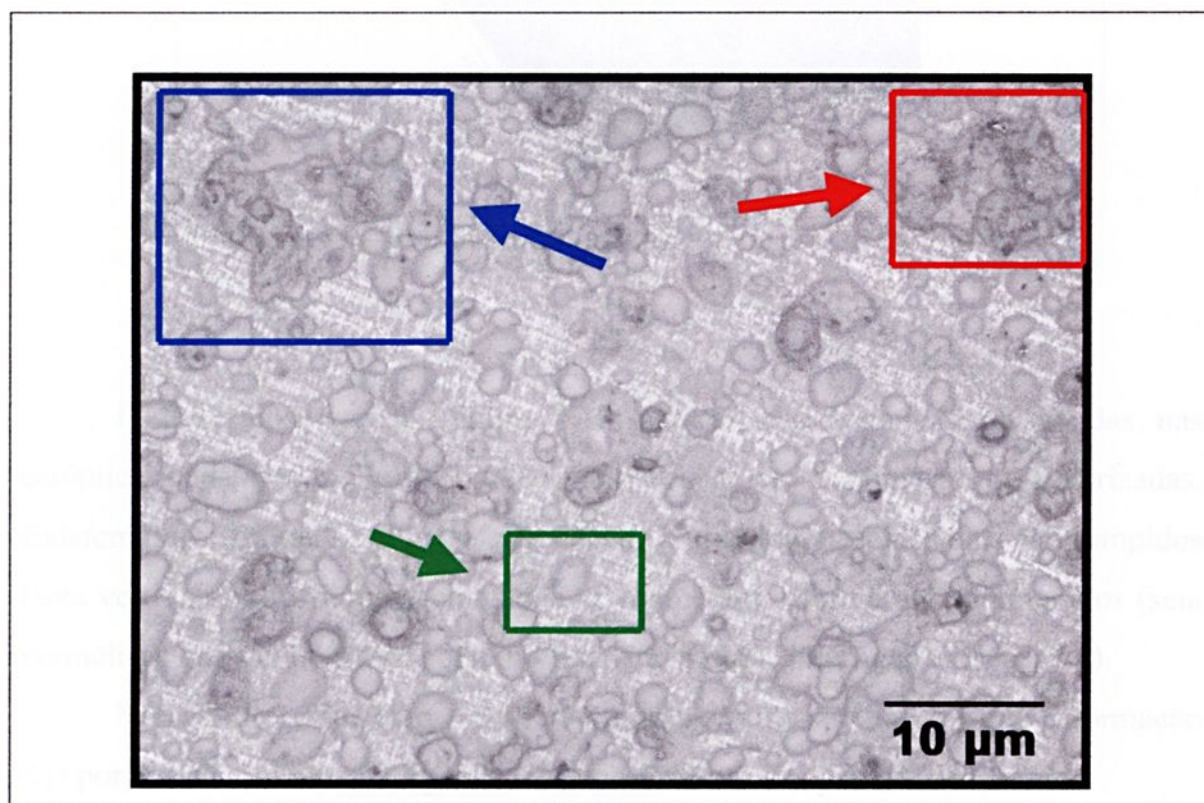


Figura 4.12–Reconstrução da pilha de imagens da amostra pré-sinterizada à 1100°C. Formação de poros – Detalhe em verde: formação de poros com amidos intumescidos mas que não haviam se rompido; Detalhe em azul: formação de poros com amidos intumescidos e rompidos; Detalhe em vermelho: formação de poros com amidos que se romperam e formaram aglomerados viscosos.

As imagens foram obtidas em uma posição pré-estabelecida e fixa num determinado ponto da amostra com o deslocamento da elevação da mesa de 1 μm . Foi feita uma pilha com as imagens obtidas e posteriormente a reconstrução confocal.

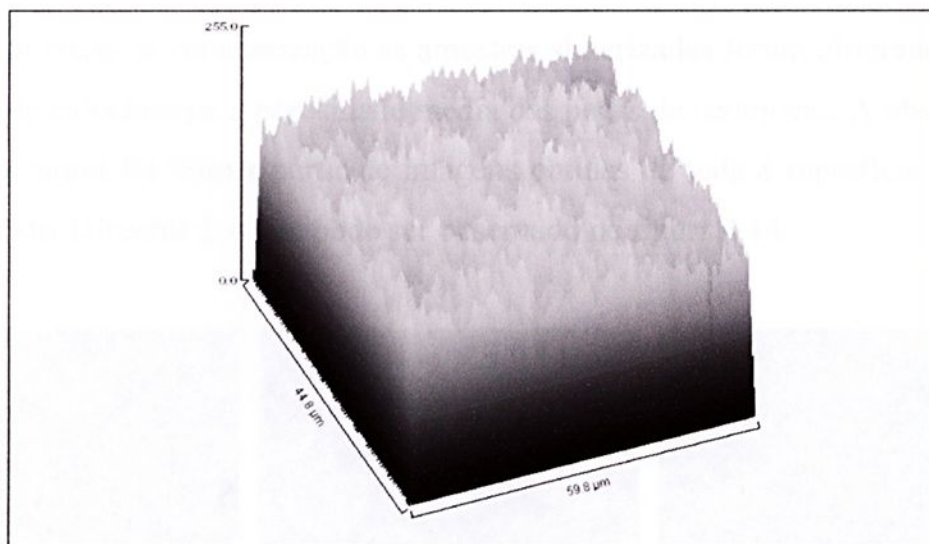


Figura 4.13 – Reconstrução superficial da região da Figura 4.12.

Pode-se observar na figura 4.12 que as características observadas nas cerâmica consolidadas também são observadas nas cerâmicas pré-sinterizadas. Existem poros formados em consequência de amido intumescidos mas não rompidos (seta verde), amidos intumescidos que se romperam e formaram aglomerados (seta vermelha), que também tem como consequência poros interligados (seta azul).

Nessas diferentes etapas de caracterização pode-se observar que a formação dos poros está diretamente ligada ao comportamento das partículas de amido.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

4.4.1. Microscopia Óptica

Nesta etapa de caracterização as amostras sinterizadas foram observadas com o objetivo de calcularmos a porosidade média das peças de cerâmicas. A observação da microestrutura foi feita a partir de imagens obtidas de toda a superfície das três faces (método Trisector), o que pode ser observado na figura 4.14.

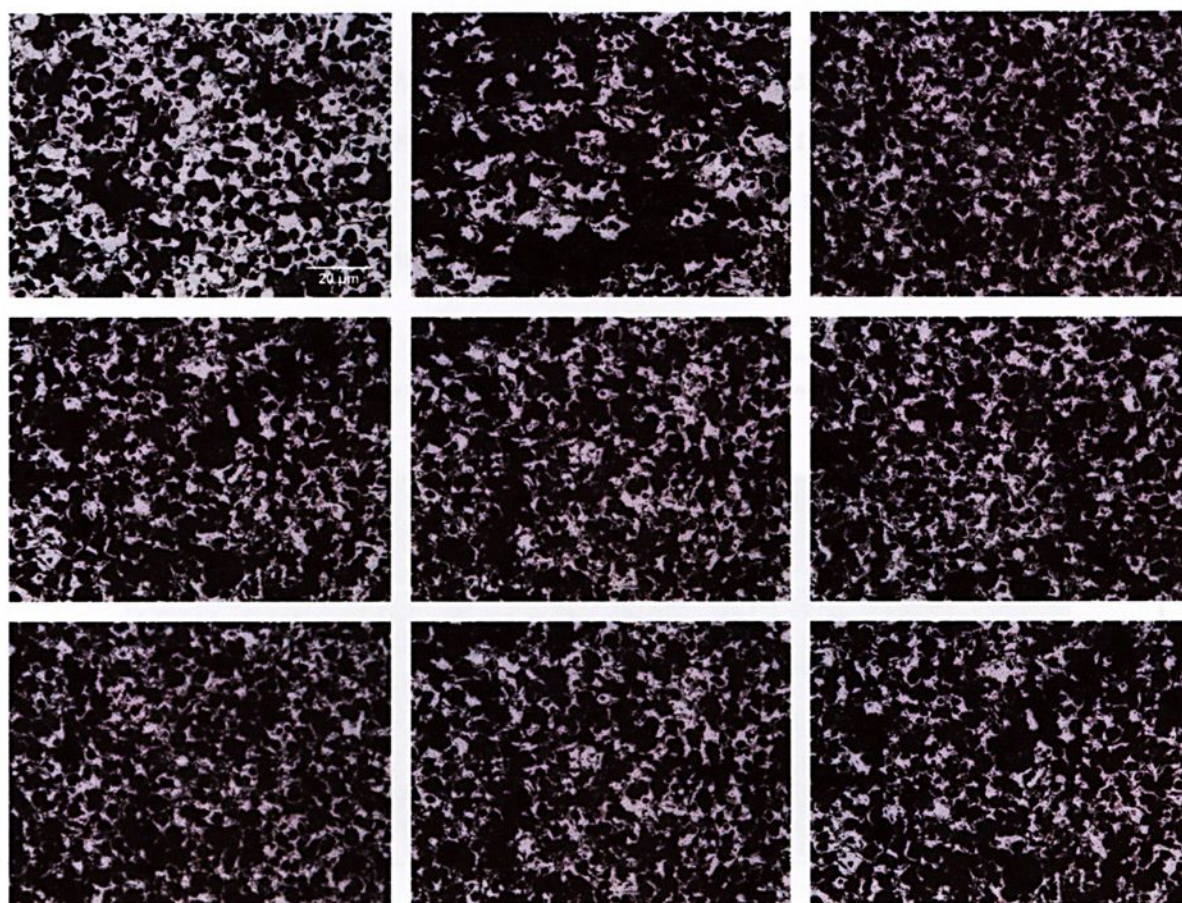


Figura 4.14 – Exemplos de imagens da superfície das amostras obtidas no microscópio.

O resultado da porosidade da amostra pode ser observado na tabela 4.7:

Porosidade (%)			
	Face 1 (%)	Face 2 (%)	Face 3 (%)
Mínimo	20,56	20,57	17,69
Máximo	36,00	42,08	47,45
Média	28,99	27,39	28,67
Desvio Padrão	5,36	5,28	6,44

Tabela 4.7 – Fração Porosa da amostra analisada.

Os resultados apresentados na tabela 4.7 demonstram que a amostra apresentou 28,35% de porosidade média. Esse valor, embora nos dê uma idéia do valor da porosidade, não é muito significativo quando se precisa saber como essa porosidade se distribui ao longo da amostra.

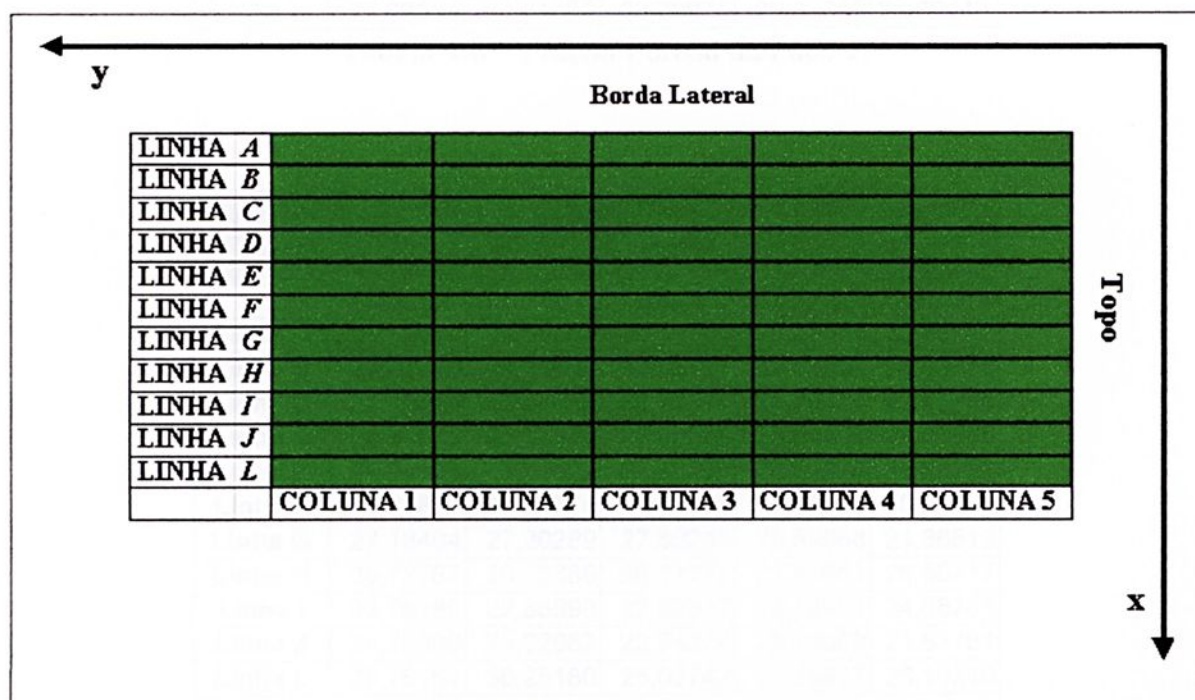


Figura 4.15 – Esquema da varredura na superfície da amostra.

Para isso a superfície da amostra foi dividida em diversas regiões separadas por linhas (LINHAS A – L, no sentido do eixo ‘x’, que corresponde da borda lateral para o centro da amostra) e colunas (COLUNAS 1 – 5, no sentido do eixo ‘y’, que corresponde do topo para a base da amostra), conforme pode se observar na figura 4.15.

Os resultados de cada face caracterizada podem ser observados nas tabelas 4.8-4.10.

‘Face I’					
Porosidade (%)					
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5
Linha A	33,68037	36,23983	35,21256	34,40914	23,60328
Linha B	29,69945	36,18138	35,19140	27,60432	23,31053
Linha C	24,72516	24,73315	23,74415	32,63149	21,65289
Linha D	28,70314	25,09402	30,09502	24,51503	20,43474
Linha E	28,55496	26,09029	26,34029	26,97299	22,10304
Linha F	29,89242	27,10105	30,10167	27,89102	23,20124
Linha G	27,43100	29,49804	28,69804	30,06294	21,34428
Linha H	27,69591	25,86537	24,87837	32,78406	24,77842
Linha I	28,30378	32,58422	31,52222	30,42680	26,98952
Linha J	27,55679	32,81499	31,81199	28,13030	27,61393
Linha L	27,09654	32,81499	30,70075	25,38780	26,00443

Tabela 4.8 – Fração Porosa da Face 1.

‘Face II’					
Porosidade (%)					
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5
Linha A	39,52953	42,08747	36,44109	28,02332	30,80143
Linha B	26,91326	29,18606	33,03127	25,03908	24,50479
Linha C	28,08619	28,44080	34,71370	24,20485	27,46235
Linha D	25,49579	23,97570	25,42058	25,04443	25,30645
Linha E	28,54364	28,32027	28,72494	22,07678	25,88281
Linha F	32,09857	28,22374	27,56403	23,78390	20,84828
Linha G	27,18494	27,20289	27,50237	25,59968	21,86513
Linha H	25,72767	20,56888	26,11274	22,82661	26,55717
Linha I	23,76289	22,86999	22,83937	22,19952	24,68283
Linha J	24,28000	25,82982	22,74374	26,78069	21,81781
Linha L	28,76154	30,25180	25,02742	26,29977	26,10210

Tabela 4.9 – Fração Porosa da Face 2.

'Face III'					
Porosidade (%)					
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5
Linha A	35,77046	43,83556	47,44778	38,48391	37,85845
Linha B	29,92733	39,10733	33,93714	27,72926	21,91329
Linha C	25,61575	29,38937	30,25989	29,35885	25,15467
Linha D	33,01399	23,87329	25,37389	22,16712	25,84642
Linha E	25,71018	27,01530	24,20574	20,23558	20,68410
Linha F	29,31558	28,34611	26,26799	25,84794	18,12706
Linha G	28,04191	26,48333	27,41041	22,72540	17,68720
Linha H	32,03607	28,31675	28,77714	23,24184	19,11297
Linha I	28,28350	31,07332	27,99013	23,58232	20,31526
Linha J	28,89100	31,24884	26,81767	26,24888	24,17407
Linha L	28,10046	33,64754	31,00001	26,71379	24,86803

Tabela 4.10 – Fração Porosa da Face 3.

Para uma visualização melhor do comportamento da porosidade em cada uma das faces, ao longo do eixo 'x' e eixo 'y' os resultados foram plotados em gráficos.

O gráfico 4.11 mostra o comportamento da porosidade ao longo do topo para a base (eixo 'y') da amostra na 'face I':

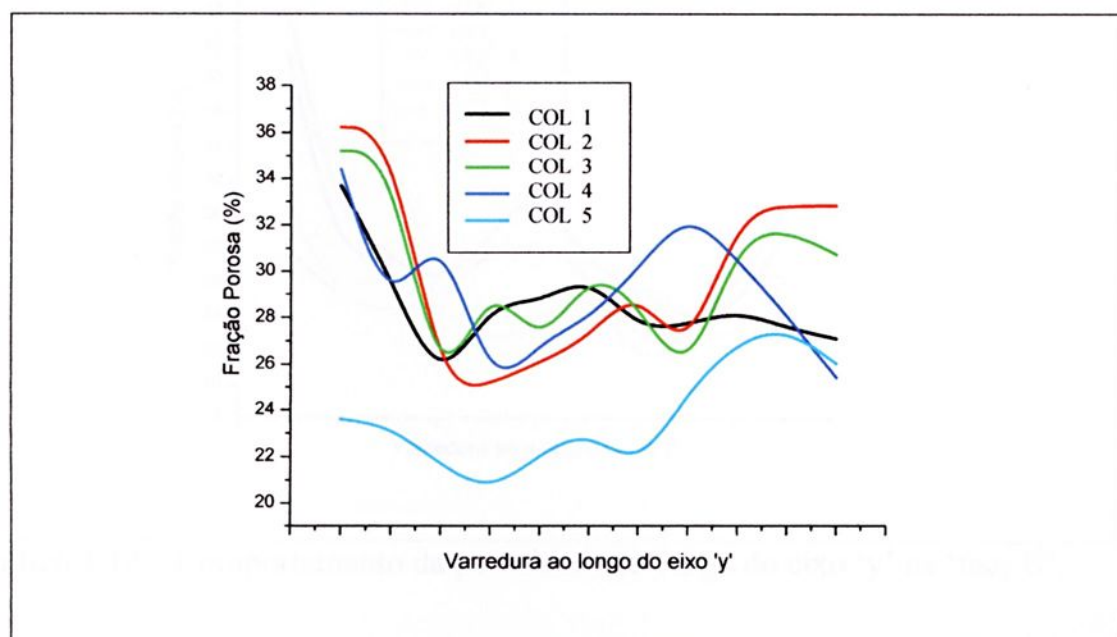


Gráfico 4.11 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face I'.

Pode-se observar que todas as linhas correspondentes as colunas variaram do topo para a base. A porosidade variou entre valores de 25% a 38% nas colunas 2-3, enquanto que a coluna 5 apresentou valores entre 20% e 28% de porosidade. O interessante a se chamar a atenção é o fato de a maioria das linhas têm a tendência a cair e novamente crescer, mas na maioria das vezes abaixo do valor inicial. O que dá evidência de que essa peça cerâmica tende a ser mais densa na região central da face analisada. Outra característica predominante são os valores da porosidade nos extremos, são sempre altos (topo e base) mas o valor da porosidade no topo é predominantemente maior que na base. Outra característica interessante é que os valores da porosidade na coluna 5, que corresponde o centro da amostra como um todo, são bem inferiores aos outros obtidos nas colunas 1-4. Esse resultado deixa claro que no centro da amostra a densidade é maior que em qualquer outro ponto.

Resultados semelhantes podem ser observados na 'face II' (gráfico 4.12):

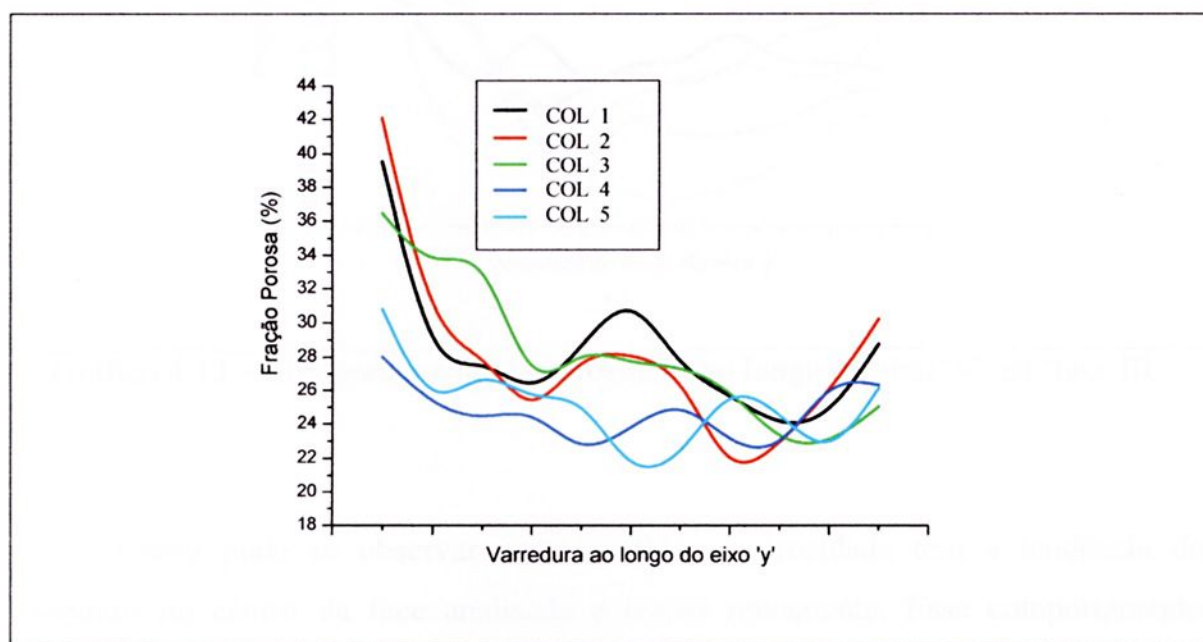


Gráfico 4.12 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face II'.

Assim como na 'face I', todas as linhas correspondentes as colunas variaram do topo para a base. A porosidade variou entre valores de 21% a 44%. As linhas mantiveram a tendência de cair e novamente crescer, além do fato da porosidade nos extremos serem maiores (topo e base) e com valores superiores no topo. Nessa face os valores da porosidade nas colunas 4-5, que corresponde o centro em relação a amostra inteira, são bem inferiores aos outros obtidos na colunas 1-3. Essa tendência também observada na 'face I' demonstra a tendência de maior densidade no centro da amostra em relação a qualquer outro ponto.

O gráfico 4.13 mostra o comportamento da porosidade na 'face III':

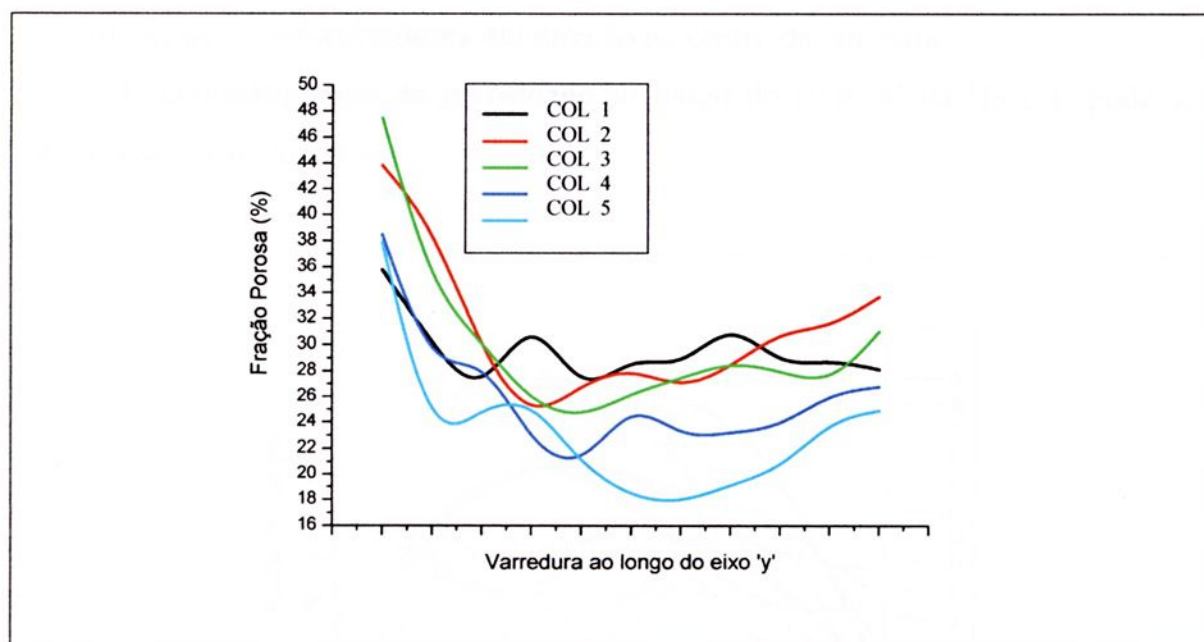


Gráfico 4.13 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'y' na 'face III'.

Como pode se observar neste gráfico a porosidade tem a tendência de diminuir no centro da face analisada e cresce novamente. Esse comportamento ocorre nas linhas correspondentes a cada coluna e, proporcionalmente. Assim como observado nas 'faces I e II' a porosidade embora seja maior que no centro da varredura, ela assume valores inferiores aos iniciais medidos (correspondentes a

base da amostra) . Assim como nas demais faces analisadas a amostra tende a ser mais porosa no topo. Uma comprovação da tendência da amostra de possuir uma maior densificação no seu centro são os valores adquiridos na coluna E. Embora com pontos de porosidade altos no início da varredura, que podem ser explicados simplesmente por material provavelmente arrancado no corte das peças, comprovou a tendência de densidade maior no centro da amostra.

As variações da porosidade do topo à base se comportaram de maneira similar nas três faces analisadas. Dessa forma, pode-se dizer que a amostra analisada, como um todo, possui densidade maior no centro e mais próxima a base.

Neste ponto será analisado o comportamento da cerâmica ao longo do eixo 'x', isto é, da sua lateral externa em direção ao centro da amostra.

O comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face I' pode ser observado no gráfico 4.14:

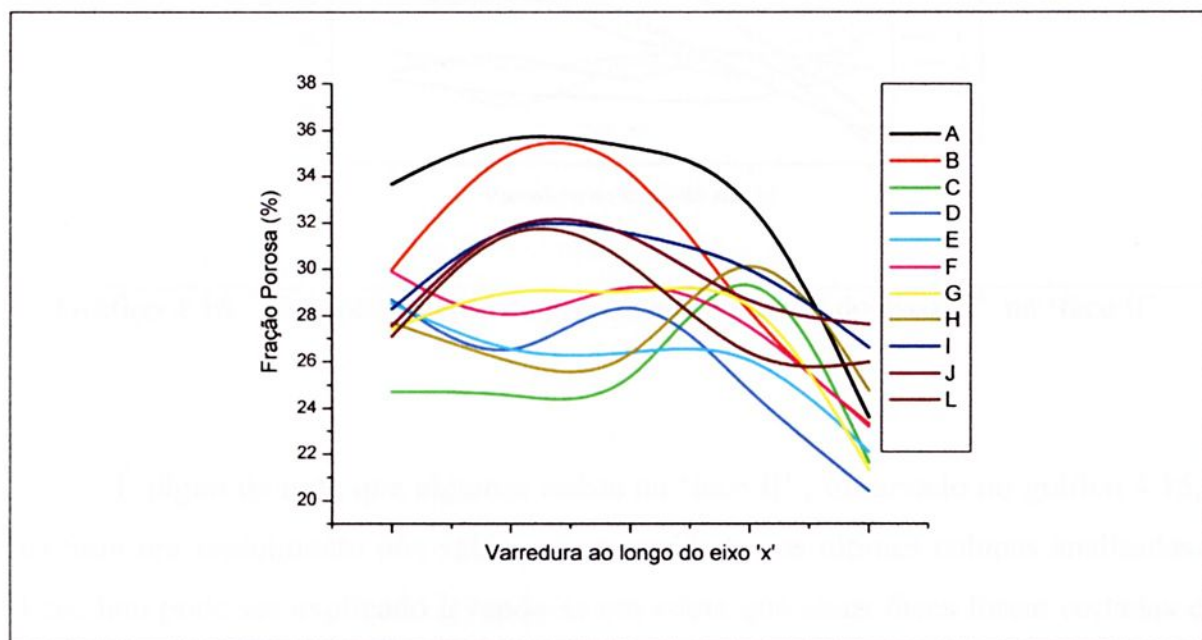


Gráfico 4.14 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face I'.

Os valores da porosidade variaram ao longo do eixo 'x' entre valores de 20% à 36% de porosidade. Pode-se observar no gráfico que a porosidade sofre uma queda significativa ao se aproximar do centro da face. Esse comportamento se dá em todas as linhas, confirmando a tendência de maior densificação no centro da amostra.

Pode-se observar nos gráficos 4.15 e 4.16 que comportamentos similares foram registrados para as 'faces II e III' da amostra analisada.

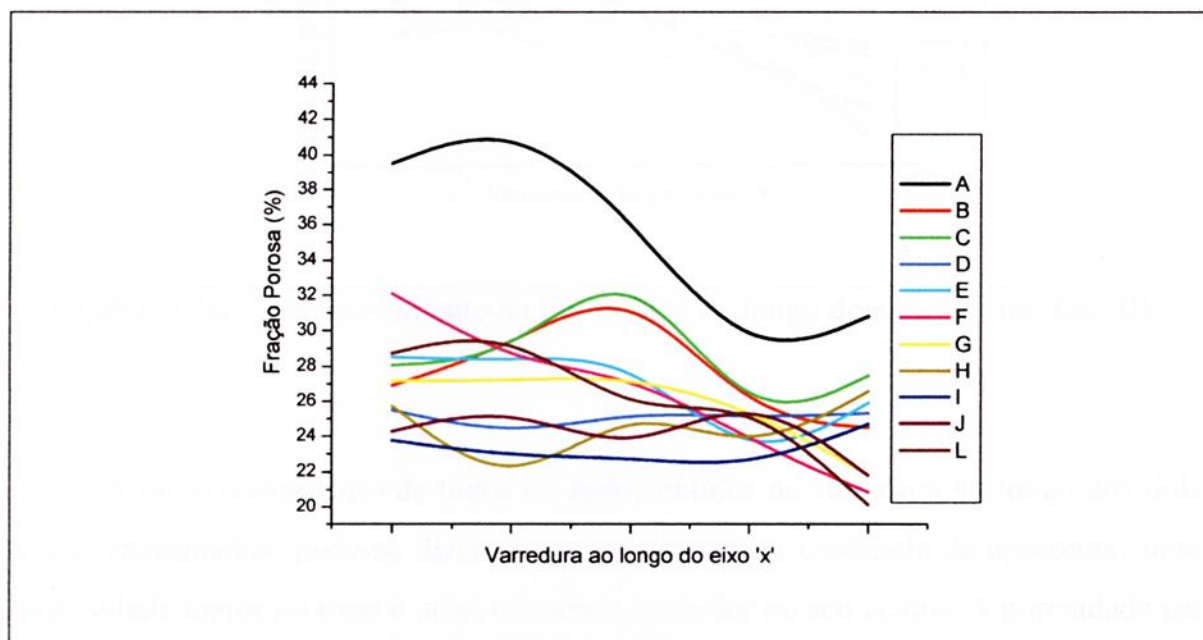


Gráfico 4.15 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face II'.

É digno de nota que algumas linhas na 'face II', observado no gráfico 4.15, tiveram um crescimento nos valores da porosidade nas últimas colunas analisadas. Esse fato pode ser explicado levando-se em conta que essas faces foram cortadas e então embutidas para a observação no microscópio. Nessa etapa da preparação das amostras algum material pode ter sido arrancado.

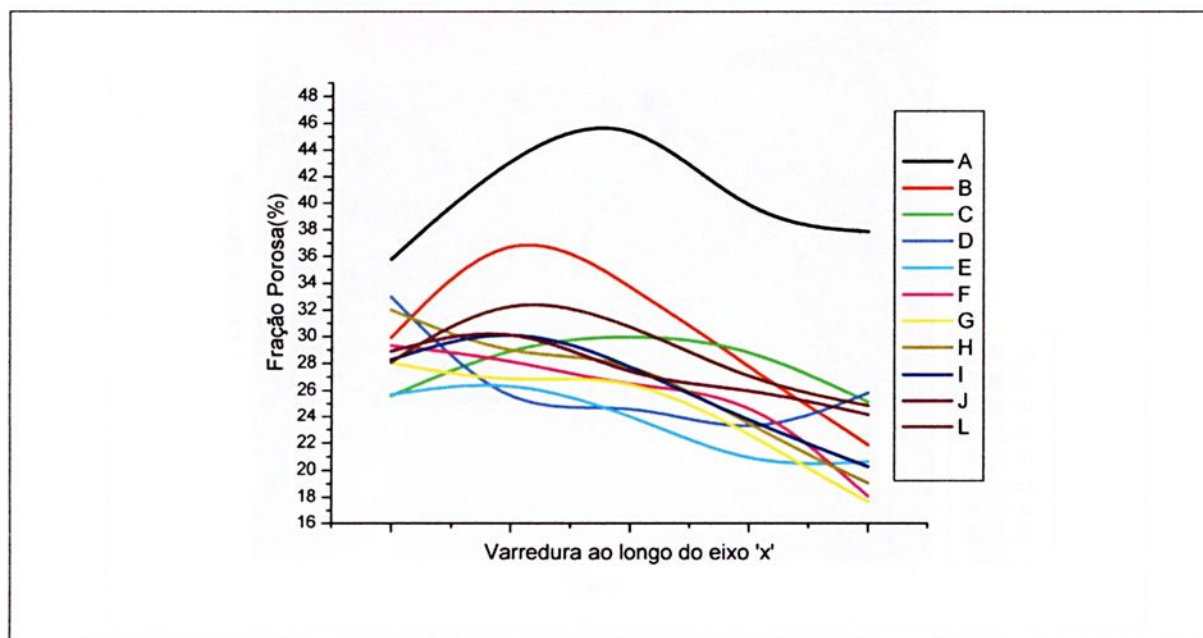


Gráfico 4.16 – Comportamento da porosidade ao longo do eixo 'x' na 'face III'.

Com o cruzamento de todos os dados obtidos na varredura ao longo dos dois eixos examinados, pode-se dizer que a amostra tem a tendência de apresentar uma porosidade maior no topo e uma densificação maior no seu centro. A porosidade cai ao longo do eixo 'x' (da borda para o centro) . A porosidade diminui no centro da peça (do topo para a base).

Para uma visualização melhor do comportamento da porosidade nas 'faces I, II e III' foi plotado um gráfico com a distribuição porosa, representada por um códigos de cores, ao longo dos dois eixos.

Pode-se observar nos gráficos 4.11 à 4.13 a concentração de maior porosidade no topo da amostra analisada.

Isso pode ser perfeitamente visualizado nas figuras 4.16 – 4.19:

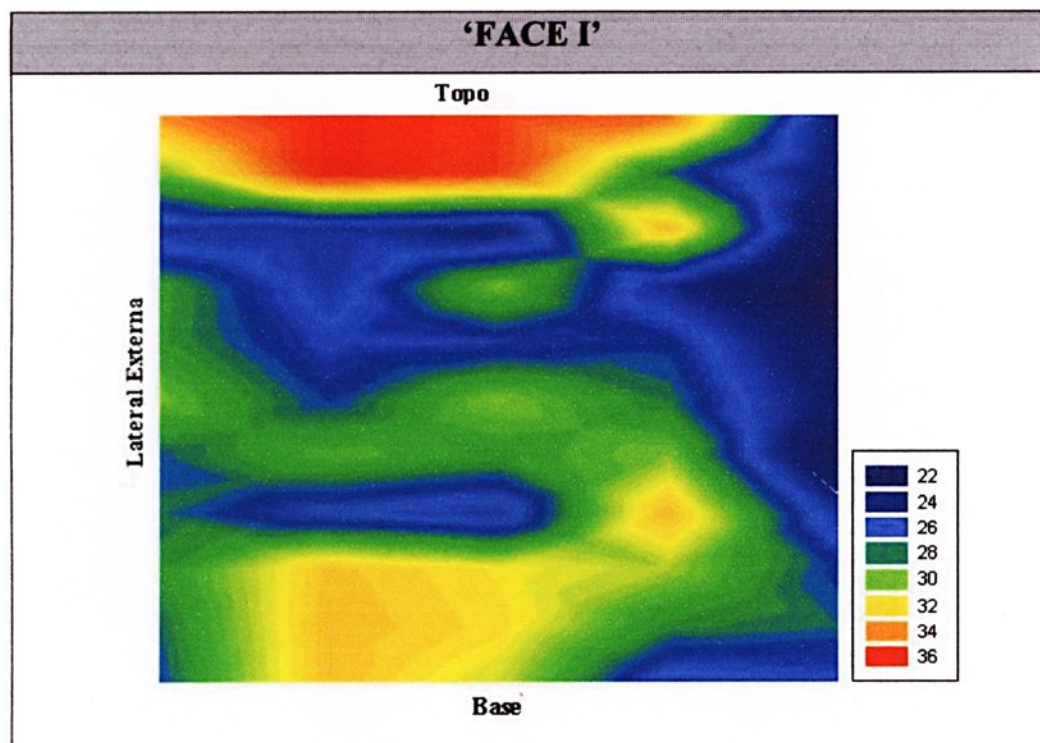


Figura 4.16 – Distribuição da porosidade (%) na 'face I'.

Pode-se observar na figura 4.16 que a porosidade no centro da 'face I' é de valores próximos à 30% e no topo chega à valores de 36%. A peça se torna mais densa no centro da amostra com valores de porosidade de 22%.

Na figura 4.17, a porosidade no centro da 'face II' tem valores próximos à 30% e no topo de 40%. No centro da amostra temos valores próximos à 25%. Pode-se já comentar o fato da homogeneidade apresentada pelas 'faces I e II' na distribuição de sua porosidade.

A 'face III' (figura 4.18) apresentou porosidade com valores de 30% no seu centro e 40% no topo. Igual a 'face II', a 'face III' apresentou porosidade no centro da amostra com valores próximos à 22%.

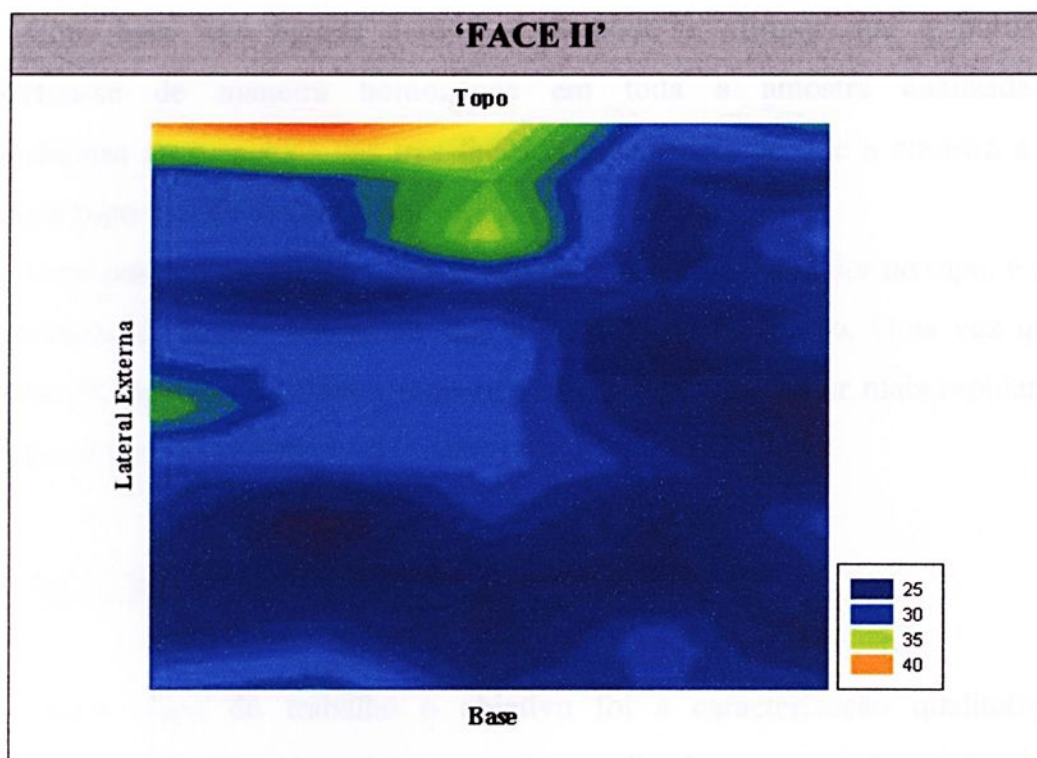


Figura 4.17 - Distribuição da porosidade (%) na 'face II'.

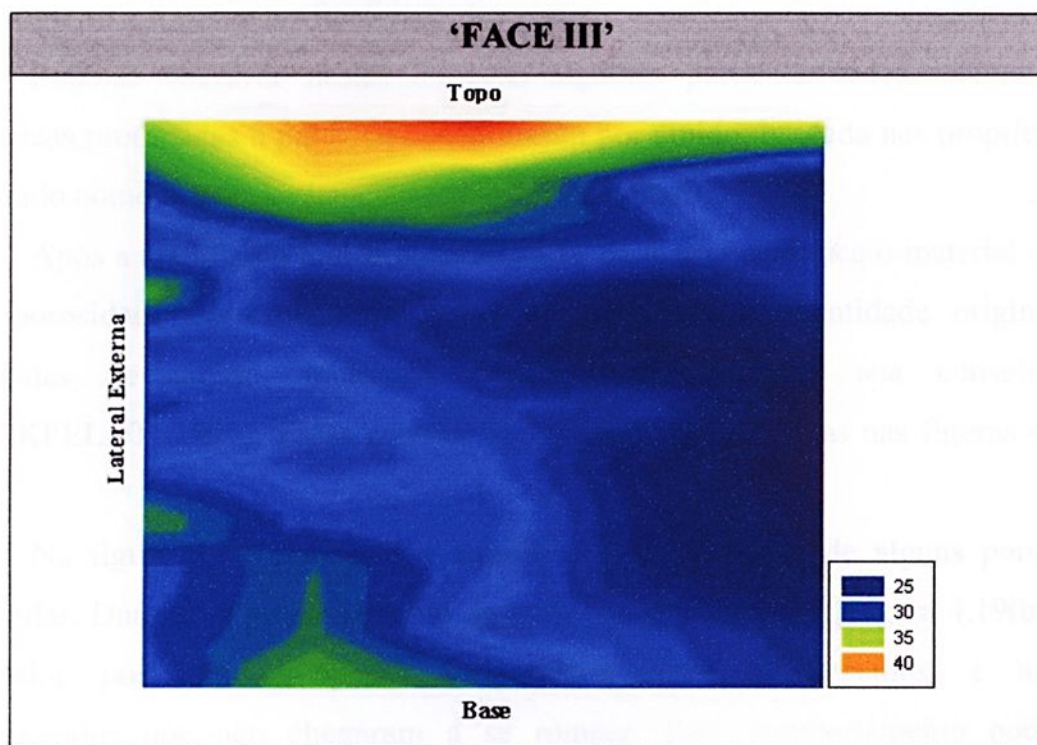


Figura 4.18 - Distribuição da porosidade (%) na 'face III'.

Com base nas figuras 4.16 à 4.18 pode-se afirmar que a porosidade comportou-se de maneira homogênea em toda a amostra analisada. As características apresentadas nas três faces nos dão idéia de que a amostra é mais porosa no topo e mais densa no centro.

Uma possível explicação para o fato da porosidade ser maior no topo, é o fato da densidade do amido ser menor que a do dióxido de titânio. Uma vez que as partículas de dióxido de titânio, mais densas, tendem a decantar mais rapidamente que as partículas de amido (TARÌ , 1999).

4.4.2. Reconstrução Confocal

Nessa etapa do trabalho o objetivo foi a caracterização qualitativa da superfície das amostras sinterizadas com o auxílio da reconstrução confocal. Para isso a amostra sinterizada foi observada aleatoriamente e analisada qualitativamente com respeito a forma e profundidade dos poros.

Pode-se observar nestas imagens algumas particularidades referentes às cerâmicas produzidas à partir da conformação por amido, baseada nas propriedades do amido como ligante e elemento formador de poros.

Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação (LYCKFELDT, 1998). Essas correlações podem ser observadas nas figuras 4.19 à 4.26.

Na figura 4.19 chama-se a atenção da característica de alguns poros em particular. Durante o processamento da cerâmica alguns poros [Figura 4.19(b)] são formados por amidos apenas insignificamente intumescidos, e amidos intumescidos que não chegaram a se romper. Esse comportamento pode ser comprovado na Figura 4.19 (c). Partículas de amido que se encontram em temperaturas de 65°C [Figura 4.19 (c) e (d)] à 70°C.

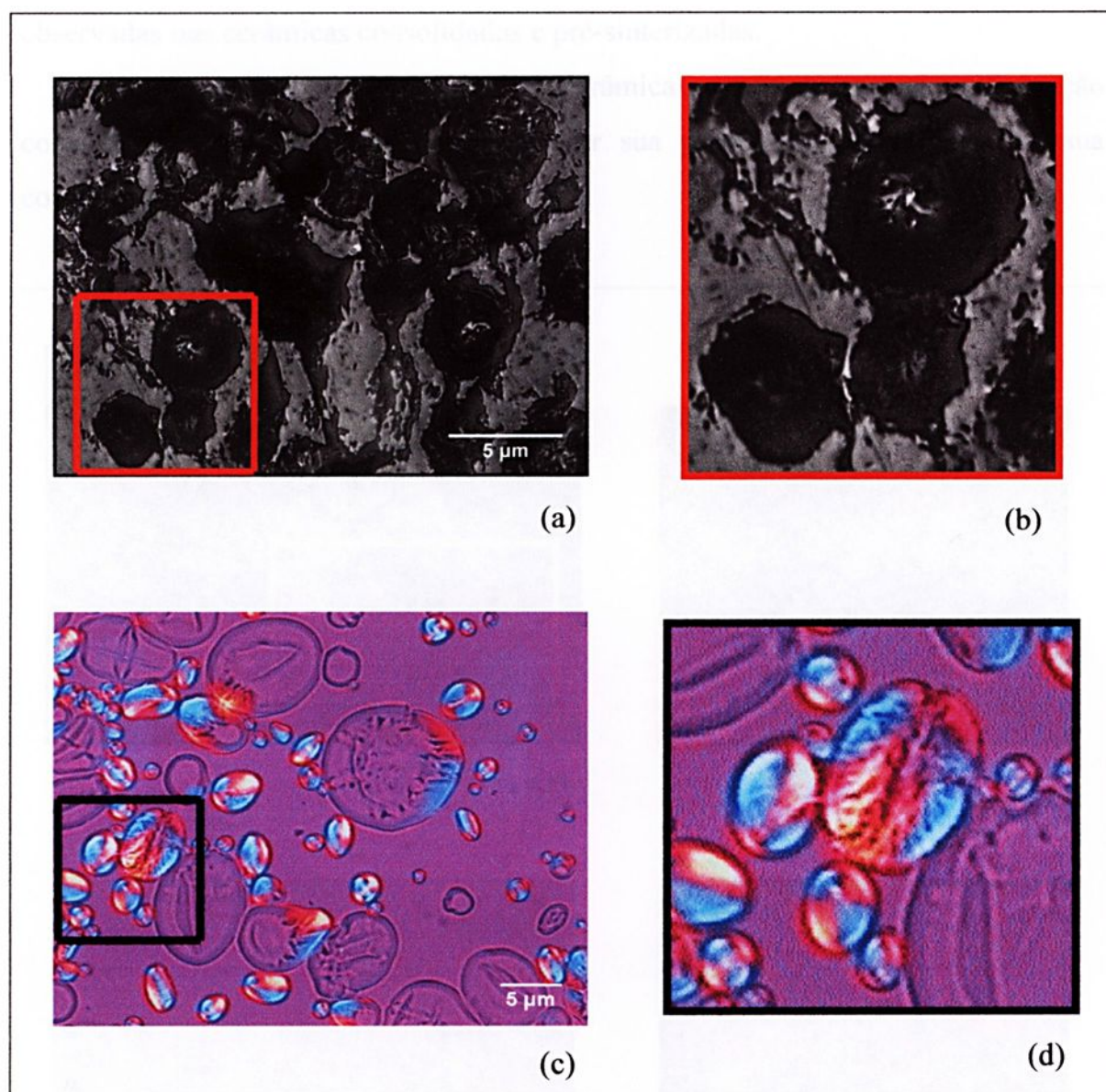


Figura 4.19 – Formação de Poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) Detalhe da porosidade; (c) Imagens do amido durante a temperatura de gelatinização; (d) Detalhe do amido.

Outra característica observada é a formação de poros por amidos já rompidos e que formaram aglomerados viscosos. Pode-se observar esse comportamento na Figura 4.20 (a) e (b). Essa característica do amido também se dá em temperaturas de

65°C à 70°C [Figura 4.20(c) e (d)]. Todas essas características também foram observadas nas cerâmicas consolidadas e pré-sinterizadas.

Assim podemos observar que as cerâmicas consolidadas por conformação com amido possuem a tendência definir sua porosidade por ocasião da sua consolidação.

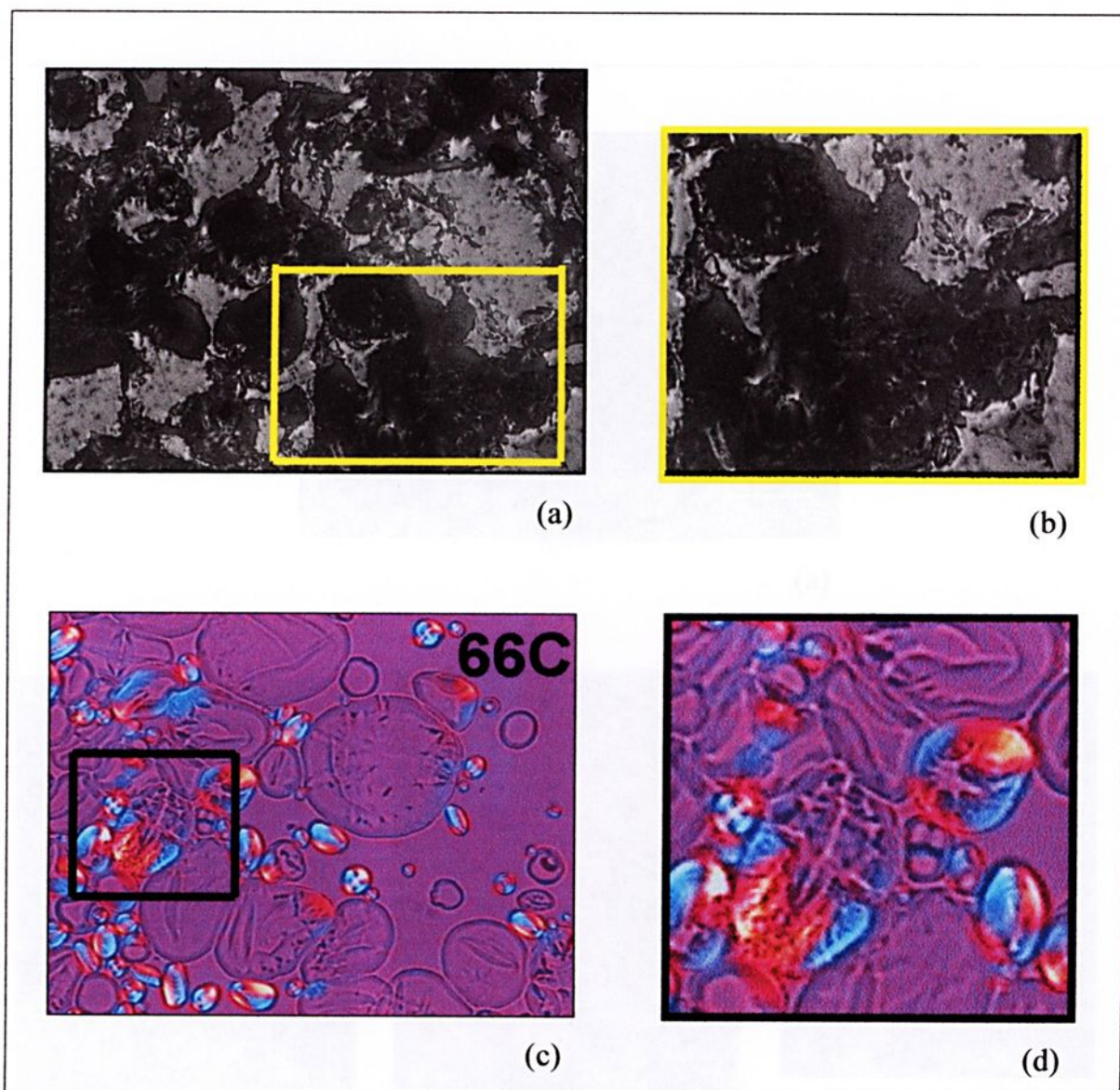
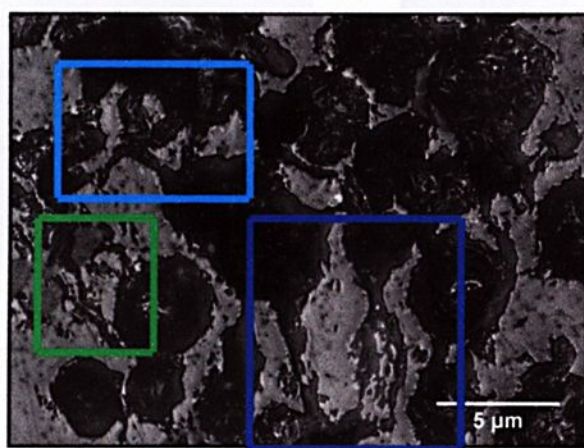
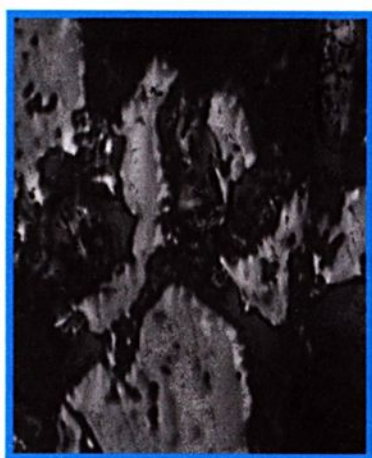


Figura 4.20 – Formação de poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) Detalhe da porosidade; (c) Imagens do amido no intervalo da temperatura de gelatinização; (d) Detalhe do amido.

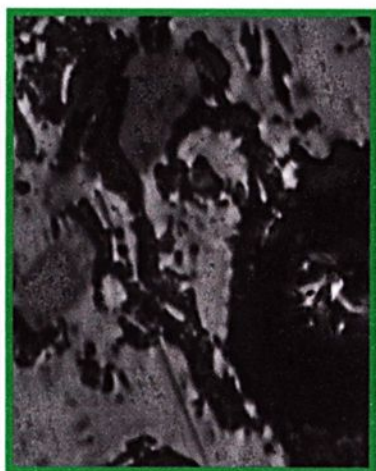
Sabe-se que o amido com o aumento da temperatura ocorre a formação de géis e com se a temperatura continuar aumentando o amido sofre o fenômeno de retrogradação onde as moléculas, como numa operação de recristalização, se unem umas as outras. Existe a formação de poros também neste tipo de comportamento do amido. Isso pode ser visualizado na Figura 4.21.



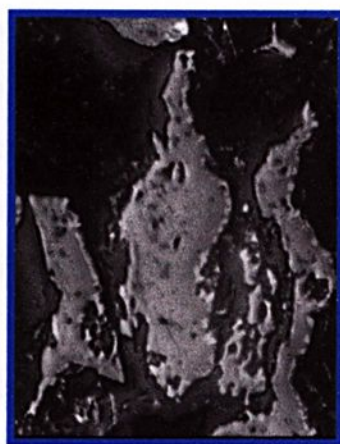
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.21 – Formação de Poros – (a) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) , (c) e (d) Detalhe dos canais.

Esse comportamento do amido ocorre entre as temperaturas de 70°C à 85°C, conforme exemplificado na figura 4.22.

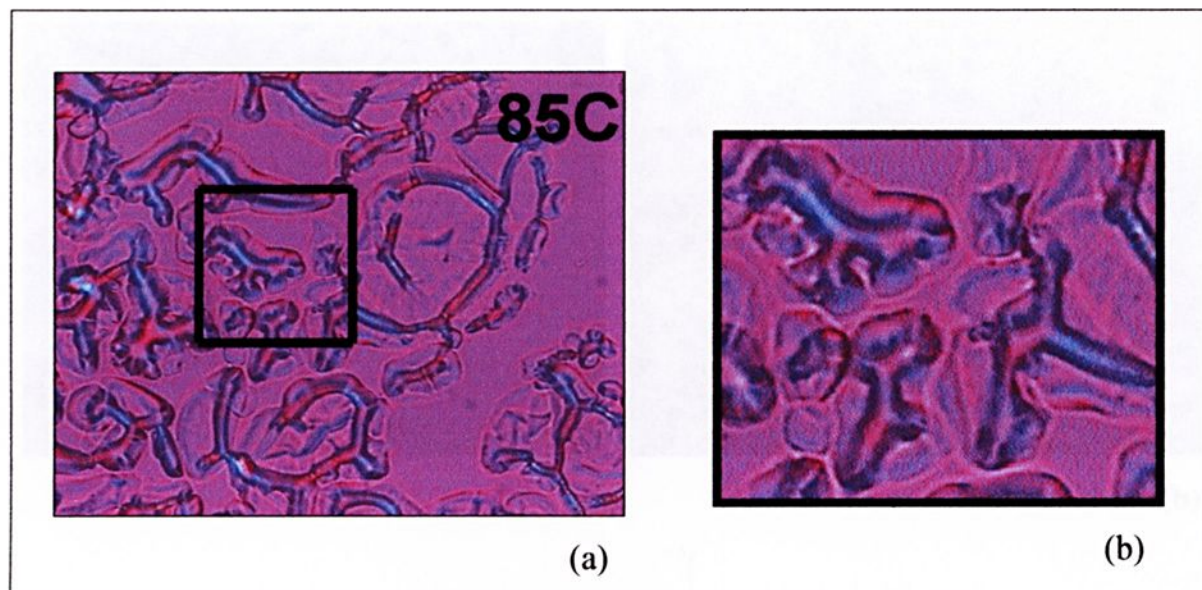


Figura 4.22 – Imagens do amido de batata no fenômeno da retrogradação.

Essas observações deixam claro que nesta amostra os poros tiveram a forma e o tamanho dos amido em diferentes temperaturas, embora desde o processo de secagem até a pré-sinterização a temperatura no forno variou da ambiente até 1100°C. Neste ponto do trabalho fica evidente a necessidade de controle do crescimento do amido em interação com as partículas cerâmicas presentes na barbotina. Visto que se sabe que a temperatura de gelatinização depende do tipo de amido e da concentração da solução aquosa em que ele está presente faz-se necessário o monitoramento bem como o estudo dos gradientes que influenciam esse crescimento ou não dos amidos.

Outros aspectos da forma dos poros podem ser caracterizados através do mapa de superfícies dessas imagens obtidas através da pilha.

Pode se observar na figura 4.22 que a aglomeração de partículas de amido resultam numa rede porosa ramificada, com ligações entre seus diversos poros.

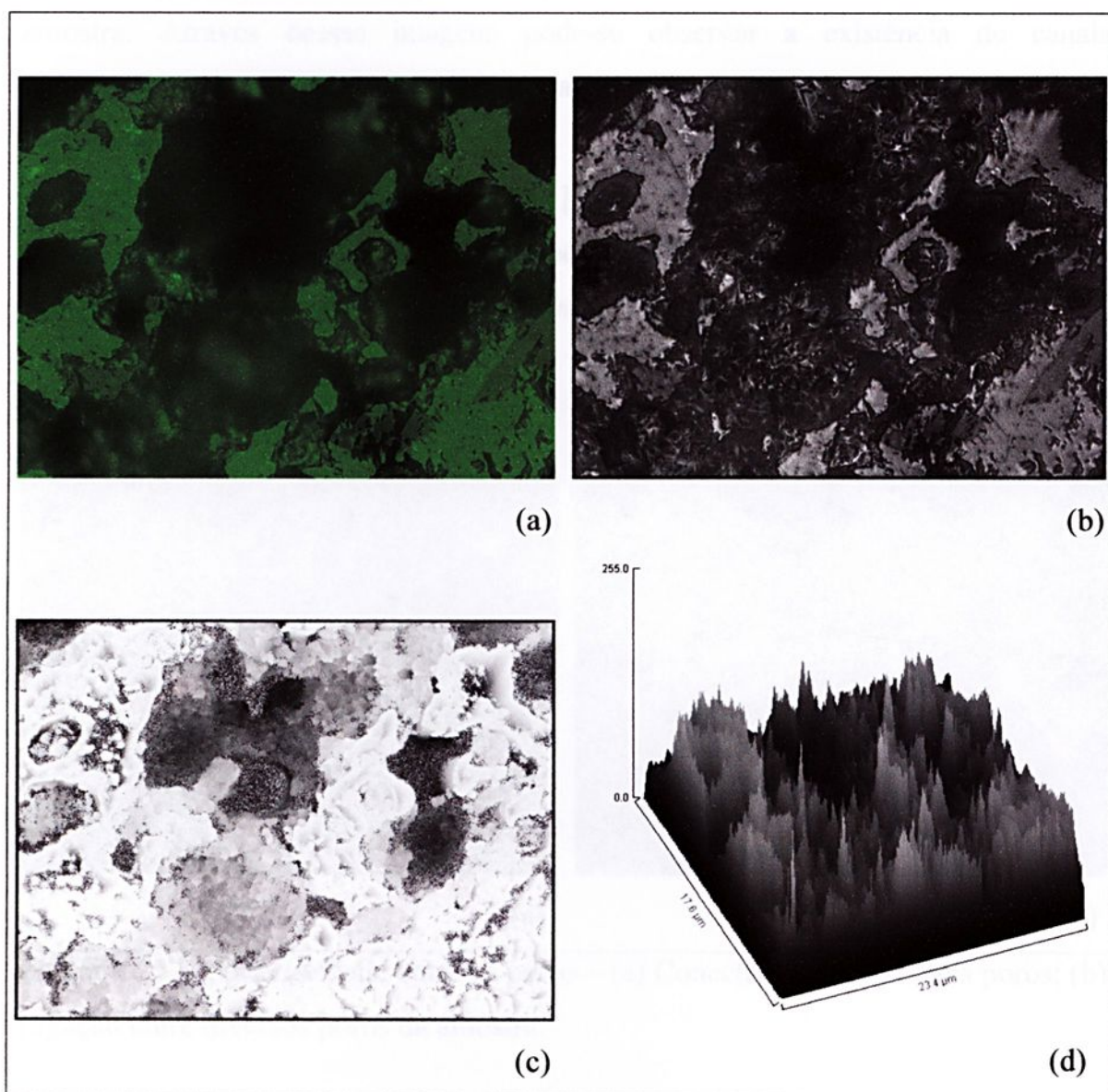


Figura 4.23 – (a) Imagem da porosidade da amostra; (b) Imagem (reconstrução confocal) da porosidade; (c) Mapa de elevações e (d) Reconstrução da Superfície.

A Figura 4.23 (b) mostra a reconstrução confocal dessa superfície [Figura 4.23 (a)] e a figura 4.23 (c) o mapa de elevações da superfície, onde os pontos mais

claros são regiões mais altas e os escuros regiões mais baixas. Temos na figura 4.23 (d) o mapa da superfície.

O que se deseja ressaltar é a ligação entre os diversos poros presentes na amostra. Através dessas imagens pode-se observar a existência de canais interligados entre si no interior da amostra cerâmica. Observa-se na figura 4.24 uma característica interessante neste contexto.

Observe que na região sublinhada [figura 4.24 (a)] tem-se a impressão que o poro adentra a região (regiões indicadas por setas) formando um canal (representado pela linha tracejada) entre os poros observados na superfície fotografada.

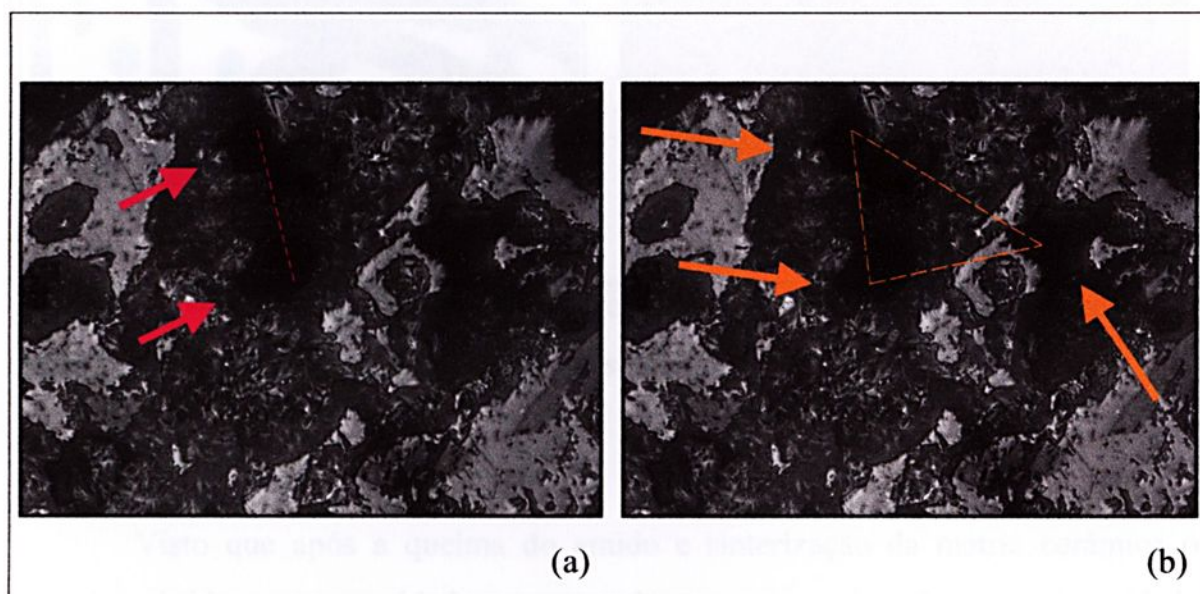


Figura 4.20 – Conectividade entre os poros – (a) Conectividade entre dois poros; (b) Ligação entre diversos poros da amostra.

Outra suposição nesta mesma imagem seria a ligação desses poros observados na figura 4.24 (b) entre si (destacados pelas setas e linha tracejada laranjas).

Essa característica da amostra é decorrência da aglomeração das partículas após a temperatura de gelatinização e o aumento da temperatura.

Após o intumescimento o grânulo de amido continuou recebendo calor as moléculas, como numa operação de recristalização, se unem umas as outras. As moléculas de amido e, principalmente as de amilose formam uma rede. Isso pode ser observado na figura 4.25:

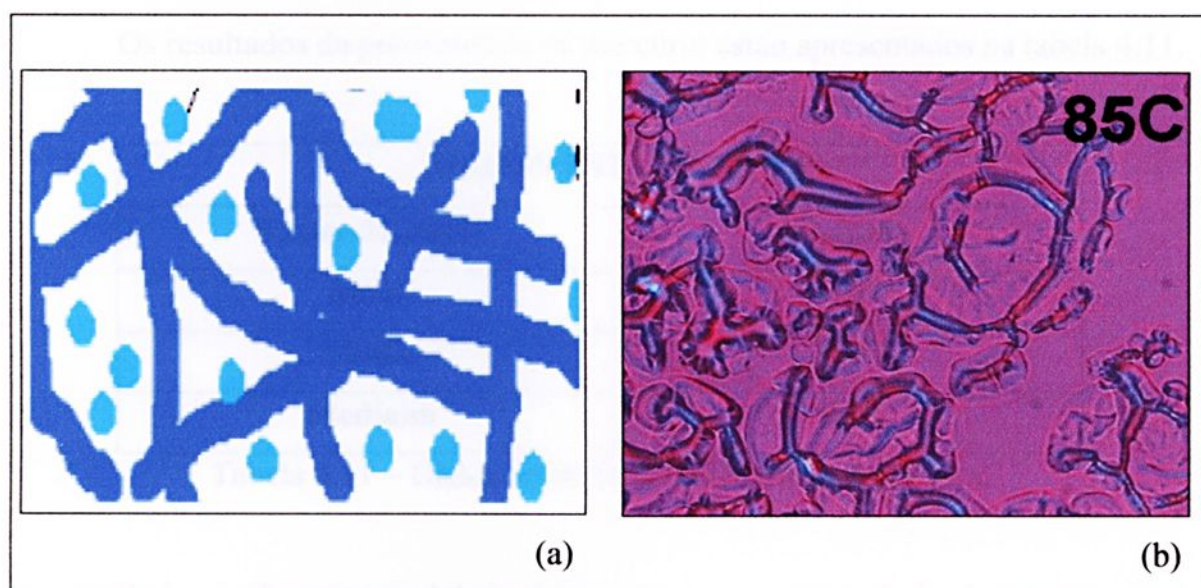


Figura 4.25 – Fenômeno da retrogradação – (a) Moléculas de amido formam uma rede; (b) Imagem da ligação das moléculas de amido.

Visto que após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação, pode-se esperar uma rede de poros interligados entre si no interior da amostra cerâmica.

Em todas essas características visualizadas ao longo de todas as etapas da fabricação dessas amostras deixa claro que essas cerâmicas conformadas por consolidação com amido possuem poros interligados entre si no interior da amostra.

4.4.3. Porosimetria de Mercúrio x Microscopia Quantitativa

A caracterização do tamanho médio dos poros da cerâmica sinterizada por meio da porosimetria de mercúrio foi feita com o objetivo de compararmos com resultados obtidos através do método proposto neste trabalho.

Os resultados da porosimetria de mercúrio estão apresentados na tabela 4.11.

DADOS ESTATÍSTICOS	
$0,1\mu\text{m} < D_p < 6\mu\text{m}$	$D_p(\mu\text{m})$
Moda	0,01
Média	0,50
Mediana	0,02

Tabela 4.11 – Dados estatísticos da Distribuição Porosa.

Pode-se observar na tabela 4.11 que os poros caracterizados por meio da porosimetria com mercúrio possuem diâmetro médio de $0,5044\mu\text{m}$. Com o objetivo de comparação foi calculado o valor do diâmetro médio de Feret dos poros da cerâmica sinterizada por meio do processamento e análise das imagens.

Foram analisadas as imagens obtidas nas três faces da cerâmica sinterizada.

Os resultados podem ser observados na tabela 4.12.

DADOS ESTATÍSTICOS	
	$D_p(\mu\text{m})$
Moda	1,10
Média	1,55
Mediana	1,11
Desvio Padrão	1,64

Tabela 4.12 – Dados obtidos por meio da microscopia quantitativa.

Conforme se observa na tabela 4.12 o valor médio do diâmetro dos poros é de 1,5573 que é superior ao valor medido pela porosimetria de mercúrio.

É importante ressaltar que a porosimetria de mercúrio determina somente os poros abertos conectados à superfície externa da amostra. Grandes poros conectados à superfície por canais de menor diâmetro, terão seus respectivos volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (PALLONE, 1995).

Com base nas imagens analisadas pode-se constatar a existência de poros interligados entre si no interior da amostra o que limitou as medidas obtidas pelo método de porosimetria de mercúrio.

As medidas obtidas na microscopia quantitativa foram baseadas não só dos poros ligados a superfície mas também poros interligados e poros fechados, comprovados na caracterização das cerâmicas consolidadas, pré-sinterizadas e sinterizadas por meio da reconstrução confocal.

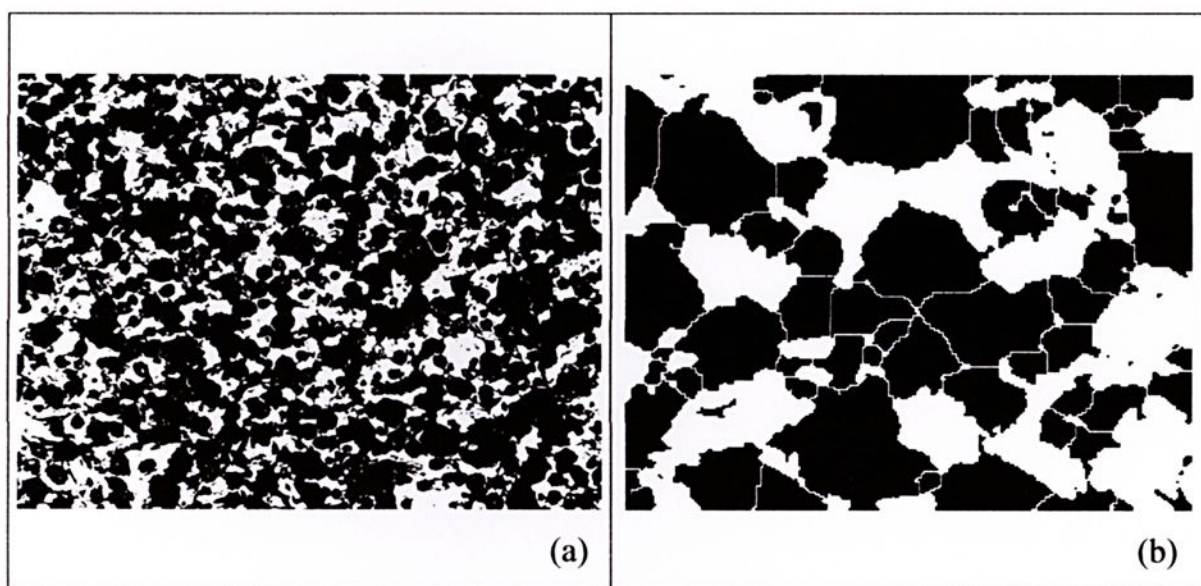


Figura 4.26 – Cálculo do diâmetro médio de Feret dos poros da amostra analisada- (a) Aplicação do algoritmo ‘watershed’ na imagem ; (b) Separação dos objetos em detalhe.

Por isso obteve-se um valor superior ao medido pela técnica de porosimetria de mercúrio mas que, aproximadamente, condiz com a realidade da forma e tamanho dos poros da cerâmica analisada. Um fator a ser considerado como fonte de erro, consiste, neste caso, no uso da ferramenta *watershed* para separar e identificar os poros, que tem a tendência de reduzir o diâmetro médio

Esta ferramenta foi utilizada para separar aglomerados de poros como mostra a Figura 4.26, mas tem a tendência de segmentar objetos côncavos, o que pode reduzir o diâmetro médio medido em relação ao valor real. De qualquer modo, como pode ser observado na Figura 4.26, este algoritmo foi eficiente para a identificação da maior parte dos objetos.

4.4.4. Porosidade Aparente x Microscopia Quantitativa

A caracterização da porosidade aparente da cerâmica sinterizada foi feita com o objetivo de compararmos com resultados obtidos através do método proposto neste trabalho.

Os resultados obtidos pelo método baseado no princípio de Arquimedes e os resultados obtidos pelo método proposto no trabalho são comparados na tabela 4.13.

DADOS ESTATÍSTICOS	
	Porosidade (%)
Método baseado em Arquimedes	19,21
Microscopia Quantitativa	28,35

Tabela 4.13 – Comparação entre as porosidades obtidas nas diferentes técnicas.

Pode-se observar na tabela 4.13 que a medida obtida na microscopia quantitativa foi bem superior à obtida pelo método analisado.

A explicação para esse resultado é o fato de que os resultados da técnica baseada no princípio de Arquimedes são feitos com a medida da quantidade de água absorvida pelas amostras analisadas. Devido a constituição dos poros da cerâmicas, poros fechados e interligados entre si, existem regiões com poros menores que não absorvem a água, devido à tensão superficial, e por isso não entram no cálculo da porosidade.

Já o resultado da microscopia quantitativa considera os valores dos poros fechados e interligados no interior da amostra e devido a isso obteve um valor superior.

5. CONCLUSÕES

- ✓ A técnica de microscopia com platina aquecida permitiu determinar a temperatura média de gelatinização do amido de batata em 70°C e a sua tendência de crescimento homogêneo.
- ✓ A forma dos poros observada na cerâmica sugere uma grande influência das cadeias de amilopectina na formação de canais entre os poros na cerâmica sinterizada.
- ✓ A análise por microscopia confirmou que a forma dos poros está diretamente relacionada com a forma do amido durante o intervalo de gelatinização.
- ✓ Os resultados da porosidade obtidos na caracterização das cerâmicas de dióxido de titânio através da técnica proposta neste trabalho mostraram-se mais confiáveis que os resultados obtidos pela técnica de porosimetria com mercúrio e densidade aparente em função da comprovação de existência de poros interconectados no interior da amostra. Outra vantagem é que a interpretação dos erros no processamento digital de imagens é mais simples.

6. REFERÊNCIAS

ABIDI B. R. et al. Facet Model and Mathematical Morphology for Surface Characterization. **Cement and Concrete Research** 28, pag 921-932, 1998.

ALBUQUERQUE, M. P. et al. Processamento de Imagens: Métodos e Análises. **Revista de Ciência e Tecnologia** (ISSN 1519-8022), vol 1, pag 10-22. FaCET, 2000.

ANDRADE, M. C. Imageamento Microscópio. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Minas Gerais-DCC, Belo Horizonte, 1993.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anuário**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002. Anual. P. 26-27.

BASU, S. et al. Porous Ceramic Sensor for Measurement of Gas Moisture in the ppm Range. **Materials Letters** 49, pag 29-33, 2001.

BOBBIO, F. O. , BOBBIO, P. A. **Introdução à química de Alimentos**, 5. Ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. P., 51-55.

CAMARGO, R. et al. **Tecnologia dos Produtos Agropecuários-alimentos**, Editora São Paulo, 1986.

CARLE V. et al. Ceramography of High Performance Ceramics – Description of Materials, Preparation, Ethching Techniques and Description of Microstructures. **Practical Metallography** 28, pag 359-649, 1991.

CASSIA-SANTOS M. R. et al. Cerâmicas Eletrônicas à Base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica** 47(303) 2001.

CODARO, E.N. et al. Na Image Processing Method for Morphology Characterization and Pitting Corrosion Evaluation. **Materials Science and Engineering A334**, pag 298-306, 2002.

CRUZ, T. G. O Uso do Processamento e Análise de Imagens como Ferramenta Para Estudo Morfológico de Partículas. **Jornada de Pós-graduação da FEG-UNESP**, 2002.

CRUZ, T. G. et al. Análise Morfológica por Processamento de Imagens Obtidas no Microscópio Óptico de Partículas de Amido na Fabricação de Cerâmicas Porosas. **CD de Resumos do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2002.

DEHOFF, R. T.. Engineering of Microstructures. **Materials Research 2**, pag 111-126, 1999.

DEVAUX M. F. et al. Particle Size Analysis of Bulk Powders Using Mathematical Morphology. **Powder Technology 90**, pag 141-147, 1997.

DITTRICH, J. et al. Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides. **Materials Science and Engineering B69-70**, pag 489-493, 2000.

ECKERT K.L. et al. Preparation and in vivo testing of porous alumina ceramics for cell carrier applications. **Biomateriais 21** pag 63-69, 2000.

FANG X. et al. Thermal Diffusivity of pure and impurity doped titanium dioxides ceramics. **Journal of Materials Processing Technology 113**, pag 474-476, 2001.

GEBEYEHU, D. et al. Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO₂ electrodes and conjugated polymers as hole transport materials. **Synthetic Metals** 21, pag 63-69, 2000.

GOKHALE, A. M. , Drury, W. J. .A General Method for Estimation of Fracture Surface Roughness: Part II – Practical Considerations. **Metallurgical Transactions** 21, pag 1201-1207, 1990.

GONZALEZ, R. C. **Digital Image Processing**. Editora Addison – Wesley Publishing Company – 1992.

GONZALEZ, R.C. **Processamento de Imagens Digitais**. Tradução R. M. C. Junior e L. F. Costa – Editora Edgard Bliicher Ltda – 2000.

HAYAKAWA, O. et al. Experimental Analysis of Sample Preparation conditions for Particle Size measurement. **Powder Technology** 100, pag 61-68, 1998.

JUNG, Y. et al. Effect of Particle size on geocasting process and green properties in alumina. **Materials Science and Engineering A337**, pag 212-221, 2002.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova** 23(4) 2000.

LANGSTON P. A .et al. Particle and Droplet size analysis from chord measurements using Bayes' theorem . **Powder Technology** 116, pag 33-42, 2001.

LEMOS A . F., J. M. F. FERREIRA . Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation . **Materials Science and Engineering C11**, pag 35-40, 2000.

LEOFANTI, G. et al. Catalyst Characterization : Characterization Techniques. **Catalysis Today** 34, pag 307-327, 1997.

LIANG, Y. Application Trend in Advanced Ceramic Technologies. **Technovation** 21, pag 61-65, 2001.

LUM, L. S. H. et al. Standard Reference Materials for Particle size of Ceramic Powders by Gravity Sedimentation. **Powder Technology** 87 , pag 233-238, 1996.

LYCKEFELDT, O. , FERREIRA, J. M. F.. Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society** V. 18, p. 131-140, 1998.

MAINY, D. Morphological and Analytical Characterization of Inclusions Relation with Process Parameters and Properties of Use. **Proceedings of the International Metallography Conference**, pag 161-166, 1995.

MASSELIN, I. et al. Membrane Characterization Using Microscop Image Analysis. **Journal of Membrane Science** 186, pag 85-86, 2001.

MICHELSEN K. et al. Morphological Characterization of Spatial Patterns. **Program Theoretical Physics Supplement** 138, pag 543-548, 2000.

MICHELSEN K. et al. Morphological Image Analysis. **Program Theoretical Physics Supplement** 138, pag 543-548, 2000.

MORA C. F., et al. Particle Size Distribution Analysis of Coarse Aggregate Using Digital Image Processing. **Cement and Concrete Research** 28, n° 6, pag 921-932, 1998.

MORA, C. F. et al. Particle Size Distribution Analysis of Coarse Aggregate Using Digital Image Processing. **Cement and Concrete Research** 28, pag 921-932, 1998.

MULLER, J. W. et al. Porous ceramic sensor for measurement of gas moisture in the ppm rang. **Materials Lettrs** 49, pag 29-33, 2001.

MUNRO R. G. et al. Variances in the Measurement of Ceramic Powder Properties. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology** 100, nº 1, 1995.

NAKAMURA, T. et al. Preparation of titanium dioxide thin films by means of a hot wall tecnique. **Applied Surface Science** 142, pag182-187, 1999.

NAZAR, A . M. et al. Image Processing for Particle Characterization. **Materials Characterization** 36, pag 165-173, 1996.

NORTON, F. H. **Ceramica fina: tecnologia y aplicaciones**. 1 ed. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1975. P. 1-18.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. P. X, 1-21, 85-101.

OULHAMA, D. et al. Particle size Analysis of Bulk Powders using Mathematical Morphology .**Powder Tecnology** 90, pag 141-147, 1997.

PALLONE, E. M. J. A . Sinterização de Compósitos de Matriz Cerâmica de Alumina e Alumina-Zircônia com Inclusões Metálicas de Níquel e Nióbio. **Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSC**, pag 3-24, 1995.

PANDOLFELLI, V. C. et al. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico. **Fazendo arte Editorial**. P. 19-79, 119-137, 2000.

PASSALACQUA, E. et al. Porous Ceramic Membranes for Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cells. **Materials Letters** 29, pag 177-183, 1996.

POLONCHUCK, L. et al. Titanium dioxide ceramic control the differentiated phenotype of cardiac muscle cells in culture . **Biomaterials** 21, pag 539-550, 2000.

PONS, M. N. et al. Particle Morphology: From Visualisation to Measurement. **Materials Characterization** 103, pag 44-57, 1999.

RUSS, J. C. **Computer – Assisted Microscopy**. Plenum, New York, 1992.

SANTOS, F. P. Desenvolvimento de Cerâmicas de Dióxido de Titânio para Utilização como Biomateriais. **Dissertação de Doutorado**. UNESP-FEG-Campus Guaratinguetá, 2002.

SBERVEGLIERI G. et al. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications. **Sensors and Actuators B** 66, pag 139-141, 2000.

SCHENEIDER, S. J. **Engineered Materials Handbook - Vol 4**. ASM International, 1991.

SILVA, A. G. P. , JÚNIOR, C. A. .Teoria de Sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**. V. 44, 289. P. 171-176, 1998.

SILVA, A. G. P. , JÚNIOR, C. A. .Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**. V. 44, 290. P. 225-232, 1998.

SIMMONS M. J. H., et al. Particle and droplet Size Analysis from Chord Distributions. **Powder Technology** 102, pag 75-83, 1999.

TARÌ, G. Advances in Colloidal Processing of Alumina. **Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais**, pag 77-87, 1999.

TARÌ, G. et al. Influence of Particle Size Distribution on Colloidal Processing of Alumina. **Journal of the European Ceramic Society** 18, pag 249-253, 1998.

TAYLOR & FRANCIS .**Handbook of Biomaterials Evaluation: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials**. Recun , 1999

VAN VLACK, L. H.**Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. P. 211-259.

WOJNAR, L. **Image Analysis – Applications in Materials Engineering**. Boca Raton, Washington, 1998.

ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à Tecnologia de Materiais Cerâmicos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991. P. 54-76.

ZILI XU, Z. et al. The preparation and Characterization of TiO₂ ultrafine particles. **Materials Science and Engineering B56**, pag 211-214, 1999.



