

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES:

***Propriedades estruturais de melaninas: estudo por
microscopia de varredura por sonda***

Aluna: Gabriela Simone Lorite RA:008769

Orientadora: Profa. Mônica Alonso Cotta

**IFGW/UNICAMP
Maio/2003 - Junho/2003**

1. INTRODUÇÃO

Apresentamos neste relatório o estudo realizado em filmes de melanina sintética. O projeto previa a aplicação de técnicas de microscopia de varredura por sonda na caracterização estrutural de filmes de melanina. No relatório parcial apresentamos o estudo sobre as técnicas de microscopia de varredura por sonda e uma análise quantitativa da caracterização topográfica das amostras. Neste relatório final vamos introduzir técnicas para quantificar a dimensão fractal [6] das diversas estruturas topográficas observadas e verificar a existência de leis de escala através dos resultados obtidos. Para realizar este estudo usamos as mesmas amostras utilizadas para a caracterização topográfica.

Este relatório está estruturado como segue. A discussão dos conceitos de fractais e leis de escala é feita no modelo na seção 2. A seção 3 resume o procedimento experimental, já que é o mesmo do relatório parcial. Na seção 4 são descritos e discutidos os resultados experimentais obtidos. A conclusão será apresentada na seção 5, além da discussão de trabalhos futuros.

2. MODELO

2.1. Teoria dos Fractais

Denomina-se objeto fractal o material que possui a mesma característica estrutural quando observado em diferentes escalas. Os objetos fractais são classificados em auto-similares ou auto-afins e em determinísticos ou estatísticos [6, 8, 12-14].

Um objeto é definido como auto-similar quando formado por partes que são similares ao todo, de modo que ele seja invariante sob transformações de escala isotrópicas. Por transformação de escala isotrópica entende-se uma dilatação que aumenta o tamanho do sistema uniformemente em todas as direções do espaço dimensional tratado. A ampliação de uma parte do objeto por um mesmo fator em todas as dimensões seria parecida a

qualquer parte original com o mesmo tamanho da parte ampliada. Se a parte ampliada for idêntica à parte original, o objeto será um fractal auto-similar determinístico. Contudo, muitos objetos na natureza são aleatórios. E por causa desta aleatoriedade, tais objetos podem ser auto-similares somente num sentido estatístico. Um exemplo clássico é a linha costeira de um continente; dois mapas com diferentes magnificações representando uma linha costeira típica se parecem, a ponto de não ser possível determinar qual deles tem a maior magnificação. Embora os dois mapas não se superponham, suas propriedades estatísticas são as mesmas. Objetos com essas propriedades são denominados fractais estatísticos.

Em contraste com os objetos auto-similares, as superfícies são geralmente fractais auto-afins: objetos invariantes sob transformações anisotrópicas. A superfície tem duas direções preferenciais, uma perpendicular à superfície e outra(s) ao longo dela. Portanto, há relações de escala distintas ao longo de diferentes direções. Como os fractais auto-similares, as superfícies auto-afins podem ser tanto determinísticas como estatísticas, apesar da maioria pertencer à última classe devido à presença de processos estocásticos.

Dentro da teoria de Fractais, foi desenvolvida uma teoria de escala geral para a descrição dinâmica de superfícies [8-10]. O conceito de comportamento de escala ou lei de escala permite associar quantidades aparentemente distintas a expoentes que caracterizam a evolução da morfologia superficial. Esse expoente pode ser determinado a partir de leis de escala simples.

2.2. Leis de Escala

As superfícies das amostras utilizadas foram caracterizadas quantitativamente através de duas funções.

- Rugosidade Superficial Quadrática Média

Para o cálculo da rugosidade superficial, precisamos definir a altura média da superfície. Considere uma superfície bidimensional de lados iguais de comprimento L . Então, a altura média da superfície no instante t é definida por:

$$\bar{h} = \langle h(\vec{x}, t) \rangle_{\vec{x}} \quad (1)$$

onde $\langle \rangle_{\vec{x}}$ denota uma média em \vec{x} . A interface flutua em torno desse valor médio.

A função rugosidade local $w(L, t)$ [6] mede o valor quadrático médio da altura $h(x, t)$ em função da dimensão lateral L da área calculada,

$$w(L, t) = \left\langle (h^2(\vec{x}, t) - \bar{h}^2)^2 \right\rangle_{\vec{x}}^{1/2} \quad (2)$$

- Correlação

A função correlação $C(l, t)$ [6, 15, 16] mede a diferença de altura entre pontos da superfície em função da distância l entre eles,

$$C(l, t) \equiv \left(\left\langle (h(i', j') - h(i, j))^2 \right\rangle_{(i, j)} \right)^{1/2} \quad (3)$$

A rugosidade superficial aumenta com o tempo de deposição devido à presença de flutuações aleatórias. A largura da interface é também uma medida das correlações ao longo da direção de crescimento, as quais crescem com o tempo. Na teoria de escala dinâmica, para uma superfície em crescimento, espera-se que $w(L, t)$ seja uma potência do tempo conforme segue

$$w(L, t) \sim t^{\beta} \quad (4)$$

O expoente β , denominado expoente de crescimento, descreve o crescimento das correlações com o tempo ao longo da direção de crescimento.

A função $w(L, t)$ aumenta com o tempo de acordo com a relação (4) enquanto as correlações continuam a crescer. Porém, depois de um tempo limite τ , denominado tempo de saturação, o comprimento sobre o qual as flutuações estão correlacionadas torna-se comparável ao comprimento L . Note que L é a máxima extensão que as correlações podem atingir ao longo da superfície. Para $t > \tau$, as correlações param de crescer e a superfície alcança um estado estacionário caracterizado por um valor constante de $w(L, t)$.

No estado estacionário, a superfície é invariante sob a transformação de escala. A rugosidade de saturação comporta-se com L [6, 8-11] como uma lei de potência

$$w_{sat} \equiv w(L, t \rightarrow \infty) \sim L^a, \quad (5)$$

onde a é denominado expoente de rugosidade.

A função $w(L, t)$ para a interface obedece a expressão (4) para $t \ll \mathbf{t}$ e atinge um valor de saturação w_{sat} para $t \gg \mathbf{t}$. O valor de $w_{sat}(L)$ aumenta com L conforme a expressão (5). Além disso, o tempo de saturação \mathbf{t} depende do tamanho L do sistema por uma lei de potência [6, 8-11]

$$\mathbf{t} \sim L^z, \quad (6)$$

onde z é chamado de expoente dinâmico.

Os expoentes críticos a , b e z não são independentes, de forma que existe uma maneira de colapsar os dados sobre uma única curva. Ou seja, podemos formar uma lei de escala que ligue os três expoentes. Outro fato importante é que o fenômeno de saturação é um efeito de tamanho finito, já que o tempo e a largura de saturação crescem com o tamanho L do sistema. Assim, este fenômeno ocorre devido à existência de correlações no sistema. A distância típica em que as alturas estão correlacionadas é denominada comprimento de correlação $\mathbf{x}_{//}$. Durante a deposição $\mathbf{x}_{//}$ cresce com o tempo. Em um sistema finito, $\mathbf{x}_{//}$ é limitado pelo tamanho L do sistema. Quando $\mathbf{x}_{//}$ alcança o tamanho L , toda a superfície torna-se correlacionada, resultando na saturação da largura da interface. Portanto, para a saturação temos:

$$\mathbf{x}_{//} \sim L. \quad (7)$$

As funções rugosidade local $W(l, t)$ e correlação $C(l, t)$ permitem caracterizar estatisticamente a topografia dos filmes e investigar suas características fractais. De modo geral, a análise dos gráficos dessas funções versus o comprimento de escala e o tempo de deposição torna possível verificarmos o comportamento de escala dos filmes.

Por outro lado, durante a síntese das nossas amostras não existe o controle do tempo de deposição. Por esse motivo vamos trabalhar apenas com o expoente rugosidade a . Outro fator que justifica essa opção é que os filmes possuem espessuras diferentes entre si, mas cada filme possui aproximadamente a mesma espessura individualmente. Assim,

analisaremos somente os gráficos das funções rugosidade e correlação versus o comprimento de escala.

3. Procedimento Experimental

3.1.Síntese da Amostra

As melaninas têm sido estudadas tanto na sua forma natural como na forma sintética. Tradicionalmente a melanina sintética tem sido obtida basicamente por dois processos. Ambos os métodos envolvem a oxidação da molécula precursora dihidroxifenilalanina (L-dopa), porém outros novos materiais também vêm sendo utilizados [18]. A diferença dos dois processos é que no primeiro, a oxidação envolve uma enzima (normalmente a tirosinase) em pH neutro, enquanto no segundo o pigmento é obtido por auto-oxidação da dopa em pH anteriormente neutralizado. Ambos os processos são problemáticos, pois a melanina é insolúvel. A partir deste problema, o grupo de pesquisa do Prof^o Carlos F.O.Graeff desenvolveu um processo de síntese não-aquosa original, utilizando dimetil óxido de enxofre (DMSO) como solvente. Detalhes sobre o processo de síntese foram descritos no relatório parcial.

3.2.Amostras Utilizadas

Várias amostras nos foram fornecidas pelo grupo de pesquisa da FFCLRP/USP. Para a análise do expoente á utilizamos apenas algumas delas. Para facilitar a exposição dos resultados vamos, nesta seção, atribuir uma legenda às amostras utilizadas, citando suas respectivas sínteses, como segue.

- Amostra M2#4 – filme por deposição em substrato de silício a partir de solução 1:3 DMSO Acetona, hidratada.
- Amostra M2#5 – filme por deposição em substrato de silício a partir de solução 1:3 DMSO Acetona, evitou-se o contato com umidade.
- Amostra M3#3 - filme por deposição em substrato de silício, a partir de melanina sintetizada em DMSO.

- Amostra M3#5 - filme por deposição em substrato de silício a partir de melanina sintetizada em água.

3.3. Aquisição de Imagens

As aquisições de imagens das micro-estruturas presentes na amostra foram adquiridas com o equipamento SPM (do inglês *Scanning Probe Microscopy*) do LPD/IFGW/UNICAMP, utilizando a técnica de AFM.(do inglês *Atomic Force Microscopy*), seguindo o seguinte procedimento:

- aquisição de imagens com tamanho lateral de 1, 2, 5,10 e 15 μm , fixando o *offset* (posição central do conjunto de imagens da amostra), ou seja, as imagens obtidas são centradas na mesma região. Esse procedimento foi realizado para filmes preparados de diferentes formas, e realizado de duas a três vezes para uma mesma amostra, mas em regiões distintas.

3.4. Obtenção de Imagens Topográficas

A topografia de filmes de melanina foi adquirida através de uma das técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM), a microscopia de força atômica (AFM).

Esta técnica de microscopia consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova, já explicado no relatório parcial.

3.5. Análise Topográfica

O cálculo das funções rugosidade e correlação em função do tamanho L de uma janela definida na imagem, como mencionado na seção 2.2, pode ser realizado através de *software* desenvolvido por outros membros do laboratório SPM.

Assim, nas imagens por AFM, a função $W(l, t)$ é dada por:

$$W(l, t) \equiv \left\langle \left(\left\langle h^2(i, j) \right\rangle_{(i, j)} - \left\langle h(i, j) \right\rangle_{(i, j)}^2 \right)^{1/2} \right\rangle_L. \quad (8)$$

onde $\langle \rangle_{(i,j)}$ indica a média espacial sobre a submatriz $\mathbf{L} \in \mathbf{M}$, exemplificada na figura 3.1(a), que corresponde à área analisada e $\langle \rangle_{\mathbf{L}}$ à média num conjunto de submatrizes \mathbf{L} . Já a função correlação é definida da seguinte forma:

$$C(l,t) \equiv \left(\left\langle (h(i',j') - h(i,j))^2 \right\rangle_{(i,j)} \right)^{1/2} \quad (9)$$

onde (i,j) e $(i',j') \in \mathbf{M}$ e $\langle \rangle_{(i,j)}$ indica uma média sobre todos os pontos (i',j') à distância l de (i,j) e sobre um conjunto de diferentes pontos (i,j) . Em particular, foram considerados 1000 pontos (i,j) sorteados aleatoriamente em nossos cálculos, quantidade suficiente para gerar resultados estatisticamente confiáveis.

Para implementar o cálculo de $C(l,t)$, consideramos que l é um múltiplo inteiro da distância p entre primeiros vizinhos na matriz \mathbf{M} e que todos os pares de pontos com $l - \frac{p}{2} \leq |(i',j') - (i,j)| < l + \frac{p}{2}$ estão separados pela distância l , como esquematizado na figura 3.1(b).

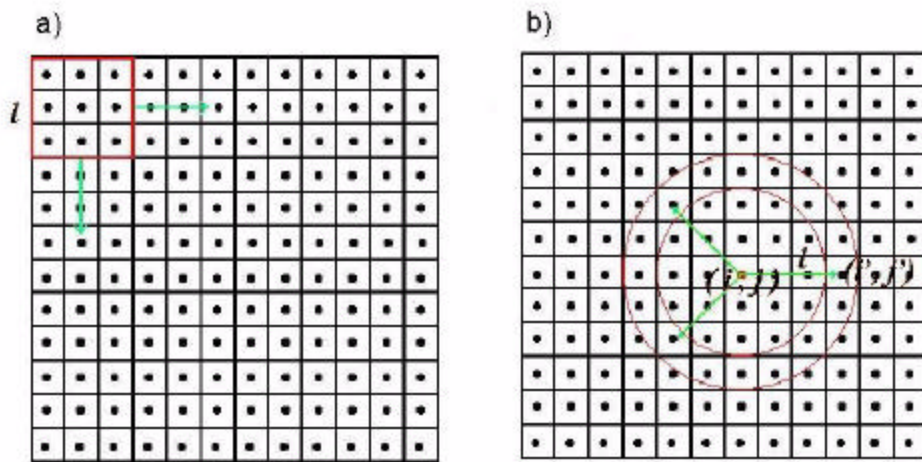


Figura 3.1 – Esquema de cálculo das funções rugosidade local e correlação: a) Para cada tamanho l de caixa, a média $\langle \rangle_{\mathbf{L}}$ é feita varrendo \mathbf{M} com submatrizes \mathbf{L} . b) Todos os pontos (i',j') situados entre

as duas circunferências são considerados a uma distância l do ponto origem (i, j) .

Da análise de $C(l, t)$ e $W(l, t)$ em função de l será possível determinar o expoente de rugosidade α se a lei de potência (5) for obedecida, com l em vez de L para $l \ll \varepsilon$, onde ε é um comprimento característico da morfologia superficial, neste caso o comprimento de correlação $x_{//}$. Desse modo, analisamos os gráficos log-log de $C(l, t)$ e $W(l, t)$ e obtivemos por regressão linear o valor de α [6, 15, 16].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a finalidade de obter resultados fundamentados, foram realizadas muitas imagens e por conseqüência muitos gráficos. Por estes motivos selecionamos apenas alguns resultados de maior importância para a apresentação neste relatório.

4.1 Expoente Rugosidade α

As imagens topográficas utilizadas para esta análise foram adquiridas conforme o procedimento exposto na seção 3.3. Analisamos o expoente rugosidade α dos filmes M2#4, M2#5, M3#3 e M3#5.

A tabela 4.1 apresenta os expoentes máximos e mínimos obtidos segundo os gráficos de correlação e rugosidade para *scans* de 1, 2, 5, 10 e 15 μ m, ambos versus o comprimento, representados respectivamente por α_c e α_R .

Amostras	α_c min	α_c max.	α_R min	α_R max
M2#4	0.41	0.79	0.53	0.87
M2#5	0.33	0.56	0.39	0.57
M3#3	0.31	0.61	0.29	0.62
M3#5	0.35	0.79	0.38	0.77

Tabela 4.1: Resumo do expoente rugosidade obtidos para cada amostra.

Nas amostras M2#4 e M3#3 os expoentes obtidos segundo a correlação (a_c) e rugosidade (a_R) variam no mesmo sentido, porém na amostra M2#4 o valor de a aumenta conforme diminuimos a área de varredura e na amostra M3#3 ocorre o oposto. Lembramos que a amostra M2#4 possui aglomerados e a amostra M3#3 possui depressões circulares.

Nas amostras M2#5 e M3#5 a_c e a_R variam em sentidos opostos, da seguinte forma: a_c diminui e a_R aumenta conforme aumentamos a área de varredura. Estas amostras são caracterizadas por uma superfície rugosa com algumas estruturas mais altas, como apresentado no relatório parcial na seção 4.1.b.

Comparando os valores obtidos para a_c e a_R com as estruturas presentes em suas respectivas imagens, podemos afirmar que a variação 0.3 – 0.5 para a_c e 0.29 – 0.6 para a_R corresponde a imagens compostas de 70-80% de estruturas planas e a variação 0.5 – 0.8 para a_c e 0.6 – 0.9 para a_R corresponde a imagens compostas de 70-80% de estruturas do tipo aglomerado. Observamos também que as imagens de filmes com depressões apresentam uma faixa de valores de a menor do que os filmes com estruturas do tipo aglomerado.

Este resultado despertou o interesse de investigar detalhes do comportamento de a para as diferentes estruturas presentes no filme. Em especial, estamos interessados na estrutura do tipo aglomerado, pois esta surge em maior densidade em amostras hidratadas.

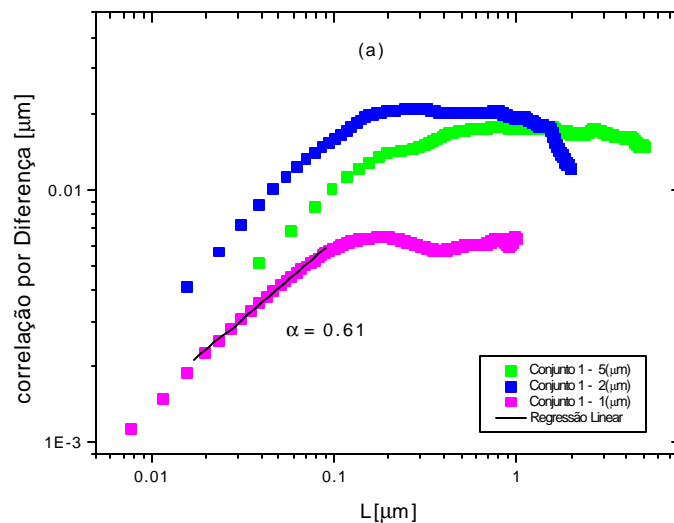
Assim, para analisar este resultado escolhemos a amostra M2#4 por dois motivos:

- Em seu processo de síntese houve hidratação;
- Possui alta densidade de estruturas do tipo aglomerado.

O procedimento da seção 3.3 foi realizado 3 vezes, ou seja, fizemos 3 conjuntos de imagens, onde cada conjunto foi realizado em uma região diferente da mesma amostra e possui scans de 1, 2, 5, 10 e 15 μm .

Os gráficos presentes na figura 4.1 resumem os resultados obtidos para os três conjuntos do filme M2#4 e através deles podemos analisar o comportamento de a , $x_{//}$ e w_{sat} . Podemos dizer que os gráficos presentes na figura 4.1 resumem os resultados dos outros filmes, já que suas curvas apresentam mesmo aspecto dos gráficos da figura 4.1.

Observe também que existe uma variação de $x_{//}$ para diferentes tamanhos de *scans*. Porém, esta variação não é significativa, pois ocorre devido à composição característica da topografia. A variação de $x_{//}$ é maior em *scans* de $1\mu\text{m}$, pois a região onde foi adquirida a imagem pode ter muitas estruturas altas, como pode abranger apenas a parte plana. Esse fator deve ser considerado principalmente ao analisarmos $x_{//}$ pela função correlação (figura 4.1(a)), pois essa função é calculada por uma amostragem de 1000 pontos, como explicado na seção 3.5. Desta forma a estatística da função rugosidade para a variação média da altura é melhor, retornando resultados mais confiáveis.



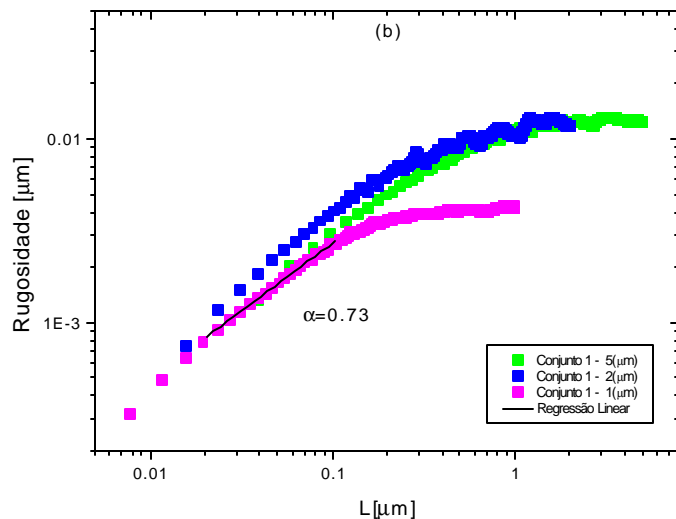


Figura 4.1 Gráficos feitos a partir de um conjunto de imagens de mesmo *offset* (a) correlação em função do comprimento de escala; (b) Rugosidade em função do comprimento de escala.

A rugosidade de saturação possui valores próximos como podemos observar no gráfico da figura 4.1 (b). Novamente, enfatizamos a não homogeneidade da amostra, o que também influencia em nossos resultados, tanto para a rugosidade de saturação como para o comprimento de correlação.

Os gráficos da figura 4.1 possuem a regressão linear com seu respectivo α , para exemplificar o método utilizado para a obtenção do expoente rugosidade, como mencionado na seção 3.5. Note que desprezamos os primeiros pontos no momento de fazer a regressão, pois estes possuem dimensões da ordem da dimensão da ponta.

Com a finalidade de analisar individualmente o expoente rugosidade, o comprimento de correlação e a rugosidade de saturação, adquirimos imagens de filmes diferentes contendo, apenas com estruturas planas ou apenas aglomerados. Essas imagens possuem *scans* pequenos de 500nm a 1 μ m, justamente para estudarmos apenas a estrutura de interesse.

A figura 4.2 apresenta imagens de uma região unicamente plana e outra região apenas com estruturas do tipo aglomerado, ambas do filme M2#4. As imagens destas regiões não foram feitas com o mesmo *offset* do conjunto de imagens presente nos gráficos da figura 4.1. Observe na figura 4.2 (a) que a região plana da amostra é formada por estruturas do tipo grão. Esses grãos têm dimensão lateral na faixa de 30 a 50 nm. A rugosidade pico-avale dessas estruturas está em torno de 3.8nm e a rugosidade quadrática média 0.3nm. Esses valores concordam com os valores obtidos na análise da rugosidade apresentados no relatório parcial na seção 4.2. Fizemos o mesmo trabalho sobre outras amostras e os resultados também mostram concordância no que já foi discutido no relatório parcial.

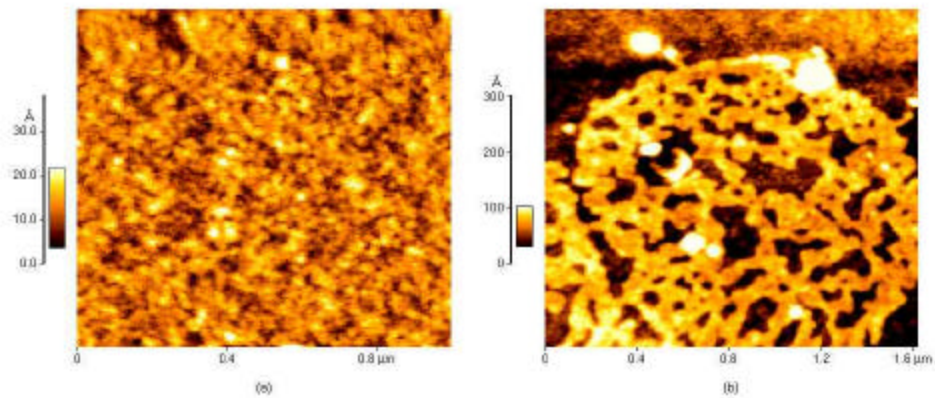


Figura 4.2: amostra M2#4(a) região plana com área de varredura $1 \times 1 (\mu\text{m})^2$ (b) região com estruturas do tipo aglomerado com área de varredura $1.6 \times 1.6 (\mu\text{m})^2$

Reunimos na figura 4.3 os gráficos obtidos para regiões unicamente planas. Selecionamos 3 amostras: M2#5, sintetizada em DMSO, porém sem contato com água; M3#2, sintetizada em DMSO e realizada a hidratação; e M2#4 mesmo processo da M3#2.

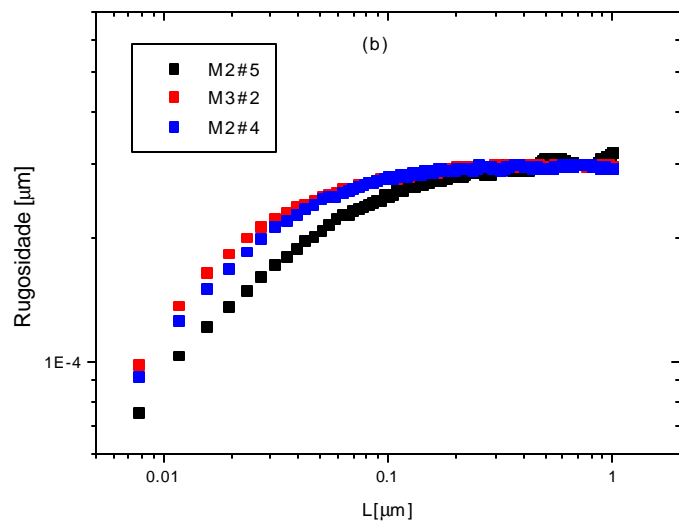
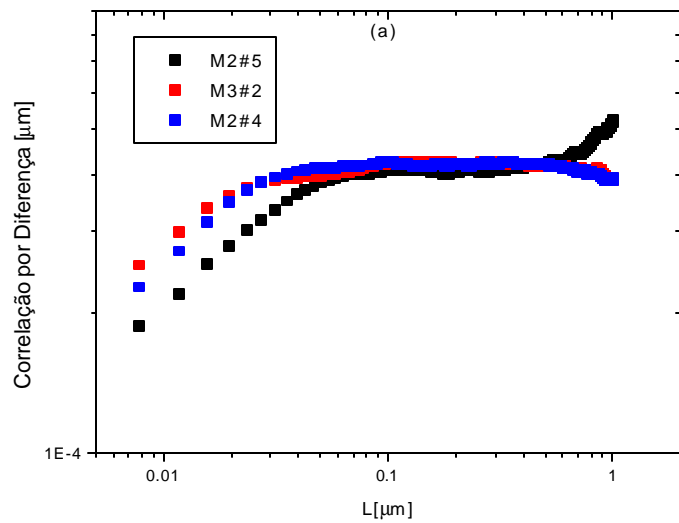
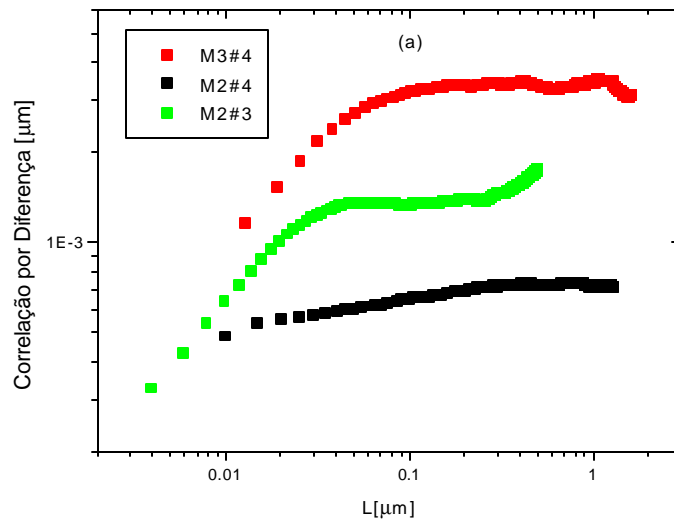


Figura 4.3 Gráficos feitos a partir de imagens com estruturas unicamente plana (a) correlação em função do comprimento de escala; (b) Rugosidade em função do comprimento de escala.

Note que apesar das amostras M2#5 e as outras duas possuírem processos de síntese diferentes a parte plana de todas elas apresentam mesmo comportamento quanto a α , $\xi_{//}$ e w_{sat} .

Na figura 4.4 reunimos os gráficos obtidos para regiões com cerca de 80% de sua composição com estruturas do tipo aglomerado. Seleccionamos 3 amostras: M3#4, sintetizada em DMSO, porém sem contato com água; M2#4, sintetizada em DMSO com hidratação; e M2#3 mesmo processo da M2#4, porém o filme é depositado pelo processo LB.



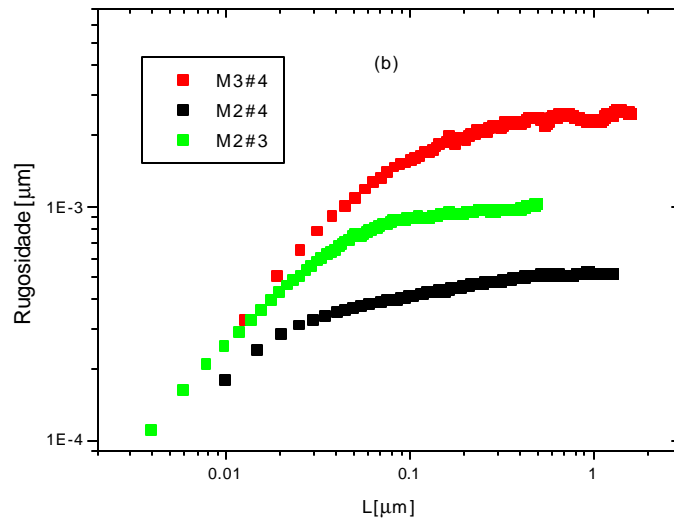


Figura 4.4 Gráficos feitos a partir de imagens constituídas em 80% de estruturas do tipo aglomerado (a) correlação em função do comprimento de escala; (b) Rugosidade em função do comprimento de escala.

Observe que quando analisamos os aglomerados de filmes com processos de síntese diferentes, α , $\xi_{//}$ e w_{sat} apresentam comportamentos diferentes. Novamente, os resultados nos levam a acreditar que a formação dos aglomerados está relacionada com o processo de síntese.

A figura 4.5 apresenta os gráficos de correlação e rugosidade versus o comprimento de escala para as imagens presentes na figura 4.2. Nestes gráficos podemos observar a diferença no comportamento de α , $\xi_{//}$ e w_{sat} , para estruturas unicamente planas e apenas estruturas com aglomerados. Note que o comprimento de correlação é menor para a região plana do que para a região com aglomerados. Para imagens constituídas em sua maior parte por aglomerados o valor de $\xi_{//}$ é da ordem de duas vezes o tamanho do grão. No caso da predominância de estruturas planas o comprimento de correlação é da ordem do tamanho do grão.

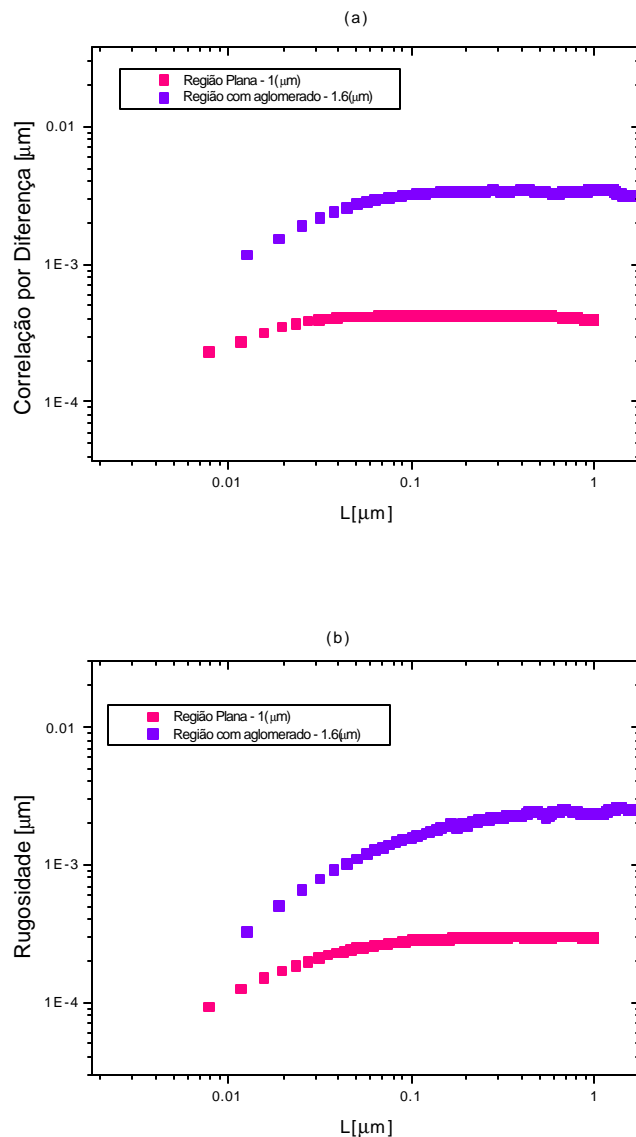


Figura 4.5 Gráficos feitos a partir das imagens da figura 4.2(a) correlação em função do comprimento de escala; (b) Rugosidade em função do comprimento de escala.

5. Conclusão e Trabalho Futuro

Neste relatório, apresentamos a continuação do trabalho que tem sido realizado na caracterização estrutural de filmes de melanina. Os resultados deste relatório, assim como os resultados apresentados no relatório parcial, indicam a presença de diferentes estruturas dependendo da maneira como a amostra é sintetizada.

As amostras sintetizadas em DMSO e posteriormente hidratadas em água apresentam valores expoente rugosidade e comprimento de correlação maiores do que os filmes sintetizados em água ou sintetizados em DMSO não hidratados. Lembramos que o mesmo resultado foi obtido para os valores de rugosidade, resultado exposto no relatório parcial.

Os resultados obtidos na seção 4.1 deste relatório indicam que podemos utilizar α , $\xi_{//}$ e w_{sat} para analisar a superfície, como previsto na teoria exposta na seção 2.2, contanto que tomemos o cuidado de separar as diferentes estruturas presentes nos filmes. Além disso, os resultados nos mostram comportamentos de α , $\xi_{//}$ e w_{sat} distintos quando tratamos de estruturas diferentes e podemos correlacionar esses resultados com o processo de síntese dos filmes. Devido estes resultados, acreditamos que a região plana se forma com a deposição planar de estruturas formadas na solução ou na própria síntese da melanina, e a formação dos aglomerados está relacionada com a reação de pontos específicos da amostra à presença de água na superfície ou umidade do ar, assim pretendemos continuar especulando sobre esses resultados.

O trabalho referente ao período da disciplina Iniciação Científica – F590 se encerra aqui. Porém, pretendemos continuar investigando sobre a formação dos aglomerados através das técnicas fractais utilizadas até agora. Além disso, vamos correlacionar os resultados obtidos com modelos não-locais adequados a polímeros existentes na literatura, por exemplo, o DLA (*Diffusion-Limited Aggregation*) [6, 17]. Outra idéia que pretendemos colocar em prática é hidratar o filme, acompanhando o processo através da aquisição de imagens de microscopia de força atômica.

6. Referências

- [1] Y.L.Lyubchenko et al., Scanning Microsc. 9, 705 (1995).
- [2] Z. Shao et al., Adv. Phys. 45, 1 (1996).
- [3] C.Bustamante, C. Rivetti e D. J. Keller, Curr.Opin.Struct.Biol. 7, 709 (1997).

- [4] A.Engel, C-A. Schoenenberger e D.J.Müller, *Curr.Opin.Struct.Biol.* 7, 279 (1997)
- [5] M.Cynthia Goh, Atomic Force Microscopy of Polymer Films, in *Advances in Chemical Physics*, Volume XCI, ed. I.Prigogine e S.A.Rice (John Wiley and Sons, NY, 1995)
- [6] A.-L.Barabási and H.E.Stanley, *Fractal concepts in surface growth* (Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995)
- [7] ver, por exemplo, http://www.di.com/app_notes/spmtechnology_appnotes.htm
- [8] F.Family and T.Vicsek, eds, *Dynamics of Fractal Surfaces* (World Scientific, Singapore, 1991)
- [9] F.Family and T.Vicsek, “Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and ballistic model”, *J. Phys. A* 18, L75 (1985)
- [10] F.Family, “Rough surfaces: scaling theory and universality”, in *Universalities in Condensed Matter Physics*, edited by R.Jullien, L. Peliti, R.R. and N. Boccara (Springer-Verlag, Berlin, 1998)
- [11] F. Family, “Dynamic scaling and phase transitions in interface growth”, *Physica A* 168, 561 (1990)
- [12] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982)
- [13] J. Feder, *Fractals* (Plenum Press, New York, 1988)
- [14] T. Vicsek, *Kinetic Growth Phenomena*, 2nd Edition (World Scientific, Singapore, 1992)
- [15] J. Krug, “Origins of scale invariance in growth processes”, *Advances in Physics* 46, 139 (1997)
- [16] A. Brunde and S. Havlin, eds, *Fractals in Science* (Springer-Verlag, Berlin, 1994)
- [17] P. Meakin, *Phys. Rep.* 235, 189 (1993)
- [18] *Melanins and Melanogenesis*, G. Prota, Academic Press, New York, 1992]
- [19] S.N. Dezdério and C.F.O. Graeff a ser publicado.
- [20] P.J.Gonçalves, Tese de Mestrado Universidade de São Paulo, FFCLRP/USP