

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO SPIANDORELLO

**DETERMINAÇÃO DE FERRO, NÍQUEL E CROMO (VI) A PARTIR DE
IMAGENS DIGITAIS**

Porto Alegre, julho de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO SPIANDORELLO

**DETERMINAÇÃO DE FERRO, NÍQUEL E CROMO (VI) A PARTIR DE
IMAGENS DIGITAIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Orientador

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozzebon

Co-Orientadora

Porto Alegre, julho de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu pai José Ângelo Spiandorello (*in memórian*)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proteger e guiar em todos momentos. A minha namorada Ana Paula Ribeiro Soares sempre ao meu lado. Ao meu irmão Marcus Vinícius Spiandorello e minha mãe Ilda Cardoso Ribeiro Spiandorello pelo carinho. A minha prima Caroline Ribeiro por me inspirar nos estudos da Química.

Aos professores Dr. Marco Flores Ferrão e Dra. Dirce Pozzebon pelo projeto de pesquisa e orientação, além do incentivo e confiança depositados em meu trabalho.

A professora Dra. Morgana Dessuy, por participar da banca examinadora.

Aos colegas do laboratório D-216 em especial ao Marcelo Caetano Alexandre Marcelo, Camila Corrêa, Fernanda Carla Böck e Layane Lenardon Vinciguerra por todo auxílio nesse projeto.

A colega de Química Industrial e Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Jamila Sales Bitencourt e ao colega de Química Industrial Eduardo Santos Vasconcelos, pela amizade e companheirismo.

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica, baseada em imagens digitais, para a determinação de ferro e níquel em aço, couro curtido e sedimento marinho certificado e para cromo (VI) em cimento, banho químico de metais e resíduo de laboratório. Soluções coloridas foram obtidas a partir da complexação do ferro com a o-fenantrolina, níquel com a dimetilglioxima (preparada em meio amoniacal) e cromo (VI) com a difenilcarbazida. Foram preparadas curvas de calibração dos analitos ferro e níquel, cuja faixa de concentração variou de 0 a 2,5 mg L⁻¹, já para o cromo (VI) a faixa de concentração variou do 0 a 375 µg L⁻¹. Para a obtenção das imagens por escâner foram pipetadas alíquotas de 2 mL das soluções coloridas das amostras sobre um vidro com tampa de fundo branco posicionado sobre uma borracha preta com um recorte quadrado ao centro da mesma, (esse recorte na borracha faz com que uma porção da imagem proveniente na amostra seja adquirida pelo escâner), uma caixa internamente de cor preta cobria todo sistema. Já na obtenção das imagens pela câmera de telefone celular foi posicionado internamente a uma caixa de cor interna preta, uma célula de absorção, preenchida até ao menisco com solução colorida, posicionada atrás de uma abertura frontal nesta caixa, o sistema era iluminado internamente com uma lâmpada fluorescente branca. Para a validação da metodologia aplicada comparou-se as concentrações em amostras de couro com relação a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e para amostras de aço, cimento, banho químico de metais e resíduo de laboratório em relação a espectrometria de absorção molecular no visível. Os coeficientes de determinação (R²) obtidos das curvas de calibrações para escâner e telefone celular para o ferro foram de 0,9964 e 0,9944, para o níquel foram 0,9935 e 0,9994 e para o cromo (VI) foram de 0,9975 e 0,9976, respectivamente. Os limites de detecção (L.D.s) do ferro foram 0,39 mg L⁻¹ e 0,27 mg L⁻¹, para o níquel foram 0,14 mg L⁻¹ e 0,35 mg L⁻¹ e para o cromo foram 5,93 µg L⁻¹ e 23,3 µg L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos mediante as técnicas independentes e por imagem digitais foram concordantes entre si. Quanto ao sedimento marinho, as concentrações de ferro e níquel encontradas foram concordantes com as certificadas. Concluiu-se que o método proposto pode ser utilizado para a determinação quantitativa de ferro, níquel e cromo em diferentes matrizes.

Palavras – Chaves: imagens digitais; escâner, câmera de telefone celular; ferro; níquel; cromo(VI).

ABSTRACT

In the present work was updated once with the analytical, based on digital images, for the determination of iron and nickel in steel, short leather and aluminum decal, certified and for chromium (VI) in cement, chemical glass and liquid bath laboratory. Colored solutions were obtained from the complexation of iron with o-phenanthroline, nickel with dimethylglyoxime (prepared in ammoniacal medium) and chromium (VI) with diphenylcarbazide. Calibration curves of the iron and nickel analytes were prepared, whose concentration range varied from 0 to 2.5 mg L⁻¹, whereas for chromium (VI) the concentration range varied from 0 to 375 µg L⁻¹. To obtain the images by scanning, 2 ml aliquots of the colored sample solutions were pipetted onto a glass with a white bottom cap placed on a black rubber with a square cutout in the center of the sample (this cut in the rubber causes a portion of the image from the sample is acquired by the scanner), an internally black box covered every system. Already in obtaining the images by the cell phone camera was internally positioned to a black inner color box, an absorption cell, filled to the meniscus with colored solution, positioned behind a front opening in this box, the system was illuminated internally with a white fluorescent lamp. For the validation of the applied methodology the concentrations in leather samples were compared with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and for samples of steel, cement, chemical bath of metals and laboratory residue in relation to spectrometry of visible molecular absorption (UV-Vis). The determination coefficients (R²) obtained from the calibration curves for scanner and cell phone for the iron were 0.9964 and 0.9944, for nickel were 0.9935 and 0.9999 and for chromium (VI) were 0.9975 and 0.9976, respectively. The limits of detection (LDs) of the iron were 0.39 mg L⁻¹ and 0.27 mg L⁻¹, for the nickel were 0.14 mg L⁻¹ and 0.35 mg L⁻¹ and for the chromium were 5.93 µg L⁻¹ and 23.3 µg L⁻¹, respectively. The results obtained by the independent techniques and by digital image were concordant among themselves. Regarding the marine sediment, the concentrations of iron and nickel found were in agreement with the certified ones. It was concluded that the proposed method can be used for the quantitative determination of iron, nickel and chromium in different matrices.

Keywords: digital images; scanner; cell phone camera; iron; nickel; chromium (VI).

ABREVIACÕES

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*)
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
AOAC – *Association of Official Analytical Chemistry*
EURACHEM – *Analytical Chemistry Group*
ISO – *International Standardization Organization*
LD – Limite de detecção
NBR – Norma Brasileira
R – Vermelho (*red*)
G – Verde (*green*)
B – Azul (*blue*)
H – matiz (*hue*)
S – Saturação (*saturation*)
V – brilho (*value*)
L – Luminosidade (*Lightness*)
r – Vermelho relativo
g – Verde relativo
b – Azul relativo
CMY – Modelo de cores baseado nas cores secundárias ciano, magenta e amarelo
CMYK – Variante do modelo CMY, onde K denota a cor preta
HSI – Modelo de cores baseado na matiz, saturação e intensidade
I – Intensidade (*intensity*)
RGB – Modelo de cores baseado nas cores primárias vermelho, verde e azul
UV-Vis – Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível
NIR – espectroscopia no infravermelho próximo (do inglês *near infrared spectroscopy*)
MDF - *Medium Density Fiberboard*
Pixel - *Picture Element*
HSV - Modelo de cores baseado no matiz, saturação e brilho
YIQ - padrão NTSC de TV em cores
CIE – Comissão internacional de iluminação (do inglês *Commission Internationale de l'Eclairage*)
ICH - *International Conference on Harmonisation's*
INMETRO – Instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia
ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária
PTFE-PFA – politetrafluoretileno – perfluoroalcóxi
pH – potencial hidrogeniônico
LEDs – Diodo Emissor de Luz (do inglês *Light Emitting Diode*)
E. R. – o erro relativo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cubo de cores RGB.....	5
Figura 2. Modelo de cores HSV no cubo de cores RGB.....	6
Figura 3. Cone de cores HSV.....	7
Figura 4. Cone de cores deformado RGB.....	8
Figura 5. Quelação do ferro com orto-fenantrolina.....	11
Figura 6. Quelação do níquel com dimetilglioxima.....	12
Figura 7. Reação cromo (VI) com difenilcarbazida.....	13
Figura 8. Célula de obtenção de imagens digitais por escâner. a) fundo da célula de vidro. b) anteparo da célula de cor branca. c) fundo da célula de vidro posicionada sobre recorte da borracha. d) caixa posicionada sobre escâner.....	22
Figura 9. Caixa para obtenção de imagens digitais por câmera de telefone celular. a) célula de quartzo posicionada a 7 cm da abertura b) caixa fechada para obter imagens.....	23
Figura 10. Seleção de recortes de imagens digitais.....	23
Figura 11. Janela com dados numéricos para parâmetros de cores.....	24
Figura 12. Imagem das amostras da curva de calibração para o ferro.....	25
Figura 13. Curva de calibração reflectância versus concentração.....	26
Figura 14. Curva de calibração reflectância versus concentração obtida por câmera de telefone celular para o ferro.....	26
Figura 15. Curva de calibração absorvância versus concentração obtida pelo.....	27
Figura 16. Imagem das amostras da curva de calibração para o níquel.....	29
Figura 17. Curva de calibração reflectância versus concentração obtida por.....	30
Figura 18. Curva de calibração reflectância versus concentração obtida por.....	30
Figura 19. Curva de calibração absorvância versus concentração obtida por.....	31
Figura 20. Imagem das amostras da curva de calibração do cromo (VI).....	33
Figura 21. Curva de calibração reflectância versus concentração obtida por.....	33
Figura 22. Curva de calibração reflectância versus concentração obtida por câmera de telefone celular para o cromo (VI).....	34
Figura 23. Curva de calibração absorvância versus concentração obtida por UV-Vis para o cromo (VI).....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis (aço); material certificado (sedimento marinho) e ICP OES (couro) para a determinação de ferro.....	28
Tabela 2. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis (aço); material certificado (sedimento marinho) e ICP-OES (couro) para a determinação de níquel.....	32
Tabela 3. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis para a determinação de cromo (VI).....	35
Tabela 4. Coeficientes angulares e limites de detecção (L.D.) para ferro e níquel.....	36
Tabela 5. Coeficientes angulares e limites de detecção (L.D.) para cromo (VI).....	37
Tabela 6. Custo de reagentes e quantidades.....	38
Tabela 7. Custo das vidrarias.....	39
Tabela 8. Custo dos equipamentos utilizados no processo de tratamento das amostras.....	39
Tabela 9. Custo dos equipamentos utilizados na quantificação dos analitos.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	2
2.1 OBJETIVO GERAL.....	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4.1 IMAGENS DIGITAIS.....	4
4.1.1 Modelo de Cor.....	4
4.1.2 Modelo RGB.....	5
4.1.3 Modelo HSV.....	6
4.1.4 Sistemas de Interface por coordenada.....	7
4.1.5 Aplicações de Imagens Digitais.....	8
4.2 O ELEMENTO FERRO.....	10
4.2.1 Método para determinação de Ferro.....	10
4.3 O ELEMENTO NÍQUEL.....	11
4.3.1 Método para determinação de Níquel.....	12
4.4 O ELEMENTO CROMO (VI).....	12
4.4.1 Método para determinação de cromo (VI).....	13
4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	13
4.5.1 Método de Calibração.....	13
4.5.2 Figuras de Mérito.....	15
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
5.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	18
5.2 MATERIAIS, REAGENTES E SOFTWARE.....	18
5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	19
5.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DAS AMOSTRAS E CALIBRAÇÃO.....	20
5.5 OBTENÇÃO DAS IMAGENS POR ESCÂNER.....	21
5.6 OBTENÇÃO DAS IMAGENS POR CÂMERA DE TELEFONE CELULAR.....	22
5.7 TRATAMENTO DAS IMAGENS.....	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	25
6.1.1 Curvas de Calibração para o Ferro.....	25
6.1.1.1 Quantificação de ferro por escâner.....	25
6.1.1.2 Quantificação de ferro por câmera de telefone celular.....	26
6.1.1.3 Quantificação de ferro por UV-Vis.....	27
6.1.1.4 Comparação entre os métodos para determinação de ferro.....	27
6.1.2 Curvas de Calibração para o Níquel.....	29
6.1.2.1 Quantificação de níquel por escâner.....	29
6.1.2.2 Quantificação de níquel por câmera de telefone celular.....	30
6.1.2.3 Quantificação de níquel por UV-Vis.....	30
6.1.2.4 Comparação entre os métodos para determinação de níquel.....	31
6.1.3 Curvas de Calibração para o Cromo (VI).....	33
6.1.3.1 Quantificação de cromo (VI) por escâner.....	33
6.1.3.2 Quantificação de cromo por telefone celular.....	33
6.1.3.3 Quantificação de cromo (VI) por UV-Vis.....	34
6.1.3.4 Comparação entre os métodos para determinação de cromo (VI).....	35
6.2 LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.).....	36

7. AVALIAÇÃO DE CUSTOS.....	38
8. PERSPECTIVAS.....	40
9. CONCLUSÃO.....	41
10. BIBLIOGRAFIA.....	42

1. INTRODUÇÃO

Imagens digitais capturadas por câmaras fotográficas e/ou celulares podem ser utilizadas como metodologia analítica, tendo como principais vantagens menores custos, consumo de reagentes e geração de resíduos. Além disso, dependendo do caso, é de caráter não destrutiva^[1].

Determinações de analitos, em diversos tipos de matrizes, baseadas em imagens digitais têm sido realizadas, com exatidão comprovada. Na determinação de Cr(VI) em solos da Antártica^[2], na determinação de nitrito e nitrato em água^[3], e na quantificação de etanol em bebidas^[4] sendo em alguns casos encontradas uma boa correlação entre os resultados obtidos mediante imagens digitais e UV-Vis. Na determinação sulfito em vinho, vinagre, água de coco e suco de caju^[5] e na determinar a acidez total nos vinhos tintos^[6] utilizou-se titulação iodométrica para sulfito e ácido-base sem indicador na determinação de acidez. Nessas determinações por imagens digitais, a luz refletida é tratada utilizado um *software* de tratamento de imagens para obter os valores numéricos de cada uma das três cores primárias e é interpolada numa curva de calibração, preparada com soluções de concentração conhecida.

Já na avaliação de adulterantes em leite de vaca,^[7] a eficácia da análise por imagem digital foi comprovada mediante comparação dos resultados obtidos por NIR (*near infrared spectroscopy*). Outras aplicações relatadas na literatura foram na classificação de refrigerantes do tipo cola, laranja e guaraná a partir de imagens digitais^[8] onde foram identificadas as semelhanças e a relação de agrupamentos formados e encontrou-se uma correlação entre as cores dos refrigerantes.

Diante deste contexto, o emprego de imagens digitais como uma metodologia de baixo custo comparado aos métodos de validação acima mencionados utilizando a colorimetria, determinação de compostos corados (cromóforo) obtidos pela reação entre o composto a ser analisado e o reagente (reagente cromogênico)^[9], originando um produto colorido, em problemas químicos combinado a quimiometria é um cenário ainda pouco explorado, tendo como principais vantagens a simplicidade e o baixo custo. Assim várias metodologias clássicas da colorimetria podem ser revisitadas e adequadas aos dispositivos de baixo custo empregando quimiometria de imagens digitais.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi propor por uma metodologia simples e de baixo custo com fins educacionais. Quantificou-se ferro e níquel em amostras de aço, couro curtido ao tanino e sedimento marinho, e cromo (VI) em banho químico de metais, cimento e resíduo de laboratório a partir de imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular a partir de complexos coloridos formados a partir das reações do ferro com a o-fenantrolina, o níquel com a dimetilglioxima e do cromo (VI) com a difenilcarbazida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar a metodologia de imagens digitais obtidas a partir de escâner;
- Aplicar a metodologia de imagens digitais obtidas a partir de câmera de telefone celular;
- Comparar os resultados obtidos por escâner e câmera de telefone celular com os resultados obtidos a partir de técnicas independentes demonstrando a sua aplicabilidade.

3. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O presente trabalho apresenta como proposta tecnológica a quantificação dos elementos ferro, níquel e cromo (VI) a partir da captura de imagens digitais de um escâner e de uma câmera digital de celular para sua utilização educacional.

Os resultados obtidos pela metodologia aplicada foram comparados com UV-Vis, ICP OES^[10] e material certificado^[11]. Parâmetros de exatidão e de precisão foram utilizados para certificarmos a validação da metodologia proposta.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 IMAGENS DIGITAIS

Uma imagem digital é uma matriz de x linhas e y colunas com um número finito de estruturas, onde x e y são números inteiros. O pixel (abreviação de *Picture Element*) refere-se a cada elemento dessa matriz. Quanto maior o número de pixels melhor será a resolução da imagem.

Utilizamos 1 *byte* para cada componente na codificação de uma cor. Os valores de pixel são números binários de comprimento k , chamado de profundidade de bits (ou apenas "profundidade") da imagem. Um pixel pode representar qualquer um de 2^k valores diferentes (equação 1). Quanto maior a profundidade da cor, maior o número de tons que uma imagem pode assumir.

$$2^k = \text{número de tons} \quad (1)$$

O layout exato de nível de bit de um Pixel individual depende do tipo de imagem. Imagens binárias, codificados utilizando um único bit (0 ou 1) por pixel, preto ou branco. Imagens em escala de cinza (*grayscale*), único canal que representa a intensidade, brilho ou densidade da imagem. Imagens a cores baseadas nas cores primárias vermelho (R), verde (G) e azul (B) que será discutida na seção 4.1.2, e as imagens a cores com quatro ou mais componentes de cor, baseado na cor subtractiva CMYK (Ciano-Magenta-Amarelo-Preto)^[12].

4.1.1 Modelo de Cor

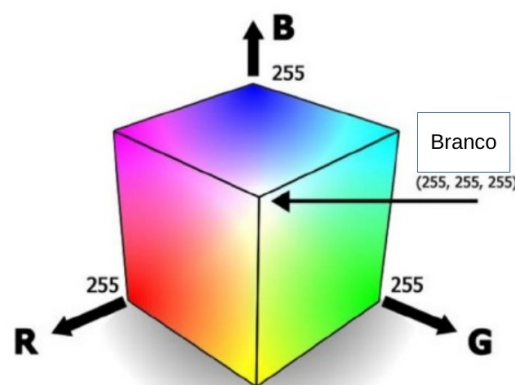
Uma cor pode ser descrita como uma percepção visual relativa a uma sensibilidade dos olhos a diferentes componentes espectrais da luz^[12]. Já os modelos de cores servem para classificar e quantificar as cores de acordo com sua tonalidade, saturação e luminosidade ou brilho, em um formato padronizado^[13]. Um modelo de cores é uma representação tridimensional na qual cada cor é representada por um ponto no sistema 3-D^[14]. Temos o modelo RGB onde três feixes de luz interagem aditivamente, e modelos subtrativos, por exemplo o CMY (Cyan-Magenta-Yellow). As cores primárias subtrativas deste modelo são o ciano (*cyan*), magenta (*magenta*) e amarelo (*yellow*). Nesse sistema as cores são obtidas pela subtração do comprimento de onda da luz branca, por isso a cor resultante corresponde à luz que é refletida^[15]. Temos ainda CMYK (variante do modelo CMY, onde K denota black), YIQ (padrão NTSC de TV em cores) e HSI (hue, saturation, intensity), às vezes também denominado HSV (hue, saturation, value)^[16]. Nesse trabalho foram utilizados os modelos RGB e HSV que serão descritos a seguir.

4.1.2 Modelo RGB

O sistema de imagens RGB (*red, green e blue*) compreende as cores vermelho (R-red), verde (G-green) e azul (B-blue). O modelo RGB pode ser visualizado como um cubo tridimensional em que as três cores primárias formam o eixo das coordenadas. Os valores de RGB, geralmente são normalizados para o intervalo [0,1]. O valor um (1) corresponde à intensidade máxima com que a cor primária pode ser representada no gráfico e o valor zero (0) à intensidade mínima.^[17]

Alternadamente temos as cores secundárias CMY (ciano, magenta e amarelo) em outros três vértices. A cor preta se localiza na origem desse cubo e oposto encontra-se a coloração branca, além disso, entre essas duas cores há a escala de cinza (pontos em que valores RGB são iguais). Numa imagem digital baseada no sistema de cor RGB, para carregar as informações digitais dos componentes vermelho, verde e azul são usados 8 bits (1 byte) para cada cor, isso significa que, os componentes do sistema RGB só podem assumir 256 níveis discretos de intensidade. Como observaremos na Figura 1, o valor de cada cor primária varia de 0 a 255, onde 0 é ausência de cor e 255 é a intensidade máxima^[15].

Figura 1. Cubo de cores RGB



Fonte: Burger, W.; et al, 2009

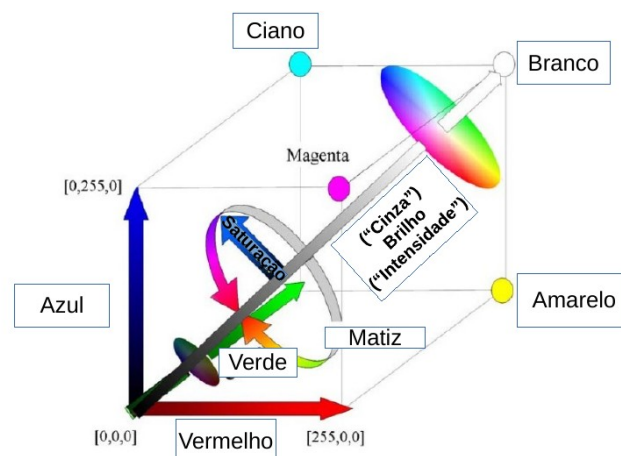
Segundo a Comissão internacional de Iluminação (CIE – Commission Internationale de l'Eclairage) cada pixel é definido pelos valores de intensidade do vermelho (R, em $\lambda \approx 700$ nm), verde (G, na $\lambda \approx 545$ nm) e azul (B, na $\lambda \approx 435$ nm). Portanto, um tom de cor corresponde a um ponto em um espaço tridimensional formado pelos eixos RGB. A luz branca é obtida quando há a intersecção das três cores primárias (vermelho, verde e azul) e a diagonal do cubo que representa o modelo RGB resulta na cor cinza. As cores primárias ou secundárias (estas originadas a partir de combinações das cores primárias) quando combinadas possibilitam a representação de qualquer tonalidade de cor^[15].

4.1.3 Modelo HSV

O modelo de cores HSV (*hue, saturation e value*) baseia-se na percepção humana das cores^[15]. Matiz (*hue*) definimos como a cor comum especificada pelo comprimento de onda dominante numa distribuição de espectro, por exemplo, vermelho, laranja ou violeta. Muitas vezes é medida em graus angulares, variando de 0° a 360°. Saturação (*saturation*) é uma expressão para a força ou pureza de uma cor comparada ao matiz. A intensidade de uma cor muito saturada é concentrada perto do comprimento de onda dominante. A coordenada de saturação é plotada ao longo do eixo radial, e medida como uma porcentagem que varia de 0% (cinza) a 100% (totalmente saturado). Luminosidade, intensidade e brilho (*Lightness, Intensity e Value*) refere-se ao quanto uma cor é clara ou escura. Mudanças de brilho podem ser realizadas com a mistura da cor com diferentes proporções de branco e preto. Medido geralmente como uma porcentagem de 0% (preto) a 100% (branco).^[12]

O HSV é frequentemente representado num sistema de coordenadas cilíndricas análogo a (r, θ , z). Como observaremos na Figura 2, o eixo (luminosidade, intensidade e brilho) (*Lightness, Intensity e value*) ao longo da diagonal ou cinza em RGB, como o eixo vertical (z); a coordenada radial do eixo cinza define a saturação (*saturation*); o ângulo de azimutal sobre o eixo luminosidade, brilho e intensidade (cinza) é o ângulo de matiz (*hue*)^[12].

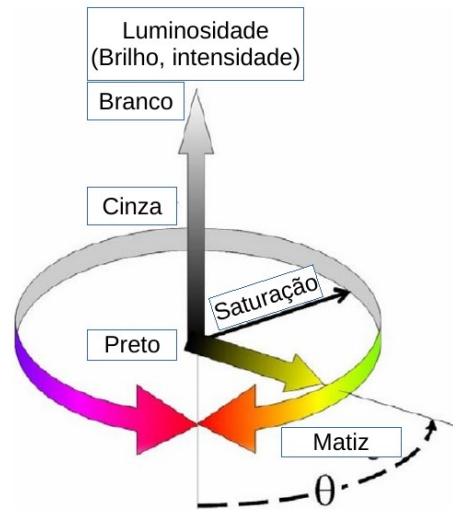
Figura 2. Modelo de cores HSV no cubo de cores RGB



Fonte: Easton, R. L., 2010

Na Figura 3 temos o recorte do cone representativo do modelo de cores HSV. O eixo central representa luminosidade, intensidade e brilho; a distância radial a saturação; e o círculo abaixo a matiz.

Figura 3. Cone de cores HSV



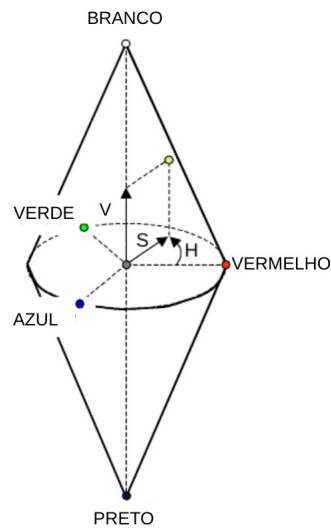
Fonte: Easton, R. L., 2010

Neste trabalho foram testados componentes do modelo RGB, e do modelo HSV (hue, saturation, value – matiz, saturação, valor), HSI (hue, saturation, intensity – matiz, saturação, intensidade) e HSL (hue, saturation, luminance – matiz, saturação, iluminação)^[12].

4.1.4 Sistemas de Interface por coordenada

Utilizando as propriedades de Matiz, Saturação e Brilho (ou alguma grandeza relacionada com a luminância) é muito mais fácil para o usuário especificar uma cor e depois obter o valor RGB. Criou-se uma abstração para o cubo RGB deformando-o em um cone com duas pontas. Como observaremos na Figura 4, esse cone é construído tomando-se o eixo de brilho como o eixo maior, e perpendicular a esse eixo define-se o plano de crominância. Neste plano as matizes possíveis são colocadas em um círculo. Quanto mais próximo ao eixo de brilho menor a saturação, mais afastado maior a saturação^[18].

Figura 4. Cone de cores deformado RGB



Fonte: Scuri, A. E., 2002

Esse modelo utiliza valores normalizados de vermelho, verde e azul (r , g e b). Estes percentuais recebem o nome de coeficientes tricromáticos e são dados pelas equações 2, 3 e 4 abaixo.

$$r = \frac{R}{R+G+B} \quad (2)$$

$$g = \frac{G}{R+G+B} \quad (3)$$

$$b = \frac{B}{R+G+B} \quad (4)$$

Também foi utilizado o valor de luminosidade (L), o qual é calculado a partir da equação 5 ^[15].

$$L = R+G+B \quad (5)$$

4.1.5 Aplicações de Imagens Digitais

Análises químicas baseadas em imagens digitais têm sido realizadas, com exatidão comprovada.

Na determinação de Cr(VI) em solos na Antártica, em um método de extração alcalina à quente de Cr(VI) de amostras do solo onde ao extrato é adicionado difenilcarbazida formando-se um composto de coloração violeta. Nessa determinação foi utilizado um escâner de mesa para registrar imagens de Cr(VI). Os autores utilizaram o método de mínimos

quadrados parciais construídos com parâmetros obtidos das imagens digitais. Os resultados da metodologia proposta foram consistentes com aquelas obtidas pelo método oficial com UV-Vis a 540 nm obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,991^[2].

Na determinação de Sulfito em vinho, vinagre, água de coco e suco de cajuonde foi encontrada uma boa correlação entre os resultados obtidos mediante imagens digitais e com a vantagem da geração de menos resíduos quando comparada a titulação iodométrica para sulfito. Neste trabalho, para a captura de imagens digitais, o controle de luz no compartimento interno, assegurou a reprodutibilidade das imagens reduzindo efeitos das sombras e reflexos nos vasos de reação foram reduzidos. O uso LEDs também elimina o uso de flash para captura de imagem, permitindo o uso de câmeras digitais de baixa resolução sem ou ter sistemas de baixa qualidade.

Outro exemplo de aplicação de métodos baseados em imagem digital é a determinação de nitrito em água, com boa sensibilidade, exatidão (comprovada através de resultados obtidos por espectrofotometria) e robustez, demonstrando o potencial de aplicação do método para substâncias que absorvem/emitem região visível do espectro electromagnético. Essas determinações por imagens digitais, a luz refletida é interpolada numa curva de calibração, preparada com soluções de concentração conhecida. É utilizado um *software* de tratamento de imagens para obter os valores numéricos de cada uma das três cores primárias.

Na avaliação de adulterantes em leite de vaca foi observado que a água em concentração superior a 7% (m/v) pode ser detectada através da análise por imagem digital. Foi constatado também que a contaminação do leite por NaOH e diluição com soro de queijo podem ser detectadas por imagens digitais. A eficácia da análise por imagem digital foi comprovada mediante comparação dos resultados obtidos por NIR (*near infrared spectroscopy*), a qual tem sido utilizada com sucesso para detectar a adulteração^[7].

Na classificação de refrigerantes a partir de imagens digitais foi encontrada correlação entre as cores dos refrigerantes do tipo cola, laranja e guaraná, os quais foram eficientemente classificados por métodos quimiométricos^[8].

Na quantificação de etanol em bebidas foi proposto um teste colorimétrico pontual e um método baseado em imagem digital. As imagens digitais foram capturadas usando uma câmera digital em uma câmara de plástico portátil projetada com controle de iluminação interna. As imagens foram decompostas por uma abordagem RGB usando programas livremente disponíveis. O canal R apresentou a melhor linearidade, com duas faixas de concentração linear de etanol: de 1,0% a 20,0% v/v ($r = 0,999$) e de 25,0% a 50,0% v/v ($r =$

0,980), com limites de detecção e quantificação de 0,25% e 0,85% v/v, respectivamente, para a primeira curva analítica. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos usando um método espectrofotométrico em um nível de confiança de 95%^[5].

Em outro trabalho baseado em imagens digitais para determinação da acidez total em vinhos tintos por meio da titulação ácido-base,^[6] onde antocianinas presentes nos vinhos são utilizadas como indicadores pois mudam de cor dependendo do pH do meio. Mudança verificada na cor nas imagens digitais obtidas durante a titulação. Devido a isso o ponto final pode ser localizada com precisão e exatidão. Valores baseados em RGB foram empregados para construir curvas de titulação, e os respectivos pontos finais foram localizados pelas curvas da segunda derivada. Os resultados foram comparados com o método de referência^[19] e aplicando o teste t no nível de confiança de 95%.

4.2 O ELEMENTO FERRO

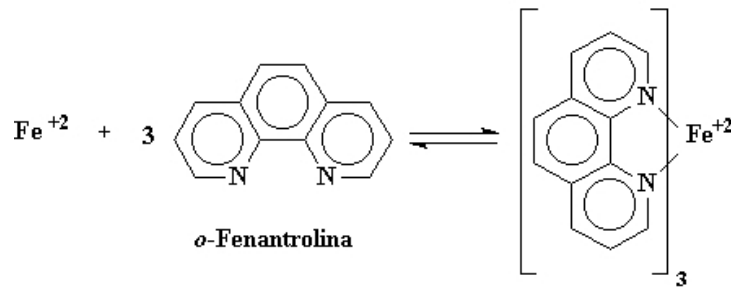
O ferro, quimicamente puro, é um metal branco prateado, tenaz e dúctil com ponto de fusão a 1535 °C. O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que do oxigênio, do silício e do alumínio. Ainda, os metais ferro e níquel constituem a maior parte do núcleo da terra. Os principais minérios de ferro são a hematita, Fe₂O₃, a magnetita, Fe₃O₄, a limonita, FeO(OH) e a siderita, FeCO₃ (pequenas quantidades de pirita, FeS₂, também são encontradas. Comercialmente o metal é encontrado raramente puro. Geralmente o metal contém pequenas quantidades de carbureto, siliceto, fosfeto e sulfeto de ferro e um pouco de grafite. Contaminantes que possuem um papel importante na resistência de estruturas metálicas de ferro^[20].

Os principais estados de oxidação do ferro são ferro (II) e ferro (III). O ferro (II) é a espécie mais estável, e existe em solução aquosa e o ferro (III) é ligeiramente oxidante^[20].

4.2.1 Método para determinação de Ferro

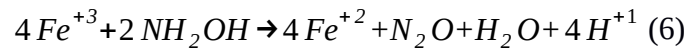
A determinação do íon Fe²⁺ pode ser realizada por meio da reação com a o-fenantrolina o que resulta em um complexo de cor alaranjado-vermelho, [(C₁₂H₈N₂)₃Fe]²⁺, conforme Figura 5 a seguir.

Figura 5. Quelação do ferro com orto-fenantrolina



Fonte: Norma Técnica SABESP NTS 010

Este complexo corado que se presta para a determinação absorciométrica de ferro. Também pode ser utilizado para determinação do elemento por imagens digitais obtidas por escâner e câmera digital de celular. O complexo corado é estável por longos períodos na faixa de pH 2 a 9^[21]. O íon ferro (III) pode ser reduzido com cloreto de hidroxilamônio ou hidroquinona conforme equação 6 a seguir.



Em presença de citrato, deve-se usar hidroquinona como agente redutor. Porém, a hidroquinona não pode ser usada em presença de titânio, que produz coloração marrom^[22].

4.3 O ELEMENTO NÍQUEL

O níquel é um metal duro, branco, prateado e dúctil, maleável e muito tenaz, funde á 1455 °C e é ligeiramente magnético^[23]. O níquel é o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Seus minérios de importância comercial são os sulfetos, que geralmente estão misturados com sulfetos de ferro e cobre, e depósitos aluviais de silicatos e de óxidos/hidróxidos. O minério mais importante é a pentlandita, (Fe, Ni)₉S₈, que sempre apresenta uma proporção Fe:Ni de 1:1, geralmente associado com um FeS, denominada pirrotita, ambos tem cor de bronze^[20].

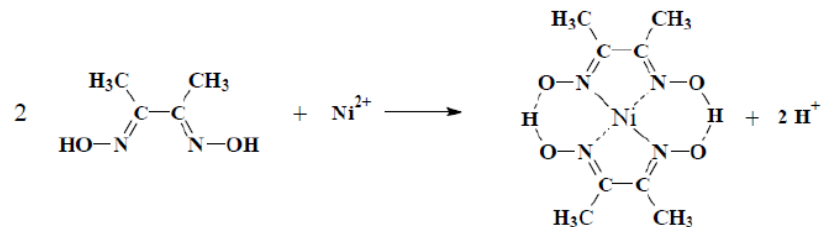
O elemento níquel pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-I) a (IV), mas sua química é dominada pelo níquel (II). Os íons $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ são verdes e estáveis em solução e em muitos compostos simples. O níquel (II) também forma muitos complexos simples, que geralmente são quadrados planares ou octaédricos. Os elementos nos estados de oxidação mais elevados são mais estáveis^[20].

4.3.1 Método para determinação de Níquel

A determinação de pequenas quantidades de níquel pode ser baseada na coloração

vermelha ou marrom formada pela adição da dimetilglioxima a uma solução amoniacal contendo níquel e previamente tratada com um agente oxidante, por exemplo bromo. Na Figura 6 temos a quelação do níquel a partir da reação com a dimetilglioxima.

Figura 6. Quelação do níquel com dimetilglioxima

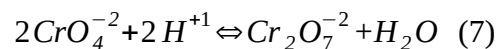


Fonte : Vogel, I. A.,1981.

A interferência de ferro trivalente é reduzida a um mínimo por meio da adição ácido tartárico que complexa o mesmo e uma solução alcoólica do precipitante. A adição de leve excesso de hidróxido de amônio provoca a precipitação do níquel como dimetilglioximato de níquel. Complexos de níquel com estado de valência maior do que dois podem ser os responsáveis pela coloração do composto^[21].

4.4 O ELEMENTO CROMO (VI)

O cromo é metal branco, cristalino e não consideravelmente dúctil ou maleável. Funde a 1765°C. Em ácido sulfúrico diluído o cromo é atacado lentamente com a formação de hidrogênio. Em solução aquosa o cromo forma três tipos de íons; os cátions cromo (II) e cromo (III) e os ânions cromato (CrO_4^{-2}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) no qual o cromo é hexavalente, com estado de oxidação +6. Estes íons são derivados do trióxido de cromo, CrO_3 . Os cromatos são facilmente transformados em dicromatos com a adição de ácido, equação 7.



A reação é reversível. Em soluções neutras (ou alcalinas), o íon cromato é estável, enquanto, em soluções ácidas, os íons dicromato serão predominantes. Os íons cromato e dicromato são agentes oxidantes fortes^[23].

A configuração eletrônica do cromo no estado fundamental é d^5s^1 em números quânticos secundários, com orbitais semi-preenchidos estáveis, facilitando que forme-se compostos onde o metal se encontra nos estados de oxidação (+II) e (+IV)^[20]. No caso do cromo os íons nos estados (II), (III), (VI) são os mais importantes. O cromo (II) é redutor, o cromo (III) é o mais estável e o mais importante e o cromo (VI) é fortemente oxidante^[20].

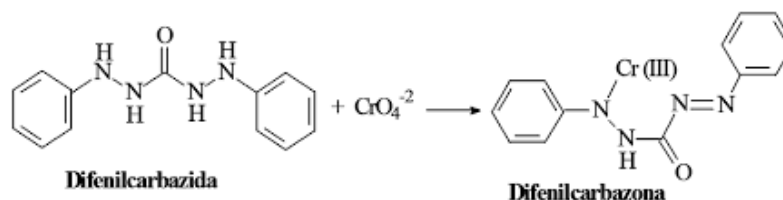
A toxicidade do cromo está limitada aos compostos de cromo (VI), estes apresentam

ação irritante e corrosiva no corpo humano. A inalação, por exemplo, do cromo (VI), além de causar grave irritação das vias respiratórias, já foi reconhecida como um carcinogênico humano (isto é, cancerígeno). Apesar da Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelecer o limite para o consumo humano, de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, não há estudos científicos que comprovem qual o nível de cromo ingerido pode vir causar a doença^[24].

4.4.1 Método para determinação de cromo (VI)

Em solução de ácido mineral diluído, a difenilcarbazida produz uma cor violeta solúvel. Como observaremos na Figura 7, durante a reação, o cromato é reduzido a cromo (III), formando-se a difenilcarbazona; esses produtos de reação, por sua vez, produzem um complexo com coloração violácea ^[23].

Figura 7. Reação cromo (VI) com difenilcarbazida



Fonte : Vogel, I. A.,1981.

4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Validação analítica é a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos específicos para seu uso pretendido são atendidos^[25]. A validação do método proposto é realizada por parâmetros de efeito de matriz, seletividade, exatidão e precisão ^[26]. Atualmente, existem várias organizações internacionais que oferecem orientações na validação de métodos analíticos, tais como a AOAC^[27], a American Society for Testing and Materials (ASTM)^[28], Analytical Chemistry Group (EURACHEM)^[29], International Conference on Harmonisation's (ICH)^[30], International Standard Organization (ISO)^[31] etc.

4.5.1 Método de Calibração

A calibração é uma operação que relaciona uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada, para um sistema de medida sob determinadas condições^[32]. Os métodos de calibração existentes podem ser divididos quanto à complexidade ou dimensionalidade dos dados. Em modelos de calibração de ordem zero é usado um único valor da medida experimental por amostra (escalar), ou seja, é uma calibração univariada^[33].

Os métodos de calibração univariada necessitam que a grandeza que é medida

diretamente no sistema, por exemplo, a absorvância de um composto, seja livre de interferentes que possam provocar desvios entre sua relação com a propriedade de interesse^[33]. Um exemplo clássico é da lei de Beer-Lambert, equação 8, que relaciona uma quantidade de luz absorvida, à concentração das espécies absorventes ^[34].

$$A=\epsilon bc \quad (8)$$

Onde:

- A é a absorvância de uma determinada espécie química;
- c é a concentração;
- ϵ é a absorvância molar em determinado comprimento de onda;
- b o caminho ótico ^[21].

No processo de calibração consideramos duas etapas. A primeira considera uma série de amostras com os valores X (concentrações) conhecidos, onde são medidas as respostas e ajustados os valores na curva de calibração^[35]. Na segunda etapa, as amostras com valores X na curva de calibração relação entre a resposta instrumental y e a concentração do analito x na maioria das análises está próxima da linear, e pode ser descrita pela equação 9 ^[36].

$$y=a \cdot x+b \quad (9)$$

Onde;

- a representa o coeficiente angular;
- b representa o coeficiente linear;
- y representa a reflectância em análises obtidas por imagens digitais e absorvância em análises por espectrofotometria;
- x representa a concentração em (mg L^{-1}) para ferro e níquel e ($\mu\text{g L}^{-1}$) para cromo (VI).

4.5.2 Figuras de Mérito

A aplicabilidade e o alcance de um método durante as operações de rotina de um laboratório é assegurada estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito, na etapa de validação^[31]. Fatores como seletividade, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, sensibilidade do método, representada pelos limites de detecção (L.D.), precisão, exatidão e robustez são indicadores quantitativos

do escopo e do bom desempenho das técnicas.^{[25],[33]}

Linearidade: corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse, dentro de um determinado intervalo de concentrações onde o método será aplicado.^{[30],[37]} Após descrever a equação da reta formada pelo gráfico da medida observada *versus* concentração, pode-se avaliar a linearidade pelo valor coeficiente de regressão “a”, o intercepto “b” (equação 9) e o coeficiente de determinação “R²”^[33]. A ANVISA^[25] recomenda um R²>0,99 e o INMETRO^[38] um valor de R²>0,90.

Sensibilidade: é uma medida de sua habilidade em discriminar pequenas diferenças na concentração do analito. Dois fatores limitam a sensibilidade: a inclinação da curva de calibração e a reprodutibilidade ou precisão do dispositivo de medida. Entre dois métodos que apresentam a mesma precisão, aquele que apresenta a curva de calibração mais inclinada (com maior coeficiente angular “a” equação 9), será mais sensível^[39].

Limite de detecção: representa a concentração ou massa mínima, do analito que pode ser detectada com um dado nível de confiança. Esse limite depende da razão da magnitude do sinal analítico em relação a grandeza da flutuação estatística do sinal do branco^[39].

$$LD = \frac{10 \cdot s}{a} \quad (10)$$

Onde:

- *LD* representa o limite de detecção
- *s* representa o desvio padrão amostral;
- *a* representa o coeficiente angular da equação da reta^[40].

Precisão: é o grau de concordância mútua entre dados que foram obtidos da mesma forma. A precisão fornece uma medida do erro aleatório ou indeterminado em uma análise. As figuras de mérito da precisão incluem o *desvio padrão absoluto*, o *coeficiente de variação* e a *variância*^[39]. As equações 11 e 12, a seguir serão necessárias para a aplicação da equação 13, para a determinação de precisão na quantificação de ferro, níquel e cromo (VI).

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (11)$$

Onde:

- \bar{x} representa a média;
- $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ representa as leituras efetuadas em cada amostra;
- n representa o número de leituras efetuadas.

$$s = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{n-1} \quad (12)$$

Onde:

- s representa o desvio padrão da amostra;
- x_i representa os valores encontrados;
- \bar{x} representa a média;
- n representa o número de amostras.

$$C.V. = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (13)$$

Onde:

- $C.V.$ representa o coeficiente de variação;
- s representa o desvio padrão relativo da amostra;
- \bar{x} representa a média.

Exatidão: Expressa o grau de concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como verdadeiro ou de referência^[39]. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação, adição de padrão^[41].

A partir da equação 14 tem-se a exatidão do método em comparação com os dados obtidos anteriormente descritos^[25].

$$E.R. = \frac{\text{Concentração média experimental} - \text{Concentração Teórica} \times 100}{\text{Concentração teórica}} \quad (14)$$

Onde:

- $E.R.$ representa o erro relativo

- *Concentração média experimental* representa o valor obtido experimentalmente ou média aritmética de valores obtidos;
- *Concentração Teórica* representa o valor aceito como verdadeiro^[38].

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INSTRUMENTAÇÃO

As imagens foram obtidas mediante a utilização de escâner (HP Scanjet 300), celular (Samsung modelo Galaxy A3). A amostra de couro foi decomposta em forno micro-ondas (Speed Wave 4, marca Berghoff), o sedimento marinho em forno mufla (Sanchis, Modelo BL) e o aço mediante aquecimento em chapa elétrica. Para o ajuste do pH foi utilizado pHmetro da Analion (modelo PM 608). A comprovação dos resultados obtidos através de imagens digitais, veio por meio de um espectrofotômetro da (Pró-Análise V1100) e da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado da (Optima 2000 DV, PerkinElmer).

5.2 MATERIAIS, REAGENTES E SOFTWARE

Foram utilizados ácido fluorídrico (HF) 78%, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, ácido clorídrico (HCl) 37%, o-fenantrolina, cloreto de hidroxilamina, hidróxido de amônio (NH_4OH), iodo (I_2), solução tampão de acetato de sódio (CH_3COOH/CH_3COONa , pH = 6,86), tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e álcool metílico todos procedentes da Merck®. Foram também utilizados ácido nítrico (HNO_3) 63%, dimetilglioxima, ácido tartárico, difenilcarbazida, todos da marca Synth. Foram preparadas as soluções cloreto de hidroxilamônio 5% (m/v), de o-fenantrolina 0,25% (m/v), de ácido tartárico 20% (m/v), de iodo 0,1 mol L^{-1} e de dimetilglioxima 0,2% (m/v). Todas as soluções foram preparadas em água pura, exceto as de dimetilglioxima, que foi preparada em solução aquosa de NH_4OH (diluída 1:1 com água - 50% v/v) e difenilcarbazida que foi diluída em uma solução 1:1 em 50 mL de álcool metílico e 50 mL de água ultrapura com a adição de 3 gotas de H_2SO_4 . No preparo das soluções e das amostras foi utilizada água ultrapura (com resistividade de 18,2 $m\Omega cm$) purificada em sistema Milli-Q da Millipore (modelo Intergral-5). As soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementares de níquel, ferro e cromo, cada uma contendo 1000 mg L^{-1} do elemento, todas procedentes da Merck®.

Para os recortes das imagens brutas e obtenção dos valores numéricos destas imagens de RGB e seus respectivos valores relativos r, g e b além dos valores de HSV e HSI foi utilizado o software ChemoStat®. Um software desenvolvido que possui técnicas de correção, transformação dos dados e detecção de amostras anômalas. A partir dele é possível gerar uma grande variedade de gráficos e tabelas que permitem a análise dos resultados os quais podem ser exportados em inúmeros formatos^[42].

5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Aço: foram pesados exatamente 200 mg da amostra de aço em forma de limalhas e transferidos para um copo becker com capacidade para 200 mL. Posteriormente, foram adicionados 5 mL de HCl diluído 1:1 (5 mL de HCl + 5 mL de H₂O) e a mistura foi aquecida até a reação cessar. Em seguida foram adicionados à mistura 5 mL de HNO₃ diluído 1:1 (5 mL de HCl + 5 mL de H₂O), sendo a solução obtida aquecida lentamente até reduzir o volume da solução para 5 mL, aproximadamente. Em seguida, o frasco com a solução da amostra foi retirado da chapa metálica e foram adicionados 5 mL de água à solução, a qual foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL cujo volume foi completado com água.

Couro curtido ao tanino: foram pesados 300 mg de amostra em forma de serragem e transferidos para frasco de PTFE-PFA (politetrafluoretileno-perfluoroalcóxi) que acompanha o forno de micro-ondas empregado. Foram adicionados 3 mL de HNO₃ e 3 mL de H₂O₂ à amostra contida no frasco. O programa do forno de micro-ondas consistiu de 1) rampa aquecimento de 5 minutos para atingir 160°C, sendo mantida essa temperatura durante 5 minutos à pressão de 30 bar (80% de potência); 2) rampa de aquecimento durante 5 minutos até atingir 190° C, mantendo-se essa temperatura por 15 minutos a 35 bar de pressão (90% de potência) e 3) resfriamento durante 20 minutos. A solução obtida foi transferida para frasco graduado de polipropileno e o volume da solução elevado a 15 mL mediante adição de água. A amostra de couro foi decomposta em triplicata, acompanhada de prova em branco, também em triplicata.

Sedimento marinho: foram pesados 300 mg da amostra de material de referência certificado^[11] em cadinho de platina. Em seguida foram adicionados 2 mL de HNO₃ à amostra no cadinho, sendo o cadinho levado à chapa de aquecimento para evaporar o ácido, com aquecimento brando por 60 minutos. O cadinho foi retirado da chapa e, após esfriar, foram adicionados 2 mL de HF, o qual foi também evaporado mediante aquecimento em chapa elétrica por 60 minutos. O cadinho foi retirado da chapa e na sequência foi adicionado 1 g de Li₂B₄O₇ e cadinho levado a um forno mufla, cuja temperatura foi elevada a 1100°C e assim mantida por 1 hora. Em seguida o forno foi desligado e após 2 horas o cadinho foi retirado e deixado esfriar à temperatura ambiente. Na etapa seguinte o cadinho foi imerso em 100 mL de HNO₃ 10 % (v/v). contido em copo béquer, sob aquecimento a 90 °C em chapa elétrica. Após a solubilização de todo material fundido, o cadinho foi removido e a solução evaporada até reduzir o seu volume a cerca de 10 mL. Esta solução foi, então, transferida para balão volumétrico de 50 mL e o volume completado pela adição de HNO₃ 5% (v/v). A amostra de sedimento marinho foi decomposta em triplicata, acompanhada de três provas em branco.

Cimento: foram pesados 10 g de cimento e adicionados 50 mL de água milli-Q em copo Becker, a mistura foi levada à chapa metálica por 10 minutos em aquecimento brando. Após aquecimento, a amostra foi centrifugada, onde 10 mL do centrifugado foram utilizados para obtenção do sistema corado.

Banho químico de metais: foram realizadas três diluições devido a sua alta concentração. Primeiramente em balão volumétrico de 100 mL pipetou-se 1 mL da solução de banho de químico de metais. Em uma segunda diluição novamente retirou-se uma alíquota de 1 mL da solução diluída e foi levada ao balão volumétrico de 100 mL e posteriormente em balão volumétrico de 10 mL pipetou-se 125 µL da solução diluída. Os volumes em todas as etapas foram ajustadas com água ultrapura.

Resíduo de laboratório: foram realizadas duas diluições, onde na primeira 10 mL da amostra foram pipetadas para balão volumétrico de 50 mL, posteriormente 100 µL da alíquota anterior foram pipetadas em balão volumétrico de 10 mL.

5.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DAS AMOSTRAS E CALIBRAÇÃO

Para a determinação de ferro em aço ou em sedimento marinho foram adicionados 1 mL de solução da amostra, 1 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio, 40 µL de da solução tampão de acetato de sódio, 400 µL da solução de o-fenantrolina em um balão volumétrico de 10 mL, cujo volume foi completado com água. Para o ferro em couro foram transferidos 125 µL de solução da amostra para balão volumétrico de 10 mL, ao qual foram adicionados 1 mL da solução de cloreto de hidroxilamônio, 70 µL de hidróxido de amônio, 400 µL da solução de o-fenantrolina e o volume do balão completado com água. Antes de completar o volume do balão o pH da solução foi elevado a 4,3 com auxílio de pHmetro e gotejamento da solução de NH₄OH. Soluções de calibração na faixa de 0,7 mg L⁻¹ a 2,5 mg L⁻¹ de ferro foram preparadas para a quantificação do elemento em aço, em couro e em sedimento marinho da adição de 1 mL a 7 mL de solução padrão de ferro, 1 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio, 40 µL de da solução tampão de acetato de sódio, 400 µL da solução de o-fenantrolina em um balão volumétrico de 10 mL, cujo volume foi completado com água. Para cada curva e calibração foi preparado um branco, cuja solução foi tratada da mesma forma que as soluções de calibração. A exatidão dos resultados obtidos para o ferro em couro foi avaliada mediante a determinação do elemento por ICP OES, detalhados em outro trabalho^[10]. Para a amostra de aço a exatidão foi comprovada por UV-Vis, e o sistema corado foi desenvolvido da mesma forma. A absorvância do Fe foi medida em 510 nm.

Para a determinação de níquel em aço ou em sedimento marinho, 1 mL de solução da

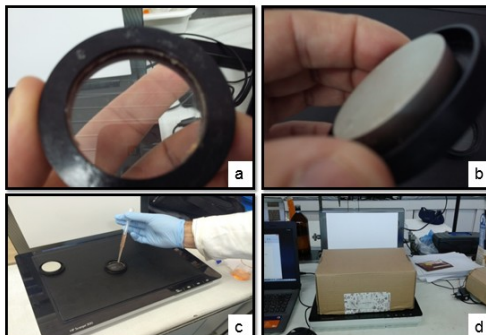
amostra ou para couro foram transferidos 3 mL de solução da amostra foram transferidos para balão volumétrico de 10 mL ao qual foram adicionados 1 mL da solução de ácido tartárico, 1 mL da solução de iodo e 2 mL da solução de dimetilglioxima. Soluções de calibração na faixa de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ Ni foram preparadas da adição de 1 mL a 7 mL e preparadas da mesma forma que nas soluções de quantificação assim como seus respectivos brancos. A exatidão dos resultados obtidos para o níquel em couro foi avaliada mediante a determinação do elemento por ICP OES, detalhados em outro trabalho^[10]. Para a amostra de aço a exatidão foi comprovada por UV-Vis, e o sistema corado foi desenvolvido da mesma forma. A absorvância do Ni foi medida em 450 nm. A faixa de concentração das soluções de calibração variou de $0,7$ a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Para a determinação de cromo (VI) em banho químico de metais foram transferidos de cada $125 \mu\text{L}$ de amostra, para cimento 2 mL e para o resíduo de laboratório $100 \mu\text{L}$ de cada amostra. Nestas foram adicionados, $250 \mu\text{L}$ de ácido fosfórico e 2 mL de solução de difenilcabazida em balões de 10 mL, onde obteve-se um sistema corado. As soluções de calibração variaram na faixa de $75 \mu\text{g L}^{-1}$ a $375 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) foram preparadas da adição de 3,75 mL a 18,75 mL e preparadas da mesma forma que nas soluções de quantificação assim como seus respectivos brancos. Para a avaliação da exatidão para as três amostras utilizou-se o UV-Vis e o sistema corado foi desenvolvido da mesma forma. A absorvância do cromo (VI) foi medida em 540 nm. A faixa de concentração das soluções de calibração variou de $75 \mu\text{g L}^{-1}$ a $375 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.5 OBTENÇÃO DAS IMAGENS POR ESCÂNER

Para a obtenção das imagens por escâner foram transferidos 2 mL das soluções coloridas dos complexos da orto-fenantrolina com o ferro, dimetilglioxima com o níquel e difenilcarbazida com o cromo (VI) para a célula de vidro de fundo circular, Figura 8 (a), com 4 cm de diâmetro x 0,5 cm de profundidade. Na tampa desta célula havia um anteparo de cor branca, Figura 8 (b), para a reflexão da luz do escâner. A célula foi posicionada sobre o escâner em um recorte efetuado na borracha de cor preta, Figura 8 (c), com a parte de vidro voltada para o recorte da borracha de dimensões de 1,5 x 1,5 cm, por onde o escâner captura as imagens digitais das soluções coloridas. Sobre esse sistema ainda temos uma caixa com seu interior com a cor preta a fim de evitar qualquer passagem de luz externa que venham a afetar a robustez do método, figura 8 (d).

Figura 8. Célula de obtenção de imagens digitais por escâner. a) fundo da célula de vidro. b) anteparo da célula de cor branca. c) fundo da célula de vidro posicionada sobre recorte da borracha. d) caixa posicionada sobre escâner

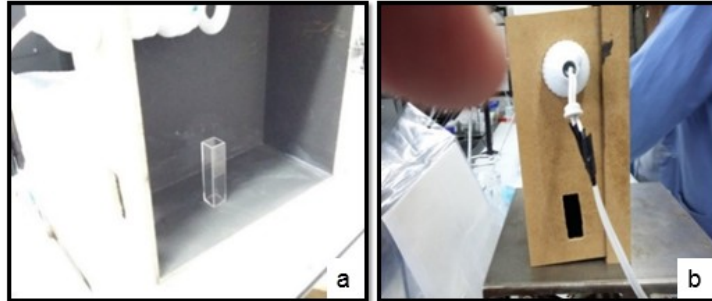


Fonte: autor

5.6 OBTENÇÃO DAS IMAGENS POR CÂMERA DE TELEFONE CELULAR

Para fotografar as soluções coloridas pelo celular foi utilizada uma caixa de madeira, de cor preta no seu interior, medindo 18 x 18 x 6 cm e fechada com tampa. Nesta caixa foi feito um orifício com dimensões de 1,5 x 4 cm para a câmera de celular capturar as imagens. As soluções coloridas foram contidas em uma célula de quartzo, Figura 9 (a). No interior foi introduzida uma pequena lâmpada de luz fluorescente de 9,5 W para iluminar o interior da caixa. O celular foi fixado em uma haste e o foco ajustado a partir do orifício da caixa, para então a imagem ser capturada. Na Figura 9 (b) temos a vista frontal da caixa com a abertura frontal por onde são capturadas as imagens por câmera digital de celular. Após a coleta da amostra em célula de quartzo, está é posicionada a 7 cm da abertura da caixa e a mesma é tampada a fim de, externamente, pelo orifício de abertura da caixa realizarmos a captura das imagens digitais.

Figura 9. Caixa para obtenção de imagens digitais por câmera de telefone celular. a) célula de quartzo posicionada a 7 cm da abertura b) caixa fechada para obter imagens.

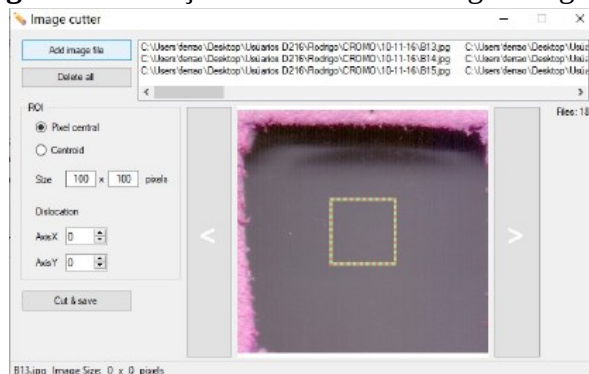


Fonte: autor

5.7 TRATAMENTO DAS IMAGENS

Para o tratamento das imagens tanto por escâner como por telefone celular foi utilizado o software CHEMOSTAT® [42]. O primeiro passo para a avaliação dos resultados é a seleção da região de interesse, que tem por objetivo a padronização de todas as imagens. Na Figura 10 está representada a forma como a seleção é realizada. Neste trabalho foi utilizado uma região de 100 x 100 pixels.

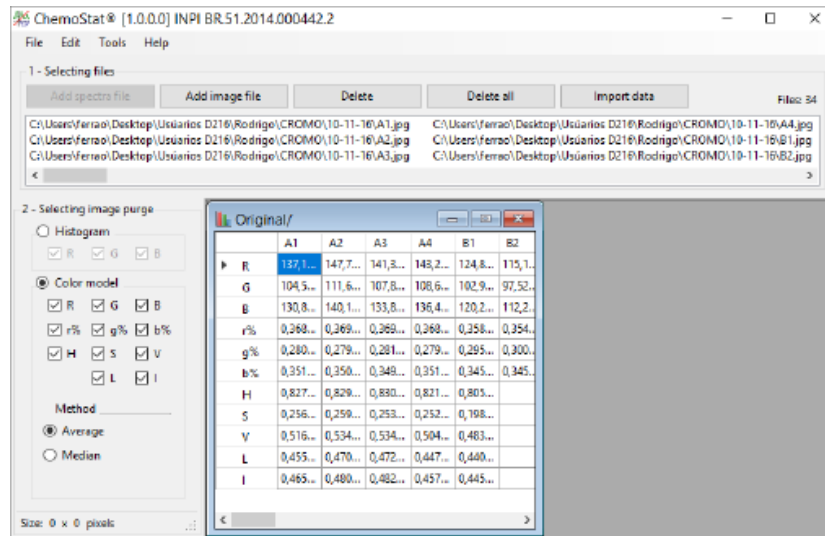
Figura 10. Seleção de recortes de imagens digitais



Fonte: autor

Após selecionadas as regiões de interesses, as imagens recortadas são importadas para o software para a escolha do modo de decomposição pelos canais de cores. A decomposição das imagens pode ser realizada pelo histograma ou pelos canais de cores, sendo ainda possível selecionar o modelo de cálculo por média ou mediana conforme demonstrado na Figura 11.

Figura 11. Janela com dados numéricos para parâmetros de cores



Fonte: autor

Após a decomposição das imagens, os valores obtidos para cada canal são exportados para o Excel, onde são utilizados para construir as curvas de calibração, onde cada canal é equivalente a uma curva.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A partir dos valores numéricos das soluções coloridas de concentrações conhecidas serão obtidas as curvas de calibrações dos parâmetros de cores R, G, B, H, S, V, L, I, r, g e b. A curva do canal saturação (S) que possui o melhor valor de coeficiente de correlação linear (R^2) será utilizada em todos os casos nas confecções das curvas de calibrações.

6.1.1 Curvas de Calibração para o Ferro

A curva de calibração para quantificação de ferro por análise de imagens obtidas por escâner e câmera de telefone celular, Figura 12, é obtida da relação reflectância *versus* concentração e seus dados numéricos foram obtidos pelo elemento de cor saturação (S). Na análise por UV-Vis a quantificação do ferro se dá pela relação absorbância *versus* concentração e seus dados foram obtidos no comprimento de onda de 510 nm. As concentrações de ferro que variaram do branco; 0,7; 1,3; 1,6; 1,9 e 2,5 mg L⁻¹ para os dados numéricos a partir de imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e variaram do branco; 0,7; 1,0 1,3; 1,6; 1,9; 2,2 e 2,5 mg L⁻¹ para os dados obtidos pela absorbância no UV-Vis.

Figura 12. Imagem das amostras da curva de calibração para o ferro

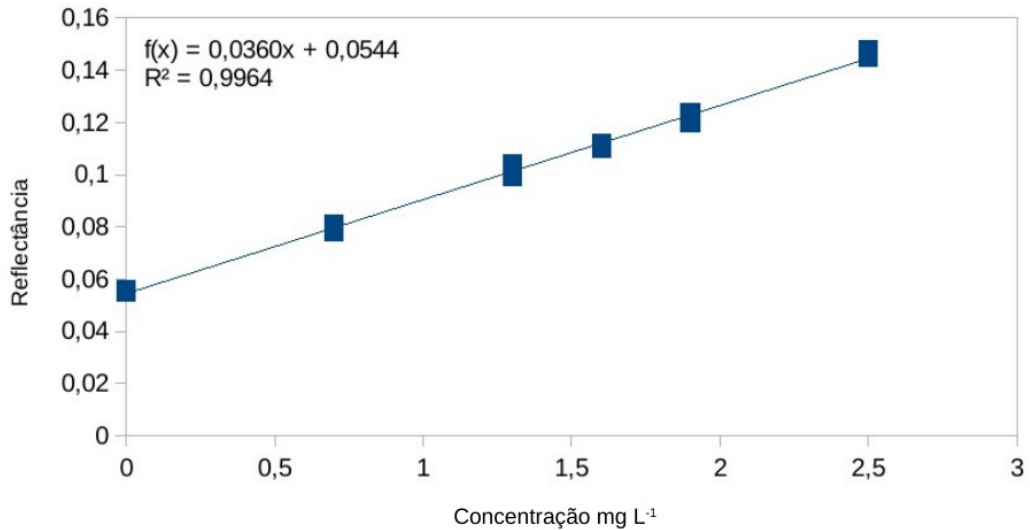


Fonte : autor

6.1.1.1 Quantificação de ferro por escâner

Na Figura 13 abaixo, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para a quantificação de ferro obtidas por análise de imagens digitais capturadas por escâner.

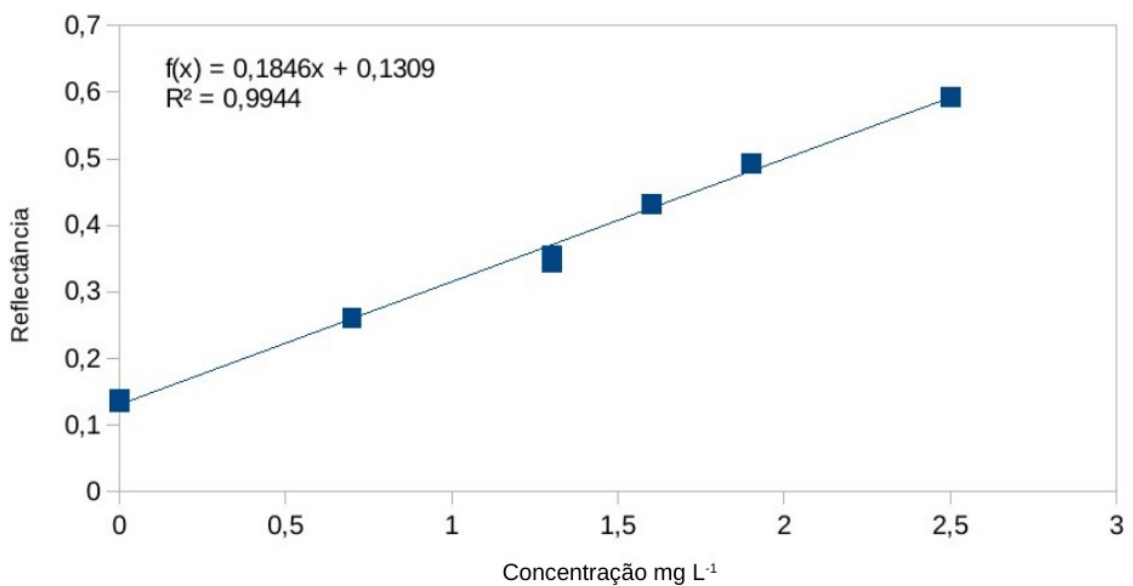
Figura 13. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por escâner para o ferro



6.1.1.2 Quantificação de ferro por câmera de telefone celular

Na Figura 14 a seguir, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para a quantificação de ferro por análise de imagens digitais capturadas por câmera de telefone celular.

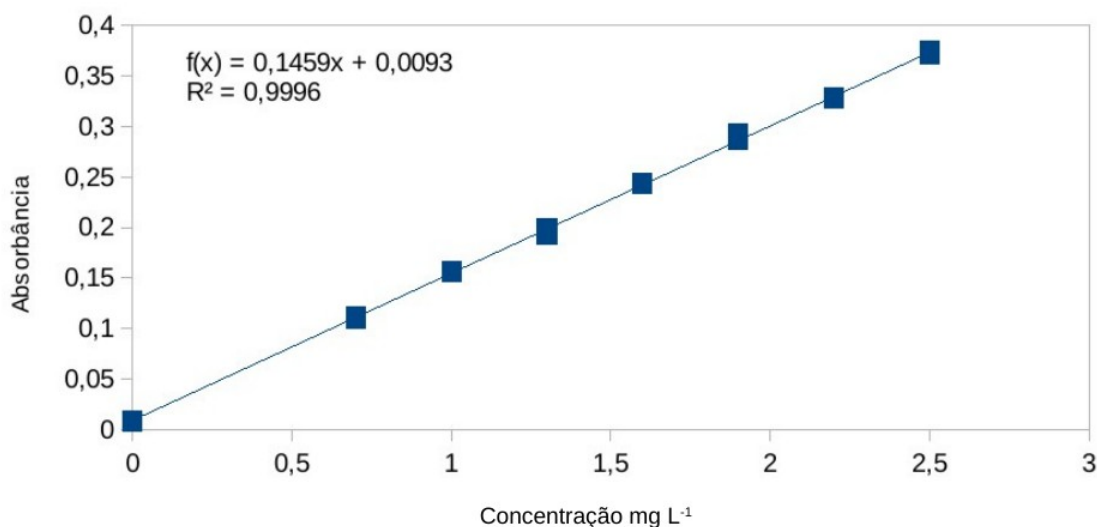
Figura 14. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por câmera de telefone celular para o ferro



6.1.1.3 Quantificação de ferro por UV-Vis

A curva de calibração, Figura 15, foi obtida por UV-Vis é obtida da relação absorvância *versus* concentração. O comprimento de onda de 510 nm para a determinação de ferro foi determinado a partir da máxima absorvância para a solução de maior concentração de ferro na curva de calibração, no caso 2,5 mg.L⁻¹.

Figura 15. Curva de calibração absorvância *versus* concentração obtida pelo UV-Vis para o ferro



6.1.1.4 Comparação entre os métodos para determinação de ferro

A partir das concentrações das amostras obtidas pelas respectivas equações das curvas de calibrações e sabendo que para a amostra de aço foram realizadas quatro diluições em um fator de diluição de 312.500 partindo de uma amostra de 200 mg. Para as amostras de sedimento marinho foram realizadas três diluições em um fator de diluição de 12.500 partindo de uma amostra de 300 mg. Nas amostras de couro foram realizadas duas diluições em um fator de diluição de 2.000 partindo de uma amostra de 300 mg. Dessas informações para obtermos a concentração das três amostras devemos multiplicar o valor de concentração encontrado pelo seu respectivo fator de diluição. Na Tabela 1 abaixo encontramos os valores de concentração de ferro nas suas respectivas amostras. A amostra de sedimento marinho foi comparada com o valor certificado, a amostra de couro com dados da literatura e a amostra de aço com relação ao UV-Vis.

Tabela 1. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis (aço); material certificado (sedimento marinho) e ICP OES (couro) para a determinação de ferro.

Amostra		Aço	Sedimento Marinho	Couro
Valor Esperado	Concentração	937 mg g ⁻¹ (a)	40,90 mg g ⁻¹ (b)	4,53 mg g ⁻¹ (c)
	Desvio Padrão	78 mg g ⁻¹ (a)	0,60 mg g ⁻¹ (b)	0,44 mg g ⁻¹ (c)
Escâner	Concentração	1015 mg g ⁻¹	37,8 mg g ⁻¹	4,00 mg g ⁻¹
	Desvio Padrão	78 mg g ⁻¹	0,4 mg g ⁻¹	1,00 mg g ⁻¹
	C.V.	7,6 %	1,1 %	25 %
	Erro relativo (%)	8,3 %	8,3 %	11,7 %
Telefone Celular	Concentração	1095 mg g ⁻¹	37,5 mg g ⁻¹	5,00 mg g ⁻¹
	Desvio Padrão	78 mg g ⁻¹	0,6 mg g ⁻¹	1,00 mg g ⁻¹
	C.V.	7,1 %	1,1 %	20 %
	Erro relativo (%)	16,9 %	8,3 %	10,4 %

(a) Uv-vis (b) material certificado ^[11] (c) ICP OES ^[10]

Para a quantificação de ferro em amostras de aço tendo como referência UV-Vis pode-se observar que os dados apresentaram boa concordância, dentro de um erro relativo que variou de 8,3 % em relação ao escâner e 16,9 % em relação ao telefone celular. Na quantificação da amostra em sedimento marinho comparada a um material certificado, encontramos uma concordância de 8,3 % nas duas metodologias empregadas. Da mesma forma observamos na análise do couro quando comparado com resultados obtidos por ICP OES, onde o erro relativo variou de 11,7 % em relação ao escâner e 10,4 % em relação ao telefone celular. Podemos concluir que a metodologia empregada é satisfatória na quantificação de ferro em amostras de aço, sedimento marinho e couro curtido ao tanino com um erro relativo dentro de uma faixa de 8,3 % á 16,9%.

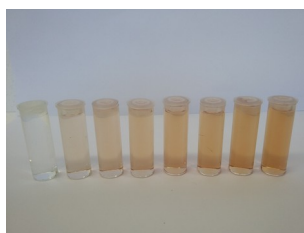
Na análise de imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular para a amostra de aço foi observado um C.V. entre 7,6 % e 7,1 % respectivamente. Na determinação em sedimento marinho para as duas metodologias empregadas um C.V. de 1,1 %, a mais precisa dentre as três amostras, e em couro 25 % para análise de imagens digitais obtidas por escâner

e 20 % em análise de imagens digitais obtidas telefone celular. Estes resultados demonstram que a metodologia aplicada é precisa na determinação de ferro para amostras de aço, sedimento marinho e couro.

6.1.2 Curvas de Calibração para o Níquel

A curva de calibração para quantificação de níquel por análise de imagens obtidas por escâner e câmera de telefone celular, Figura 16, é obtida da relação reflectância *versus* concentração e seus dados numéricos foram obtidos pelo elemento de cor Saturação (S). Na análise por UV-Vis a quantificação do níquel se dá pela relação absorbância *versus* concentração e seus dados foram obtidos no comprimento de onda de 450 nm. As concentrações de níquel variam de branco; 0,7; 1,3; 1,6; 1,9 a 2,5 mg L⁻¹ para os dados numéricos a partir de imagens obtidas por escâner, telefone celular e dados obtidos pela absorbância no UV-Vis.

Figura 16. Imagem das amostras da curva de calibração para o níquel

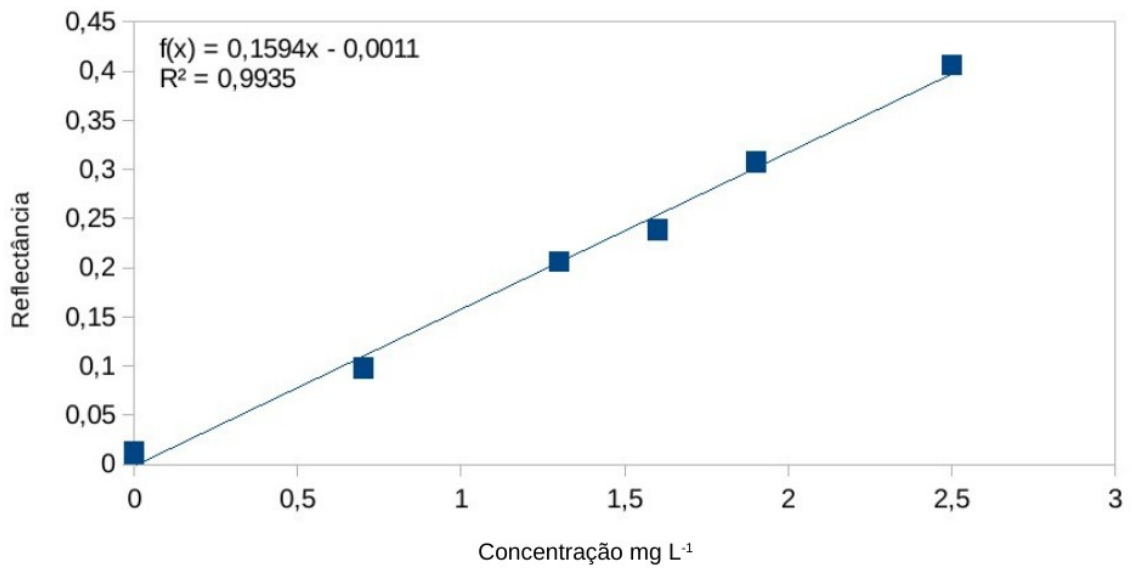


Fonte: autor

6.1.2.1 Quantificação de níquel por escâner

Na Figura 17 a seguir, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para a quantificação de níquel por análise de imagens digitais capturadas por escâner.

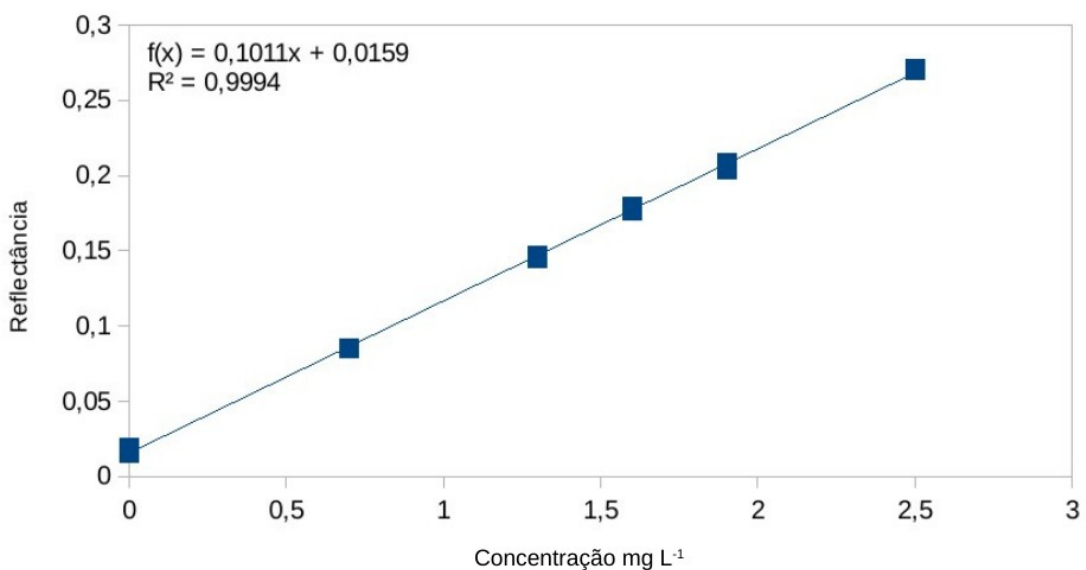
Figura 17. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por escâner para o níquel



6.1.2.2 Quantificação de níquel por câmera de telefone celular

Na Figura 18 a seguir, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para a quantificação de níquel por análise de imagens digitais capturadas por câmera de telefone celular.

Figura 18. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por telefone celular para o níquel

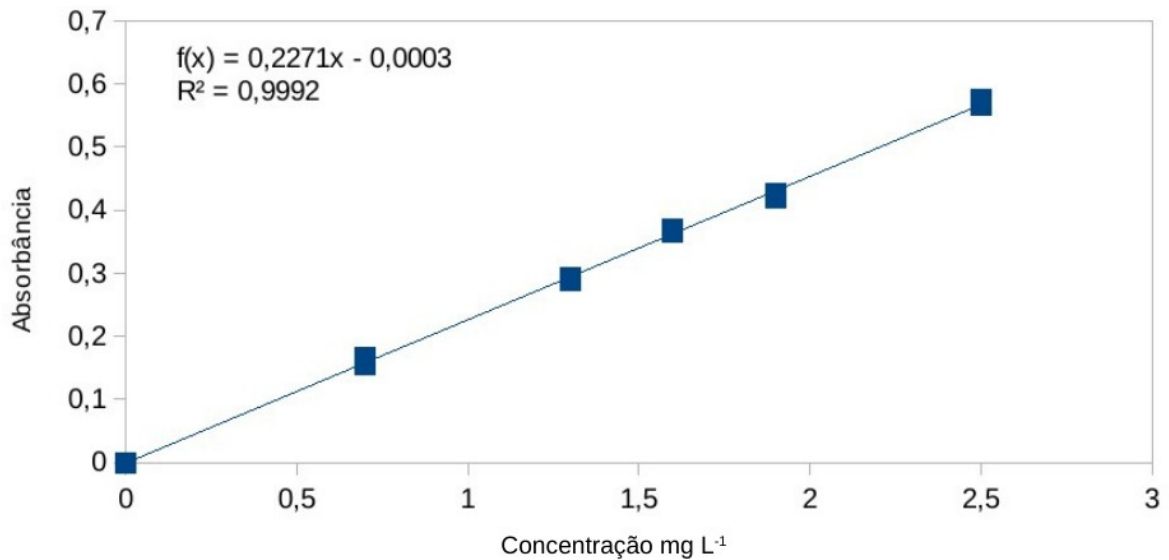


6.1.2.3 Quantificação de níquel por UV-Vis

A curva de calibração, Figura 19, foi obtida por UV-Vis da relação absorbância *versus* concentração. O comprimento de onda de 450 nm para a determinação de níquel foi

determinado a partir da máxima absorvância para o solução de maior concentração de níquel, no caso 2,5 mg L⁻¹.

Figura 19. Curva de calibração absorvância *versus* concentração obtida por UV-Vis para níquel



6.1.2.4 Comparação entre os métodos para determinação de níquel

A partir das concentrações das amostras obtidas pelas equações das curvas de calibrações e sabendo que para a amostra de aço foram realizadas quatro diluições em um fator de diluição de 500, partindo de uma amostra de 200 mg. As amostras de sedimento marinho foram realizadas três diluições em um fator de diluição de 10 partindo de uma amostra de 300 mg. As amostras de couro foram realizadas duas diluições em um fator de diluição de 3,34 partindo de uma amostra de 300 mg. Dessas informações para obtermos a concentração das três amostras devemos multiplicar o valor de concentração encontrado pelo seu respectivo fator de diluição. Na tabela 2 abaixo encontramos os valores de concentração inicial das amostras de níquel nas suas respectivas amostras. A amostra de sedimento marinho foi comparada com o valor certificado, a amostra de couro com dados da literatura e a amostra de aço com relação a espectrofotometria.

Tabela 2. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis (aço); material certificado (sedimento marinho) e ICP OES (couro) para a determinação de níquel.

Amostra		Aço	Sedimento Marinho	Couro
Valor Esperado	Concentração	9,75 mg g ⁻¹ (a)	39,5 µg g ⁻¹ (b)	45 µg g ⁻¹ (c)
	Desvio Padrão	0,12 mg g ⁻¹ (a)	2,3 µg g ⁻¹ (b)	8 µg g ⁻¹ (c)
Escâner	Concentração	10,25 mg g ⁻¹	38,6 µg g ⁻¹	42 µg g ⁻¹
	Desvio Padrão	0,12 mg g ⁻¹	3,33 µg g ⁻¹	2 µg g ⁻¹
	C.V.	1,2 %	8,6 %	4,8 %
	Erro relativo (%)	5,1 %	2,3 %	6,7 %
Telefone Celular	Concentração	9,87 mg g ⁻¹	37,8 µg g ⁻¹	38 µg g ⁻¹
	Desvio Padrão	0,12 mg g ⁻¹	10,0 µg g ⁻¹	2 µg g ⁻¹
	C.V.	1,2 %	26,5 %	5,3 %
	Erro relativo (%)	1,2 %	4,3 %	15,6 %

(a) Uv-vis (b) material certificado^[11] (c) ICP OES^[10]

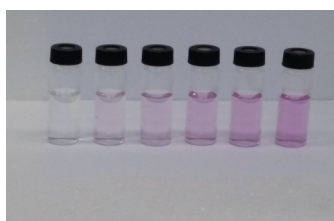
Para a quantificação de níquel em amostras de aço tendo como referência UV-Vis pode-se observar que os dados apresentaram boa concordância, dentro de um erro relativo que variou de 5,1 % em relação ao escâner e 1,2 % em relação ao telefone celular. Na quantificação da amostra em sedimento marinho comparada a um material certificado, encontramos uma concordância de 2,3 % em relação ao escâner e 4,3 % em relação ao telefone celular. Da mesma forma observamos na análise do couro quando comparado com resultados obtidos por ICP OES, onde o erro relativo variou de 6,7 % em relação ao escâner e 15,6 % em relação ao telefone celular. Podemos concluir que a metodologia empregada é satisfatória na quantificação de níquel em amostras de aço, sedimento marinho e couro curtido ao tanino com um erro relativo dentro de uma faixa de 1,2 % á 15,6 %.

Em análise de imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular para a amostra de aço temos um C.V. de 2,1 % para as duas metodologias, a mais precisa dentre as amostras. Na determinação em sedimento marinho tem-se um C.V. de 8,6 % para imagens obtidas por escâner a 26,5 % para imagens obtidas por telefone celular, e em couro 4,8 % para análise de imagens digitais obtidas por escâner e 5,3 % em análise de imagens digitais obtidas telefone celular. Estes resultados demonstram que a metodologia aplicada é precisa na determinação de níquel em amostras de aço, sedimento marinho e couro.

6.1.3 Curvas de Calibração para o Cromo (VI)

A curva de calibração para quantificação do cromo (VI) de imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular, Figura 20, são obtidas da relação reflectância *versus* concentração dos dados numéricos do elemento de cor Saturação (S). As concentrações de cromo (VI) variaram do branco; 75; 150; 225; 300 e 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os dados numéricos a partir de imagens obtidas por escâner, telefone celular e dados obtidos pela absorbância no UV-Vis no comprimento de onda de 540 nm.

Figura 20. Imagem das amostras da curva de calibração do cromo (VI)

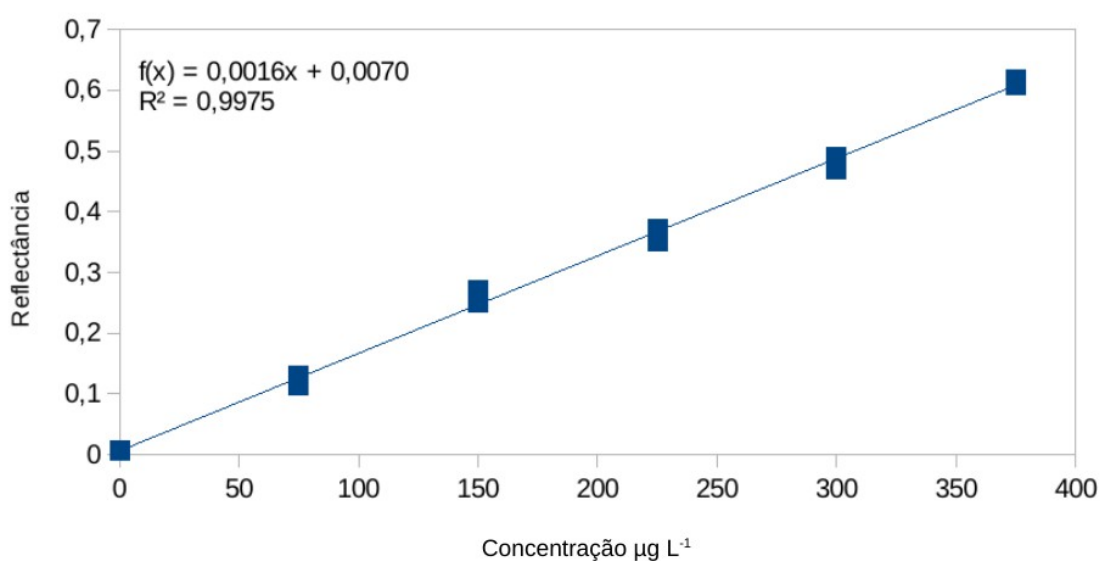


Fonte: autor

6.1.3.1 Quantificação de cromo (VI) por escâner

Na Figura 21 a seguir, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para a quantificação de cromo (VI) por análise de imagens digitais capturadas por escâner.

Figura 21. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por escâner para o cromo (VI)

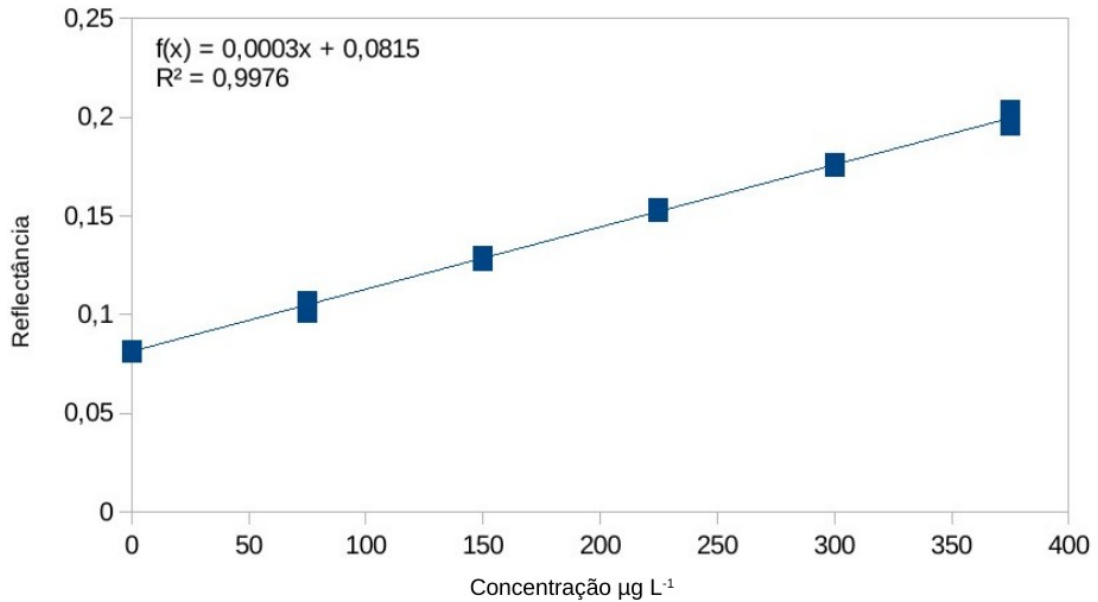


6.1.3.2 Quantificação de cromo por telefone celular

Na Figura 22 abaixo, temos a curva de calibração da relação reflectância *versus* concentração para o cromo (VI) obtidas a partir de imagens digitais por câmera de telefone

celular.

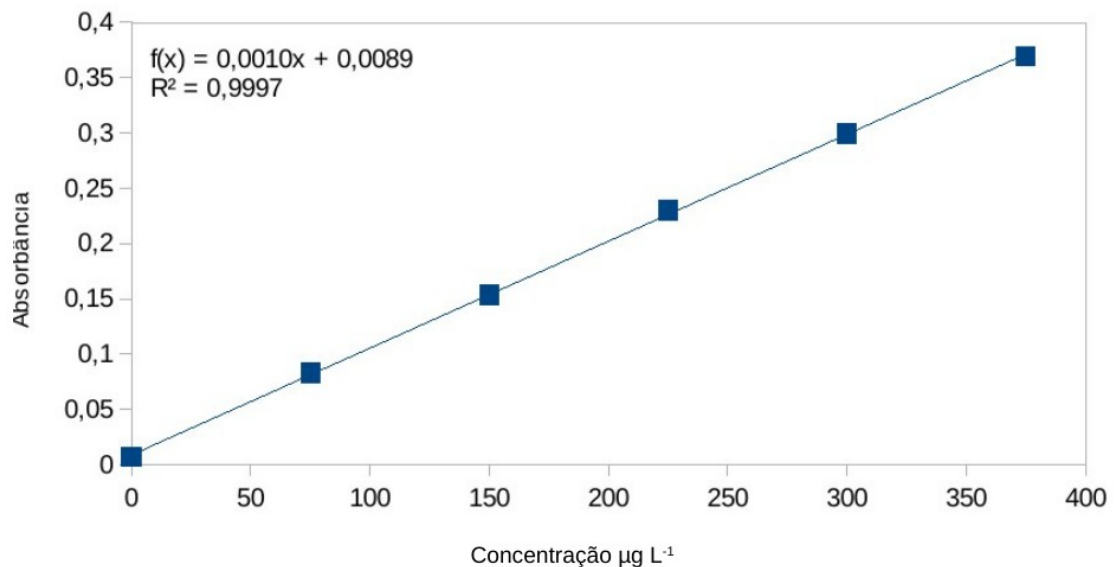
Figura 22. Curva de calibração reflectância *versus* concentração obtida por câmera de telefone celular para o cromo (VI)



6.1.3.3 Quantificação de cromo (VI) por UV-Vis

A curva de calibração obtida por UV-Vis é obtida da relação absorbância *versus* concentração. O comprimento de onda de 540 nm para a determinação de cromo (VI) foi determinado a partir da máxima absorbância para o solução de maior concentração de cromo (VI), no caso $375 \mu\text{g L}^{-1}$. Na Figura 23 abaixo, temos a curva de calibração da relação absorbância *versus* concentração para o cromo (VI) analisadas pelo UV-Vis.

Figura 23. Curva de calibração absorbância *versus* concentração obtida por UV-Vis para o cromo (VI)



6.1.3.4 Comparação entre os métodos para determinação de cromo (VI)

Das concentrações obtidas a partir das curvas de calibrações e sabendo que para a amostra de resíduo de laboratório foram realizadas duas diluições em um fator de diluição de 500. Nas amostras de banho químico de metais foram realizadas três diluições em um fator de diluição de 800.000. As amostras de cimento foram diluídas em um fator de 5 partindo de uma amostra de 10 g que foi diluída inicialmente em 50 mL. Dessas informações para obtermos a concentração das três amostras devemos multiplicar o valor de concentração encontrado pelo seu respectivo fator de diluição. Na tabela 3 a seguir encontramos os valores de concentração inicial das amostras de cromo nas suas respectivas amostras.

Tabela 3. Análise de amostras usando imagens digitais obtidas por escâner e câmera de telefone celular e comparação com UV-Vis para a determinação de cromo (VI).

Amostra		Resíduo de laboratório	Banho de metais	Cimento
Valor Esperado	Concentração	43.700 $\mu\text{g L}^{-1}$	134 g L^{-1}	2,99 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Desvio Padrão	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 g L^{-1}	0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$
Escâner	Concentração	46.700 $\mu\text{g L}^{-1}$	130 g L^{-1}	3,07 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Desvio Padrão	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 g L^{-1}	0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$
	C.V.	0,2 %	0,7 %	0,3 %
	Erro relativo (%)	6,9 %	3,0 %	2,7 %
Telefone Celular	Concentração	41.900 $\mu\text{g L}^{-1}$	135 g L^{-1}	3,24 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Desvio Padrão	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 g L^{-1}	0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$
	C.V.	0,2 %	0,7 %	0,3 %
	Erro relativo (%)	4,1 %	0,7 %	8,3 %

Para a quantificação de cromo (VI) em amostras de resíduo de laboratório, banho químico de metais e cimento quando comparados ao método de referência pode-se observar que os dados apresentaram boa concordância, dentro de um erro relativo que variou de 6,9 % em relação ao escâner e 4,1 % em relação ao telefone celular na quantificação em resíduo de laboratório. Na quantificação em banho químico de metais encontramos uma concordância de 3,0 % em relação ao escâner e 0,7 % em relação ao telefone celular. Da mesma forma observamos na análise do cimento, onde o erro relativo variou de 2,7 % em relação ao escâner e 8,3 % em relação ao telefone celular. Conclui-se que a metodologia empregada é satisfatória na quantificação de cromo (VI) para as três amostras apresentando um erro relativo dentro de

uma faixa de 0,7 % a 8,3 %, dentre as quantificações ferro, níquel e cromo (VI), os resultados foram mais concordantes entre si na análise de cromo (VI).

Na determinação de cromo (VI) em resíduo de laboratório, banho químico de metais e cimento temos sua precisão através do C.V. Foi observado em análise de imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular para as três amostras respectivamente um C.V. de 0,2 %, 0,7 % e 0,3%. Esses resultados demonstram que a metodologia é precisa para a determinação de cromo (VI) para as três amostras.

6.2 LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.)

Para o limite de detecção (L.D.) das determinações de ferro, níquel e cromo (VI) foram realizadas dez leituras das amostras em branco da curva de calibração. Na Tabela 4 a seguir temos os coeficientes angulares das curvas de calibração para as determinações de ferro e níquel em amostras de aço, sedimento marinho e couro curtido ao tanino.

Tabela 4. Coeficientes angulares e limites de detecção (L.D.) para ferro e níquel

Elemento	Instrumento	Coefficiente angular	Aço	Sedimento Marinho	Couro
Ferro	Escâner	0,0360	3047 mg g ⁻¹	162,50 mg g ⁻¹	39,00 mg g ⁻¹
	Telefone Celular	0,1846	2109 mg g ⁻¹	112,50 mg g ⁻¹	27,00 mg g ⁻¹
	UV-Vis	0,1459	234 mg g ⁻¹	12,50 mg g ⁻¹	3,00 mg g ⁻¹
Níquel	Escâner	0,1594	1,75 mg g ⁻¹	50,0 µg g ⁻¹	20 µg g ⁻¹
	Telefone Celular	0,1011	4,37 mg g ⁻¹	120,0 µg g ⁻¹	60 µg g ⁻¹
	UV-Vis	0,2271	0,25 mg g ⁻¹	6,7 µg g ⁻¹	3 µg g ⁻¹

Para a determinação de ferro em amostras de aço, sedimento marinho e couro curtido ao tanino pode-se observar que os L.D.s apresentados nas análises por imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular são discrepantes quando comparados ao método de referência. Para a determinação de níquel em amostra de aço os L.D.s apresentados nas análises por imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular são concordantes quando comparados ao método de referência. Na determinação de níquel em amostras de couro os L.D.s são concordantes na análise por imagens digitais obtidas por escâner, contudo, discrepantes na análise de imagens digitais obtidas por telefone celular. Na determinação de

níquel em amostra de sedimento marinho, tanto por análise de imagens digitais obtidas por escâner como por telefone celular os resultados não foram concordantes com o método de referência.

A presença de luz externa na captura de imagens por telefone celular, interferentes das amostras, e a demora na aquisição das imagens pelo escâner podem afetar o ruído instrumental e a sensibilidade da metodologia.

Na Tabela 5 a seguir temos os coeficientes angulares das curvas de calibração para as determinações de cromo (VI) em amostras de resíduo de laboratório, banho químico de metais e cimento.

Tabela 5. Coeficientes angulares e limites de detecção (L.D.) para cromo (VI)

Elemento	Instrumento	Coeficiente angular	Resíduo de laboratório e Banho Químico	Cimento
Cromo (VI)	Escâner	0,0016	5,92 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Telefone Celular	0,0003	23,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,58 $\mu\text{g g}^{-1}$
	UV-Vis	0,0010	5,27 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,13 $\mu\text{g g}^{-1}$

Para a determinação de cromo (VI) em amostras de resíduo de laboratório, banho químico de metais e cimento pode-se observar que os L.D.s apresentados nas análises por imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular são concordantes ao método de referência e apresentam uma sensibilidade superior na comparação do coeficiente de correlação angular em imagens digitais obtidas por escâner. Na análise de imagens por telefone celular a presença de luz externa podem afetar o ruído instrumental e a sensibilidade da metodologia.

A forte coloração das soluções formadas pelo complexo de cromo (VI) com a difenilcarbazida, quando comparadas aos complexo de ferro com a o-fenantrolina, e níquel com a dimetilglioxima, de colorações menos intensas, auxilia a sensibilidade da metodologia e é uma provável causa de obtermos melhores valores de L.D.s para cromo (VI). Amostras utilizadas na determinação de cromo (VI) possuem menores interferentes pois não necessitaram de tratamentos preliminares, fator importante em uma melhor sensibilidade na determinação deste analito.

7. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Os custos relacionados com a metodologia desenvolvida referente aos valores de reagentes estão contidas na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6. Custo de reagentes e quantidades

Reagentes	Custo R\$	Quantidade	Quantidade Gasta	Custo na Análise R\$
Ácido fluorídrico	168,00	1L	2 mL	0,34
Peróxido de hidrogênio	432,67	1L	3 mL	1,30
Ácido clorídrico	175,80	1L	5 mL	0,88
o-fenantrolina	207,72	25g	0,8 g	6,65
Cloreto de hidroxilamônio	198,00	250g	0,028 g	0,02
Hidróxido de amônio	34,40	1L	0,56 mL	0,02
Tampão (acetato de sódio) pH 6,86	55,00	500 mL	0,32 mL	0,03
Tetraborato de lítio	575,45	500 g	1 g	1,15
Ácido orto fosfórico	402,19	1L	2 mL	0,80
Álcool metílico	59,80	1L	50 mL	2,99
Solução padrão de ferro	81,49	125 mL	0,28 mL	0,18
Solução padrão de níquel	290,00	500 mL	0,28 mL	0,16
Dicromato de potássio	87,80	1 Kg	0,03 g	0,01
Ácido nítrico	1406,40	1L	7,5 mL	10,55
dimetilglioxima	150,70	100 g	0,032 g	0,05
difenilcarbazida	214,90	25 g	0,08 g	0,69
Solução de iodo	127,72	150 mL	0,10 mL	0,08
Ácido sulfúrico	56,00	1L	2,4 mL	0,13
Ácido tartárico	46,69	250 g	1,6 g	0,30
Custo total nas determinações de ferro, níquel e cromo (VI)				26,33

Considerando que as curvas de calibração para ferro, níquel e cromo (VI) possuam oito concentrações e que serão analisadas seis amostras o custo total de reagentes para a aplicação desta metodologia é de R\$ 26,33. Portanto, a execução da metodologia desenvolvida é de baixo custo. Na Tabela 7 abaixo temos os valores por unidade das vidrarias utilizadas para a realização deste trabalho.

Tabela 7. Custo das vidrarias

Vidraria	Custo R\$
Balões volumétricos	40,00
Becker	10,00

No entanto, a implementação demanda custos mais altos devido aos equipamentos envolvidos. Na Tabela 8 abaixo temos a relação dos valores dos equipamentos utilizados no processo de tratamento das amostras.

Tabela 8. Custo dos equipamentos utilizados no processo de tratamento das amostras

Equipamento	Custo R\$
Forno mufla	3.219,55
Chapa elétrica	2.000,00
pHmetro	1.051,00
Frasco de PTFE	400,00
Balança Analítica	7.894,85
Micro-ondas	118.260,00

Na Tabela 9 abaixo vemos a relação dos equipamentos utilizados para a determinação dos analitos ferro, níquel e cromo (VI).

Tabela 9. Custo dos equipamentos utilizados na quantificação dos analitos

Equipamento	Custo R\$
Escâner	1.233,10
Telefone Celular	469,00
Espectrofotômetro (Uv-vis)	16.549,00
ICP OES	108.100,00

Observa-se a determinação de ferro, níquel e cromo (VI) por imagens digitais obtidas por escâner e telefone celular é de baixo custo em relação ao ICP OES e UV-Vis.

8. PERSPECTIVAS

Novos ajustes nas metodologias tem sido testados com o intuito de melhorar a sensibilidade, reduzindo o efeito da luz ambiente sobre o experimento realizado por câmera de telefone celular e escâner. A constante evolução tecnológica tem gerado câmeras em telefones celulares com resoluções melhores a cada dia, o que abre uma perspectiva ainda maior dentro da quimiometria melhorando a precisão, exatidão e concordância dos valores obtidos.

A aplicação de novos *softwares* para o tratamento de imagens como o Chemostat^[42] utilizado neste trabalho e inovações como o PhotoMetrix^[43] aplicado em imagens obtidas por câmera de telefone celular, demonstram, dentro da quimiometria, o avanço desse campo ainda pouco explorado, e a crescente procura por novas tecnologias de baixos custos com boa eficiência em análises químicas.

9. CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho mostrou-se aplicável para a determinação de ferro, níquel e cromo (VI) a partir de imagens digitais obtidas por escâner e por câmera de telefone celular em diferentes tipos de amostras. O Melhor limite de detecção foi encontrado em relação a imagens digitais obtidas por escâner na determinação de cromo (VI). Também encontraram-se valores concordantes nas determinações de níquel em amostras de couro por imagens digitais obtidas por escâner. Para a determinação de níquel em amostra de aço e para cromo (VI) nas determinações em resíduo de laboratório, banho químico de metais e cimento, os valores de limite de detecção foram concordantes quando aplica-se as duas metodologias.

Na determinação de níquel em amostra de sedimento marinho, assim como em ferro para as amostras de aço, sedimento marinho e couro, tanto por análise de imagens digitais obtidas por escâner como por telefone celular os resultados não foram concordantes com o método de referência. Devido ao sistema de captura de imagens digitais ser mais estável, onde as interferências da presença da luz externa foram minimizadas ao máximo, foi a metodologia que obteve os melhores resultados na comparação entre aplicações de determinações por imagens.

Foram obtidos resultados exatos e precisos em ambas as metodologias de captura de imagens digitais indicando que as metodologias podem ser aplicadas para a determinação de ferro, níquel e cromo (VI) em diferentes matrizes. Os resultados obtidos foram comparados nas determinações de ferro e níquel por imagens digitais em relação ao UV-Vis em aço e para o cromo (VI) em amostras de cimento, banho químico de metais e resíduo de laboratório. Nas determinações de ferro e níquel em relação ao ICP OES em couro e em relação ao material certificado para sedimento marinho em ferro e níquel, e estes foram concordantes entre si.

A metodologia apresentou-se de baixo custo tanto para a sua aplicabilidade quanto a sua comparação com métodos de quantificação de analitos reconhecidos como UV-Vis e ICP OES, principalmente quando comparamos o custo dos equipamentos utilizados neste trabalho.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] Byrne, L., Barker, J., Pennarun-Thomas, G., & Diamond, D.: Digital imaging as a detector for generic analytical measurements. **Trend in Analytical Chemistry**, 19(8), p.517–522, 2000.
- [2] Oliveira, L. F.; Canevari, N. T.; Guerra, M. B. B., Pereira, F. M. V., Schaefer, C. E. R.; Pereira-Filho, E. R.: Proposition of a simple method for chromium (VI) determination in soils from remote places applying digital images: A case study from Brazilian Antarctic Station. **Microchemical Journal**, 109, p.165–169, 2013.
- [3] Santos, J. L. O.; Leite, O D.; Vieira, A. D. M.; Jesus, D. S.; Kamogawad, M. Y.; Use of a Digital Image in Flow Analysis: Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 27, No. 1, p.70-76, 2016.
- [4] dos Santos Benedetti, L. P.; dos Santos, V. B.; Silva, T. A.; Benedetti Filho, E.; Martins, V. L.; Fatibello-Filho, O.; A digital image-based method employing a spot-test for quantification of ethanol in drinks, **Anal. Methods**, 7, p.4138–4144, 2015.
- [5] dos Santos Benedetti, L. P.; dos Santos, V. B.; Silva, T. A.; Benedetti Filho, E.; Martins, V. L.; Fatibello-Filho, O.; A digital image analysis method for quantification of sulfite in beverages, **Anal. Methods**, 7, p.7568–7573, 2013.
- [6] Tôrres, A. R.; da Silva Lyra, W.; de Andrade, S. I. E.; Renato Allan Navarro Andrade, R. A. N.; da Silva, E. C.; Araújo, M. C. U.; da Nóbrega Gaião, E.; A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid–base titration without indicator, **Talanta**, 84, p.601–606, 2011.
- [7] Santos, P. M.; Wentzell P. D.; Pereira-Filho E. R.; Scanner Digital Images Combined with Color Parameters: A Case Study to Detect Adulterations in Liquid Cow’s Milk, **Food Anal. Methods**, 5, p.89–95, 2012.
- [8] da S. Godinho. M.; O. Pereira R.; de O. Ribeiro, K.; Schimidt, F.; de Oliveira, A. E.; de Oliveira, S. B.; Classificação de Refrigerantes através de análise de imagens e análise de Componentes Principais (PCA), **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 6, p.1485-1489, 2008.
- [9] site da UFRGS, http://www.ufrgs.br/leo/site_espec/, Acessado em:15 de abril de 2018
- [10] Scheffler, G. L.; Pozebon, D.; Trace element determination in leather samples

using on-line internal standardization, ultrasonic nebulization and axial view-ICP OES, **Anal. Methods**, 7, p.5180–5185, 2015.

[11] site da evisa, <http://www.speciation.net/Database/Materials/National-Research-Council-of-Canada-NRC/>, Acessado em:15 de abril de 2018

[12] Roger L. Easton, Jr. **Principles of Digital Image Processing**: fundamental techniques, 22 November 2010. p. 218.

[13] BRILL, T.B.; Why objects appear as they do?, **J. Chem. Educ.**, 57, 1980, p.259.

[14] LEÃO, A. C.; SOUZA, L. A. C.; ARAÚJO, A. A.; Gerenciamento de cores – ferramenta fundamental para a documentação de bens culturais. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 4, p. 215-220, 2007.

[15] Rafael C. Gonzalez and Richard E. Woods, **Digital Image Processing**, University of Tennessee, Pearson International Edition, Third Edition, prepared by Pearson Education, 2000, 501 p.

[16] ROCHA, J. C.; Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY. Artigo. **Revista Belas Artes**, 2010.

[17] Wilhelm Burger, Mark J. Burge. **Principles of Digital Image Processing Fundamental Techniques**, Springer-Verlag London Limited, 2009, 273 p.

[18] Scuri, A. E.; **Fundamentos de Imagem Digital**, Tecgraf/PUC-Rio, Setembro de 2002, 95 p.

[19] E. Presteni, S. Toso, P.G. Daniele, V. Zelano, M. Ginepro, **Anal. Chim. Acta**, 507, p. 263, 2004.

[20] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. Tradução: Henrique E. Toma, Koiti Araki e Reginaldo C. Rocha. São Paulo, Edgard Blücher, 1999, 452 p.

[21] Ohweiler O. A. **Química Analítica Quantitativa**; 3ª ed.; Edit. LTC, Rio de Janeiro, 1982. 1040 p.

[22] Salazar, R. F. S.; Carrocci J. S.; Andrade T. K.; Marciel, R. F., Brandão, J. J.; Guimarães, O. L. C. ; Izário Filho, H. J.; VALIDAÇÃO DO MÉTODO FENANTROLINA PARA DETERMINAÇÃO DE ÍON FERROSO EM EFLUENTE LÁCTEO POR ANÁLISE COMPARATIVA. Departamento de Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena Universidade de São Paulo (EEL – USP) Escola de Engenharia de Lorena, Campus I, s/no. –

CEP: 12.602-810 – Lorena –SP – Brasil, p. 4, XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba

[23] Arthur I. Vogel. **Química Analítica Qualitativa**; 5 ed., São Paulo, Editora Mestre Jou, 1981, p. 665.

[24] site MF, <http://www.meiofiltrante.com.br/internas.aspx?id=15917&link=noticias>, Acessado em: dia 15 de abril de 2018.

[25] Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução RDC nº 166, 25/07/2017.

[26] JUNQUEIRA, R.G.; SOUZA, S.V.C.; A Procedure to assess linearity by ordinary least square method. **Analytica Chimica Acta**, 552, p.25-35, 2005.

[27] site da AOAC, <http://www.aoac.org/>. Acessado em: dia 15 de abril de 2018

[28] site da ASTM, <http://www.astm.org/>. Acessado em: 15 de abril de 2018

[29] site da eurachem, <http://www.eurachem.org/>. Acessado em: 15 de abril de 2018.

[30] International Conference on Harmonisation (ICH); Text on validation analytical procedures, Q2A, 1995.

[31] International Standard Organization (ISO); General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025), 1995.

[32] Barros Netto, B.; Pimentel, M. F.; Araújo, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica – Parte I. Fundamentos e calibração com um componente (Calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856-865, 2002.

[33] Valderrama, P.; Braga, J. W. B.; Poppi, R. J. Estudo da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, mai. 2009.

[34] Ferreira, M M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015, p. 496.

[35] François, N.; Govaerts, B.; Boulanger, B. Optimal designs for inverse prediction in univariate nonlinear calibration models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 74, n. 2, p. 283-292, 2004.

[36] Kirkup, L.; Mulholland, M. Comparison of linear and non-linear equations for

univariate calibration. **Journal of Chromatography**, v. 1029, n. 1-2, p. 1-11, mar. 2004.

[37] United States Pharmacopeia Convention; US Pharmacopeia 24; Validation of compendial methods <1225>, Rockville, 1999

[38] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DQO-CGRE-008, 2003.

[39] Holler, F.J., et al, **Princípios de Análise Instrumental**, 6a. Ed., 2009, p. 1055.

[40] Harris, D. C., **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed., 2002, p. 868.

[40] Ribani, M.; Bottoli, C. B.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F.C.; Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos, **Quim. Nova** 2004, 27, 771.

[42] Helfer, G. A.; Böck, F.; Mardera, L.; Furtado, J. C.; Adilson B. da Costa, A. B.; e Ferrão, M. F.. CHEMOSTAT, UM SOFTWARE GRATUITO PARA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS MULTIVARIADOS, Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900 Santa Cruz do Sul – RS, Brasil. **Quim. Nova**, Vol. 38, No. 4, 2015, p.575-579.

[43] Helfer, G. A.; Magnus, S. V.; Böck, F. C.; Teichmann, A.; Ferrão, M. F.; da Costa A. B.; PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 28, No. 2, 328-335, 2017.