



Aplicação de técnicas de análise de imagens para quantificação de ozônio residual em água

Application of image analysis techniques to quantify residual ozone in water

Larissa C. Santos*, Marcio B. Rodrigues†

RESUMO

O uso de imagens digitais tem se mostrado relevante para a resolução de problemas analíticos diversos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método de análise de imagem para quantificação de ozônio residual em água. O princípio do método se baseou na relação entre concentração do analito e intensidade dos valores do sistema de cores aditivas RGB - Vermelho (Red), Verde (Green) e Azul (Blue) produzidos a partir de solução padrão de um reagente específico para ozônio (índigo trissulfonato de potássio). Distintas concentrações de solução de índigo foram captadas com celular, coletados pelo software Color Detector 2.0, e processados para conversão em sinal analítico numa escala em tons de cinza, para composição de uma curva de calibração analítica $[O_3] \times f(\text{RGB})$. Figuras de mérito analítico e uma amostra de referência foram utilizados para avaliar a adequação do método, tendo sido observado que este apresentou potencialidade para determinações analíticas de ozônio residual em água.

Palavras-chave: análise de imagem, quantificação de ozônio, RGB, análise colorimétrica.

ABSTRACT

The use of digital images has been shown to be relevant for solving various analytical problems. This research aimed to develop an image analysis method for quantifying residual ozone in water. The principle of the method was based on the relationship between analyte concentration and intensity of the values of the additive color system RGB - Red, Green and Blue produced from a standard solution of a specific reagent for ozone (potassium indigo trisulfonate). Different concentrations of indigo solution were captured with a cell phone, collected by the Color Detector 2.0 software, and processed for conversion into an analytical signal on a gray scale, to compose an analytical calibration curve $[O_3] \times f(\text{RGB})$. Figures of analytical merit and a reference sample were used to assess the suitability of the method, and it was observed that it presented potential for analytical determinations of residual ozone in water.

Keywords: image analysis, ozone quantification, RGB, colorimetric analysis.

1 INTRODUÇÃO

O ozônio é o principal gás envolvido nas reações de oxidação que ocorrem na atmosfera. Devido seu alto poder oxidante, vem sendo largamente utilizado em diversos processos que demandam a ação de um oxidante forte (PASSARETTI FILHO, 2010). Possui importantes aplicações nas áreas de desinfecção de águas e efluentes, onde a concentração de ozônio residual aquoso é um importante parâmetro operacional podendo ser determinante para otimização do processo.

* Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil; larsan@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco; marcioutfpr@gmail.com

Diversos métodos analíticos para determinação de ozônio aquoso estão descritos na literatura. Entre eles, destacam-se o iodométrico (BIRDSALL; JENKINS; SPADINGER, 1952) e seu sucessor, o método colorimétrico do índigo, onde a concentração de ozônio é determinada pela descoloração de índigo trissulfonato ($\lambda_{\text{máx}} = 605 \text{ nm}$, $\epsilon = 23,800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (BADER; HOIGNÉ, 1981). No entanto, tais métodos apresentam algumas desvantagens, dentre as quais podemos destacar, falta de especificidade e geração de resíduos no caso do método clássico (iodométrico), além da necessidade de espectrofotômetro no caso do método colorimétrico do índigo, o que dificultaria a realização de análises de campo, em função do período de tempo compreendido entre a coleta de amostra *in situ* e o transporte para análise laboratorial, o que poderia levar a decomposição do ozônio residual aquoso, agregando incertezas ao processo analítico. Uma alternativa seria a utilização de métodos de análise de imagem, os quais podem apresentar sensibilidade adequada para resolução de problemas analíticos, além de permitirem o uso de instrumentação relativamente simples, portátil e de fácil acesso. O princípio do método fundamenta-se na digitalização da imagem do objeto o que se traduziria em sua transformação em um modelo computacional de interpretação de cores, por exemplo segundo o sistema de cores aditivas RGB - Vermelho (Red), o Verde (Green) e o Azul (Blue): RGB (SÜSTRUNK; BUCKLEY; SWEN, 1999), sendo possível seu processamento gerar sinais analíticos adequados a composição de curvas de calibração de inúmeras espécies químicas de relevância analítica (PASSARETTI FILHO, 2015).

Nesse contexto, a hipótese central deste trabalho seria investigar a seguinte questão: Seria possível quantificar ozônio aquoso através da análise de imagens?

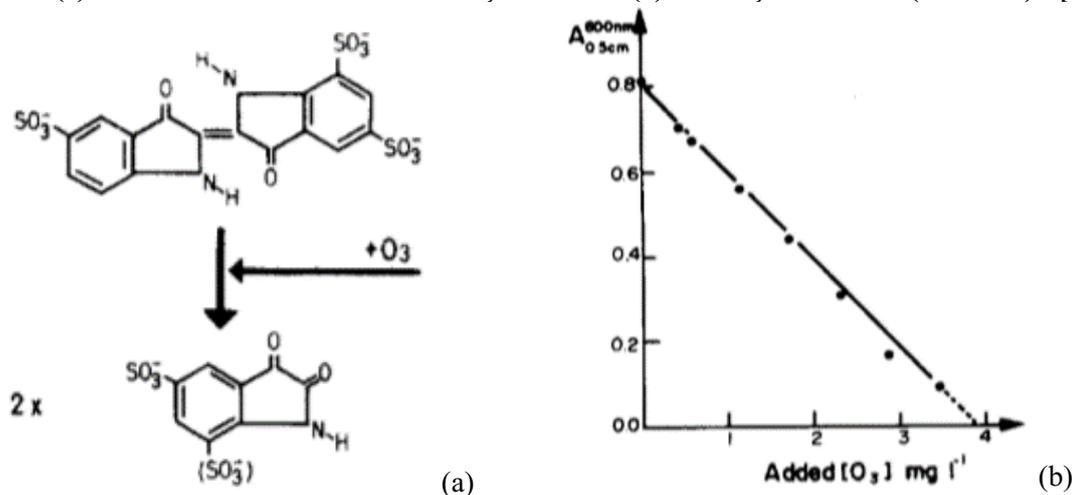
Por conseguinte, este projeto de pesquisa tem como objetivo desenvolver um método de análise de imagem para quantificação de ozônio, com instrumentos de fácil acesso e manipulação, como a câmera do celular para a captura da imagem e aplicativos de processamento e conversão de dados RGB.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

2.1 Método de referência

O método que utiliza o corante índigo trissulfonato de potássio ITS (BADER; HOIGNÉ, 1981), foi utilizado como referência para estabelecer a correção entre descoloração de ITS ($1,248 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{máx}} = 605 \text{ nm}$) e concentração de ozônio residual conforme exemplifica o mecanismo reacional da Fig. 1 (a) e (b).

Figura 1 – (a) mecanismo reacional da descoloração de ITS e (b) correlação entre abs ($\lambda=600\text{nm}$) e $[\text{O}_3]$



Fonte: BADER; HOIGNÉ (1981).



2.2 Preparação de padrões de ITS

Foram preparadas sete soluções de ITS ($C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$, Número CAS: 67627-18-3) por dissolução simples em água tipo 1 (Milli-Q Direct 3Q) com diferentes concentrações que variaram entre 12 e 125 μM , sendo as mesmas armazenadas em frascos padronizados de Vidro transparente com capacidade de 10 ml com medidas de 5.3 cm de altura e 2.5 cm de caminho ótico, com tampa flip off. Destas, foram medidas suas respectivas absorbâncias em $\lambda=600nm$ e a captura de imagens com celular iPhone 8, sendo os dados RGB coletados através do software Color Detector 2.0. Para padronizar os resultados, foi realizada conversão da imagem colorida para a escala em tons de cinza utilizando o algoritmo matricial $f(RGB)$ representado na Eq. (1), sendo que os valores de $f(RGB)$ estão dentro de uma escala que varia de zero a 255, onde zero corresponde a preto e 255 ao branco:

$$f(RGB) = 0,2989 R + 0,5866 G + 0,1145 B \quad (1)$$

Após a conversão das absorbâncias medidas em concentração de $[O_3]$ residual com auxílio do método de referência (Fig. 1.b), estas foram associadas com os sinais $f(RGB)$ para composição de curva de calibração analítica útil para mensurar concentração de ozônio residual a partir de imagens padronizadas.

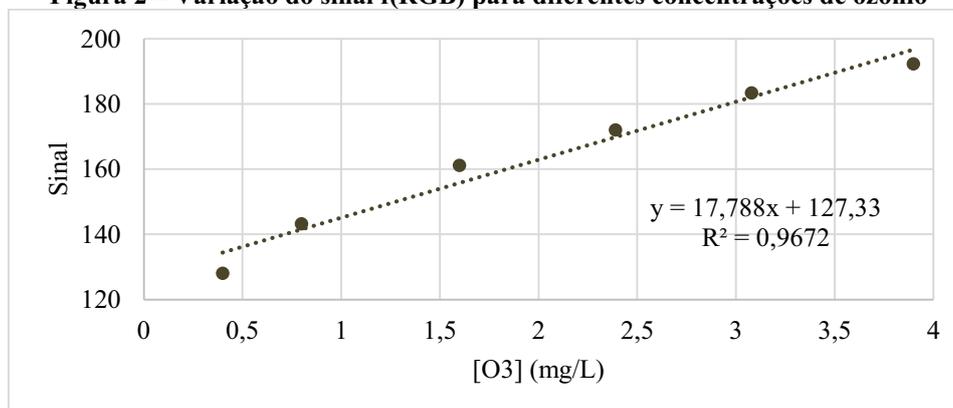
2.3 Figuras de Mérito e comparação com método de referência

Os dados obtidos a partir da curva de calibração $[O_3] \times f(RGB)$, bem como pela análise de brancos analíticos foram analisados para obtenção das figuras de mérito coeficiente de correlação, faixa linear de trabalho, limites de detecção e de quantificação. Posteriormente, uma amostra de referência (triplicata) aferida a partir de método padrão ITS, foi também analisada pelo método RGB, sendo os dados resultantes comparados por meio do teste *t de Student*, com intervalo de confiança de 95%.

3 RESULTADOS

A Figura 2 ilustra a curva de calibração analítica $[O_3]$ versus sinal $f(RGB)$, enquanto Tab. 1 as respectivas figuras de mérito analítico e para efeitos de comparação, os dados gerados por um método equivalente para a determinação de ozônio residual em água por sensores de imagens CMOS, *Complementary Metal Oxide Semiconductor*, presentes em webcams e câmeras de celular (PASSARETTI FILHO, 2015). Adicionalmente, Tab. 1 mostra os parâmetros de comparação *t de Student* com o valor de referência.

Figura 2 – Variação do sinal $f(RGB)$ para diferentes concentrações de ozônio



Fonte: Autoria própria (2021).



Tabela 1 – Figuras de mérito para sensores CMOS

Parâmetros Analíticos	Método RGB	Passaretti filho (2015)
Faixa de linearidade (mmol/L)	0,0083 – 0,083	0,0400 – 0,120
R ²	0,9672	0,994
LD (mmol/L)	0,00012	0,0200
LQ (mmol/L)	0,00034	0,0600

Parâmetros de comparação para teste <i>t de Student</i>							
x	s	g.l	n	i.c	t _{calc}	t _{tab}	Vr
1,77 mg/L	0,11533	2	3	95%	1,352	4,303	1,86 mg/L

x =média, s=desvio padrão, g.l=graus de liberdade, n=n^o de medidas, i.c=intervalo de confiança, t_{calc}=razão t calculada, t_{tab}=razão t crítica, vr=valor de referência

Fonte: Aatoria própria (2021).

Como pode ser observado, o método RGB proposto apresentou limites de detecção e quantificação inferiores aos da literatura e coeficiente de correção considerado adequado e de potencial utilidade para operar dentro da faixa de linearidade de 0,4 – 4,0 mg/L.

Em relação a comparação com valor de referência, como o valor t de t calculado foi inferior ao t crítico ($p < 0,05$, g.l=2) ou seja, $t_{cal} < t_{tab}$, conclui-se que a média dos valores gerados pelo método RGB não difere do valor de referência, sugerindo equivalência entre os dois métodos.

4 CONCLUSÃO

Conforme o exposto, o método RGB proposto apresentou figuras de mérito considerados adequados e comparáveis aos da literatura. Em relação a comparação dos resultados gerados pelo método na análise de amostra de referência, o teste *t de Student*, indica que o método proposto alcançou valores similares ao método padrão, sugerindo potencialidade do mesmo para quantificar ozônio residual em água por análise e processamento de imagens. Entretanto, é importante ressaltar que a qualidade da imagem, transmissão ótica do frasco de amostragem e iluminação do ambiente podem interferir de forma significativa no resultado, ocasionando erros.

Dessa forma, recomenda-se estudos complementares com o método proposto para que o mesmo possa ser aplicado para estimar concentrações de maneira fácil e rápida em processos em que se deseja determinar a concentração ozônio residual em água.

AGRADECIMENTOS

Aqui, ficam os sinceros agradecimentos à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (FA) e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná que tornaram possível a realização deste trabalho.



REFERÊNCIAS

BADER, H.; HOIGNÉ, J. **Determination of ozone in water by the indigo method**. Water Research, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 449-456, jan. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90054-3](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(81)90054-3). Acesso em: 04 set. 2021.

BIRDSALL, C. M.; JENKINS, A. C.; SPADINGER, Edward. **Iodometric Determination of Ozone**. Analytical Chemistry, [S.L.], v. 24, n. 4, p. 662-664, 17 abr. 1952. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60064a013>. Acesso em: 04 set. 2021.

PASSARETTI FILHO, Juliano. **Análise de imagens digitais para fins analíticos: Aplicações ambientais e tecnológicas**. 2015. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

PASSARETTI FILHO, Juliano. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de ozônio residual em água utilizando a técnica de fluorescência e estudo da viabilidade da construção de um sensor fluorimétrico em uma gota de solução para determinação de ozônio em ar**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

SÜSSTRUNK, Sabine; BUCKLEY, Robert; SWEN, Steve. Standard RGB Color Spaces. **Proc. Is&T/Sid 7Th Color Imaging Conference**, [S. L.], v. 7, n. 7, p. 127-134, jun. 1999.

ZAMPIER, Lorryne Moreira. **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS BASEADOS NA ANÁLISE POR IMAGENS DIGITAIS PARA DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO E HIPOCLORITO EM ÁGUAS**. 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.