



DETERMINAÇÃO DE METAIS POR IMAGEM DIGITAL

Determination of metals by digital image

Bruno Dias do Nascimento*, **Patricia Fernanda Ferreira Lovato†**,

Poliana Macedo dos Santos‡

RESUMO

Nos últimos anos, o número de aplicações envolvendo o uso de análise por imagens digitais tem aumentado significativamente devido principalmente ao baixo custo e simplicidade dos métodos desenvolvidos. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica das aplicações analíticas envolvendo o uso de imagens digitais para análise de metais em diferentes matrizes. Neste resumo serão apresentadas aplicações para quantificação de ferro, cobre, cromo, mercúrio e chumbo. Uma série de critérios foi avaliada nos trabalhos selecionados: Conjunto de reagentes colorimétricos e aparelho de captura de imagens escolhido, coeficiente de correlação, limites de detecção e limites quantificação encontrados, além de verificar se o método de determinação proposto apresenta um nível de confiança de 95% quando comparados a um teste de referência. De acordo com os resultados apresentados, verificou-se que esse nível de confiança esperado foi encontrado em todos os trabalhos analisados e mostram que não existem diferenças significativas entre os métodos propostos e os tradicionais de análise.

Palavras-chave: imagens digitais, RGB, metais

ABSTRACT

In the last years, the number of applications of digital image analysis has increased due to the low cost and simplicity of the developed methods. In this context, the objective of this study was evaluated a bibliographical review of the analytical applications of digital image analysis for metals quantification. In this study, it will be described application for iron, copper, chromium, mercury and lead. A series of criteria got rated in the selected papers: Set of colorimetric reagents and the image capture device chosen, correlation coefficient, detection limits, and quantification limits found, also checking to see if the proposed determination method showed a confidence level of 95% when compared with the reference test. According to the presented results, it's verified that the expected confidence level got matched by all the analyzed papers and showed the non-existence of significant differences between the proposed methods and the traditional way of analysis.

Keywords: digital image, RGB, metals

1 INTRODUÇÃO

As análises quantitativas e qualitativas utilizando imagens digitais consistem em uma importante ferramenta analítica com aplicações em diferentes áreas, como em amostras alimentícias (PESSOA, K. D et al., 2003; NELIS, J. L. D. et al., 2020; NETO, J. H. S. et al., 2019), biológicas (CHEN, W. et al., 2021), ambientais (OLIVEIRA, L. F. et al., 2012), combustíveis (JOÃO, A. F. et al., 2019; CARABAJAL, M. D. et

* Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; brunodn2002@gmail.com

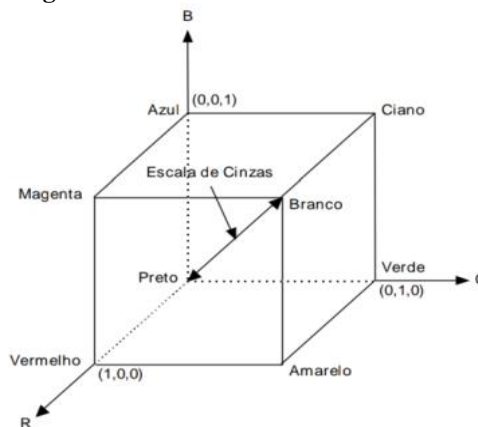
† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; paty.fernandaf@gmail.com

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; polianasantos@utfpr.edu.br

al., 2020; SOARES, S. et al., 2019), entre outras. Estes métodos tem apresentado um custo reduzido e praticidade, sem perder a precisão e eficiência.

As imagens digitais são formadas por uma matriz de m linhas e n colunas, sendo que cada posição contém um valor discreto, denominado de pixel (Picture element). As análises por imagens normalmente são realizadas a partir do modelo de RGB, (abreviatura do inglês Red (vermelho), Green (verde) e Blue (azul)), em que cada tonalidade de cor observada na solução analisada está contida no plano cartesiano formado pelos eixos R, G e B, como pode ser visto na Fig. 1. Cada um dos eixos apresenta 256 valores inteiros possíveis (0 a 255), totalizando mais de 16 milhões de possibilidades de cores diferentes (256^3) (PESSOA, K. D et al., 2003; SOARES, S. et al., 2019).

Figura 1 – Matriz de cores do canal RGB



Fonte: Processamento Digital de Imagens (FILHO, O. M.; NETO, H. V., 1999)

A aquisição das imagens pode ser realizada a partir de diversos aparelhos eletrônicos comuns no nosso dia a dia como celulares, impressoras e câmeras fotográficas. Após a obtenção das imagens, é preciso um software para tratá-las. Atualmente, existem diversas opções de softwares livres e pagos, destacando-se o Matlab e ImageJ.

Ogê e Hugo revelam que “A área de processamento de imagens vem sendo objeto de crescente interesse por permitir viabilizar grande número de aplicações em duas categorias bem distintas: (1) o aprimoramento de informações pictóricas para interpretação humana; e (2) a análise automática por computador de informações extraídas de uma cena” (FILHO, O. M.; NETO, H. V., 1999, p. 1). Seguindo a mesma linha, Djeifry diz que “Fala-se da imagem digital, uma alternativa promissora aos métodos de referência. A utilização de imagens digitais representa uma oportunidade para desenvolver determinações rápidas e diretas para análise química. Vários estudos comprovaram que o uso de imagem digital é muito útil e oferece resultados precisos.” (CARDOSO, D. E. B. F., 2014, p. 2). Considerando todos os predicados desta técnica analítica, é possível determinar as concentrações de cátions metálicos utilizando imagens digitais?

Neste trabalho, foi feita uma revisão bibliográfica de estudos envolvendo aplicações quantitativas através de imagens digitais. Devido ao grande número de trabalhos existentes na literatura, o objetivo da revisão foi avaliar somente as aplicações envolvendo análise de cátions metálicos em diversas matrizes.

2 MÉTODO

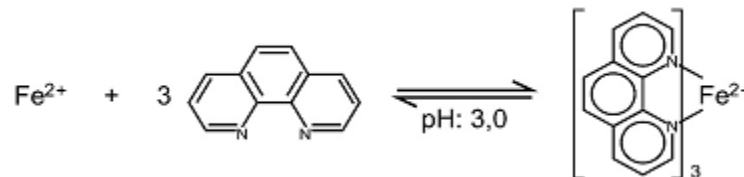
Para realizar a revisão bibliográfica, foram selecionados trabalhos que trataram da análise por imagens digitais para análise de metais, como ferro, cromo, mercúrio. Essa pesquisa foi feita ao longo do ano de 2021 e selecionou artigos científicos.

3 RESULTADOS

A partir de uma busca inicial, verificou-se um grande número de aplicações analíticas envolvendo a quantificação de ferro. A quantificação de ferro, por imagem digital, pode ser realizada através de procedimentos colorimétricos, que tem como principal vantagem o baixo custo e simplicidade operacional. Uma das reações colorimétricas mais conhecidas ocorre entre o Fe (III) com tiocianato de potássio (KSCN), originando o complexo de coloração vermelha ($[\text{Fe}(\text{SCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$). Este complexo apresenta absorção máxima em aproximadamente 510 nm do espectro eletromagnético (JOÃO et al., 2019).

Outra reação colorimétrica bastante conhecida é a do Fe (II) com *o*-fenantrolina, um reagente bastante seletivo. O complexo formado apresenta uma composição de 3 ligantes para 1 centro metálico, conforme mostrado na Fig. 2. Este complexo apresenta coloração vermelho-alaranjado com absorbância máxima em aproximadamente 510 nm (BREITKREITZ et al. 2014).

Figura 2 - Representação da reação entre Fe^{+2} com *o*-fenantrolina



Fonte: Adaptado de BREITKREITZ et al. (2014)

O primeiro trabalho encontrado na literatura é do ano de 2017 e foi proposto por Peng e colaboradores (PENG, B. et al., 2017). Neste trabalho, Peng desenvolveu um método para determinação de ferro em amostras de água e alimentos. As imagens foram adquiridas por um scanner e analisadas no software ImageJ. O método apresentou boa linearidade com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,990. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram estimados em $14,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $46,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada através da análise de um material certificado e os resultados obtidos foram comparados aos obtidos por espectroscopia de absorção atômica. A partir de um teste *t* verificou-se que não existe diferença significativa entre os métodos, em um nível de confiança de 95%.

Em 2019, Santos e colaboradores aplicaram a reação entre Fe (II) com *o*-fenantrolina para realizar a especiação de Fe (II) e (III) em amostras de vinho branco (NETO, J. H. S. et al., 2019). As imagens foram adquiridas por uma webcam e analisadas no software ImageJ. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e não apresentaram diferenças estatísticas. No mesmo ano, João e colaboradores realizaram a quantificação de ferro (III) em amostras de etanol combustível através da reação com tiocianato de potássio (JOÃO, A. F. et al., 2019). As imagens foram capturadas por um smartphone e analisadas pelo aplicativo Color Grab. O método apresentou uma boa linearidade para a faixa de concentração de $0,5$ a $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, com um LOD igual a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Através do teste *t* verificou-se que os resultados obtidos com método proposto não apresentaram diferença significativa aos obtidos por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) em um nível de confiança de 95%.



Ainda em 2019, Mohamed e Shalaby utilizaram as imagens digitais obtidas a partir de diversos dispositivos (câmera digital de alta e baixa resolução, smartphone e scanner) para quantificar ferro em amostras de águas do rio Nilo, solos, materiais vegetais e amostras alimentícias (MOHAMED, A. A.; SHALABY, A. A., 2019). O método baseou-se na reação de Fe (II) com diferentes agentes complexantes (*o*-fenantrolina, 2,4,6-tris(2-peridil)-s-triazina e salicilato). As imagens foram analisadas no software ImageJ, onde foram extraídos os valores de RGB e escala de cinza. Os autores comparam a eficiência dos diferentes dispositivos frente a quantificação de ferro. A partir dos resultados verificou-se que não existem diferenças significativas aos obtidos por UV-vis.

A partir da revisão bibliográfica, também encontrou trabalhos recentes envolvendo a determinação de cobre em diferentes matrizes (KUMAR, A., BERA, A., KUMAR, S., 2020; SOUZA, J. C., PEZZA, H. R., PEZZA, L., 2016; FRANCO, M. O. K. et al., 2021). Para a determinação de cobre em cachaça (PESSOA, K. D et al., 2003), empregou-se a cuprizona, um reagente orgânico bidentado, que forma com o cobre um quelato azul em meio alcalino. Para essa metodologia foi obtida uma curva analítica linear no intervalo de concentração de 0,75 a 5,00 mg.L⁻¹ do íon metálico, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9988$ e limites de detecção e de quantificação respectivamente iguais a 0,078 mg.L⁻¹ e 0,75 mg.L⁻¹. A comparação dos resultados obtidos para a análise de amostras de cachaça empregando o método desenvolvido e o método de referência mostrou que não houve diferenças significativas entre ambos os métodos, os quais foram analisados através do teste *t* pareado, a 95% de confiança.

Outro metal que apresenta aplicações envolvendo o uso de imagens digitais é o cromo (FIRDAUS, M. L. et al., 2014; OLIVEIRA, L. F. et al., 2012). No trabalho desenvolvido por Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA, L. F. et al. 2012), realizou-se a quantificação de cromo (VI) em amostras de solos combinando o uso de imagens digitais e métodos quimiométricos. A reação colorimétrica utilizada baseou-se na reação do cromo (VI) com difenilcarbazida. O software Matlab foi utilizado para tratar as imagens. O coeficiente de correlação, o LOD e o LOQ foram calculados em 0,991, 0,42 mg.kg⁻¹ e 1.4 mg.kg⁻¹, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o método proposto é uma estratégia simples e de baixo custo para a detecção de Cr (VI) em amostras de solos. No ano seguinte, Andrade e colaboradores (ANDRADE, S. L. E. et al., 2013) também desenvolveram um método para quantificação de Cr (IV) porém em água. A determinação de cromo também se baseou na reação de Cr (VI) com 1,5-difenilcarbazida (DPC), cujo produto é um complexo de coloração violeta. O método apresentou um limite de detecção de 2,65 µg.L⁻¹ e comparando os resultados com o método de referência, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ao aplicar o teste *t* pareado com um nível de confiança de 95%.

O metal mercúrio também foi alvo de pesquisa. Paciornik e colaboradores (PACIORNIK, S. et al., 2006) determinaram a concentração de mercúrio através da reação com iodeto cuproso, com o Hg em estado gasoso, para formar um precipitado colorido. Na escolha do modelo de cores ideal para o experimento, o modelo CMY (abreviatura do inglês Cyan (ciano), Magenta e Yellow (amarelo)) apresentou melhores resultados. A curva analítica apresentou um R^2 de 0,997 e o LOD de 0,007 µg.g⁻¹. O método proposto apresentou bom resultados, além de ser de simples realização.

Outro metal com aplicações relativas às imagens digitais é o chumbo. Para a quantificação desse metal, Luiz e colaboradores (LUIZ, V. H. M. et al., 2015) realizaram uma reação colorimétrica de chumbo com rodizonato de sódio em pH ácido. O método apresentou um LOD e LOQ de 1,12 e 3,75 mg.L⁻¹, respectivamente, e R^2 de 0,998. O método foi aplicado para quantificação de chumbo em amostras de cabelos quimicamente tratados. Por meio do teste *t*, verificou-se que os resultados apresentam um nível de confiança de 95% quando comparados ao teste de referência.



4 CONCLUSÃO

Com base nos trabalhos estudados, conclui-se que a análise por imagem digital é perfeitamente viável para quantificação de metais em diferentes matrizes. Uma série de equipamentos eletrônicos como webcams, câmeras fotográficas, celulares, scanners, entre outros podem ser utilizados, tornando os métodos de simples e de baixo custo.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a bolsa concedida pela Fundação Araucária através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC.

REFERÊNCIAS

- PESSOA, K. D et al. A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 310-316, May. 2003.
- NELIS, J. L. D. et al. Smartphone-based optical assays in the food safety field. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 129, p. 1, June. 2020.
- NETO, J. H. S. et al. Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in White wine. **Talanta**, v. 194, p. 86-89, Mar. 2019.
- CHEN, W. et al. Application of smartphone-based spectroscopy to biosample analysis: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 172, p. 1, Jan. 2021.
- OLIVEIRA, L. F. et al. 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**, v. 109, p. 165-169, Mar. 2012.
- JOÃO, A. F. et al. Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1134-1139, May. 2019.
- CARABAJAL, M. D. et al. Determination of free and total glycerol in biodiesel by spot analysis. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 1, Nov. 2020.
- SOARES, S. et al. A novel spot test based on digital images for determination of methanol in biodiesel. **Talanta**, v. 195, p. 229-235, Apr. 2019.
- FILHO, O. M.; NETO, H. V. **Processamento Digital de Imagens**. Rio de Janeiro: Brasport, 1999.
- CARDOSO, D. E. B. F. **Aplicação de imagem digital ao Controle da Qualidade**. Estudo Geral, 2014. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/32350/1/MQ-CQA_DCardoso-1.pdf>. Acesso em set. 2021.



- BREITKREITZ, M. C. et al. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564-573, dez. 2013.
- PENG, B. et al. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for detection of total iron in water and food samples. **Food Chemistry**, v. 230, p. 667-672, Sept. 2017.
- MOHAMED, A. A.; SHALABY, A. A. Digital imaging devices as sensors for iron determination. **Food Chemistry**, v. 274, p. 360-367, Feb. 2019.
- KUMAR, A.; BERA, A.; KUMAR, S. A smartphone-assisted sensitive, selective and reversible recognition of copper ions in an aqueous medium. **Chemistry Select**, v. 5, n. 3, p. 1020-1028, Jan. 2020.
- SOUZA, J. C.; PEZZA, H. R.; PEZZA, L. A simple and green analytical method for determination of copper (II) in whisky and sugarcane spirit by diffuse reflectance spectroscopy. **Analytical Methods**, n. 8, p. 1867-1875, Feb. 2016.
- FRANCO, M. O. K. et al. A color reaction for the determination of Cu^{2+} in distilled beverages employing digital imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 1177, p. 1, Sept. 2021.
- FIRDAUS, M. L. et al. Determination of chromium and iron using digital image-based colorimetry. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 298-304, May. 2014.
- OLIVEIRA, L. F. et al. 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**, v. 109, p. 165-169, Mar. 2012.
- ANDRADE, S. L. E. et al. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al(III) and Cr(VI) in water. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 106-111, July. 2013.
- PACIORNIK, S. et al. Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 1, p. 156-161, Feb. 2006.
- LUIZ, V. H. M. et al. Rapid determination of lead in progressive hair dye lotion by spot test/diffuse reflectance spectroscopy with a paper platform. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 2137-2143, Oct. 2015.