



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ÁGUAS POR IMAGENS
DIGITAIS**

ÁDRIA VASCONCELOS CORTEZ

ITACOATIARA- AM
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS



**DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ÁGUAS POR IMAGENS
DIGITAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins

ITACOATIARA- AM
2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C828d Cortez, Ádria Vasconcelos
Determinação de cloreto em águas por imagens digitais / Ádria
Vasconcelos Cortez. 2018
53 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Valdomiro Lacerda Martins
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Qualidade de água. 2. Imagens digitais. 3. rgb. 4. webcam. I.
Martins, Valdomiro Lacerda II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

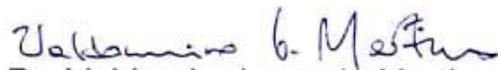
ÁDRIA VASCONCELOS CORTEZ

Determinação de cloreto em águas por imagens digitais.

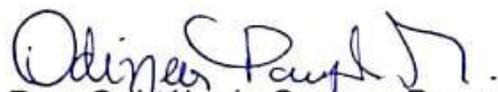
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovada em 16 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Dr. Valdomiro Lacerda Martins, Presidente
Universidade Federal do Amazonas



Dra. Odineia do Socorro Pamplona Freitas
Universidade Federal do Amazonas



Dr. Alex Martins Ramos
Universidade Federal do Amazonas

Á Deus meu protetor e amigo, a meus pais Rosa e Aldir, por todo o incentivo que me dão em busca dos meus sonhos, a minha irmã Amanda por todo carinho que tem por mim, a minha família e meus ami, pela força inestimável que vocês de ... para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- ✚ Á Deus por ser tão grandioso em minha vida, pela minha saúde, pela sabedoria concedida e pelo seu infinito amor.
- ✚ Aos meus pais Rosa e Aldir pelo apoio nos momentos difíceis, todo força, dedicação, carinho e palavras de incentivos que fazem com que eu perceba que posso ir mais além.
- ✚ Á minha irmã Amanda, por todo o carinho que tem por mim e por entender inúmeras vezes a minha ausência.
- ✚ As mestrandas, Elessandra Matos e Thaís Alves pela amizade, companheirismo, palavras de incentivo e apoio desde o início do trabalho.
- ✚ Aos amigos do laboratório 211, Jardel, Raimundo, Fábio e Késsia, gratidão pelas tardes de gargalhadas, pelo companheirismo e por sempre serem parceiros.
- ✚ Ao professor Dr. Valdomiro Lacerda Martins pela atenção, orientação, paciência e instrução durante a realização deste trabalho.
- ✚ Á todos os meus amigos e colegas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho com seu apoio, carinho compreensão e acima de tudo, a amizade e incentivo nos momentos difíceis.
- ✚ Ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia- ICET, pelo laboratório de química cedido, assim como pelos materiais e equipamentos utilizados.
- ✚ Aos integrantes do corpo docente do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Para Recursos Amazônicos pelos ensinamentos transmitidos.
- ✚ Á CAPES, pela bolsa concedida.

Água que nasce na fonte serena do mundo. E que abre
um profundo grotão. Água que faz inocente riacho e deságua
corrente do ribeirão.

- Guilherme Arantes

RESUMO

Cloreto é um dos parâmetros utilizados na verificação da qualidade de água, íons cloreto podem ser encontrados em águas provenientes de depósitos minerais e de fontes poluídas, tais como esgotos e resíduos industriais. O ânion cloreto (Cl⁻) pode ser determinado por métodos gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e colorimétricos. No entanto, para substâncias que formam compostos coloridos, a medida da intensidade da cor formada permite determinar a quantidade do analito na amostra. Sendo assim, imagens digitais podem ser utilizadas para determinação quantitativa de um analito na amostra, ou seja, possibilita a determinação do teor de cloro. Neste trabalho, foi empregado uma titulação baseada em imagens digitais obtidas por webcam para a determinação do teor de cloreto em poços tubulares de abastecimento de água do município de Itacoatiara-AM. Para se determinar o teor de cloreto pelo método proposto, às amostras adquiridas foram submetidas a uma titulação Clássica baseada em imagens digitais com captura por webcam, a cada adição de titulante (AgNO₃). Em seguida todas as imagens foram processadas com uso do software ImageJ, sendo convertidas em valores numéricos proporcional a cada canal do sistema de cores RGB usados para a obtenção da norma, $N = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2}$. Os valores obtidos pela norma foram usados na construção da curva de titulação em função do volume de titulante. De acordo com o teste *t* emparelhado, não existem diferenças estatística significativa no intervalo de confiança de 95 % entre as duas metodologias. Os desvios padrões relativos foram inferiores á 5%, estando dentro do padrão estipulado. Portanto, o método proposto mostrou-se confiável para a determinação do teor de cloreto.

Palavras-Chave: Qualidade de água, Imagens digitais, RGB, webcam.

ABSTRACT

Chloride is one of the parameters used in checking the quality of water, chloride ions can be found in waters from mineral deposits and from polluted sources such as sewage and industrial waste. The chloride (Cl^-) anion can be determined by gravimetric, volumetric, potentiometric and colorimetric methods. However, for substances that form colored compounds, the measurement of the intensity of the formed color allows to determine the amount of analyte in the sample. Thus, digital images can be used for the quantitative determination of an analyte in the sample, that is, it allows the determination of the chlorine content. In this work, a titration based on digital images obtained by webcam was used to determine the chloride content in tubular wells for water supply in the municipality of Itacoatiara-AM. In order to determine the chloride content by the proposed method, the acquired samples were submitted to a Classical titration based on digital images with webcam capture, with each addition of titrant (AgNO_3). Then all images were processed using ImageJ software, being converted into numerical values proportional to each channel of the RGB color system used to obtain the norm, $N = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2}$. The values obtained by the standard were used in the construction of the titration curve as a function of titrant volume. According to the paired t-test, there are no statistically significant differences in the 95% confidence interval between the two methodologies. The relative standard deviations were less than 5%, being within the stipulated standard. Therefore, the proposed method proved to be reliable for determining the chloride content.

Key words: Water quality, Digital images, RGB, webcam.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

RGB: Red, Green, Blue (Vermelho, Verde, Azul)

SAAE: Serviço Autônomo de Água e Esgoto

VMP: Valores Máximos Permitidos –VMP

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Médias das triplicatas dos volumes gastos de AgNO_3 para a metodologia de imagem digital e Titulação Clássica.....	42
Tabela 2: Teor de Cloreto (mg/L) para a metodologia por imagens digitais e titulação Clássica.....	43
Tabela 3: Parâmetros de validação.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura1: Abastecimento por água subterrânea no estado do Amazonas	20
Figura 2: Esquema do tratamento e distribuição de água no Município de Itacoatiara	21
Figura 3 - Diferentes quantidades de pixel, a) 4840px, b) 1210px e c) 484px	25
Figura 4: Representação cúbica do sistema de cores RGB	26
Figura 5: Localização dos poços tubulares (PT- 16, 28, 40, 21, 26, e 39).....	31
Figura 6: Sistema fechado, caixa de madeira	32
Figura 7: Vista Interna da caixa: a) agitador magnético, b) câmera webcam e c) lâmpada de LED	32
Figura 8: Sistema de captura de imagens, vista externa.....	33
Figura9: Etapas de cores da titulação de uma amostra obtida por webcam.....	33
Figura 10: Seleção da imagem	34
Figura 11: Seleção da região da imagem	35
Figura 12: Conversão numérica dos dados de uma única imagem	35
Figura 13: Etapas de cores da titulação de uma amostra obtida por webcam	39
Figura 14: Gráfico Norma RGB <i>versus</i> volume de AgNO_3 consumido: a) PT- 16, b)PT-28, c) PT-40 no mês de agosto de 2017. D) PT-21, e) PT-26 e f) PT- 39 no mês de janeiro de 2018	40
Figura 15: Gráfico da primeira derivada (dN/dV) <i>versus</i> volume de AgNO_3 : a) PT- 16, b) PT-28 , c) PT-40,d) PT-21, e) PT-26, f) PT-39	41

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1.0 INTRODUÇÃO	15
1.1 Caracterização geral do problema.	15
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1. Objetivo Geral:	17
1.2.2. Objetivos específicos:.....	17
CAPÍTULO 2	18
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 FONTES DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO.....	19
2.2 Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE	20
2.3 QUALIDADE DE ÁGUA.....	22
2.3.1 Cloreto	22
2.3.2 Determinação de Cloreto.....	22
2.4 IMAGEM DIGITAL	24
2.4.1 Imagem	24
2.4.2 Fundamentos da Imagem Digital.....	24
2.4.3 Imagens Digitais em Química Analítica.....	26
CAPÍTULO 3	29
3.0 METODOLOGIA	30
3.1. DETERMINAÇÃO DE CLORETO	30
3.1.1 Aquisição das Amostras.	30
3.1.2 Preparo das soluções, reagentes e amostras.	32
3.1.2.1 Preparo das soluções.....	32
3.1.3 Sistema de captura de imagens digitais.	32
3.1.4 Determinação de Cloreto em água.	33
3.1.5 Obtenção e tratamento das imagens.	34
3.1.6 Testes estatísticos para validação dos resultados analíticos	36
3.1.6.1 Aplicação do teste t emparelhado baseado no teste de hipótese.....	36
CAPÍTULO 4	38
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Obtenção e análise da curva de titulação.....	39
4.2 Determinação do Teor de Cloreto nas amostras.....	42
CAPÍTULO 5	45

5.0 CONCLUSÃO.....	46
CAPÍTULO 6.....	47
6.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	48

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



1. INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização geral do problema.

A água subterrânea é considerada mundialmente uma fonte imprescindível de abastecimento para consumo humano, seja para as populações que não têm acesso à rede pública de abastecimento, ou seja, para aqueles que, tendo acesso a uma rede de abastecimento, têm o fornecimento com frequência irregular (HELBEL *et al.*, 2008).

A deterioração dos recursos aquáticos está muito acentuada no Brasil, isso faz com que a utilização de águas subterrâneas seja mais intensificada como um modo de evitar a crise hídrica, pois muitos acreditam que essas águas estão imunes às contaminações por adentrarem camadas de rochas. Porém, poços construídos de maneira inapropriada acabam promovendo efeito contrário e ocasionam a contaminação dos aquíferos (LIMA 2015).

As características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde elas infiltram, guardando uma estreita relação com os tipos de rochas drenadas e com os produtos das atividades humanas adquiridas ao longo de seu trajeto (LUCEMA, 2018).

Muitos pesquisadores concordam que a ingestão de água tratada é um dos fatores relevantes para a conservação da saúde e, portanto, é considerado um recurso natural indispensável ao homem (PALUDO, 2010).

No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e as responsabilidades relativas ao controle e a vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, além de outras providências. De acordo com o art. 5º, água potável é a água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos e químicos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça risco à saúde.

Muitos parâmetros são utilizados para a verificação da qualidade da água de abastecimento, daremos destaque ao parâmetro de Cloreto, visto que é um importante parâmetro nas estações de tratamento de água bem como na qualidade da mesma.

O cloro, na forma de íon cloreto (Cl^-), é um dos principais ânions inorgânicos em águas naturais e residuárias. Em água potável, o sabor produzido pelo íon Cl^- varia em função da sua concentração, como também da composição química da água (BACCAN, 2001).

A água que contém menos de 250 mg de Cl^- /L é satisfatória para diversos fins, como por exemplo, para dessedentação humana. Águas contendo acima de 250 mg Cl^- /L podem ter um sabor salino detectável. Concentrações altas de cloretos podem restringir o uso da água em razão do sabor que conferem e pelo efeito laxativo que podem provocar. Teores anômalos

podem ser indicadores de contaminação por água do mar, por aterros sanitários e esgotos domésticos e industriais (LUCEMA, 2018).

O ânion cloreto (Cl^-) pode ser determinado por métodos gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e colorimétricos. Os métodos volumétricos, como o método de Mohr e Volhard, são extensivamente utilizados em análise de cloretos, métodos já validados (DA CRUZ, 2010).

No entanto, uma metodologia ainda não utilizada com tal finalidade é a metodologia baseada em imagens digitais com uso de *webcam*.

Essa metodologia apresenta potencial para determinação quantitativa desse parâmetro da qualidade da água, é simples, proporciona baixo custo de implementação; faz uso de equipamentos relativamente baratos e acessíveis; disponibiliza aparatos eficientes para a captura de imagens e diminuindo a geração de resíduos (BENEBETTI, 2013; GOMES *et al*, 2008; LYRA, 2008).

As imagens digitais já foram aplicadas em análises de variadas matrizes (bebidas, alimentos, medicamentos, biodiesel e matrizes ambientais), alcançando resultados melhores e ou/ equivalentes aos métodos padrões de análises. (ALMEIDA, 2012, GAIÃO *et al*, 2006, GOMES *et al*, 2008, LIMA, 2014; MATOS, 2013, SANTOS, 2013).

Portanto, esse trabalho propõe investigar se o uso da titulação clássica, acoplado a imagens digitais pode servir como metodologia alternativa na determinação do teor de cloreto em águas subterrâneas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral:

Determinar o teor de cloreto em águas subterrâneas no município de Itacoatiara por meio de imagens digitais obtidas por *webcam*.

1.2.2. Objetivos específicos:

- Usar, como sistema de detecção do analisador, uma *webcam* para obtenção das imagens digitais produzidas durante as análises;
- Construir curvas de titulação baseado no valor da norma (N) das componentes do sistema de cores Vermelho-Verde-Azul (Red-Green-Blue, RGB);
- Relacionar as imagens digitais com os valores de teor de cloreto;
- Verificar se as concentrações encontradas de cloreto estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde;
- Avaliar o desempenho da metodologia proposta, mediante testes estatísticos aplicados aos resultados encontrados nas determinações analíticas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA



2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FONTES DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO.

O homem possui dois tipos de fontes para seu abastecimento que são as águas superficiais (rios, lagos, canais, etc.) e subterrâneas (lençóis subterrâneos). Efetivamente essas fontes não estão sempre separadas. Em seu deslocamento pela crosta terrestre a água que em determinado local é superficial pode ser subterrânea em uma próxima etapa e até voltar a ser superficial posteriormente (FILHO, 2017).

As águas superficiais não penetram no solo, acumulam-se na superfície, escoam e dão origem a rios, riachos, lagoas e córregos. Por esta razão, elas são consideradas uma das principais fontes de abastecimento de água potável do planeta (ANA, 2017).

As águas subterrâneas são formadas pelo excedente das águas de chuvas que percorrem camadas abaixo da superfície do solo e preenchem os espaços vazios entre as rochas. Essas formações geológicas permeáveis são chamadas de aquíferos e são classificadas em três tipos: fraturado, poroso e cárstico. Dessa forma, os aquíferos são uma reserva de água embaixo do solo, abastecida pela chuva, e funciona como uma espécie de caixa d'água que alimenta os rios (ANA, 2017).

Da distribuição de águas no mundo, aproximadamente 97,5 % da água encontra-se nos oceanos; 1,7% nas camadas de gelo e os 0,8% nos rios, lagos e águas subterrâneas (ANA, 2013). Desse total de água doce disponível para uso da humanidade, cerca de 97% encontra-se no subsolo, na forma de água subterrânea. As águas superficiais representam menos de 3% da água doce (GAUTO, 2013).

A valorização das águas subterrâneas ocorre em nível global, já que são essenciais para a manutenção da vida na Terra. As águas subterrâneas são reservas importantes por estarem disponíveis a qualquer momento, além de apresentarem baixo custo de armazenamento, constituindo-se em alternativa às águas superficiais, sujeitas a alterações mais frequentes na sua qualidade natural (CUSTODIO *et al*, 2008).

Segundo Lenzin e colaboradores (2009), as águas subterrâneas vêm assumindo uma importância cada vez mais relevante como fonte de abastecimento. Muitos municípios brasileiros possuem seu abastecimento unicamente por meio de águas subterrâneas.

No estado do Amazonas, dos 62 municípios que compõem o estado, 44 são abastecidos por manancial subterrâneo e 18 por manancial superficial, conforme a Figura 1.

RESULTADOS POR ESTADO									
ESTADO/ UNIDADE DA FEDERAÇÃO	Total de Municípios Estudados	Demanda 2015 (m ³ /s)	MANANCIAS E SISTEMAS			AVALIAÇÃO OFERTA/DEMANDA 2015			
			Sistema Isolado		Sistema Integrado	Abastecimento Satisfatório	Requer Investimento		
			Manancial superficial/misto	Manancial subterrâneo			Ampliação de Sistema	Novo Manancia	
Acre	22	3,4	18	4	0	4	15	3	
Alagoas	102	8,1	43	16	43	22	74	6	
Amapá	16	2,3	12	4	0	5	11	0	
Amazonas	62	13,4	18	44	0	17	43	2	
Bahia	417	36,5	227	61	129	92	275	48	
Ceará	184	22,9	85	59	40	50	108	25	
Distrito Federal	1	9,7	0	0	1	0	0	1	
Espírito Santo	78	10,4	65	0	13	44	34	0	

Figura1: Abastecimento por água subterrânea no Brasil, com ênfase no estado do Amazonas.
Fonte: www.atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/ResultadosEstados.aspx

Em Itacoatiara, interior do estado do Amazonas, a população é abastecida por água subterrânea oriunda do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), entidade responsável pelo fornecimento e controle da qualidade da mesma.

2.2 Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE

Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), que é uma entidade Autárquica Municipal com personalidade jurídica própria, dispendo de autonomia econômico-financeira e administrativa, criada pela Lei nº 01 de 19 de janeiro de 1968. Atualmente o SAAE possui 48 poços tubulados que produzem uma vazão total de 43,400 m³ /h, e 3 reservatórios elevados, localizados nos bairros Colônia, Araujo Costa e Pólo Moveleiro, e 1 apoiado no centro da cidade, com uma capacidade de armazenamento total de 1.440 m³.

O sistema de abastecimento de águas no município de Itacoatiara esta dividido em 4 etapas: captação, armazenagem em reservatórios, tratamento e distribuição.

Captação e reservatórios: A água utilizada no abastecimento da cidade de Itacoatiara é oriunda do manancial subterrâneo coletado através de poços tubulares perfurados conforme as normas construtivas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT/NBR 12212/2006.

As profundidades dos poços variam de 80 á 178 metros, todos possuem pré-filtro, filtro e selo sanitário. De acordo com a NBR 12244/92, atualizada em 2006, o selo sanitário trata-se de uma laje de concreto, fundida no local, envolvendo o tubo de revestimento. Deve ter declividade do centro para a borda, espessura mínima de 15 cm e área não inferior a 1m², sendo que o mesmo é importante para a proteção contra a contaminação oriunda da superfície do terreno. A captação ocorre em duas formas, a primeira ocorre a captação da água através dos poços tubulares, sendo armazenadas nos reservatórios, seguindo de tratamento e

distribuída, conforme mostra a figura 2 a). Na segunda forma, a água é captada através de poços tubulares, no mesmo poço ocorre o tratamento com auxílio dos dosadores de cloro, e em seguida á distribuição, conforme ilustra a figura 2b).



Figura 2: Esquema do tratamento e distribuição de água no Município de Itacoatiara.
Fonte: Adria Cortez

Tratamento: O tratamento da água distribuída na cidade de Itacoatiara consiste na realização de uma desinfecção, através do processo de cloração, que ocorre através da aplicação de hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), dentro dos reservatórios com um tempo de contato mínimo de 30 minutos, antes da água ser bombeada para a rede de distribuição, recomendado pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Segundo a Portaria supracitada, após a desinfecção, é obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede), recomenda-se também que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos.

Distribuição: A distribuição dos reservatórios se dar através de dois processos: o primeiro é por auxílio de bombas de recalque e o segundo é através da força gravitacional. A água é bombeada por intermédio de adutoras, até a rede de distribuição aonde chega à disposição dos consumidores (NERY, 2009).

2.3 QUALIDADE DE ÁGUA

2.3.1 Cloreto

Cloretos estão presentes tanto em águas superficiais, quanto em águas subterrâneas, sendo oriundos de fontes naturais provenientes da decomposição de materiais orgânicos, de solos ricos em sais minerais, da mistura de água doce com água salgada em áreas costeiras entre outros fatores (DAMASCENO,2015).

Esses íons podem ter origem de fontes antropogênicas, que estão fortemente relacionadas às atividades empresariais que utilizam os corpos de água. Como exemplos de fontes antropogênicas, podem-se citar efluentes urbanos que vão para os corpos de água, o uso de fertilizantes inorgânicos, lixiviações de aterros sanitários, efluentes de tanques sépticos, dissolução de ração animais e efluentes industriais (WHO. SDE. WSH, 2018). Dentre essas fontes, destacam-se os resíduos urbanos que podem demonstrar níveis elevados de consumo dos íons sódio (Na^+) pela população.

A concentração dos íons Na^+ e Cl^- em águas subterrâneas, após tratamento, podem variar de $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $150,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, apesar a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelecer que concentrações de até $250,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl^- em corpos de águas são aceitáveis. Porém, níveis elevados desses dois íons, tendem a indicar contaminação dos corpos de água por esgoto, já que estão presentes em diversos subprodutos de limpeza urbana. Além desse fato, concentrações elevadas do íon Na^+ , podem indicar consumo excessivo de alimentos industrializados, fator que tende a ser relacionado a problemas de saúde da população (DAMASCENO,2015). A partir dessa concentração confere um sabor salgado a água, razão pela qual este é o máximo permitido em águas de abastecimento público. Concentrações altas de cloretos podem restringir o uso da água em razão do sabor que ele confere e pelo efeito laxativo que ele pode provocar (LENZIN *et al*,2009).

2.3.2 Determinação de Cloreto

O íon Cl^- pode ser determinado por métodos instrumentais: Titulação potenciométrica, calorimetria, cromatografia, ou por titulometria de precipitação, no qual um dois métodos mais conhecidos é o de Morh ou argentométrico (LENZIN *et al*,2009).

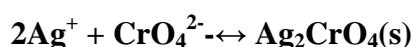
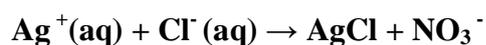
Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. A titulometria de precipitação, que é baseada nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada, é uma das mais antigas técnicas

analíticas, datando de meados de 1800. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria (SKOOG, 2006).

Dentre os métodos volumétricos de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata. São chamados de métodos argentométricos e são amplamente usados na determinação de haletos e outros ânions que formam sais de prata pouco solúveis (VOGEL,1992).

O método de Mohr é um método argentométrico direto, que usa cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. Na determinação de cloreto (Cl^-), o haleto é titulado com uma solução padrão de nitrato de prata usando-se o indicador cromato de potássio (LENNER, 2013). No ponto final, quando a precipitação do cloreto for completa, o primeiro excesso de íons Ag^+ reagirá com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, vermelho tijolo (VOGEL,1992).

Na determinação de cloretos o ponto final é atingido quando os íons cromato combinam-se com os íons prata se observando, então, a formação de um precipitado vermelho, pouco solúvel. Na prática, o ponto final da titulação difere do ponto de equivalência, devido à necessidade de adicionar excesso de íons prata para precipitar o Ag_2CrO_4 em quantidade suficiente para ser visualizado na solução amarelada que já contém o $AgCl$ em suspensão, conforme apresentado na equação 1. Este método requer que se faça uma titulação em branco (aquela em que é titulada uma solução contendo todos os reagentes, exceto o constituinte em análise) para que se corrija o erro cometido na detecção do ponto final (VOGEL, 1992). As soluções padrões de $AgNO_3$ devem ser protegidas da ação da luz, conservadas em frascos escuros (BACCAN, 2001).



Eq. 1

A determinação pelo método de Mohr ocorre pelo monitoramento da variação da cor durante as análises. Esses parâmetros podem ser realizados pela metodologia por imagens digitais.

Visto que a aplicação da imagem digital como um detector para reações colorimétricas mostrou um grande potencial para medidas que envolvam a produção química da mudança de cor, oferecendo uma alta produção de medidas em análises qualitativas e quantitativas (LYRA, 2013).

2.4 IMAGEM DIGITAL

2.4.1 Imagem

Imagens são reproduções obtidas a partir de raios luminosos. Para que seja possível vê-las é preciso que os olhos interceptem alguns destes raios que partem dessas imagens e os direcionem a retina onde o sistema visual processará automaticamente as informações, identificará as arestas, as orientações, as texturas, as formas e as cores oferecendo à consciência uma imagem (HALLIDAY *et al*, 2009). As indústrias se baseiam na produção de imagens nas telas dos aparelhos de televisão, computadores e cinemas; os estrategistas militares e ambientais se baseiam nas imagens colhidas por satélites e mais recentemente a química analítica, vem se baseando em imagens para desenvolver uma série de metodologias quem vem ganhando espaço no meio científico (ALMEIDA, 2012; GAIÃO *et al*, 2006; GOMES *et al*, 2008; SANTOS 2013; SOUZA *et al*, 2014; TÔRRES *et al*, 2011).

Essas metodologias baseadas em imagens tem recebido considerável atenção no meio científico isto, segundo Souza *et al* (2014), se deve a facilidade de captura proporcionada pelos dispositivos eletrônicos comerciais como câmeras de celulares, câmeras digitais, *webcam*, microscópicos ópticos portáteis e scanners de mesa ou bancada.

2.4.2 Fundamentos da Imagem Digital

As imagens digitais são entendidas como uma matriz bidimensional onde se empregam um código binário (0,1) que permite seu processamento, sua transferência, sua impressão ou sua reprodução (LIMA, 2014; SOARES, 2017).

Nesta forma, as imagens podem ser quantificadas, manipuladas e transformadas matematicamente usando-se programas computacionais (softwares). Sendo altamente eficientes e facilmente disponíveis, mesmo para uso em computadores pessoais, permitindo

que o usuário possa coletar um grande conjunto de dados e obter resultados estatisticamente significativos (BENEDETTI, 2013; GOMES *et al*, 2008).

Desse modo, as imagens capturadas por dispositivos eletrônicos (máquina fotográfica, *webcam*, câmera digital ou scanner) são digitalizadas, as informações de cor são convertidas em valores numéricos e armazenadas na memória do computador (BENEDETTI, 2013). Isto é, a imagem é mostrada em matrizes de dígitos binários (0 e 1), que se transformam numa estrutura quadriculada, chamada matriz de pontos, sendo que cada ponto, ou unidade básica, equivale a um *pixel* na imagem, e cada *pixel* apresenta uma intensidade específica (GOMES *et al*, 2008)

O *pixel*, é definido como o menor elemento de uma imagem digital, constituem a representação abstrata de uma imagem (LIMA, 2014). Eles são pequenos quadrados e de acordo com sua quantidade, a imagem poderá ter maior ou menor resolução como ilustra a figura 3. (SANTOS, 2013).

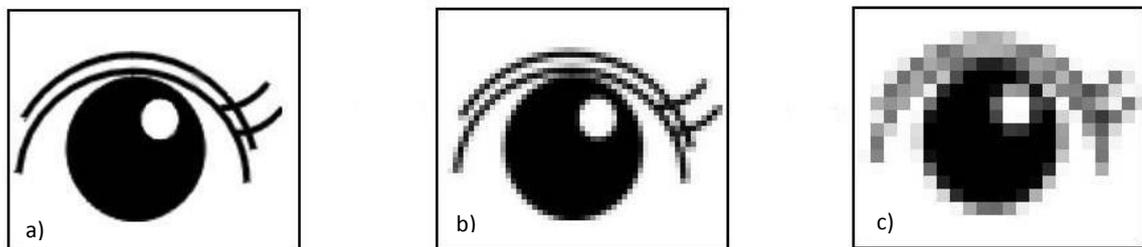


Figura 3 - Diferentes quantidades de pixel, a) 4840px, b) 1210px e c) 484px. Fonte: SANTOS, 2013.

Esses elementos são importantes quando se deseja converter uma cena real para uma forma numérica, pois quanto maior a resolução da imagem, isto é, quanto maior o número de *pixels*, mais informações esta imagem terá (GOMES *et al*, 2008).

No estudo das cores diversos modelos podem ser abordados. A maioria dos métodos analíticos baseados no uso de imagens digitais emprega o modelo de cores RGB (do inglês, Red, Green e Blue), que utiliza as cores primárias, vermelho, verde e azul, e o conceito fundamental de que todas as demais cores são baseadas nas várias combinações destas (PEDRINI, 2008). Este modelo é chamado aditivo porque utiliza a luz transmitida para exibir as cores (YAM *et al*, 2004), e a combinação linear destas três cores primárias geram todas as demais cores percebidas no espectro, o que permite a aquisição de cerca de 16,7 milhões de cores diferentes (PARCIORNIK *et al*, 2006).

O espaço de cor RGB pode ser melhor visualizado a partir da representação geométrica desse sistema em um espaço tridimensional cúbico conhecido como cubo de cor (Figura 4).

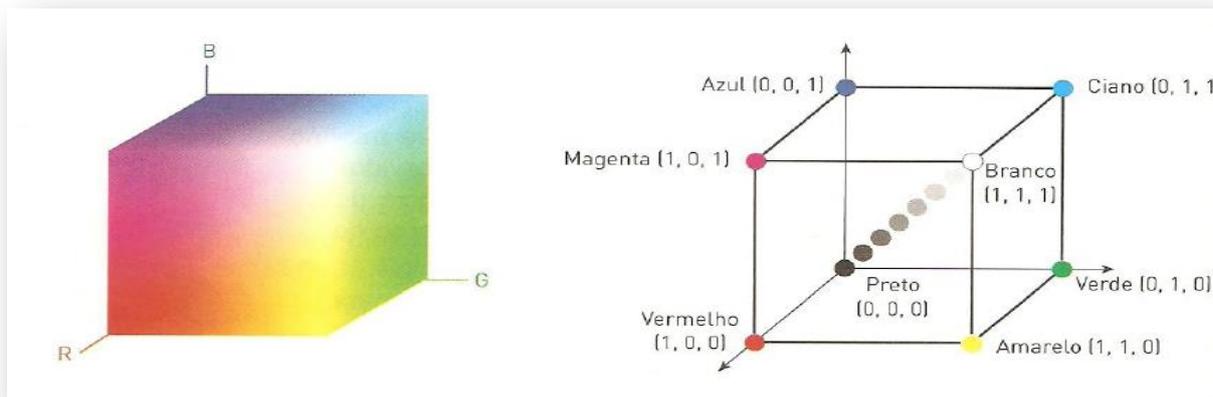


Figura 4: Representação cúbica dos sistema de cores RGB. Fonte: <http://buulex.blogspot.com.br/2016/11>

Neste cubo, as cores vermelha, verde, azul, magenta, ciano e amarelo são representadas nos vértices do cubo, com intensidades variando de 0 a 255 (8 bits por canal) – ou, de 0 a 1, respectivamente, como valores normalizados. Na origem (0,0,0), encontra-se o preto puro, ou ausência de cor, a qual não possui contribuição de nenhuma das cores primárias: e na extremidade oposta, encontra-se a escala de cinza, formada pela adição das três cores primárias nas mesmas proporções ($R=G=B$) (BENEDETTI, 2013).

O uso do padrão RGB como resposta analítica está fundamentado no fato de que valores de RGB variam proporcionalmente com a cor em uma reação colorimétrica. Este efeito pode, muitas vezes, estar associado à variação da concentração de uma substância de interesse e, é baseado neste princípio que as análises baseadas em imagens digitais são empregadas em química quantitativa (BENEDETTI, 2013).

2.4.3 Imagens Digitais em Química Analítica

O uso de metodologias baseadas em imagens digitais está muito difundido, pois está associado ao desenvolvimento de diversos setores como aplicações industriais, alimentícias e farmacêuticas. Na Química, no entanto, vem sendo utilizada como uma alternativa satisfatória para determinações quantitativas (GODINHO *et al.*, 2008; ANDRADE, 2012; PAMBOURIAN, 2012).

As aplicações variam em diversas matrizes, como no controle de qualidade de alimentos e bebidas, monitoramento ambiental, entre outros (BENEDETTI *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2013; GODINHO *et al.*, 2008; GOMES *et al.*, 2008).

Gaião e colaboradores (2006) determinaram HCl, H_3PO_4 e alcalinidade total em água mineral e da torneira. Utilizando-se uma titulação baseada em imagens digitais adquiridas por uma câmera (webcam) cujos dados foram tratados empregando-se o modelo de cores RGB.

Os autores concluíram que as imagens digitais são viáveis para aplicações analíticas principalmente quando o ponto final é de difícil visualização.

Gomes e colaboradores (2008) realizaram experimento para determinação de ácido ascórbico presente em comprimidos de aspirina fazendo uso de imagens digitais e a formação do complexo azul da Prússia. As imagens foram digitalizadas com o uso de um scanner de mesa e foi utilizado o padrão RGB para tratamento numérico das mesmas. Verificou-se após a comparação dos resultados obtidos com aqueles provenientes da espectrofotometria, que o método pode ser utilizado em laboratório de graduação que eventualmente não dispõem de espectrofotômetro, uma vez que os resultados foram satisfatórios.

Tôrres *et al* (2010), usando uma webcam determinaram a acidez total em vinhos tintos utilizando titulação ácido-base, concluindo que a metodologia era viável para essa aplicação.

Lyra e colaboradores (2013) utilizaram imagens digitais para determinar diclofenaco de sódio e dipirona sódica em drogas injetáveis, às imagens foram capturadas por *webcam*.

Santos (2013) desenvolveu estratégias analíticas para determinação de nitrito e nitrato em matrizes ambientais e alimentícias utilizando *webcam*.

Matos (2013) avaliou a acidez de vinhos tintos utilizando titulação (ácido-base), como dispositivo de captura de imagem utilizou uma câmera de celular.

Castro (2013) utilizou scanner para auxiliar na determinação de chumbo em solo, sendo a metodologia por imagens digitais viáveis para tal parâmetro.

Souza e colaboradores (2014) avaliaram o desempenho analítico de quatro dispositivos eletrônicos para captura de Imagens digitais, microscópio óptico portátil, celular, uma câmera digital e o modo scanner de uma impressora, para detecção de microzonas impressas. Nesta avaliação o scanner apresentou melhor desempenho e foi utilizado para a determinação quantitativa de sulfato ferroso em dois tipos de medicamentos.

Lima (2015) determinou o teor de lansoprazol por intermédio de titulação ácido-base. Utilizou-se um webcam para a obtenção das imagens digitais. Ao comparar os resultados obtidos com a titulação baseada em imagem digital (Digital Image-Based Titration - DIB) com aqueles obtidos por titulação potenciométrica e analisando os resultados do ponto de vista estatístico aplicando o teste *t* emparelhado, não foi observada nenhuma diferença significativa para o intervalo de confiança de 95 %, entre os resultados obtidos pelas duas metodologias.

Neto e colaboradores (2016) classificaram as águas minerais, utilizando a metodologia baseada em imagens digitais, empregando como dispositivo de captura um smartphones.

Concluíram que a classificação de águas minerais pode ser realizada de forma simples e eficiente empregando-se medidas colorimétricas obtidas a partir de um aplicativo para smartphone sem a necessidade de determinações quantitativas mais laboriosas.

As várias aplicações da metodologia por imagens digitais demonstram ser uma alternativa viável para determinação quantitativa e qualitativa de amostras de interesse ambiental, alimentícia e farmacêutica, além de ser economicamente viável, pois faz uso de equipamentos relativamente baratos.

No presente trabalho foi proposto realizar o uso de imagens digitais para estabelecer uma relação quantitativa entre os componentes da cor e a concentração de cloreto em águas subterrâneas de abastecimento público. Os resultados obtidos com o método proposto foram comparados com aqueles obtidos pela metodologia de referência, para a análise de cloreto fez uso do método titulométrico para comprovar sua viabilidade analítica.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA



3 METODOLOGIA

Para a verificação da qualidade das águas coletadas, os resultados do parâmetro de cloreto foram comparados com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, onde estabelece os Valores Máximos Permitidos-VMPs para a água usada no consumo humano (BRASIL, 2011).

3.1. DETERMINAÇÃO DE CLORETO

A metodologia para determinação de cloreto em água subterrânea baseou-se nas seguintes etapas:

3.1.1. Aquisição das Amostras.

As primeiras amostras foram coletadas, no período de julho á dezembro de 2017, em 3 poços tubulares do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), do município de Itacoatiara, interior do Amazonas, podendo ser observados na figura 5. Foram denominadas PT-16, PT-28 e PT- 40 com 178 m, 100 m e 100 m de profundidade respectivamente. Os poços foram selecionados, por estarem alocados em áreas não próprias para perfurações de poços, PT-16, encontra-se em área alagadiça PT-28 próximo ao cemitério da cidade e PT- 40, próximo ao lixão. Nos meses de janeiro a maio de 2018, foram coletadas amostras nos demais poços tubulares, sendo: PT- 21, PT-26 e PT-39, com 178m, 160m e 100m de profundidade respectivamente, onde estão alocados em locais considerados apropriados.

Antes da coleta das amostras, a torneira era previamente higienizada com solução de álcool 70%. Em seguida era aberta, deixando-se escoar a água por um período de dois a três minutos, visando eliminar impurezas de água acumulada na canalização. Para a coleta utilizavam-se vidros de borosilicato de 500 mL, apropriados para esse fim, as quais receberam a mesma denominação do poço de coleta. Para o transporte, as amostras foram acondicionadas em caixas isotérmicas e encaminhadas ao Laboratório de Química do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia- ICET.



Figura 5: Localização dos poços tubulares (PT- 16, 28, 40, 21, 26, e 39). Fonte: Áldir Cortez, adaptado do google maps (2017).

3.1.2 Preparo das soluções, reagentes e amostras.

3.1.2.1 Preparo das soluções

Para a determinação do teor de cloreto, foi utilizada a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005). Foram preparadas soluções de Nitrato de Prata (AgNO_3) $0,0280 \text{ mol L}^{-1}$; sendo a mesma utilizada como titulante na determinação do teor de cloro nas amostras de água; Solução de Cloreto de Sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado para padronizar a solução de Nitrato de Prata (AgNO_3) $0,0280 \text{ mol L}^{-1}$; preparou-se também a solução de cromato de potássio a 10 %, utilizada como indicador. Em todas as soluções foram usados reagentes de padrão analítico (P.A).

3.1.2.2 Preparo das amostras.

As amostras passaram por um processo de banho-maria, onde nesse processo pipetou-se 50 mL da amostra, transferindo para um béquer de 100 mL, até a redução do volume a aproximadamente 20 mL, conforme a metodologia descrita do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3.1.3 Sistema de captura de imagens digitais.

Para a captura das imagens digitais usou-se um sistema fechado, o qual constituiu-se de uma caixa de madeira de cor branca (53x30x28 cm), figura 6. Onde em seu interior é composto de uma *webcam* (IMicro, 1,3 Mpixel), uma lâmpada de Led (EMPALAX, 127V, 1W), um agitador magnético da marca QUIMIS, um béquer contendo amostra e uma barra de agitação no interior do béquer e os reagentes necessários para a titulação (Figura 7). Para proporcionar uma iluminação uniforme e para reduzir o brilho e reflexão especular das paredes internas da caixa estas paredes foram cobertas com uma camada de papel branco.



Figura 6: Sistema fechado, caixa de madeira. Fonte: Adria Cortez, (2017).

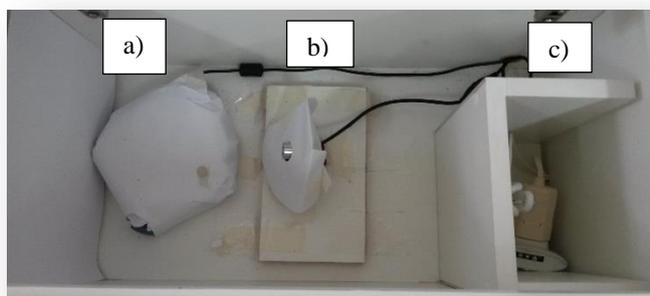


Figura 7: Vista Interna da caixa: a) agitador magnético, b) câmera webcam e c) lâmpada de LED. Fonte: Adria Cortez, (2017).

Como mostra a figura 8, o sistema foi acoplado a um computador (Pentium Intel, Corel Duo, 2.0 GHz, 2.0 G de memória) para obtenção dos dados analíticos. As imagens foram capturadas e armazenadas como arquivos "jpg" usando o software desenvolvido pelo grupo de pesquisa do orientador.



Figura 8: Sistema de captura de imagens, vista externa. Fonte: Adria Cortez, (2017).

3.1.4 Determinação de Cloreto em água.

Para a determinação do teor de cloreto, fez-se uso da técnica de titulação clássica, seguindo a metodologia adaptada do Instituto Adolfo Lutz (2005). Após o preparo da amostra descrita no item 4.2.2, adicionou-se 4 gotas do indicador cromato de potássio, feito isso a solução foi colocada sob constante agitação para a adição de AgNO_3 $0,0280 \text{ mol L}^{-1}$ (titulante), com auxílio de uma micropipeta, até o aparecimento de uma coloração avermelhada. A cada adição do titulante, o sistema (Figura 8), foi fechado para a captura das imagens digitais pela webcam. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. As imagens foram obtidas mesmo após a observação do ponto de viragem, como mostra a figura 9. Isso foi realizado para se obter posteriormente uma curva mais acentuada. Foram obtidas 30 imagens em cada titulação, resultando um total de 90 imagens.

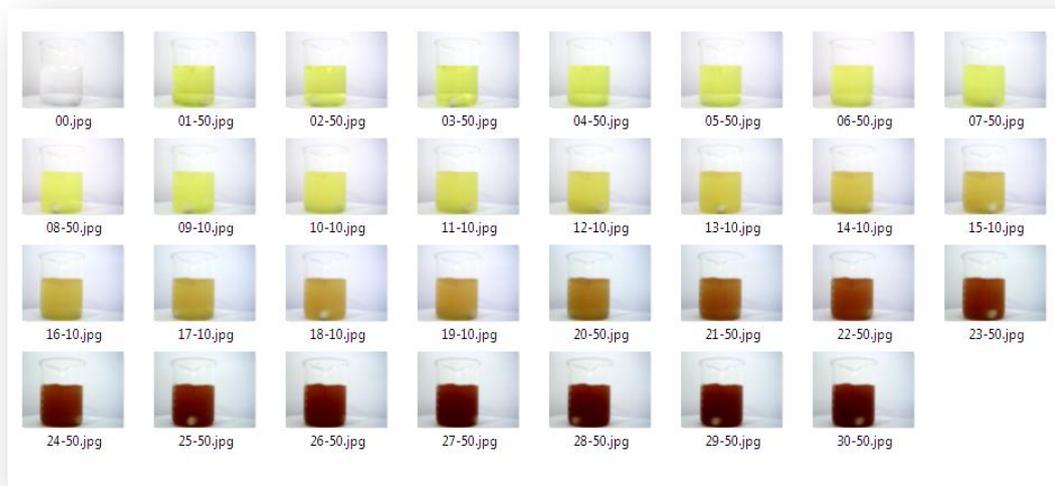


Figura 9: Etapas de cores da titulação de uma amostra obtida por webcam. Fonte: Ádria Cortez, (2017).

Para determinar o teor de cloreto em águas subterrâneas, usou-se a equação 2.

$$\frac{M \times v \times 35,453 \times 1000}{v_a} = \text{mg de cloreto por litro} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

M = molaridade do nitrato de prata

v = volume de nitrato de prata gasto na titulação

v_a = volume da amostra, em mL.

3.1.5 Obtenção e tratamento das imagens.

As imagens capturadas pelo webcam durante a adição do titulante (AgNO_3), usando o sistema proposto foram submetidas ao tratamento de imagens pelo software ImageJ. Um programa escrito em *Java* de processamento de imagem de domínio público, disponível no site www.imagej.net para download gratuitamente para sistemas operacionais Windows, Mac OS e Linux.

Para o tratamento das imagens, seguiram-se os seguintes passos:

1- Abriu-se o programa. - Em File → Open, uma janela foi aberta para a escolha de uma imagem do arquivo desejado, como mostra a figura 10.

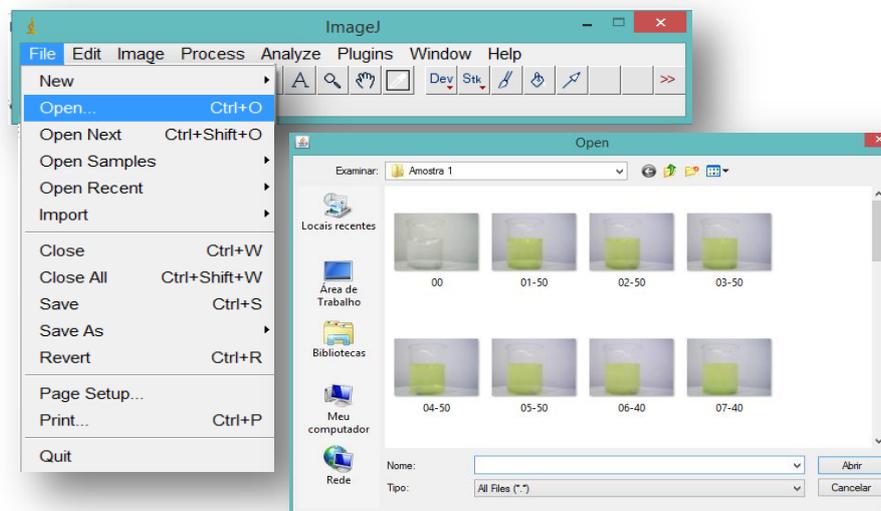


Figura 10: Seleção da imagem: Ádria Cortez, (2017).

2- Escolhida a imagem, selecionou-se a região mais homogênea da imagem desejada, onde se definiu o tamanho de área desejada, neste trabalho foi selecionada uma área de (w x h

= 100 x 100), como mostra a figura 11. As coordenadas da região selecionada são então armazenadas para serem usadas como padrão em todas as outras imagens até o final das análises.

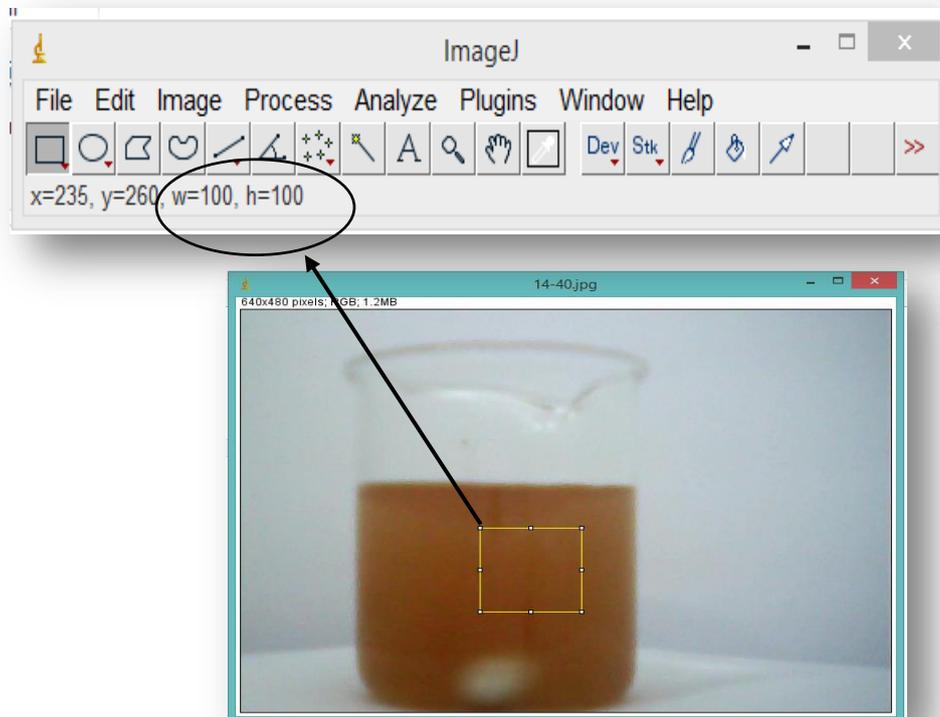


Figura 11: Seleção da região da imagem. Fonte: Ádria Cortez, (2017).

3- Em Analyze → Tools → Color Histograms, foram obtidos os valores (results) da média (mean), moda (mode) e desvio padrão, proporcionais às cores de cada componente Vermelho-Verde-Azul (Red-Green-Blue, RGB) da área selecionada, como mostra a figura 12.

The screenshot shows the Results window in ImageJ. The window title is 'Results'. It contains a table with the following data:

	channel	mean	mode	std.dev.
1	red	132.368	134	13.395
2	green	129.309	129	9.747
3	blue	128.656	128	9.903

Figura 12: Conversão numérica dos dados de uma única imagem. Fonte: Ádria Cortez, (2017).

4- Em Edit → Copy, copiou-se estes resultados (média, moda e desvio padrão) e transferiu-se ao Excel, fazendo uso apenas dos dados apresentados da média (mean) do padrão de cores RGB de cada imagem capturada durante a titulação. No Excel calculou-se os valores norma, utilizando a equação 3. Com isso, todos os valores da norma foram utilizados na construção das curvas de titulações com o auxílio do software OriginPro 8.6.

$$N = \sqrt{R_m^2 + G_m^2 + B_m^2} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, N_i é o valor da norma, R_m , G_m e B_m são os valores médios das componentes R G e B, respectivamente, para cada imagem obtida.

3.1.6 Testes estatísticos para validação dos resultados analíticos

Os resultados das determinações realizadas por Imagens digitais e titulação clássica foram comparados aplicando-se testes estatísticos descritos na literatura (SKOOG, 2006). Cada amostra foi analisada em triplicata para utilização das médias nos testes estatísticos.

3.1.6.1 Aplicação do teste t emparelhado baseado no teste de hipótese.

O teste de hipóteses é, usualmente, utilizado na formulação do teste t emparelhado usado para avaliar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os resultados de dois métodos analíticos. Para aplicar o teste t emparelhado, calculam-se as diferenças entre os valores de concentração para cada par de resultados assim como a média dessas diferenças (TORRÊS, 2010). Além disso, assumindo-se que se Δ é a diferença média verdadeira entre os resultados dos métodos, pode-se testar a hipótese nula (H_0) de que $\Delta = 0$. Sendo assim, o teste t emparelhado pode ser aplicado com base na equação 4.

$$t = \frac{d-0}{sd/\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: n é o número de amostras analisadas por ambos os métodos e sd é o desvio padrão das diferenças. Após o cálculo do valor de t , deve ser comparado a um valor crítico de $t_{\text{crítico}}$ para o número de graus de liberdade (v) dado por $v = n-1$ e nível de confiança desejado. Geralmente, adota-se o nível de 95% de confiança como um bom compromisso entre confiança estatística e precisão. Como resultado, se o valor de t for maior que o de $t_{\text{crítico}}$, a hipótese nula é rejeitada, o que revela uma diferença sistemática significativa entre os resultados no nível de confiança adotado. Isto significa que há uma probabilidade menor que 2,5% (em cada cauda) ou de 5% no total das diferenças nos valores advirem de erros

aleatórios (SKOOG, 2006). Caso contrário, não existe diferença estatisticamente significativa entre os resultados dos métodos analíticos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO



4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A titulometria de precipitação, através de uma reação colorimétrica é utilizada para determinação de Cloreto em água. A precipitação dos íons cloretos ocorre em meio neutro, com adição de AgNO_3 como titulante, e K_2CrO_4 , como indicador. O ponto final é indicado com a formação do sobrenadante de Ag_2CrO_4 de cor vermelho tijolo (EPA, 1994).

As cores formadas nas soluções apresentaram mudanças de amarelo intenso para vermelho-tijolo ao atingir o ponto de equivalência. Sendo esse fator utilizado para obtenção das imagens, em RGB, conforme a Figura 13.

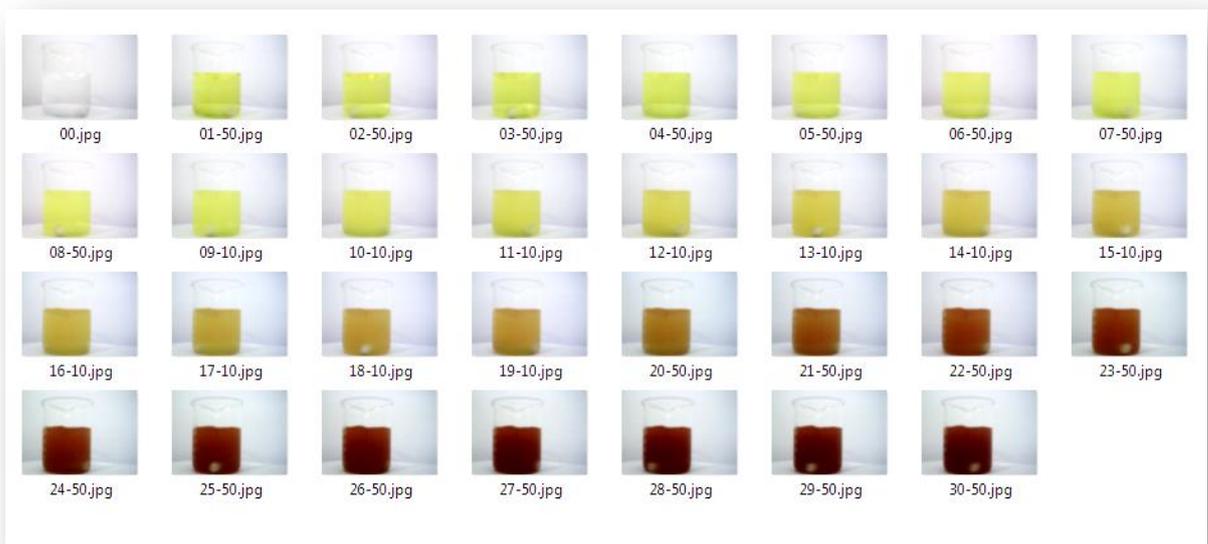


Figura 13: Etapas de cores da titulação de uma amostra obtida por webcam. Fonte: Ádria Cortez, (2017).

4.1 Obtenção e análise da curva de titulação

A obtenção da curva de titulação foi realizada com o auxílio do Software ImageJ, Excel e OringinPro 8.6. Foram construídas as curvas de titulação para cada amostra analisada, que em geral é uma curva sigmoide. Na figura 14 observa-se os resultados das curvas dos seis poços tubulares (PT- 16, PT-21, PT-26, PT-28, PT-39 e PT-26). As curvas de titulação apresentadas foram plotadas relacionando os valores da norma em função do volume consumido de Nitrato de Prata (AgNO_3).

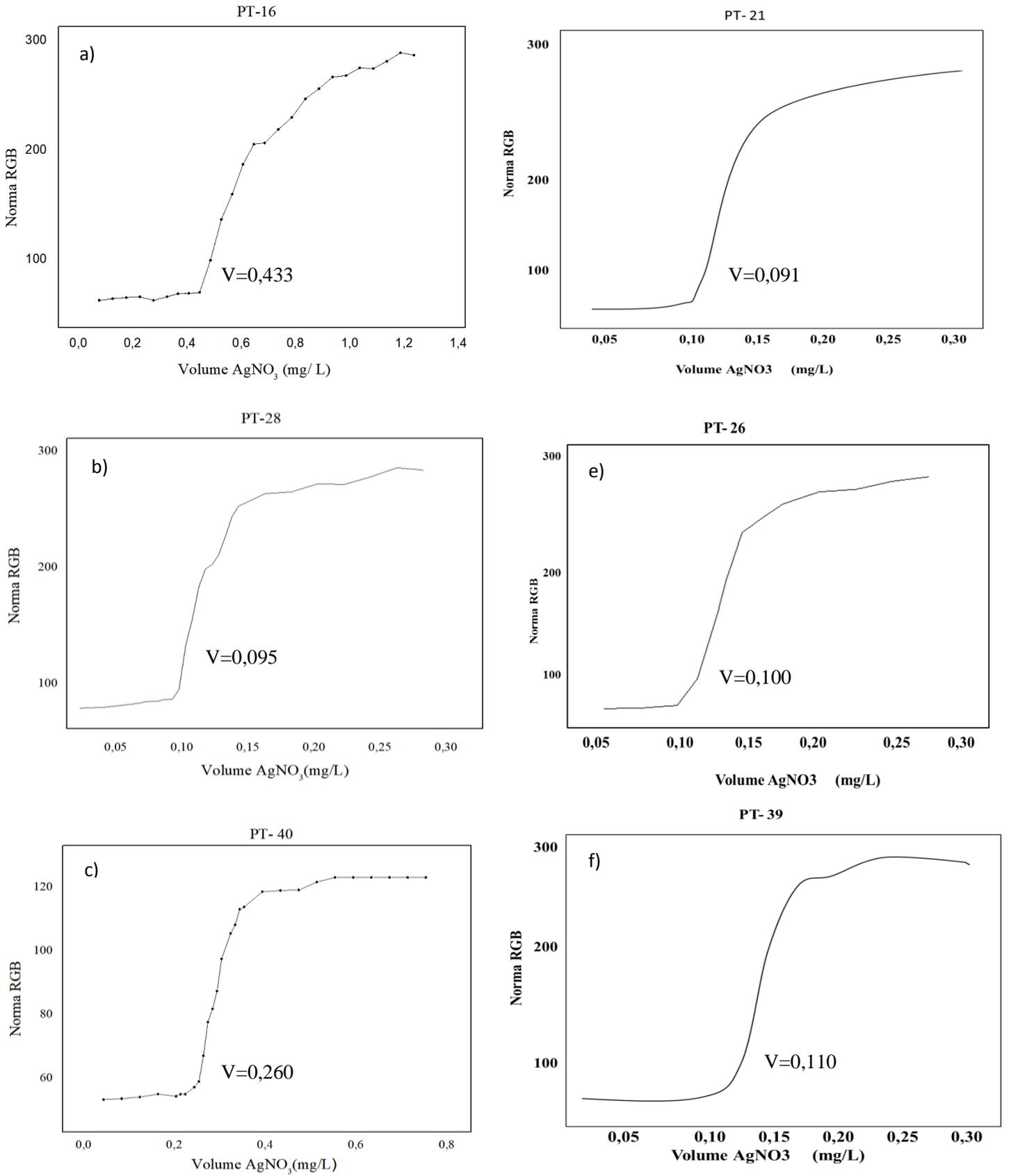


Figura 14: Gráfico Norma RGB *versus* volume de AgNO_3 consumido: a) PT- 16, b)PT-28, c) PT-40 no mês de agosto de 2017. D) PT-21, e) PT-26 e f) PT- 39 no mês de janeiro de 2018. Fonte: Ádria Cortez, (2018).

Para determinar o volume de titulante gasto no ponto final de titulação, aplicou-se a primeira derivada da curva com o software OringinPro 8.6. Os dados para os seis poços são apresentados na figura 15.

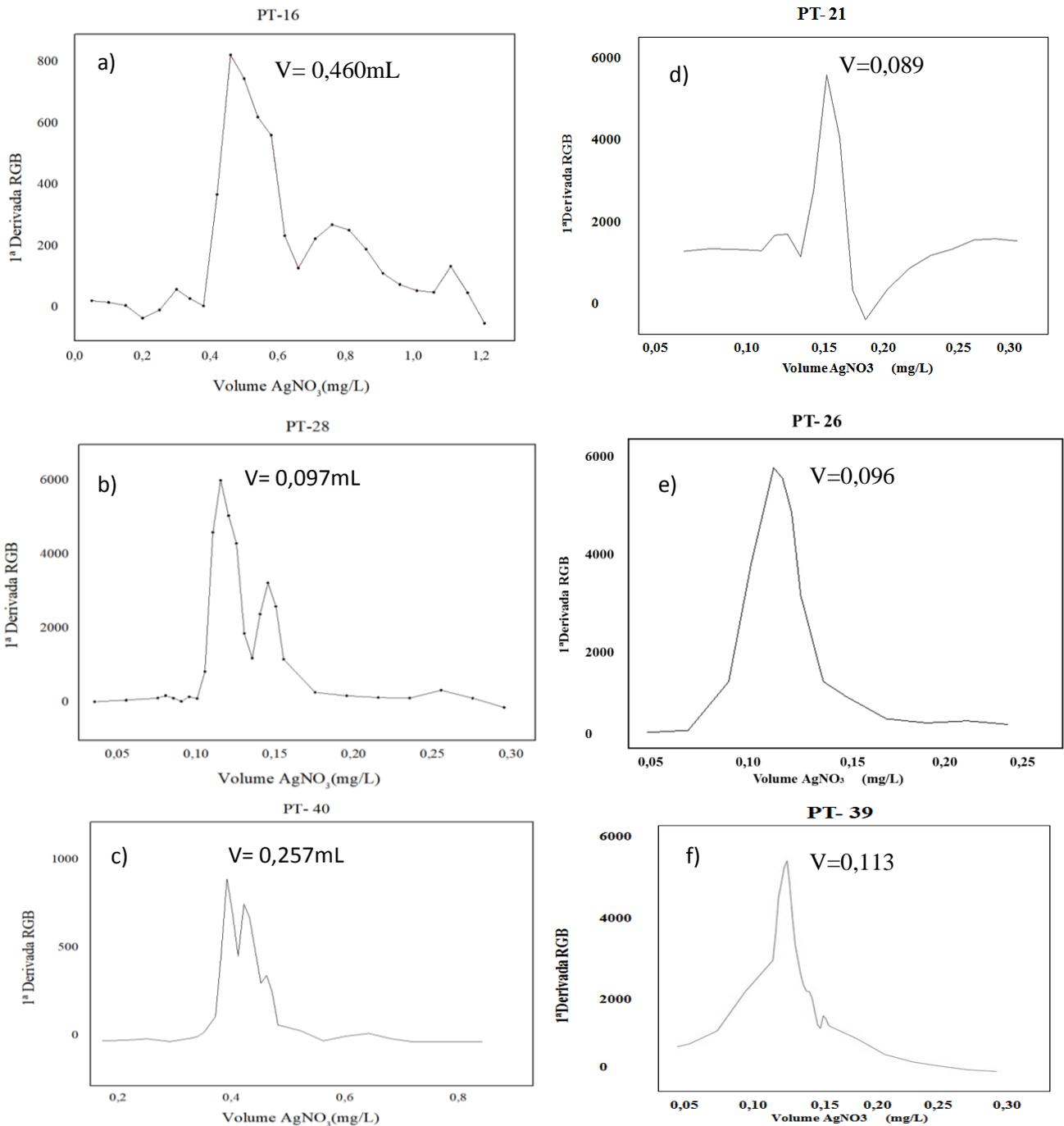


Figura 15: Gráfico da primeira derivada (dN/dV) versus volume de AgNO₃: a) PT- 16, b) PT-28 , c) PT-40,d) PT-21, e) PT-26, f)PT- 39. Fonte: Ádria Cortez, (2017).

O valor máximo da primeira derivada (dN/dV) dos poços (PT- 16, PT-21, PT-26, PT-28, PT-39 e PT-26), indicaram o volume gasto de $AgNO_3$ para precipitação dos íons Cloreto. Os volumes médios obtidos pelos métodos de imagem digitais e Titulação Clássica, são apresentados na tabela 1. Para a metodologia por imagens digitais, os volumes médios foram obtidos a partir do valor máximo da primeira derivada, para a titulação Clássica foi através da leitura visual.

Tabela 1: Médias das triplicatas dos volumes gastos de $AgNO_3$ para a metodologia de imagem digital (RGB) e Titulação Clássica.

Amostras	Volume (mL)	
	RGB	Titulação Clássica
PT-16	0,460	0,433
PT-28	0,097	0,095
PT-40	0,257	0,260
PT 21	0,089	0,091
PT 26	0,096	0,100
PT 39	0,113	0,110

4.2 Determinação do Teor de Cloreto nas amostras

Para a determinação do teor de cloreto nas amostras de águas, os valores médios consumidos de Nitrato de Prata ($AgNO_3$), considerando a estequiometria da reação, foram substituídos na equação 2.

Utilizou-se a mesma metodologia para a obtenção dos teores de cloreto nas amostras, dos meses de julho, agosto, setembro, outubro, novembro e dezembro sendo esses dados apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Teor de Cloreto (mg/L) para a metodologia por imagens digitais (RBG) e titulação Clássica (Visual).

		Meses (2017)					
Amostras	Método	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
PT16	RGB	22,15	22,83	23,10	24,13	21,10	22,10
	VISUAL	21,30	21,49	21,56	25,5	22,15	21,58
PT28	RGB	4,70	4,77	4,80	4,60	5,70	4,70
	VISUAL	4,40	4,71	5,70	5,50	6,50	4,50
PT40	RGB	12,70	12,70	12,60	11,9	12,9	9,90
	VISUAL	12,50	12,90	13,70	11,7	12,7	11,70
		Meses (2018)					
Amostras	Método	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	
PT 21	RGB	4,41	4,38	4,49	4,50	4,30	
	VISUAL	4,51	4,40	4,60	4,60	4,40	
PT 26	RGB	4,76	4,60	4,00	4,50	4,00	
	VISUAL	4,96	4,80	4,40	4,90	4,50	
PT 39	RGB	5,45	5,20	5,40	5,60	5,20	
	VISUAL	5,60	5,40	5,50	5,80	5,40	

Como pode ser visto na Tabela 2, os resultados obtidos para Teor de Cloreto utilizando titulação baseada na metodologia por imagens digitais mostram-se próximos daqueles obtidos usando a titulação Clássica.

Segundo Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, o teor máximo de cloreto permissível, em águas de abastecimento, é de 250 mg/L de Cl^- . Todas as amostras encontram-se dentro desse parâmetro, não sendo afetada pelas ações antrópicas, sazonalidade e pelo ambiente em que os poços tubulares encontram-se (área alagadiça, lixão e cemitério).

Na tabela 3, são apresentados os parâmetros de validação. Os desvios padrões relativos (DPR) dos resultados obtidos pela metodologia proposta foram inferiores a 4,0%. Segundo o guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos vigente, novos métodos analíticos desenvolvidos, não devem apresentar resultados para tal parâmetro valores superiores a 5%. (BRASIL, 2003).

Tabela 3: Parâmetros de validação.

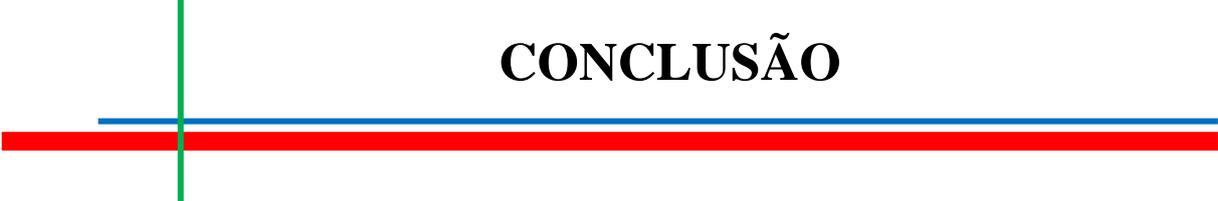
Amostras	Visual	RGB	Dv.Padrão	Média	Dv.Prelativo
PT16	22,26	22,57	0,15	22,42	0,69
PT28	5,22	4,88	0,17	5,05	3,37
PT40	12,53	12,12	0,21	12,33	1,66
PT21	4,50	4,42	0,04	4,46	0,90
PT26	4,71	4,37	0,17	4,54	3,74
PT39	5,54	5,37	0,09	5,46	1,56

Equivalências entre os resultados obtidos pelo método de imagem digital e pelo método convencional foram avaliadas, com a aplicação de testes t emparelhado no nível de confiança de 95,0%, para comparação estatística. Os resultados dos testes são ($t_{\text{calculado}} = 0,174$ e $t_{\text{crítico}} = 2,570$). O teste de hipóteses é, usualmente, utilizado na formulação do teste t emparelhado usado para avaliar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os resultados de dois métodos analíticos.

Não houve a indicação de diferenças estatisticamente significativas, entre os valores estimados pelo método de imagem digital e os obtidos pelo método convencional (Titulação Clássica).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO



5.0 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou a viabilidade da metodologia baseada em imagens digitais, capturadas com um *Webcam* na determinação do teor de cloreto em águas, através da comparação com o método de referencia, possibilitando uma nova estratégia de titulação.

A aplicação do teste *t* emparelhado revelou que não existe diferença sistemática estatisticamente significativa entre os resultados, ao nível de 95% de confiança. Os desvios padrões relativos (DPR) dos resultados obtidos foram inferiores á 5%, estando dentro do padrão estipulado.

Diante de tais testes de validação, constata-se que o método utilizado é aplicável para este tipo de determinação e mostra o potencial analítico do mesmo.

Essa metodologia requer baixo custo de implementação e evitando possíveis erros visuais e, conseqüentemente, torna possível a obtenção de resultados mais confiáveis. Entretanto, vale salientar que os resultados obtidos podem ser melhorados com alguns ajustes na câmera do dispositivo e iluminação interna do sistema de captura de imagens. Também pela automação na seleção da região de interesse em cada imagem capturada, diminuindo assim, o erro durante a análise.

Conforme preconizado estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde todas as amostras analisadas neste estudo apresentaram padrão de qualidade dentro da faixa permitida (250 mg/L de Cl^-).

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA- ANA. **Água Subterrâneas**. Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/agua-subterranea>. Acessado em 26 de novembro de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA- ANA. **Água Superficiais**. Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/agua-superficial>. Acessado em 26 de novembro de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA- ANA. **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. 2. ed. – Brasília, Brasil, 2013.

ALMEIDA, JOSÉ B.S. **Um método quimiluminescente baseado em imagens digitais para determinação de Cr (VI) em águas usando um sistema fluxo batelada**.(2012). Dissertação (Mestrado em química)–Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2012.

ANDRADE, S.I.E. **Um analisador fluxo-batelada baseado em imagem digital para determinação de Al(III) e Cr(VI) em Águas**.(2012). João Pessoa, Departamento de Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, p.89, 2012

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12244 – informação e documentação: Construção de Poço Tubular para captação de Água Subterrânea** Rio de Janeiro: ABNT, p.20,2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **NBR 12212 – informação e documentação: Projeto de Poço Tubular para captação de Água Subterrânea**. Rio de Janeiro: ABNT, p. 24. 2006.

BACCAN, Nivaldo. **Química Analítica Quantitativa Elementar** – 3ª Edição – São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

BENEDETTI, L. **Determinação in situ de analitos de interesse alimentício empregando tratamento de imagens digitais de spot tests**.(2013). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos São Paulo, 78p. 2013.

BENEDETTI, L. P.DOS.S.*et al.* A digital image analysis method for quantification of sulfite in beverages. **Anal. Methods**, v.7, n.18, p.7568–7573, 2015.

BRASIL. **Resolução no 899, de 29 de maio de 2003**. Brasília - DF, Brasil: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2003.

BRASIL. Portaria 2.914, 12 de dez. 2011, do Ministério da Saúde. Controle de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília-DF, 2011.

CASTRO, PARTÍCIA P. **Spot Test quantitativo para chumbo com análise de imagens aplicada a solo**. 2013. Teses (Doutorado em Ciências)- Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013

CUSTODIO, E.; SILVA JUNIOR, G. C. da. Conceptos básicos sobre o papel ambiental das águas subterrâneas e os efeitos da sua exploração. **Boletín Geológico y Minero**, v. 119, p. 93-106, 2008.

DA CRUZ, Juliana Nogueira; CLAIN, Almir Faria. A Interferência do pH na Análise de Cloreto pelo Método de Mohr. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 3, n. 3, p. 29-44, 2010.

DAMASCENO, DEANGELIS. **Controle de qualidade de águas potáveis utilizando análise multivariada de imagens**. (2015) Tese de Doutorado, Universidade Federal de Goiás. Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Goiânia, 78p. 2015.

EPA. Method 9253-Chloride (titrimetric, silver nitrate). Wastes-Hazardous Waste-Test Methods, 1994. Washington, USA: EPA-Environmental Protection Agency.

FILHO, C. F. M. **Abastecimento de Água**. Disponível em:
http://webgiz.univertix.net/files/000314/Livro_-_Abastecimento_de_%C3%81gua.pdf.
Acesso em 20/11/2017.

GAIÃO, E. N.; MARTINS, V. L.; LYRA, W. S.; ALMEIDA, L. F.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U. Digital image-based titrations. **Anal. Chim. Acta**, 570, 283-290, 2006.

GAUTO, Marcelo Antunes. **Química Industrial**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

GODINHO, M. S., *et al.*, Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA), **Química Nova**, 31:1485, 2008.

GOMES, M. S.; Trevisan, L. C.; NÓBREGA, J. A. Uso de Scanner em Espectrofotometria de Absorção Molecular: Aplicação em Experimento Didático Enfocando a Determinação de Ácido Ascórbico. **Quim. Nova**, 31v, 1577-1581. 2008.

HALLIDAY, David; *et al.* **Fundamentos de Física: Óptica e Eletromagnetismo**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HELBEL, A. F.; NUNES, M. L. A.; MARCHETTO, M. **Água subterrânea: estudo de caso em Ji-Paraná, RO**. In: **XV Congresso Brasileiro De Águas Subterrâneas**, 2008

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.**4.ed.São Paulo:IMESP, 2005

LENZIN,E; FAVERO.O.B; LUCHESE.E.B. **Introdução á química da água: ciência, vida e sobrevivência.** LTC-livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. BRASIL, 2009.

LERNER, Maíne. Volumetria de Precipitação. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAcykAL/volumetria-precipitacao> . Acesso em: 18 out. 2017.

LIMA,A.F de.**Determinação de lansoprazol em cápsulas utilizando metodologia baseada em imagens digitais.**2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos)- Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Itacoatiara, 2015.

LIMA, Y. F LIMA; COSTA,V ;MARTENDAL,A;TEIXEIRA, A,C,F. **Análise de cloreto nas águas subterrâneas do Instituto Federal Catarinense** - Campus Camboriú. Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnologia Interdisciplinar. Camboriú, 2015

LIMA,MARCELO B. **Determinação quimiluminescente de ferro em óleos baseado em pontos quânticos de CdTe usando um sistema fluxo-batelada com extração em fase única e imagens digitais.**2014.Tese(Doutorado em Química)–Universidade Federal da Paraíba,UFPB, João Pessoa, 2014.

LYRA, W. da S. **Espectrometria de Emissão em Chama Baseada em Imagens Digitais.** (2008). Dissertação de (mestrado em química). Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa,103p, 2008.

LYRA,W.S.*et al.* Indirect determination of sodium diclofenaco, sodium dipyrone and calciumgluconate in injection drugs using digital image-based (webcam) flame emissionspectrometric method. **Analytical Methods**,v.3,p.1975-1980, 2013.

LUCEMA. **Química da água subterrânea.** Disponível em: <http://www.lucema.com.br/index.php/noticias/41-quimica-da-agua-subterranea>. Acesso: 06/03/18.

MATOS,ELESSANDRA.C. **Avaliação da Acidez de vinhos por imagens digitais obtidas por celular, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso.**(Graduação)–Curso de Química Industrial– Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Itacoatiara, 2013.

NERY, E.P. **Fonte de abastecimento e qualidade da água na cidade De Itacoatiara/Am.** Monografia (Especialista em Gestão Ambiental). 2009. 14-17 f. Universidade do Estado do Amazonas- UEA, Itacoatiara, 2009.

NETO, G.F.S.; FONSECA, Classificação De Águas Minerais Baseada Em Imagens Digitais Obtidas Por Smartphones. **Quim.Nova**, v.39, n.7, p.876–881, 2016.

OLIVEIRA, L.F. et al. Uso de Imagens Digitais e Análise de Componentes Principais na Identificação dos Níveis de Cr (VI) em Amostras de Solos. **Rev.Virtual Quim.**2013.

PACIORNIK, Sidnei, A; YALLOUZ, Allegra. V.; CAMPUS, Reinaldo; GANNERMAN, Dani. Análise de Imagem de scanner na Quantificação de Mercúrio usando Spot-Tests. **Jornal da Sociedade Brasileira de Química**, Rio de Janeiro, 2006. Nº1, v.17, pg.156-161.

PALUDO, C. **Qualidade da água nos poços artesianos do município de Santa Clara do Sul**. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química Industrial) – Centro Universitário Univates, Lajeado, 2010.

PAMBOURIAN, S.V.V.D.; PEDROTTI, J.J. ‘Desenvolvimento de Instrumentação Analítica e software para Controle, aquisição e Tratamento de Dados Analíticos’. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**. v,2, n,1, p,32, 2012.

PEDRINI, H; SCHWARTZ, W.R. **Análises de imagens digitais: princípios, algoritmos e aplicações**. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

SANTOS, JORGE.L.O. **Estratégias analíticas para determinação de nitrito e nitrato em matrizes ambientais e alimentícias, empregando análise de imagens digitais**. 2013. Dissertação. (Mestrado em Química)–Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2013.

SKOOG, D. A; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: CENGAGE. Learning, 2006.

SOARES, ANA. C. **Introdução à imagem digital, definição de pixel e cores digitais**. Disponível em: <<http://anasoares1.wordpress.com/2010/11/22/introdução-a-imagem-digital-definição-de-pixel-e-cores-digitais/>> Acesso em 25/10/2017.

SOUZA, F.R. DE. JUNIOR, G.F.D.; GARCIA, P. DE. T. E C.; W.K.T.C. Avaliação de Dispositivos de Captura de Imagens Digitais Para Detecção Colorimétrica em Microzonas Impressas. **Química Nova**, v.37, n.7, p.1171–1176, 2014.

TÔRRES, A. R. *et al.* A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid–base titration without indicator. **Revista Talanta**, Vol.84, p.601-606, 2011.

TÔRRES, Adamastor Rodrigues. **Determinação da Acidez Total de Vinhos Tintos Empregando Titulações Baseadas em Imagens Digitais**. Dissertação de mestrado, João Pessoa, UFPB, 2010.

VOGEL, A.Mendham, J.; Denney, R.C.; Barnes,J.D.; Thomas,M; **Análise Química Quantitativa**”, 5ªEdição. Editora Guanabara,1992.

WHO. SDE. WSH. **Chloridein Drinking water Background document for development.**
Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chloride.pdf>.Acesso em: 20/5/2018.

YAM, K.L.;PAPADAKIS,S.E. “A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces.”**Journal of Food Engineering.v.61, n.1, p.137,2004.**