

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**JULIANO MOLETA**

**AVALIAÇÃO DA COLORIMETRIA POR IMAGENS  
DIGITAIS EMPREGANDO SMARTPHONES  
PARA DETERMINAÇÃO DA DUREZA EM ÁGUAS**

**PONTA GROSSA**

**2022**

**JULIANO MOLETA**

**AVALIAÇÃO DA COLORIMETRIA POR IMAGENS  
DIGITAIS EMPREGANDO SMARTPHONES  
PARA DETERMINAÇÃO DA DUREZA EM ÁGUAS**

**EVALUATION OF DIGITAL IMAGE COLORIMETRY USING  
SMARTPHONES TO DETERMINE HARDNESS IN WATER**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Marcos André Bechlin

**PONTA GROSSA**

**2022**



4.0 Internacional

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**JULIANO MOLETA**

**AVALIAÇÃO DA COLORIMETRIA POR IMAGENS DIGITAIS EMPREGANDO  
SMARTPHONES PARA DETERMINAÇÃO DA DUREZA EM ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 18 de novembro de 2022

---

Prof. Dr. Ciro Mauricio Zimmermann  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Matheus Pereira Postigo  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Marcos André Bechlin  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA**

**2022**

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e avaliar um método para quantificação da dureza em águas por colorimetria por imagens digitais empregando smartphones. Dureza é uma propriedade físico-química da água que expressa a concentração de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio dissolvidos que, embora não sejam prejudiciais à saúde, podem causar prejuízos em sistemas industriais e processos de limpeza. O método oficial, volumetria de complexação, envolve o uso de grandes volumes de amostras e reagentes, além de demandar tempo para sua realização. O método proposto visa ser mais prático e acessível, além de ter baixo custo e ser passível de utilização no local de coleta. O procedimento envolve coleta da amostra, adição de tampão e indicador, captura de uma imagem da amostra utilizando um smartphone e então determinação da cor apresentada por esta amostra. Primeiramente foi feita uma otimização no processo para encontrar a melhor concentração dos reagentes, seguida da elaboração de uma curva de calibração e finalmente validação do método comparando com o método oficial. Os resultados obtidos indicaram que o método proposto é válido e viável, mas apresentou uma faixa de resposta baixa devido ao indicador utilizado e alto erro percentual devido à sensibilidade do processo de captura.

**Palavras-chave:** dureza da água; imagens digitais; colorimetria.

## ABSTRACT

This work aims to develop and evaluate a method for quantification of hardness in water by colorimetric digital imaging using smartphones. Hardness is a physical-chemical property of water that expresses the concentration of dissolved calcium carbonate and magnesium carbonate, which, although not harmful to health, can cause damage in industrial systems and cleaning processes. The official method, complexation volumetry, involves the use of large volumes of samples and reagents and is time consuming. The proposed method aims to be more practical and accessible, besides being low cost and possible to use at the collection site. The procedure involves collecting the sample, adding buffer and indicator, capturing an image of the sample using a smartphone, and then determining the color presented by this sample. First the process was optimized to find the best reagent concentration, then a calibration curve was drawn, and finally validation of the method against the official method. The results obtained indicated that the proposed method is valid and feasible, but presented a low response range due to the indicator used and high percentage error due to the sensibility of the capture process.

**Keywords:** water hardness; digital imaging; colorimetry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Moléculas de sabão dissolvidos em água . . . . .	12
Figura 2 – Formação de depósitos de carbonato de cálcio no interior de uma chaleira elétrica . . . . .	14
Figura 3 – Molécula de EDTA desprotonado . . . . .	15
Figura 4 – Molécula de EDTA complexado com cátion bivalente . . . . .	15
Figura 5 – Recipientes com concentração crescente de uma mesma substância	16
Figura 6 – Modelos colorimétricos . . . . .	17
Figura 7 – Placa de toque . . . . .	22
Figura 8 – Câmara de captura - ilustração . . . . .	22
Figura 9 – Câmara de captura . . . . .	23
Figura 10 – Otimização - Volume de indicador (esquerda para direita): 200 $\mu$ L, 150 $\mu$ L e 100 $\mu$ L . . . . .	26
Figura 11 – Otimização - Volume de indicador (esquerda para direita): 30 $\mu$ L, 20 $\mu$ L e 10 $\mu$ L . . . . .	26
Figura 12 – Gráficos e equações . . . . .	28
Figura 13 – Curva otimizada . . . . .	30
Figura 14 – Aplicativo web . . . . .	37
Quadro 1 – Grau de dureza da água . . . . .	11
Quadro 2 – Correlação entre as variáveis . . . . .	28
Quadro 3 – Calibração - comparativo . . . . .	29
Quadro 4 – Comparação entre os métodos . . . . .	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teste de faixa de aplicação do método . . . . .	27
Tabela 2 – Teste para determinação da curva de calibração . . . . .	27
Tabela 3 – Teste de curva de calibração . . . . .	29
Tabela 4 – Curva de calibração otimizada - valores . . . . .	30
Tabela 5 – Amostra de água mineral - método proposto . . . . .	31
Tabela 6 – Amostra de água tratada - método proposto . . . . .	31

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

### SIGLAS

CMYK	Ciano, magenta, amarelo e preto, do Inglês <i>Cyan, Magenta, Yellow and Key (black)</i>
DIC	Colorimetria por imagens digitais, do inglês <i>Digital Image Colorimetry</i>
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
LED	Diodo emissor de luz, do inglês <i>Light-emitting Diode</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês Limit of Detection
MP	Megapixel
PET-G	Polietileno Tereftalato Glicol
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
RGB	Vermelho, verde e azul, do Inglês <i>Red, Green and Blue</i>



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	9
1.2	OBJETIVOS GERAIS	10
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>11</b>
2.1	DUREZA DA ÁGUA	11
2.1.1	Problemas para a indústria	12
2.1.2	Quantificação da dureza	14
2.2	COLORIMETRIA	16
2.2.1	Modelos colorimétricos RGB e CMYK	17
2.2.2	Colorimetria por imagens digitais (DIC)	18
2.2.2.1	Algumas aplicações de colorimetria por imagens digitais utilizando smartphones	19
2.2.2.2	Perspectivas	19
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
3.1	PREPARO	21
3.2	OTIMIZAÇÃO	23
3.3	CALIBRAÇÃO	24
3.4	VALIDAÇÃO	24
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>33</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>34</b>
	<b>APÊNDICE A – APLICATIVO WEB</b>	<b>36</b>
A.1	INDEX.HTML	37
A.2	STYLE.CSS	38
A.3	SCRIPT.JS	39

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos bens mais preciosos em nosso planeta, uma vez que é indispensável à vida. Ela também é utilizada extensivamente em indústrias, onde podemos citar processos hidromecânicos e de troca térmica.

Dentre as várias propriedades físico-químicas da água, neste trabalho iremos abordar a dureza. Dureza da água indica a concentração dos carbonatos de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) presentes na água. As águas podem ser classificadas de acordo com sua dureza, onde águas moles apresentam baixa ou nenhuma concentração destes sais e águas duras possuem concentração elevada dos mesmos. Embora águas duras possam ser consumidas sem riscos à saúde, elas são normalmente indesejadas em processos industriais.

Colorimetria, no geral, é a ciência que envolve a quantificação de cores percebidas pelo olho humano. Imagens digitais são formadas por pontos denominados pixels, onde cada pixel é representado por uma cor. Computadores e smartphones codificam cada cor através de um modelo aditivo denominado RGB, do inglês, *red, green and blue*, representando de forma numérica cada uma das cores primárias – vermelho, verde e azul. Neste trabalho será feita a quantificação das cores de amostras de água através do modelo RGB para determinar a concentração de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) da amostra.

### 1.1 JUSTIFICATIVA

A dureza de águas pode ser prejudicial à processos industriais. A presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  pode resultar na formação de depósitos em trocadores de calor, caldeiras e tubulações que utilizem água. Estes depósitos podem reduzir ou interromper o fluxo de fluido e, em alguns casos, ocasionar explosões acarretando em custos extras de manutenção para a empresa.

Atualmente o método empregado para quantificação de dureza é titulação com EDTA, utilizando indicadores como negro de eriocromo T ou calmagita. A titulação é um método que não pode ser realizado no local de coleta da amostra e, em alguns casos demanda que a amostra seja enviada para um laboratório externo, portanto, a depender da situação, pode levar um tempo longo demais para a obtenção dos resultados.

## 1.2 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a potencialidade de aplicação da colorimetria por imagens digitais com smartphones para determinação da dureza de águas, visando tornar a análise mais prática e acessível, além de reduzir custos e tempo despendido.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar os parâmetros de operação e concentrações dos reagentes para maximização da sensibilidade, precisão e exatidão do método – a precisão expressa a reprodutibilidade do método e é indicada pelo desvio padrão da média, a exatidão expressa o quanto os resultados aproximam-se dos valores reais e é indicada pelo erro relativo;
- Preparar padrões com concentrações crescentes de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e, a partir destes construir curvas de calibração com as concentrações das amostras e os dados colorimétricos das imagens digitais obtidas;
- Realizar a quantificação da dureza em amostras pelo método proposto e comparar os resultados com os obtidos pelo método oficial (volumetria de complexação com EDTA).

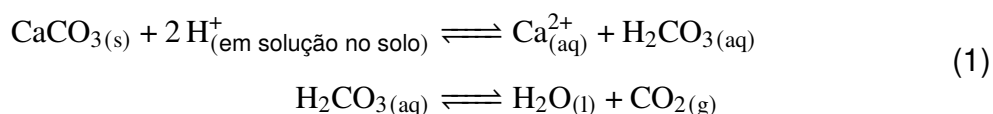
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda a argumentação encontrada na literatura a respeito dos temas dureza de águas e colorimetria.

### 2.1 DUREZA DA ÁGUA

Segundo Richter (2018) dureza é uma característica apresentada pela água devido a presença de íons metálicos, em especial cálcio  $\text{Ca}^{2+}$  e magnésio  $\text{Mg}^{2+}$ .

Estes íons são encontrados na natureza na forma de minerais, tais como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), além de dezenas de outros minerais. Também podem ser encontrados com menor pureza em rochas calcárias e rochas magnesianas. A acidez do solo reage com os carbonatos presentes nestas rochas e minerais, dissolvendo-os como indicado pela Equação 1. (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009)



Ainda conforme Lenzi, Favero e Luchese (2009), através da lixiviação do solo e devido a maior solubilidade de seus compostos, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  acabam nos corpos de água doce em maior concentração.

A classificação de dureza das águas é estabelecida em relação à concentração de  $\text{CaCO}_3$ , conforme o Quadro 1.

**Quadro 1 – Grau de dureza da água**

Classificação da água	Concentração de $\text{CaCO}_3$
Moles	inferior a $50 \text{ mg L}^{-1}$
Dureza moderada	entre 50 a $150 \text{ mg L}^{-1}$
Duras	entre 150 a $300 \text{ mg L}^{-1}$
Muito duras	superior a $300 \text{ mg L}^{-1}$

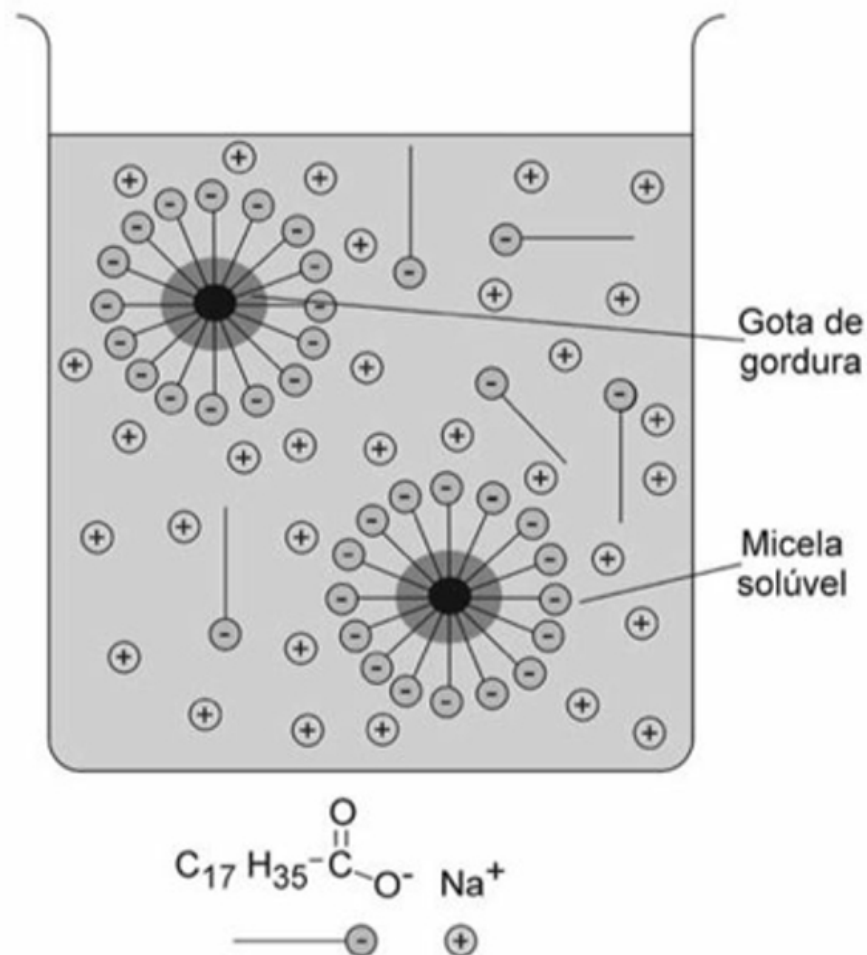
Fonte: Richter (2018).

De acordo com Richter (2018), águas duras podem ser seguramente ingeridas, sem prejuízo à saúde. Porém alterações no sabor podem ser perceptíveis em concentrações de 100 a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo em alguns casos tolerável concentrações de até  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . (WHO, 2017)

### 2.1.1 Problemas para a indústria

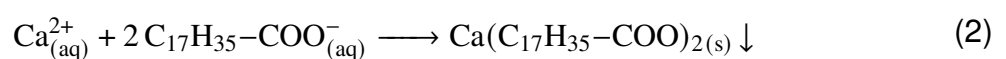
De acordo com Lenzi, Favero e Luchese (2009), quando sabões e detergentes são dissolvidos em água, suas moléculas assumem um arranjo linear com uma longa cadeia carbônica apolar e uma extremidade polar. Ao entrar em contato com óleo ou gordura esta é dissolvida pela parte apolar das moléculas de sabão e a região polar é envolvida pela água, formando uma estrutura denominada micela, conforme ilustrado na Figura 1.

**Figura 1 – Moléculas de sabão dissolvidos em água**



Fonte: Lenzi, Favero e Luchese (2009).

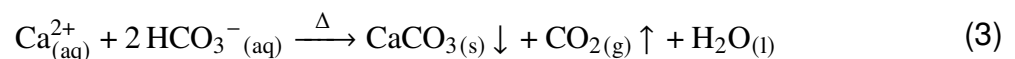
Quando o sabão é dissolvido em água dura, os íons cálcio e magnésio reagem com a extremidade polar da molécula formando um sólido insolúvel em água, exemplificado na Equação 2 com os íons cálcio e estearato.



Estes precipitados impedem a formação de espuma, somente voltando a surgir após gastar uma quantidade de sabão para neutralizar e precipitar o cálcio e o magnésio presentes na água. Além de prejudicar a limpeza, águas duras incorrem em prejuízos financeiros devido ao gasto desnecessário de sabão. (RICHTER, 2018)

Conforme Lenzi, Favero e Luchese (2009), os cátions  $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$  e  $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ , associados ao ânion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) formam a dureza temporária da água. Quando associados aos ânions cloreto ( $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ), formam a dureza permanente da água. O  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2_{(\text{aq})}$  é responsável pela maior parte da dureza da água.

Ainda segundo Lenzi, Favero e Luchese (2009), a dureza temporária recebe este nome pois aquecer a água ocorre a decomposição do bicarbonato em carbonato, o qual forma com íons cálcio e magnésio compostos pouco solúveis em água, que precipitam conforme a Equação 3. Já a dureza permanente não desaparece com o calor, a precipitação dos sais só ocorre quando as atividades dos íons atingirem seus respectivos produtos de atividade.



Ao utilizar águas duras para fins industriais a dureza temporária é um fator problemático. A precipitação do carbonato causa, com o tempo, a formação de uma crosta em tubulações e equipamentos de troca térmica, como caldeiras. Estas crostas podem atrapalhar a vazão e causar entupimentos e rupturas, ou ainda, a crosta pode se soltar da parede do equipamento, e esta parede sofrer dilatação ao entrar em contato com o fluido superaquecido ou até mesmo acarretar na explosão do equipamento. (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009)

A Figura 2 ilustra a formação de crosta de carbonato de cálcio em um equipamento de troca térmica.

A remoção da dureza da água pode ocorrer através de diferentes processos. O processo químico envolve a utilização de cal e carbonato de sódio, onde estes reagem e precipitam os compostos de cálcio e magnésio. O processo iônico utiliza zeólitas ou permutitas, estes sendo silicatos complexos de sódio e alumínio capazes de trocar seus cátions com os sais de cálcio e magnésio, retendo os responsáveis pela dureza. (RICHTER, 2018)

**Figura 2 – Formação de depósitos de carbonato de cálcio no interior de uma chaleira elétrica**



Fonte: Adobe (2022).

Alguns processos físicos também podem remover a dureza, tais como osmose reversa e nanofiltração. Nestes processos a água é pressurizada contra uma membrana semi-permeável, retendo substâncias dissolvidas através de um processo de separação controlado por difusão. (AWWA, 2011)

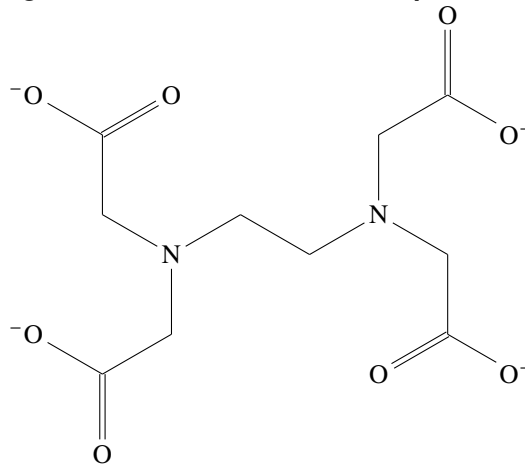
### 2.1.2 Quantificação da dureza

Conforme Lenzi, Favero e Luchese (2009), a dureza da água é determinada através de titulação, onde os cátions bivalentes  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são complexados pelo EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético – em uma solução tamponada e com a presença de um indicador, como o negro de eriocromo T ou a calmagita. Adicionando o indicador à amostra de água – neste caso o negro de eriocromo T – este se liga aos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  formando um complexo de cor vermelha. A titulação com EDTA desfaz o complexo com o indicador, uma vez que os cátions bivalentes possuem maior afinidade com o EDTA, mudando a tonalidade da solução para azul. O uso de tampão deixa o ácido desprotonado e garante um ambiente químico adequado para a ocorrência das reações químicas e o funcionamento correto do indicador.

O EDTA desprotonado, indicado na Figura 3, combina-se com todos os cátions

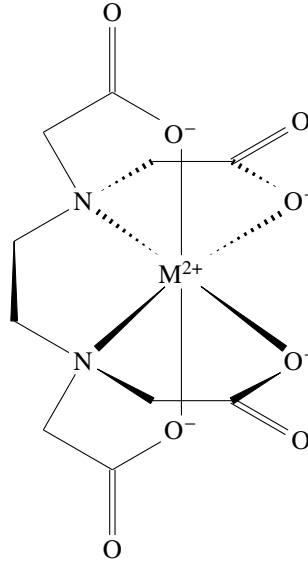
bivalentes presentes na solução, não apenas cálcio e magnésio, porém a dureza é indicada em termos de  $\text{Ca}^{2+}$ . A razão de complexação entre EDTA e o cátion é de 1:1. O complexo metálico formado está representado na Figura 4. (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009)

**Figura 3 – Molécula de EDTA desprotonado**



Fonte: Adaptado de Lenzi, Favero e Luchese (2009).

**Figura 4 – Molécula de EDTA complexado com cátion bivalente**



Fonte: Adaptado de Lenzi, Favero e Luchese (2009).

Realizada a titulação, o cálculo da concentração da dureza de  $\text{Ca}^{2+}$  utiliza a Equação 4. (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009)

$$C_A = \frac{C_P V_P}{V_A} \quad (4)$$



Onde:

$C_A$ : concentração molar da dureza ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$C_P$ : concentração molar da solução de EDTA ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$V_P$ : volume utilizado da solução de EDTA (L)

$V_A$ : volume da amostra de água (L)

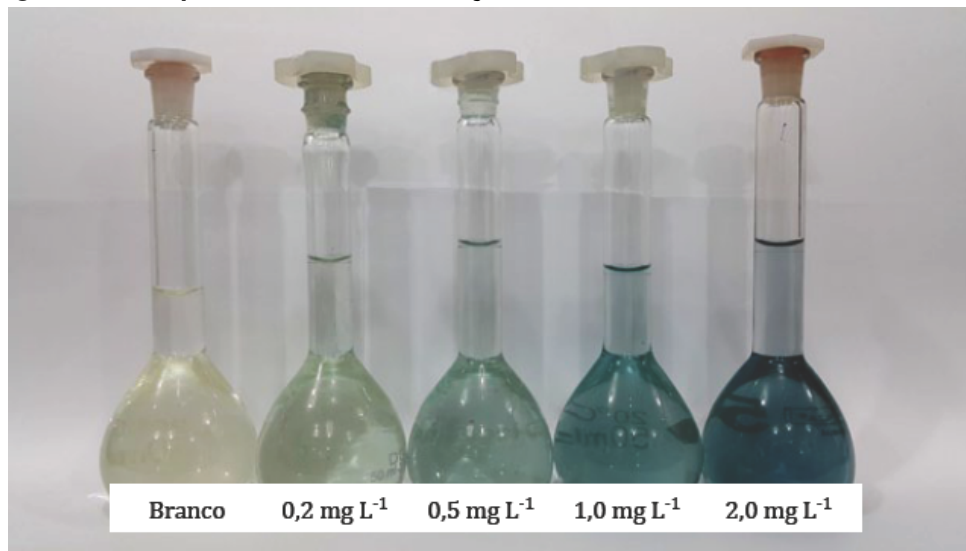
Para converter a concentração da dureza de  $\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{mg L}^{-1}$ , basta multiplicar  $C_A$  pela massa molar do carbonato de cálcio, conforme a Equação 5.

$$C (\text{mg L}^{-1}) = C_A (\text{mol L}^{-1}) \cdot 100,09 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1} \quad (5)$$

## 2.2 COLORIMETRIA

Conforme Araújo e Iris (2021), colorimetria é uma técnica utilizada para comparar e quantificar a coloração, através de determinações diretas ou equações, além de distinguir e caracterizar os objetos de acordo com a intensidade da cor apresentada.

**Figura 5 – Recipientes com concentração crescente de uma mesma substância**



**Fonte: Araújo e Iris (2021).**

Ao diluir uma substância colorida em um solvente incolor, é possível observar variação na intensidade da cor proporcional à concentração da substância. Um exemplo, é a diluição de um corante em água, onde, quanto mais corante é adicionado mais intensa a cor da solução. Desta forma, várias soluções com diferentes concentrações de uma mesma substância apresentam variações na cor, sendo possível utilizar estas

soluções para estimar a concentração de uma amostra desconhecida por comparação da intensidade da cor, como representado na Figura 5. (ARAÚJO; IRIS, 2021)

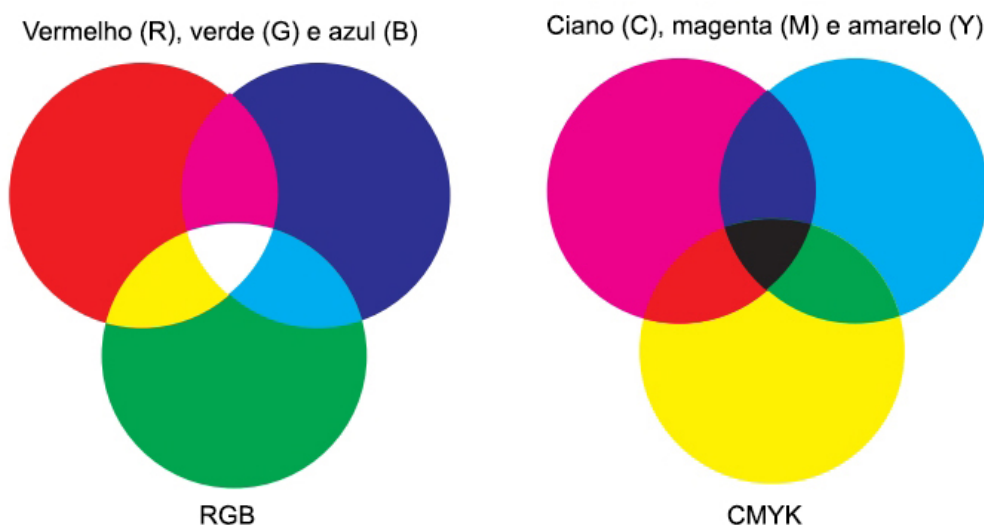
### 2.2.1 Modelos colorimétricos RGB e CMYK

Conforme Fazenda (2009), os modelos RGB e CMYK utilizam a teoria tricromática como base, onde todas as cores podem ser obtidas a partir da combinação de três cores primárias.

O modelo RGB é denominado aditivo e utiliza como primárias as cores vermelho, verde e azul, conforme indicado na Figura 6. Duas ou mais luzes coloridas, ao serem sobrepostas, dão origem à cor final, e quanto mais luzes adicionadas mais clara a cor final será. É o modelo utilizado por televisores, monitores e smartphones. (FAZENDA, 2009)

O modelo CMYK é denominado subtrativo e utiliza como primárias as cores ciano, magenta e amarelo, conforme indicado na Figura 6. Diferente do modelo RGB que utiliza luzes coloridas, o CMYK utiliza pigmentos e corantes. À medida que cores são sobrepostas, mais escuro o resultado final será, e a cor resultante depende da luz refletida, uma vez que cada pigmento absorve uma fração da luz que incide sobre o objeto. Este é um dos modelos utilizados na produção de tintas, plásticos, tecidos e outros produtos coloridos. (FAZENDA, 2009)

**Figura 6 – Modelos colorimétricos**



Fonte: Fazenda (2009).

### 2.2.2 Colorimetria por imagens digitais (DIC)

Em termos técnicos, imagens digitais são funções matriciais discretizadas em coordenadas espaciais, com índices da matriz identificando a coordenada de um ponto e os valores dos elementos desta matriz informam o nível de cor daquele ponto, a depender do modelo de cores que a imagem esteja codificada – RGB, CMYK ou outro modelo. Cada um dos elementos desta matriz é denominado pixel. (GONZALEZ; WOODS, 2000)

Imagens digitais podem ser obtidas através de diversos dispositivos, tais como smartphones, câmeras digitais, scanners e webcams. A obtenção de dados analíticos de forma rápida no próprio local de coleta da amostra impulsionou o uso das imagens para análise colorimétrica. A utilização de imagens digitais elimina o erro subjetivo que a colorimetria a olho nu pode acarretar. Com a leveza e portabilidade que smartphones ganharam ao longo do tempo, associado à sua popularidade e uso cada vez mais difundido no mundo, além de melhorias em suas câmeras e aplicativos, permitem portanto a captura de imagens em praticamente qualquer instante com extrema facilidade. Devido a isto, smartphones são amplamente utilizados em colorimetria por imagens digitais (DIC). (FAN *et al.*, 2021)

Segundo Fan *et al.* (2021), desde sua concepção, a DIC utilizando smartphones tem se provado um método de fácil operação, rápido e econômico. Os dois passos básicos para sua utilização são a aquisição da imagem e a quantificação da cor através de um aplicativo de processamento de imagens onde este aplicativo converte a cor obtida em um valor numérico baseado no modelo colorimétrico selecionado. Então, uma relação entre a concentração do analito e a cor é produzida através de uma curva de calibração e as amostras podem ter o teor do analito quantificado com o auxílio desta curva.

Para minimizar o erro instrumental todo o processo de análise deve utilizar o mesmo equipamento com as mesmas configurações, tais como foco e exposição. Da mesma forma, a iluminação deve ser controlada, pois, variações no nível de luminosidade externa causam interferência nos resultados. Fan *et al.* (2021) recomenda o uso de câmaras de luz – caixas fechadas com iluminação artificial em seu interior – como um meio de baixo custo para controlar a iluminação dos experimentos.

### 2.2.2.1 Algumas aplicações de colorimetria por imagens digitais utilizando smartphones

A colorimetria por imagens digitais empregando smartphones tem ganhado destaque nos últimos anos, devido a sua acessibilidade, baixo custo e facilidade de realização da análise. A seguir, são apresentados alguns trabalhos presentes na literatura onde a DIC foi empregada.

Kaoutit *et al.* (2013) apresentou o uso de membranas que mudavam de coloração ao detectar Hg(II) em solução aquosa. Através da DIC por smartphones foi possível quantificar concentrações nanomolares de mercúrio. Arvind Kumar, Bera e Satish Kumar (2020) fez uso de uma solução indicadora e DIC com smartphones para quantificar íons  $\text{Cu}^{2+}$  em água com LOD de  $6,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Sicard *et al.* (2015) criou uma combinação de sensores em papel e um aplicativo de smartphone para análise quantitativa de organofosfatos diluídos em água, além do aplicativo enviar os dados para um website para gerar um mapeamento geográfico da concentração de herbicidas. Masawat, Harfield e Namwong (2015) produziu um aplicativo para smartphones para determinar a concentração de tetraciclina em leite bovino, com LOD de  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

Pohanka, Zakova e Sedlacek (2018) utilizou inibidores de lipase para detecção de paraoxon através da DIC por smartphones, com LOD de  $3,72 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Wang *et al.* (2017) desenvolveu uma plataforma colorimétrica de baixo custo para smartphones permitindo testar herbicidas no local de coleta da amostra, com capacidade de quantificação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético na faixa de 1 a 80 ppb.

Januario (2021) desenvolveu um método para quantificar ureia no suor e identificar distúrbios renais. Embora os resultados obtidos tenham diferido dos valores reais, o método pode ser utilizado como indicador da saúde renal devido ao baixo custo e facilidade de sua utilização.

### 2.2.2.2 Perspectivas

Embora colorimetria por imagens digitais usando smartphones possua diversas vantagens como exposto anteriormente, Fan *et al.* (2021) oferece algumas ressalvas. A combinação da iluminação e do aplicativo utilizado para captura e processamento da

imagem ainda não conseguem competir com equipamentos propriamente calibrados para determinada análise. A mesma ideia pode ser aplicada para as câmeras dos smartphones, onde embora concentrem tecnologia cada vez mais avançada, não são produzidas para o propósito de análises colorimétricas.

Smartphones atuais permitem o ajuste fino de diversos parâmetros para captura de imagens, mas a simples troca de um modelo de aparelho por outro, mesmo mantendo os parâmetros iguais podem ocorrer variações sutis, suficientes para prejudicar os resultados. Além de métodos colorimétricos padrões poderem não funcionar através de imagens digitais, sendo necessário testes e otimizações para obtenção da melhor sensibilidade e seletividade das medidas.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia proposta ainda não é amplamente encontrada na literatura. Desta forma, foi necessário realizar etapas para otimização dos parâmetros de operação e execução da análise, tais como, concentração e volume dos reagentes, além de configurações das condições de captura de imagem, de forma a obter a melhor sensibilidade possível.

#### 3.1 PREPARO

As soluções foram preparadas conforme sugerido por Lenzi, Favero e Luchese (2009).

Solução de negro de eriocromo T: foi pesado 0,49 g de negro de eriocromo T, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e preenchido até o menisco com solução de etanol 80%.

Solução tampão: foram dissolvidos 6,75 g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em água destilada, transferido para um balão volumétrico de 100 mL, adicionados 57 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e completado com água destilada até o menisco.

Solução de íons de cálcio: foi pesado 0,25 g de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), adicionado um pequeno volume de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) 37% para conversão para cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) conforme a equação  $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \uparrow$ , uma vez que carbonato de cálcio possui baixa solubilidade em água, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e completado com água destilada até o menisco. Esta solução obteve concentração de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  e equivalência de  $2518 \text{ mg L}^{-1}$  ou 2518 ppm de  $\text{CaCO}_3$ .

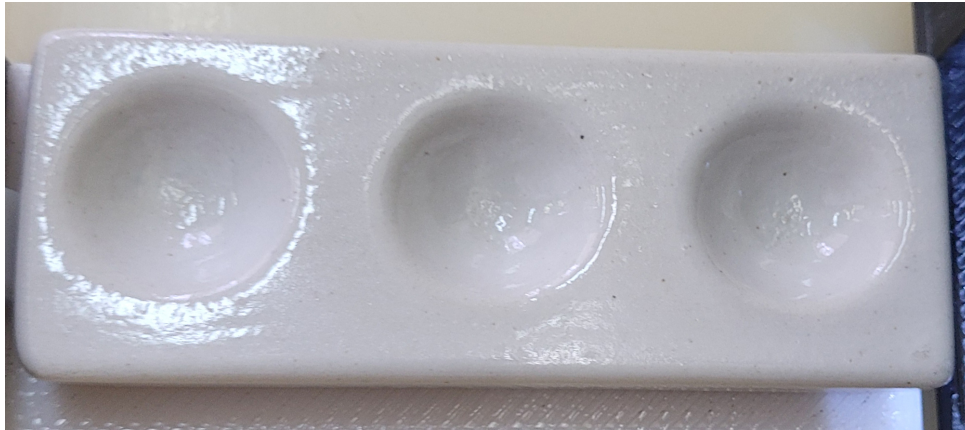
Solução de íons de magnésio: foi pesado 1,03 g de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), diluído com água destilada, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e completado com água destilada até o menisco. Esta solução obteve concentração de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  e equivalência de  $4198 \text{ mg L}^{-1}$  ou 4198 ppm de  $\text{CaCO}_3$ .

Solução de EDTA para validação: foi dissolvido 1,81 g de EDTA dissódico ( $372,24 \text{ g mol}^{-1}$ ) em água destilada, transferido para um balão volumétrico de 500 mL e completado com água destilada até o menisco. A concentração da solução foi de

0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Equipamentos adicionais: bureta, erlenmeyer, béquer, micropipeta e placa de toque (Figura 7).

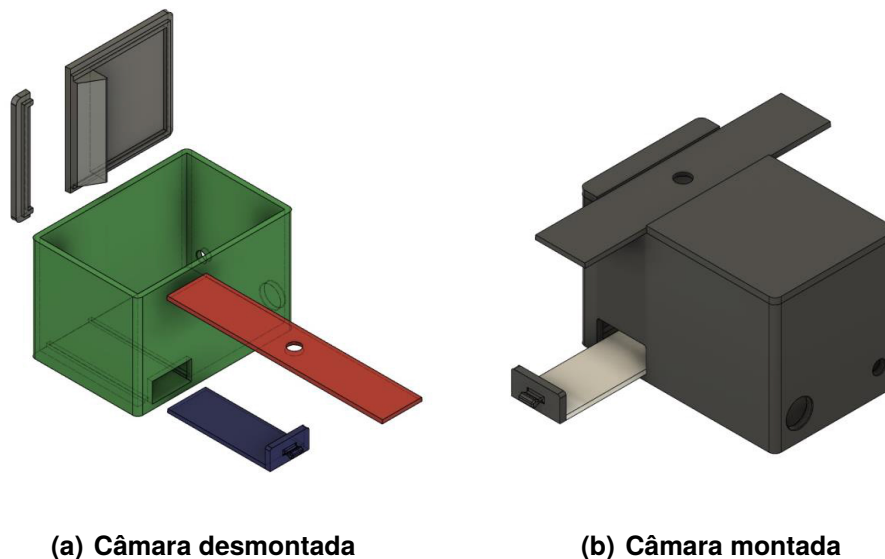
**Figura 7 – Placa de toque**



Fonte: Autoria própria (2022).

Câmara de captura: foi utilizado câmara desenvolvida por Januario (2021) consistindo de uma cabine impressa em PET-G na cor preta, com interior iluminado por uma fita de LED. Na parte inferior da câmara há uma gaveta removível para inserção de amostras e na superior um trilho móvel com orifício para captura de imagens. As imagens (a) e (b) da Figura 8 ilustram a câmara desmontada e montada, respectivamente, e as imagens (a) e (b) da Figura 9 mostram visualização real da câmara com iluminação ligada.

**Figura 8 – Câmara de captura - ilustração**



(a) Câmara desmontada

(b) Câmara montada

Fonte: Januario (2021).

**Figura 9 – Câmara de captura****(a) Câmara e placa de toque****(b) Câmara pronta para captura**

**Fonte: Autoria própria (2022).**

**Hardware:** foi utilizada a câmera principal de um smartphone Samsung Galaxy S20 FE SM-G780G, com lente 26 mm, abertura f/1.8 e resolução de 12 MP.

**Softwares:** para a captura das imagens foi utilizado o aplicativo fotográfico padrão do smartphone, versão 12.0.07.41. Todas as imagens foram adquiridas com configurações automáticas, sem correção manual e sem o uso do flash. Para a quantificação dos valores RGB das amostras foi desenvolvido um aplicativo web, onde foi posteriormente incluída a equação obtida com a calibração de forma a apresentar diretamente a dureza (vide Apêndice A). O software Microsoft Excel foi utilizado para armazenamento dos dados obtidos e geração de gráficos e equações de regressão.

### 3.2 OTIMIZAÇÃO

Inicialmente foram preparadas amostras com volume entre 10 e 200  $\mu\text{L}$  de solução indicadora, entre 250 e 490  $\mu\text{L}$  de solução tampão e entre 0 e 250  $\mu\text{L}$  de solução de íons cálcio e magnésio, com o objetivo de determinar a melhor concentração de indicador e tampão, além da faixa de detecção do analito. O procedimento consistiu em ligar a iluminação da câmara de captura, inserir a placa de toque na câmara através da gaveta removível, e com auxílio da micropipeta transferir o volume desejado de



cada uma das soluções para uma cavidade da placa e completar com água destilada caso necessário, então homogeneizar cuidadosamente a solução, inserir o trilho móvel superior e alinhar a câmera do smartphone para capturar a imagem. Por fim remover e higienizar a placa de toque, e repetir o processo para cada amostra.

Cada imagem capturada foi aberta com o aplicativo desenvolvido para obtenção dos valores RGB da amostra.

### 3.3 CALIBRAÇÃO

Após obter as concentrações ideais de indicador e tampão, o próximo passo foi a obtenção da curva de calibração.

Várias amostras com concentração crescente foram preparadas diluindo as soluções padrão de íons de cálcio e de magnésio com água destilada, com dureza entre 0 e 1300 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. O processo de captura descrito anteriormente foi repetido para cada amostra.

O próximo passo foi a geração de um gráfico e equação de regressão utilizando os dados Dureza X Valores RGB obtidos, com a média das equações obtidas utilizada como curva de calibração para o método.

Então foram preparadas amostras isoladas e testadas para comparação da dureza real contra a dureza obtida através da curva de calibração.

Os passos anteriores foram repetidos para otimização da curva, reduzindo a abrangência dos testes de modo a determinar o limite máximo de dureza que o método pode determinar.

### 3.4 VALIDAÇÃO

Foi adquirida uma amostra de água mineral na cidade de Ponta Grossa, com dureza de 5 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> expressa no rótulo, ainda foi analisada uma amostra de água tratada coletada no laboratório de Química Orgânica da UTFPR - Campus Ponta Grossa.

Para cada amostra foi realizado o mesmo procedimento de captura descrito previamente: inserida a placa de toque na câmara de captura, transferida à uma das cavidades da placa uma alíquota da amostra, indicador e tampão. Em seguida foi

capturada uma imagem e recuperados os valores RGB com o auxílio da aplicação web. Estes valores foram então substituídos na curva de calibração, obtendo-se as durezas das amostras.

Para verificar a validade e precisão deste método, as durezas obtidas foram comparadas com os resultados obtidos por titulação com EDTA. O método utilizado, descrito por Lenzi, Favero e Luchese (2009), onde foi transferida uma alíquota de 50 mL da amostra para um erlenmeyer, adicionado 5 mL da solução tampão e 5 gotas da solução de negro de eriocromo T. Titulado com a solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto de viragem, onde o volume gasto de EDTA foi anotado e o processo repetido para cada amostra. As Equações 4 e 5 apresentadas na Seção 2.1.2 foram utilizadas para converter o volume de EDTA gasto (mL) em dureza ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os experimentos foram realizados em triplicata para determinar a reprodutibilidade dos resultados, bem como sua precisão.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foi medido o volume comportado pelas cavidades da placa de toque, obtendo valor de 1000  $\mu\text{L}$ . Optou-se por trabalhar com um volume de 800  $\mu\text{L}$  de forma a permitir a homogeneização da amostra sem ocorrer transbordamentos.

Para a otimização do indicador e do tampão, iniciou-se com 250  $\mu\text{L}$  da solução tampão e 250  $\mu\text{L}$  da solução de cálcio – equivalência de 787  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Na Figura 10 estão as amostras com 200  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$  e 100  $\mu\text{L}$ , respectivamente, de solução indicador.

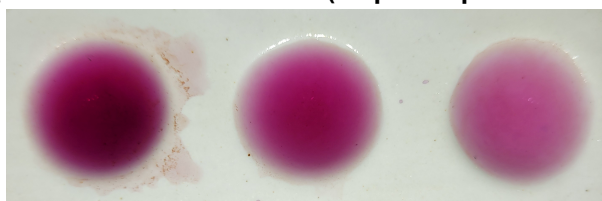
**Figura 10 – Otimização - Volume de indicador (esquerda para direita): 200  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$  e 100  $\mu\text{L}$**



**Fonte: A autoria própria (2022).**

Como as amostras ficaram demasiadamente escuras o volume de indicador foi reduzido significativamente. A Figura 11 contém as amostras com 30  $\mu\text{L}$ , 20  $\mu\text{L}$  e 10  $\mu\text{L}$ , respectivamente, de solução indicador. Os volumes das soluções tampão e cálcio não foram alterados.

**Figura 11 – Otimização - Volume de indicador (esquerda para direita): 30  $\mu\text{L}$ , 20  $\mu\text{L}$  e 10  $\mu\text{L}$**



**Fonte: A autoria própria (2022).**

A amostra com 10  $\mu\text{L}$  de indicador apresentou a melhor definição, portanto optou-se por prosseguir os testes com este volume de indicador. O volume do tampão foi aumentado para 490  $\mu\text{L}$ .

No teste a seguir foram utilizadas amostras com concentração crescente de sais de cálcio e magnésio para determinar a melhor faixa de aplicação deste método. A Tabela 1 apresenta os valores de dureza e RGB obtidos.

Observou-se que o método apresentou boa resposta até uma dureza de aproximadamente 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Em concentrações maiores os valores RGB apre-

sentaram pouca variação, onde uma grande diferença de concentração trouxe valores colorimétricos muito próximos, podendo acarretar erros às medições. As cores vermelho e azul exibiram um comportamento padronizado, conforme esperado, porém a cor verde mostrou-se inconsistente.

**Tabela 1 – Teste de faixa de aplicação do método**

Dureza (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	R (vermelho)	G (verde)	B (azul)
0	11	91	162
31	62	77	145
33	66	48	132
65	76	38	122
79	88	64	146
127	96	34	114
157	98	68	130
236	106	51	124
315	106	50	129
630	143	89	149
944	150	39	115
1259	170	87	141

**Fonte: Autoria própria (2022).**

Em seguida, o teste para determinação da curva de calibração foi realizado em quatro replicatas. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

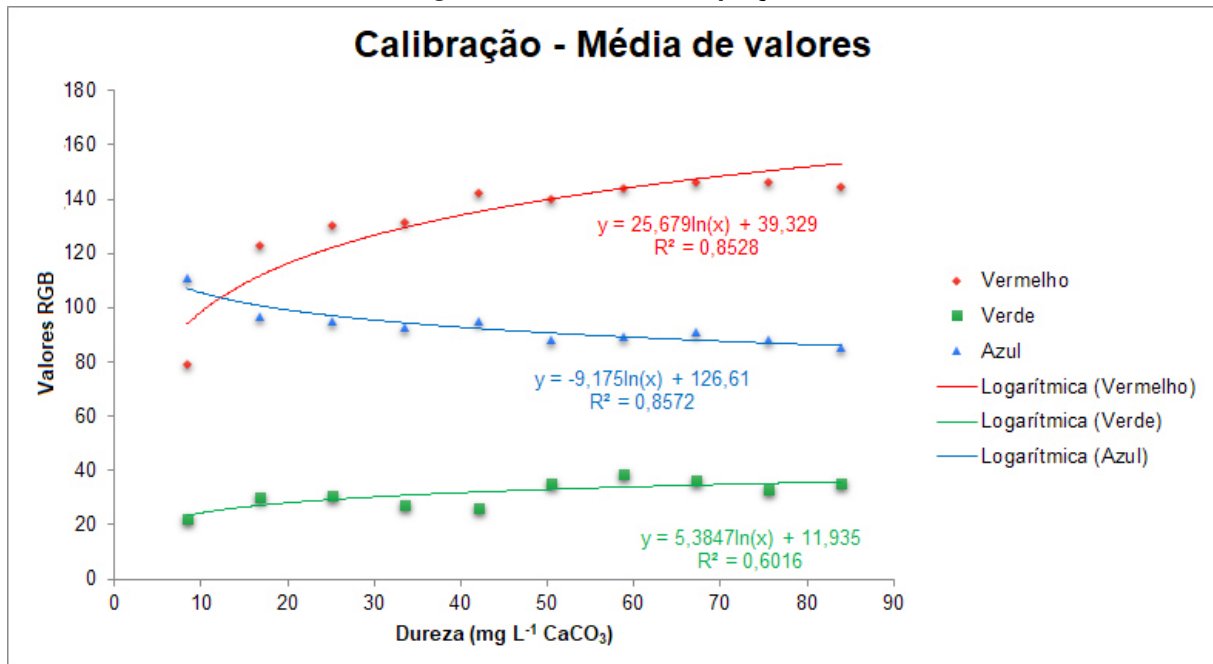
**Tabela 2 – Teste para determinação da curva de calibração**

Dureza (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Replicata 1			Replicata 2			Replicata 3			Replicata 4		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0	5	35	112	6	57	144	8	39	117	36	45	157
8	71	8	113	90	26	108	84	30	117	72	26	107
17	120	16	102	110	15	99	130	46	92	132	44	93
25	126	26	88	129	25	103	141	51	88	126	20	101
34	128	37	82	133	24	101	133	25	90	132	23	97
42	143	28	89	140	29	98	146	23	98	139	25	95
50	142	39	80	141	45	91	138	29	92	139	28	89
59	138	39	77	145	36	94	146	38	89	146	41	97
67	139	35	79	147	40	91	149	27	93	151	43	101
76	145	32	82	145	36	90	147	37	89	149	27	92
84	138	41	72	144	41	88	149	30	90	147	30	89

**Fonte: Autoria própria (2022).**

Os gráficos e linhas de tendência (Figura 12) foram criados a partir da média simples entre os valores obtidos nas replicatas e o ponto em 0 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> – branco – foi desprezado.

Figura 12 – Gráficos e equações



Fonte: Autoria própria (2022).

A melhor linha de tendência foi a logarítmica, com equações  $y = 25,679 \ln(x) + 39,329$  e  $R^2 = 0,8528$  para vermelho,  $y = 5,3847 \ln(x) + 11,935$  e  $R^2 = 0,6016$  para verde e  $y = -9,175 \ln(x) + 126,61$  e  $R^2 = 0,8572$  para azul. Utilizando os dados das quatro replicatas foi feita uma Análise de Correlação utilizando o Microsoft Excel, obtendo os valores indicados no Quadro 2.

Quadro 2 – Correlação entre as variáveis

	Dureza	R (vermelho)	G (verde)	B (azul)
Dureza	1			
R (vermelho)	0,755574	1		
G (verde)	0,393887	0,490505	1	
B (azul)	-0,62804	-0,66884	-0,53137	1

Fonte: Autoria própria (2022).

Como notado previamente a cor verde mostrou-se inconsistente durante os testes, apresentando baixa correlação com a dureza confirmada através desta análise. Portanto para a curva de calibração foi utilizada a média das equações vermelho e azul, indicado na Equação 6.

Vermelho:

$$R = 25,679 \ln x + 39,329$$

$$25,679 \ln x = R - 39,329$$

$$\ln x = \frac{R - 39,329}{25,679}$$

$$x = e^{\frac{R-39,329}{25,679}}$$

Azul:

$$B = -9,175 \ln x + 126,61 \quad (6)$$

$$-9,175 \ln x = B - 126,61$$

$$\ln x = \frac{126,61 - B}{9,175}$$

$$x = e^{\frac{126,61-B}{9,175}}$$

Média:

$$x = \frac{e^{\frac{R-39,329}{25,679}} + e^{\frac{126,61-B}{9,175}}}{2}$$

Obtida a curva de calibração, três amostras com concentração conhecida foram testadas em triplicata para verificar quão próximos os valores ficariam. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos e o Quadro 3 apresenta o comparativo.

**Tabela 3 – Teste de curva de calibração**

Dureza (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	R	B	Dureza calculada (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )
25	118	95	26
25	125	98	25
25	126	98	26
50	148	101	43
50	148	98	46
50	138	91	48
76	151	92	60
76	142	86	69
76	143	87	66

Fonte: Autoria própria (2022).

**Quadro 3 – Calibração - comparativo**

Dureza (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Dureza média (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Erro (%)
25	26±1	2,8
50	45±3	10
76	65±4	14

Fonte: Autoria própria (2022).

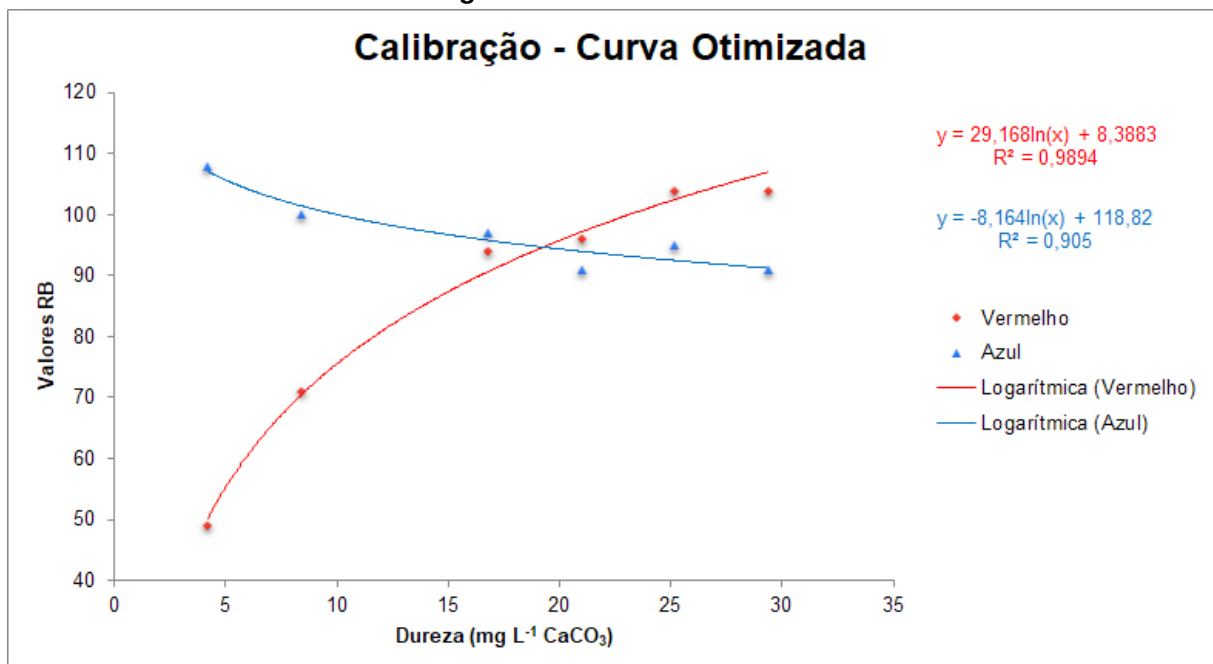
Verificou-se que valores acima de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  apresentaram resultados imprecisos, portanto foi feita uma nova curva de calibração com dureza máxima de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores obtidos estão indicados na Tabela 4 e o gráfico com as equações na Figura 13.

**Tabela 4 – Curva de calibração otimizada - valores**

Dureza ( $\text{mg L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3$ )	R (vermelho)	B (azul)
4	49	108
8	71	100
17	94	97
21	96	91
25	104	95
29	104	91

Fonte: Autoria própria (2022).

**Figura 13 – Curva otimizada**



Fonte: Autoria própria (2022).

Indicado na Equação 7 estão as curvas de calibração para dureza até  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

Vermelho:

$$x = e^{\frac{R-8,3883}{29,168}}$$

Azul:

$$x = e^{\frac{118,82-B}{8,164}} \quad (7)$$

Média:

$$x = \frac{e^{\frac{R-8,3883}{29,168}} + e^{\frac{118,82-B}{8,164}}}{2}$$

Estas equações foram utilizadas para validar o método proposto neste trabalho. O processo de captura foi repetido para a amostra de água mineral e a amostra de água tratada coletada no laboratório de Química Orgânica da UTFPR - Campus Ponta Grossa, e estas amostras tiveram sua dureza determinada através do método de volumetria de complexação com EDTA. Os testes foram feitos em triplicata. Os dados obtidos pelo processo de captura estão indicados nas Tabelas 5 e 6, e a comparação entre os dois métodos está indicado no Quadro 4.

**Tabela 5 – Amostra de água mineral - método proposto**

R (vermelho)	B (azul)	Dureza média calculada (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )
52	113	3,3
50	110	3,6
44	106	4,1

Fonte: Autoria própria (2022).

**Tabela 6 – Amostra de água tratada - método proposto**

R (vermelho)	B (azul)	Dureza média calculada (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )
57	100	7,6
57	99	8,3
54	98	8,8

Fonte: Autoria própria (2022).

**Quadro 4 – Comparação entre os métodos**

Amostra	Dureza média (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Dureza real (mg L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Erro (%)
Água mineral	3,6±0,4	11±0	67
Água tratada	8,2±0,6	25±2	69

Fonte: Autoria própria (2022).

Portanto, assumindo que a dureza real da amostra foi obtida através do método de volumetria de complexação com EDTA, foi possível observar que embora o método proposto seja válido, obtendo valores de dureza próximos aos reais, a exatidão do



método foi muito baixa, com erro percentual próximo à 70%. Além de uma faixa de resposta bastante pequena, entre 3 e 30 mg L<sup>-1</sup> de dureza, devido ao comportamento das equações logarítmicas obtidas com a calibração.

Ao longo do trabalho foi observado que a solução tampão mostrou-se bastante volátil. Testes de igual concentração realizados com diferença de minutos apresentaram resultados discrepantes. Procurou-se minimizar a volatilidade mantendo a solução tampada e expondo ao ambiente somente volumes que foram rapidamente utilizados.

O autor deduziu que a maior causa de erro foi a alta sensibilidade do processo de captura em si, onde uma movimentação mínima do smartphone ou do trilho móvel da câmara produziu imagens com variações significativas nos valores RGB das amostras. De forma similar, variações foram observadas dependendo do ponto em que a imagem foi centralizada no aplicativo desenvolvido para identificar a coloração da amostra.

Observou-se também o sucesso do método em alguns pontos ao comparar com o método oficial com EDTA:

- Baixo custo, devido à não necessidade de aquisição de equipamento especializado e ao baixo gasto de reagentes, uma vez que poucos microlitros de solução foram suficientes para obtenção dos resultados.
- Menos resíduos são produzidos ao gastar menos reagentes, tornando o método mais amigável ao meio ambiente e assim compactuando com a química verde.
- Análise mais rápida e fácil, visto que foi possível realizar dezenas de testes em poucos minutos.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs um método para determinar a dureza em águas a partir da avaliação colorimétrica de imagens digitais obtidas através de um smartphone.

Para compreender o método e visando tornar a análise de dureza mais prática e acessível, reduzindo tempo e custos, traçou-se três objetivos. O primeiro envolveu a otimização dos parâmetros de operação e concentrações dos reagentes, depois construir curvas de calibração e por fim comparar os valores obtidos em amostras através do método proposto com os obtidos por volumetria de complexação com EDTA.

Concluiu-se que o método é válido, apresentando valores próximos aos reais, porém apresenta uma faixa de aplicação baixa e erro relativo muito alto. A baixa faixa de aplicação se deve ao comportamento do indicador observado na curva de calibração, e o erro relativo ocorreu devido à sensibilidade do processo de captura das imagens.

Sendo assim, o método proposto é viável e pode ser aplicado conforme proposto, embora necessite de mais estudos. Para trabalhos futuros este método poderá ser testado com diferentes soluções tampão para minimizar a volatilidade desta, diferentes indicadores e combinações destes como forma de tentar ampliar a faixa de resposta. E para minimizar o erro a câmara de captura poderá ser revista.

## REFERÊNCIAS

- ADOBE. **Limescale in old kettle, furred element. A white, chalky residue from deposit of calcium carbonate. Hard water problem.** [S. l.: s. n.], 2022. Adobe Stock. Disponível em: <https://stock.adobe.com/br/images/limescale-in-old-kettle-furred-element-a-white-chalky-residue-from-deposit-of-calcium-carbonate-hard-water-problem/243004439>. Acesso em: 2 mai. 2022.
- ARAÚJO, H.; IRIS, A. **Análise Instrumental: Uma Abordagem Prática.** Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2021.
- AWWA. **Reverse Osmosis and Nanofiltration, (M46).** 2. ed. Denver, CO: American Water Works Association, 2011.
- FAN, Y. *et al.* Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. **Measurement**, Elsevier BV, v. 171, p. 108829, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108829.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas ciência e tecnologia.** São Paulo: Blucher, 2009.
- GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Processamento de imagens digitais.** São Paulo: Blucher, 2000.
- JANUARIO, M. E. **Desenvolvimento de método colorimétrico utilizando imagens digitais capturadas por smartphones para a quantificação de ureia no suor.** Dez. 2021. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Ponta Grossa, 2021. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/27917>. Acesso em: 15 abr. 2022.
- KAOUTIT, H. E. *et al.* Sub-ppm quantification of Hg(II) in aqueous media using both the naked eye and digital information from pictures of a colorimetric sensory polymer membrane taken with the digital camera of a conventional mobile phone. **Anal. Methods**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 5, n. 1, p. 54–58, 2013. DOI: 10.1039/c2ay26307f.
- KUMAR, A.; BERA, A.; KUMAR, S. A Smartphone-Assisted Sensitive, Selective and Reversible Recognition of Copper Ions in an Aqueous Medium. **ChemistrySelect**, Wiley, v. 5, n. 3, p. 1020–1028, jan. 2020. DOI: 10.1002/slct.201904399.
- LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução à Química da Água: Ciência Vida e Sobrevivência.** Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2009.
- MASAWAT, P.; HARFIELD, A.; NAMWONG, A. An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk. **Food Chemistry**, Elsevier BV, v. 184, p. 23–29, out. 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.089.

POHANKA, M.; ZAKOVA, J.; SEDLACEK, I. Digital camera-based lipase biosensor for the determination of paraoxon. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier BV, v. 273, p. 610–615, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.084.

RICHTER, C. A. **Tratamento de água**: Tecnologia Atualizada. 13. ed. São Paulo: Blucher, 2018.

SICARD, C. *et al.* Tools for water quality monitoring and mapping using paper-based sensors and cell phones. **Water Research**, Elsevier BV, v. 70, p. 360–369, mar. 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.005.

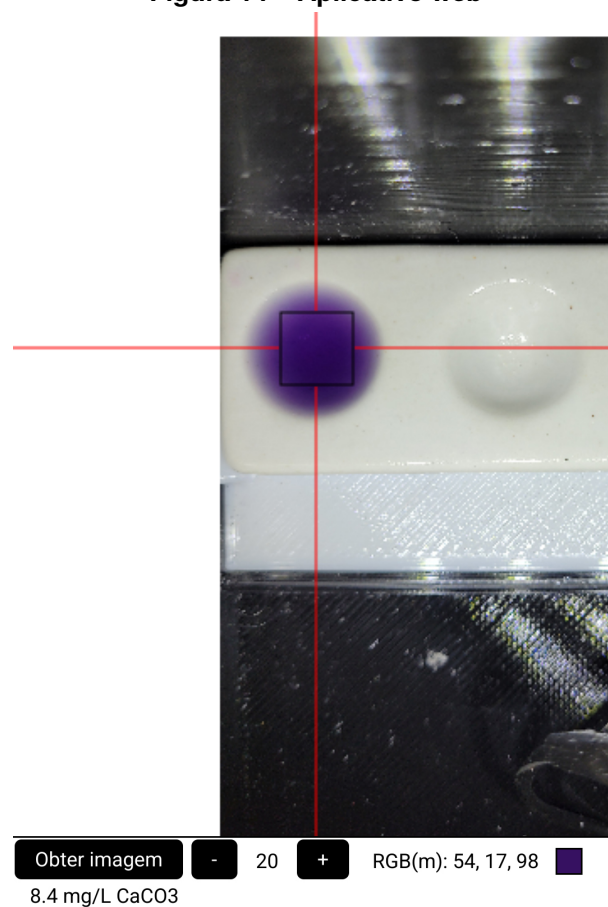
WANG, Y. *et al.* A 3D-Printed, Portable, Optical-Sensing Platform for Smartphones Capable of Detecting the Herbicide 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Analytical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 89, n. 17, p. 9339–9346, ago. 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02139.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**: Incorporating the First Addendum. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. Disponível em: <https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789241549950>. Acesso em: 21 abr. 2022.

**APÊNDICE A — APLICATIVO WEB**

O aplicativo web desenvolvido é composto de três arquivos – index.html, style.css e script.js. O arquivo index.html pode ser aberto em qualquer navegador de internet, em um computador ou smartphone, apresentando uma tela em branco com um botão para carregar uma imagem. Uma vez carregada a imagem, linhas-guia aparecerão para destacar o ponto central que terá sua cor identificada. A área de identificação pode ser ampliada ou reduzida, e a imagem pode ser movimentada e ter sua escala alterada para centralizar a região desejada. Os parâmetros de cor RGB e dureza são imediatamente identificados. A Figura 14 demonstra a interface do aplicativo.

**Figura 14 – Aplicativo web**



**Fonte: Autoria própria (2022).**

Os códigos-fonte dos arquivos estão apresentados a seguir.

## A.1 INDEX.HTML

```
<!DOCTYPE html>
<html>
<head>
<meta charset="utf-8" />
<meta http-equiv="X-UA-Compatible" content="IE=edge" />
```

```

<meta name="viewport" content="width=device-width, initial-scale=1, %
user-scalable=no" />
<title>Colorimetria por imagens digitais</title>
<link rel="stylesheet" href="style.css" />
<script src="script.js" defer></script>
</head>
<body>
<div id="container">
<img id="pictureFromCamera" style="display: none" />
<canvas id="myCanvas"></canvas>
</div>
<div id="rodape">
<label for="imageFileInput">
<span class="btn">Obter imagem</span>
<input id="imageFileInput" type="file" accept="image/*" />
</label>
<span class="btn" id="reduzir">-</span><div id="raio">0</div><span class="btn" %
id="aumentar">+</span>
<div id="rgb1">RGB(m): 255, 255, 255</div><div id="crgb1"></div><div id="log"></div>
</div>
</body>
</html>

```

## A.2 STYLE.CSS

```

* {
user-select: none;
}

html, body {
height: 100%;
padding: 0;
margin: 0;
overflow: hidden;
font-size: 12px;
font-family: Arial, Helvetica, sans-serif;
}

body {
min-height: 100%;
}

#container {
width: 100%;
height: 100%;
}

#rodape {
position: fixed;
left: 0;
bottom: 0;
width: 100%;
background: #fff;
border-top: 1px solid black;
display: inline-block;
min-height: 25px;
}

```

```

}

#imageFileInput {
display: none;
}

#myCanvas {
display: block;
}

#rgb1, #rgb2, #raio, #log {
display: inline-block;
margin: 0px 10px 0px 10px;
vertical-align: middle;
background-color: white;
}

#crgb1, #crgb2 {
display: inline-block;
width: 14px;
height: 14px;
border: 1px solid black;
vertical-align: middle;
}

.btn {
display: inline-block;
background-color: #000;
color: white;
padding: 4px 12px;
border-radius: 4px;
cursor: pointer;
margin: 1px;
}

.btn:hover {
filter: brightness(0.9);
}

```

### A.3 SCRIPT.JS

```

const imagem = document.getElementById("pictureFromCamera");
const cnv = document.getElementById('myCanvas');
const ctx = cnv.getContext('2d');

cnv.width = window.innerWidth;
cnv.height = window.innerHeight;

var inicio = 0;
var escala = 1;
var escalamin = 1;
var escalamult = 0.001;
var escalaAtual = 1;
var tX = 0;
var tY = 0;
var posX = 0;

```



```

var posY = 0;
var dist = 0;

var minX = 0;
var minY = 0;
var maxX = 0;
var maxY = 0;

var raio = 0;

var press = false;
var temImagem = false;

var dedos = 0;

// concentração por r e b
var rc = 0;
var bc = 0;

imagem.addEventListener('load', function() {
  tX = 0;
  tY = 0;
  raio = 0;
  if (imagem.naturalWidth < parseInt(window.innerWidth / 2))
  tX = parseInt(window.innerWidth / 2) - imagem.naturalWidth;
  if (imagem.naturalHeight < parseInt(window.innerHeight / 2))
  tY = parseInt(window.innerHeight / 2) - imagem.naturalHeight;
  escala = Math.min(cnv.width / imagem.naturalWidth, cnv.height / imagem.naturalHeight);
  escalamin = escala;
  temImagem = true;
  redraw();
});

document.getElementById("imageFileInput").addEventListener("change", function () {
  imagem.setAttribute("src", window.URL.createObjectURL(this.files[0]));
});

function redraw()
{
  if (temImagem) {
    ctx.clearRect(0, 0, cnv.width, cnv.height);

    if (escala < escalamin) escala = escalamin;
    if (escala > 1) escala = 1;

    maxX = parseInt(window.innerWidth / 2);
    maxY = parseInt(window.innerHeight / 2);
    minX = parseInt(window.innerWidth / 2) - (imagem.naturalWidth * escala);
    minY = parseInt(window.innerHeight / 2) - (imagem.naturalHeight * escala);

    if (tX > maxX) tX = maxX;
    if (tX < minX) tX = minX;
    if (tY > maxY) tY = maxY;
    if (tY < minY) tY = minY;

    ctx.drawImage(imagem, tX, tY, imagem.naturalWidth * escala, imagem.naturalHeight * %
    escala);

    var r1 = parseInt(window.innerWidth / 2) - 1 - raio;

```

```

var r2 = parseInt(window.innerHeight / 2) - 1 - raio;
var r3 = parseInt(window.innerWidth / 2) + 2 + raio;
var r4 = parseInt(window.innerHeight / 2) + 2 + raio;
var r5 = 3 + (raio * 2);

ctx.beginPath();
ctx.moveTo(0, parseInt(window.innerHeight / 2));
ctx.lineTo(r1 - 1, parseInt(window.innerHeight / 2));
ctx.moveTo(r3 + 1, parseInt(window.innerHeight / 2));
ctx.lineTo(window.innerWidth, parseInt(window.innerHeight / 2));

ctx.moveTo(parseInt(window.innerWidth / 2), 0);
ctx.lineTo(parseInt(window.innerWidth / 2), r2 - 1);
ctx.moveTo(parseInt(window.innerWidth / 2), r4 + 1);
ctx.lineTo(parseInt(window.innerWidth / 2), window.innerHeight);

ctx.strokeStyle = '#ff0000';
ctx.stroke();

ctx.strokeStyle = '#000000';
ctx.strokeRect(r1, r2, r5, r5);

var cor = ctx.getImageData(r1 + 1, r2 + 1, (raio * 2) + 1, (raio * 2) + 1).data;

var rgbm = [0, 0, 0];
var rgbs = [0, 0, 0];

for (var i = 0; i < cor.length; i += 4) {
  rgbm[0] += cor [i];
  rgbm[1] += cor [i + 1];
  rgbm[2] += cor [i + 2];

  rgbs[0] += cor [i] * cor [i];
  rgbs[1] += cor [i + 1] * cor [i + 1];
  rgbs[2] += cor [i + 2] * cor [i + 2];
}

var pixels = parseInt(cor.length / 4);

document.getElementById("rgb1").innerHTML = "RGB(m): " + parseInt(rgbm[0] / pixels) %
+ ", " + parseInt(rgbm[1] / pixels) + ", " + parseInt(rgbm[2] / pixels);
document.getElementById("crgb1").style.backgroundColor = 'rgb(' + [parseInt(rgbm[0] %
/ pixels), parseInt(rgbm[1] / pixels), parseInt(rgbm[2] / pixels)].join(',') + ')';

document.getElementById("raio").innerHTML = raio;

// Curvas de calibração
rc = Math.exp(((rgbm[0] / pixels) - 8.3883) / 29.168); // Vermelho
bc = Math.exp(((rgbm[2] / pixels) - 118.82) / (-8.164)); //Azul

if (rc < 0) rc = 0;
if (bc < 0) bc = 0;

var rbc = (rc + bc)/2;

if (rbc < 3) {

```

```

rbc = "&#60; 3"
} else if (rbc > 30) {
rbc = "&#62; 30"
} else {
rbc = parseFloat(rbc).toFixed(1);
}

document.getElementById("log").innerHTML = rbc + " mg/L CaCO3";
}
}

cnv.addEventListener('touchstart', function(e) {
press = true;
escalaAtual = escala;
switch (e.touches.length) {
case 1: {
dedos = 1;
posX = e.changedTouches[0].pageX - this.offsetLeft;
posY = e.changedTouches[0].pageY - this.offsetTop;
} break;
case 2: {
dedos = 2;
dist = Math.sqrt((e.touches[1].pageX - e.touches[0].pageX) * (e.touches[1].pageX - %
e.touches[0].pageX) + (e.touches[1].pageY - e.touches[0].pageY) * %
(e.touches[1].pageY - e.touches[0].pageY));
posX = parseInt((e.changedTouches[1].pageX + e.changedTouches[0].pageX) / 2);
posY = parseInt((e.changedTouches[1].pageY + e.changedTouches[0].pageY) / 2);
} break;
default: break;
}
});

cnv.addEventListener('touchend', function() {
press = false;
dedos = 0;
});

cnv.addEventListener('touchcancel', function() {
press = false;
dedos = 0;
});

cnv.addEventListener('touchmove', function(e) {
if (press && temImagem) {
switch (e.touches.length) {
case 1: {
tX += (e.changedTouches[0].pageX - this.offsetLeft) - posX;
tY += (e.changedTouches[0].pageY - this.offsetTop) - posY;
posX = e.changedTouches[0].pageX - this.offsetLeft;
posY = e.changedTouches[0].pageY - this.offsetTop;
redraw();
} break;
case 2: {
if (dedos === 2) {
var deltaT = Math.sqrt((e.touches[1].pageX - e.touches[0].pageX) * %
(e.touches[1].pageX - e.touches[0].pageX) + (e.touches[1].pageY - %
e.touches[0].pageY) * (e.touches[1].pageY - e.touches[0].pageY)) / dist;
escala = escalaAtual * deltaT;
tX += parseInt((e.changedTouches[1].pageX + e.changedTouches[0].pageX) / 2) - posX;

```

```

tY += parseInt((e.changedTouches[1].pageY + e.changedTouches[0].pageY) / 2) - posY;
posX = parseInt((e.changedTouches[1].pageX + e.changedTouches[0].pageX) / 2);
posY = parseInt((e.changedTouches[1].pageY + e.changedTouches[0].pageY) / 2);
redraw();
} else {
dedos = 2;
dist = Math.sqrt((e.touches[1].pageX - e.touches[0].pageX) * (e.touches[1].pageX - %
e.touches[0].pageX) + (e.touches[1].pageY - e.touches[0].pageY) * %
(e.touches[1].pageY - e.touches[0].pageY));
posX = parseInt((e.changedTouches[1].pageX + e.changedTouches[0].pageX) / 2);
posY = parseInt((e.changedTouches[1].pageY + e.changedTouches[0].pageY) / 2);
}
} break;
default: break;
}
}
});

cnv.addEventListener('mousedown', function(e) {
press = true;
posX = e.pageX - this.offsetLeft;
posY = e.pageY - this.offsetTop;
});

cnv.addEventListener('mouseup', function() {
press = false;
});

cnv.addEventListener('mouseout', function() {
press = false;
});

cnv.addEventListener('mousemove', function(e) {
if (press) {
tX += (e.pageX - this.offsetLeft) - posX;
tY += (e.pageY - this.offsetTop) - posY;
posX = e.pageX - this.offsetLeft;
posY = e.pageY - this.offsetTop;
redraw();
}
});

cnv.addEventListener('wheel', function(e) {
if (temImagem) {
escala += e.deltaY * escalamult;
redraw();
}
});

document.getElementById("reduzir").addEventListener('click', function() {
raio --;
if (raio < 0) raio = 0;
redraw();
});

document.getElementById("reduzir").addEventListener('touchend', function() {
raio --;
if (raio < 0) raio = 0;
redraw();
});

```

```
});  
  
document.getElementById("aumentar").addEventListener('click', function() {  
  raio ++;  
  if (raio > 100) raio = 100;  
  redraw();  
});  
  
document.getElementById("aumentar").addEventListener('touchend', function() {  
  raio ++;  
  if (raio > 100) raio = 100;  
  redraw();  
});
```