



. U

C .

Djeifry Edmilson Barbosa Fernandes Cardoso  
Aplicação de imagem digital ao Controlo da Qualidade



Djeifry Edmilson Barbosa Fernandes Cardoso

## Aplicação de imagem digital ao Controlo da Qualidade

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

01 de Setembro de 2014

Djeifry Edmilson Barbosa Fernandes Cardoso

# **APLICAÇÃO DE IMAGEM DIGITAL AO CONTROLO DA QUALIDADE**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em  
Controlo de Qualidade e Ambiente / Química Avançada e Industrial**

Jorge Luís Gabriel F. S. Costa Pereira

**Setembro de 2014**

**Universidade de Coimbra**

“Uma expressão sincera de agradecimento  
não apenas nos ajuda a reconhecer nossas bênçãos,  
mas também abre as portas do céu  
e nos ajuda a sentir o amor de Deus.”

Presidente THOMAS S. MONSOM

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade que ele me deu de poder realizar este trabalho. Sou grato por ele me ter ajudado a ultrapassar todas as provações e dificuldades ao longo da jornada.

Em segundo lugar, agradeço ao Doutor Jorge Costa Pereira por ter aceitado ser meu orientador, pelo total apoio, disponibilidade, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas, total colaboração em solucionar dúvidas e problemas que surgiram ao longo da realização deste trabalho e por todas as palavras de incentivo.

Agradeço a Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio, por sempre estar disponível para atender os alunos, pela ajuda prestada, partilha do saber e dúvidas esclarecidas.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio, por terem acreditado em mim, palavras de incentivo para não desistir e sobretudo por terem me sustentado durante os meus estudos. Aos restantes familiares, sou muito grato pela amizade, confiança que eles depositaram em mim e palavras de incentivo.

Agradeço aos meus colegas, pelo companherismo ao longo da jornada, força, amizade e total apoio.

No geral, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

## **Resumo**

Neste trabalho pretendeu-se quantificar o grau de diluição de um corante (solução de Ferro(II) - Ortofenantrolina) em meio aquoso através de duas técnicas: Espectrofotometria de absorção molecular e uso de imagem digital, e estudar os fios de lã com base na cor.

No estudo de quantificação através da imagem digital foram controladas as condições de iluminação de modo a obter uma imagem de boa qualidade. Foram utilizados sete padrões, e em cada caso, as soluções foram fotografadas em triplicado. No tratamento de imagem foi utilizado um programa de manipulação de imagem (GIMP 2) para recortar secções de imagem a tratar que foram posteriormente analisados pelo Matlab no sentido de obter estimativas numéricas da imagem RGB e subsequentemente realizar a calibração e quantificação. A precisão e exatidão foi validado utilizando espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis como método de referência.

No estudo dos fios de lã, foram utilizadas amostras dos fios de lã e compará-las com base nas suas cores. Foram realizados ensaios preliminares para avaliar as variações dos efeitos das condições de iluminação, estudos da repetibilidade de forma a avaliar os efeitos dos factores na variabilidade total e análise hierárquico de agrupamentos para observar semelhanças entre os fios com base nas suas distâncias. Foram utilizados dois tipos de dispositivo para adquirir as imagens, câmara digital e scanner de mesa, e depois comparou-se os resultados obtidos nos dois casos.

## **Palavras-chave**

Processamento de imagem digital, modelo de cor RGB, Química Analítica.

## **Abstract**

In this work we intended to quantify the degree of dilution of a dye solution (Iron - orthophenanthroline) in aqueous medium by two techniques: Molecular absorption spectrophotometry and the use of digital imaging, and study the wool yarn based on colour.

The study by quantification by digital image lighting conditions were controlled to obtain a good quality image. Seven patterns were used and in each case, the solutions were photographed in triplicate. In image processing program for image manipulation (GIMP 2) was used to cut sections of the image that were treating analysed using the Matlab in order to obtain numerical estimates of the RGB image and subsequently perform calibration and quantification. The accuracy was validated using UV-Vis spectrophotometry molecular absorption as a reference method.

In the study of wool yarn, wool yarn samples were used and compare them based on their colours. Preliminary tests were conducted to evaluate the effects of variations of lighting conditions, the repeatability studies to assess the effects of the factors in the total variability and hierarchical cluster analysis to observe similarities between the wires based on their distances. Two types of device were used to acquire the images, digital camera and scanner table, and then compared the results obtained in both cases.

## **Palavras-chave**

Digital image processing, RGB color model, Analytical Chemistry.

## **Preâmbulo**

Esta dissertação encontra-se organizada sob a forma de seis capítulos.

No primeiro capítulo procurou-se transmitir e resumir numa perspectiva genérica o tema do trabalho e o objectivo do mesmo. No segundo capítulo pretendeu-se abordar os fundamentos teóricos essenciais para a execução do mesmo enquanto que no terceiro capítulo apresenta-se a parte experimental onde se descreve os materiais e métodos necessários. No capítulo quatro apresenta-se os resultados obtidos no decorrer do trabalho, bem como o seu tratamento estatístico e discussão dos mesmos. No quinto capítulo apresenta-se as conclusões finais do trabalho realizado. Por fim, no sexto e último capítulo, apresentou-se as referências bibliográficas consultadas na elaboração do presente trabalho.

Para simplificar o tratamento da informação e sua transferência para o texto foi adoptada a notação utilizada nos programas de cálculo onde, por exemplo 2.01E-04 representa o valor  $2.01 \times 10^{-4}$  escrito correctamente no formato científico.

Sempre que possível e adequado, os valores estimados estão representados com a sua incerteza associada, respectivo erro padrão, indicada entre parêntesis, seguida das respectivas unidades, de forma a conferir maior significado estatístico aos resultados obtidos.

# Nomenclatura

$\bar{\nu}$  - número de onda da radiação electromagnética ( $\text{m}^{-1}$ )

$\bar{x}$  - valor médio (estimativa central paramétrica simples obtida através de  $\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i$ )

$\Delta E$  - diferença energética entre o nível superior (estado excitado) e o nível inferior (de menor energia)

$\eta_i$  - valor previsto para a variável dependente ( $\eta_i = f(x_i)$ )

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação (m)

$\nu$  - frequência da radiação (Hz)

$\nu$  - graus de liberdade

$\sigma_{fit}^2$  - variância do ajuste (dispersão quadrática que traduz o erro do modelo)

$\varepsilon$  - absorvidade molar (coeficiente de extinção molar)

$A$  - absorvância

$b$  - percurso óptico da radiação no interior da amostra

$c$  - concentração do analito na amostra

$c$  - velocidade de propagação da radiação electromagnética (m/s)

$E^*$  - energia do nível superior (estado excitado)

$E_0$  - energia do nível inferior (estado fundamental ou de menor energia)

$h$  - constante de Planck ( $6.62606957(29)e-34$  J s)

$H_0$  - hipótese nula (estabelecida no sentido da igualdade ou de que tudo está conforme e que é inicialmente assumida como verdadeira)

$H_1$  - hipótese alternativa (complemento da hipótese inicial)

$o - phen$  - Ortofenantrolina (1,10-fenantrolina)

$P$  - potência da radiação do feixe emergente da amostra

$p[H_0]$  - valor de prova (probabilidade de aceitação da hipótese nula,  $H_0$ )

$P_0$  - potência da radiação do feixe incidente na amostra

$s$  - desvio padrão (estimativa paramétrica da dispersão da distribuição;  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}}$ )

$s_0$  - variabilidade interna devida a causas não explicadas (puramente aleatória), estimada com base na ANOVA

$s_{\bar{x}}$  - erro padrão (estimativa paramétrica da dispersão da média)

$s_A$  - variabilidade devida ao primeiro factor, estimada com base na ANOVA

$s_{pool}$  - dispersão recombinada (estimativa paramétrica da dispersão de ambas distribuições)

$SS$  - soma de quadrados ( $SS = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ )

$TV$  - valor do teste (do Inglês, Test Value)

$X_1$  - valor de concentração do menor padrão usado na curva de calibração

$x_i$  - valores experimentais (vector ordenado)

$X_N$  - valor de concentração do maior padrão usado na curva de calibração

$X_{0.01}$  - valor crítico ao nível de significância de  $\alpha = 0.01$

$X_{\alpha}$  - valor crítico tabelado ao nível de significância  $\alpha$

$X_{LD}$  - limite de detecção (menor concentração de analito acima da qual é possível garantir que o analito está presente na amostra)

$X_{LQ}$  - limite de quantificação (menor concentração de analito acima da qual é possível quantificar com rigor estatístico o analito presente na amostra)

AAS - espectrofotometria de absorção atômica

ANOVA - análise de variância (do Inglês, Analysis of Variance)

B - camada de cor azul (Blue)

CCD - circuito integrado que captura a imagem sob a forma de matriz pixelizada (do Inglês, Charged Coupling Device)

CMY - modelo subtrativo de cor baseado nos tons ciano (Cian), magenta (Magenta) e amarelo (Yellow)

CMYK - modelo subtrativo de cor baseado nos tons ciano (Cian), magenta (Magenta), amarelo (Yellow) e preto (Black)

G - camada de cor verde (Green)

HCA - análise hierárquica de agrupamentos (do Inglês, Hierarchical Cluster Analysis)

HPLC - cromatografia líquida de alto desempenho (do Inglês, High Performance Liquid Chromatography)

HSI - modelo de cor baseado no tom (Hue), saturação (Saturation) e intensidade (Intensity)

Lab - modelo de cor baseado na luminosidade (Lighthness) e a cromaticidade definida por dois tons de cor antagônicos e complementares (a e b)

LCO - lâmpada de cátodo oco

PCA - análise de componentes principais (do Inglês, Principal Component Analysis)

R - camada de cor vermelha (Red)

RGB - modelo aditivo de cor baseado nos tons vermelho (Red), verde (Green) e azul (Blue)

UV - radiação electromagnética ultra-violeta

UV-vis - radiação electromagnética que compreende radiação ultra-violeta e visível

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação</b>	<b>3</b>
2.1	Métodos espectrofotométricos . . . . .	3
2.1.1	Radiação electromagnética . . . . .	3
2.1.2	Espectrofotometria atómica . . . . .	4
2.1.2.1	Origem dos espectros atómicos . . . . .	5
2.1.2.2	Espectrofotometria de absorção atómica . . . . .	6
2.1.2.3	Espectrofotometria de emissão atómica . . . . .	10
2.1.3	Espectrofotometria de absorção molecular . . . . .	12
2.2	Controlo de qualidade . . . . .	15
2.3	Imagens digitais . . . . .	15
2.3.1	Imagem . . . . .	15
2.3.2	Tipos de imagem . . . . .	17
2.3.3	Resolução de imagem . . . . .	17
2.3.4	Histograma de imagem digital . . . . .	18
2.3.5	Modelos de cores . . . . .	20
2.3.5.1	Modelo RGB . . . . .	20
2.3.5.2	Modelo CMY . . . . .	22
2.3.5.3	Modelo HSI . . . . .	23
2.3.5.4	Modelo Lab . . . . .	23
2.4	Técnicas de processamento de imagem digital . . . . .	24
2.4.1	Aquisição de imagem digital . . . . .	26
2.4.1.1	Iluminação . . . . .	26

2.4.1.2	Câmara digital . . . . .	27
2.4.1.3	Scanner . . . . .	28
2.4.2	Pré-processamento de imagem . . . . .	28
2.4.3	Segmentação da imagem . . . . .	30
2.4.4	Extração de características . . . . .	31
2.4.5	Classificação e interpretação . . . . .	32
2.5	Aplicações de imagens digitais . . . . .	33
2.6	Tratamento estatístico de dados . . . . .	44
2.6.1	Teste de hipóteses . . . . .	44
2.6.1.1	Formalismo . . . . .	45
2.6.2	Exemplos mais relevantes . . . . .	46
2.6.2.1	Comparação de estimativas . . . . .	46
2.6.2.2	Comparação de dispersões . . . . .	48
2.6.2.3	Teste de Mandel . . . . .	49
2.6.3	Análise de variância . . . . .	51
2.7	Análise hierárquica de agrupamentos . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Experimental</b>	<b>54</b>
3.1	Estudos preliminares . . . . .	54
3.1.1	Preparação e aquisição das imagens . . . . .	54
3.2	Determinação de Ferro num meio aquoso . . . . .	55
3.2.1	Método de referência . . . . .	55
3.2.1.1	Reagentes e soluções . . . . .	55
3.2.1.2	Métodos . . . . .	56
3.2.2	Análise de imagens digitais . . . . .	56
3.2.2.1	Aquisição de imagem digital . . . . .	56
3.2.2.2	Métodos . . . . .	57
3.2.3	Equipamentos . . . . .	57
3.3	Estudo de fios de lã . . . . .	57
3.3.1	Materiais e preparação da amostra . . . . .	57
3.3.2	Aquisição de imagem digital . . . . .	58
3.3.3	Métodos . . . . .	58
3.3.4	Equipamentos . . . . .	59

<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>60</b>
4.1	Estudos preliminares . . . . .	60
4.1.1	Compensação das condições de iluminação . . . . .	60
4.2	Aplicação a soluções aquosas . . . . .	65
4.2.1	Espectrofotometria de absorção molecular . . . . .	65
4.2.1.1	Calibração . . . . .	65
4.2.1.2	Limites de detecção e quantificação . . . . .	69
4.2.2	Análise de imagem digital . . . . .	70
4.2.2.1	Calibração . . . . .	70
4.2.2.2	Limites de detecção e quantificação . . . . .	74
4.2.2.3	Quantificação da amostra . . . . .	75
4.3	Análise no estado sólido . . . . .	75
4.3.1	Análise da rastreabilidade . . . . .	75
4.3.2	Testes de comparação dos fios . . . . .	80
4.3.2.1	Teste <i>t-student</i> para comparar as médias . . . . .	84
4.3.2.2	Repetibilidade . . . . .	86
4.3.3	Classificação . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>94</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>96</b>
<b>A</b>	<b>Fotografias dos fios de lã adquiridas com nos três dias diferentes</b>	<b>102</b>
A.1	Com o dispositivo câmera digital . . . . .	102
A.2	Com o dispositivo scanner . . . . .	104
<b>B</b>	<b>Programa desenvolvido em Matlab para obter os valores médios RGB</b>	<b>105</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Para que o desenvolvimento tecnológico possa ocorrer, é necessário converter a informação que envolve uma determinada situação em concreto em algo que possa ser facilmente processado.

Estando a matemática amplamente evoluída, esta permite auxiliar-nos a processar e obter informação útil que clarifique as questões, de uma forma concreta e mensurável.

Contudo, a digitalização prévia dessa informação é crucial para que se possa avançar no sentido do seu processamento.

Quando se trata de avaliar questões relacionadas com a matéria, em termos das suas propriedades e composição, a Química tem aqui um destaque especial já que se trata da ciência relacionada com a matéria e suas transformações.

Mais em concreto, a Química Analítica desempenha aqui um papel crucial já que permite obter informação quantificadora do meio material, quer ao nível qualitativo, identificando por exemplo a presença ou ausência de determinados constituintes, quer ao nível quantitativo, onde procura, por exemplo, reportar com todo o rigor metrológico os teores dos diversos constituintes de um determinado material.

A Química Analítica é assim uma ciência da medição concebida, versada e desenvolvida para a caracterização da composição química dos materiais - envolve um conjunto de conceitos, técnicas e métodos com o objectivo de converter a informação material em informação digital que pode ser usada para o melhor

conhecimento dos diversos sistemas materiais.

A introdução e subsequente banalização do recurso ao computador como instrumento do laboratório de Química, por volta da década de 90, bem como os sucessivos desenvolvimentos da mecânica e electrónica tornaram possível o surgimento de sistemas analíticos muito evoluídos, capazes de realizar diversas análises num curto período de tempo de uma forma automática e integrada.

Contudo, a revolução analítica encontra-se ainda em curso: a miniaturização, a robótica e a inteligência artificial estão agora a surgir como pontos fortes dos futuros sistemas analíticos.

Há contudo algumas áreas que estão na interface da Química de da Física que, no nosso entender, ainda não se encontram bem exploradas/desenvolvidas e que não devem ser descuradas pois podem conter informação útil para auxiliar o conhecimento do comportamento de vários sistemas.

Fala-se da imagem digital, uma alternativa promissora aos métodos de referência. A utilização de imagens digitais representa uma oportunidade para desenvolver determinações rápidas e directa para análise química. Vários estudos comprovaram que o uso de imagem digital é muito útil e oferece resultados precisos.

A quantificação de compostos coloridos pode ser realizada através de análise de imagens, pensando no facto de que a imagem é o resultado de um estímulo luminoso que está associada aos comprimentos de onda reflectidos no sensor de um dispositivo electrónico, tal como câmaras digitais, câmara de telemóvel, tablets, scanner e outros equipamentos que registem luz.

Neste trabalho optou-se por escolher um corante como material de análise porque este aditivo de cor pode ser aplicado em vários sectores industriais tais como: tintas, cosméticos, têxtil, alimentício, plásticos e outros.

No caso dos fios de lã, este trabalho deve ser apenas encarado como o primeiro passo exploratório das potencialidades da imagem, obtida por fotografia, e seu tratamento subsequente no sentido de comparar a cor dos vários fios.

# Capítulo 2

## Fundamentação

Neste capítulo vamos abordar todas as informações teóricas essenciais e necessárias ao desenvolvimento do restante trabalho.

### 2.1 Métodos espectrofotométricos

#### 2.1.1 Radiação electromagnética

A radiação electromagnética é constituída por dois campos, eléctrico e magnético, de frequências iguais e bem definidas, oscilando em dois planos mutuamente perpendiculares [1]. Muitas das suas propriedades são convenientemente descritos por meio do modelo clássico de onda sinusoidal, que incorpora parâmetros, como o comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Segundo o modelo do dualismo onda-partícula, a energia (radiação) e a matéria não são consideradas entidades distintas e se interconvertem uma na outra em que a radiação electromagnética é encarada como um feixe de partículas discretas ou pacotes de ondas de energia, denominados de fótons, nos quais a energia é proporcional a frequência da radiação.

O espectro electromagnético compreende o intervalo completo de todas as possíveis frequências e comprimentos de ondas da radiação electromagnética. Ela se estende em ordem crescente de energia, desde as ondas de rádio, microondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raios X, os raios gama, etc, ver figura (2.1).

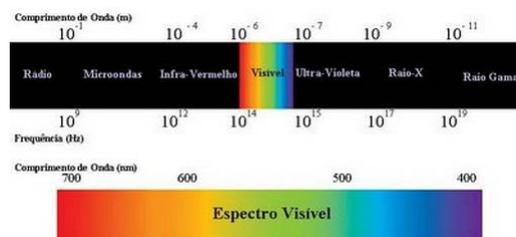


Figura 2.1: Representação esquemática do espectro electromagnético. A radiação que somos capazes de ver designa-se de região de luz visível e encontra-se situada na faixa dos 400 a 700 nm.

### 2.1.2 Espectrofotometria atómica

A espectrofotometria atómica é um método analítico para determinação qualitativa e quantitativa de metais e metalóides numa amostra, onde os elementos presentes nesta amostra são convertidos em átomos gasosos ou iões elementares por um processo chamado atomização. Ela abrange um grupo de técnicas analíticas baseadas nas propriedades dos átomos no estado gasoso de absorver ou emitir energia electromagnética na região do visível e ultravioleta do espectro electromagnético. A radiação absorvida ou emitida contém informações acerca da perturbação do sistema em estudo, quer a nível qualitativo, quer a nível quantitativo. A informação qualitativa é fornecida pelo comprimento de onda no qual a radiação é absorvida ou emitida e a informação quantitativa é fornecida pela quantidade de radiação electromagnética que é absorvida ou emitida [2, 3].

Ela é considerada um método analítico bem sucedido e um dos mais utilizados na determinação de elementos em baixas concentrações, cerca de 65 elementos, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas sólida, líquida, gasosa ou em suspensão.

Para a implementação de uma determinada técnica analítica na caracterização e determinação quantitativa de uma amostra química temos de ter em consideração os seguintes factores: o tipo de informação que pretendemos obter; a quantidade de amostra que se encontra disponível e a proporção dos elementos a analisar; a exatidão e precisão do método analítico; as possíveis interferências analíticas e o seu controlo; problemas com possíveis contaminações; o tempo necessário para analisar cada amostra e o custo da análise de cada elemento por amostra.

### 2.1.2.1 Origem dos espectros atômicos

Segundo o modelo atual da estrutura química da teoria quântica, os níveis de energia dos elétrons em átomos neutros são quantizados, isto é, os elétrons assumem estados discretos de energia e passam do nível de mais baixa energia (estado fundamental)  $E_0$  para um nível excitado  $E^*$  quando se fornece ao átomo uma quantidade de energia suficiente para que a transição ocorra. Neste processo o átomo absorve uma quantidade de energia ( $\Delta E = E^* - E_0$ ) e ela pode ser cedida de diversas formas: térmica, elétrica, entre outras.

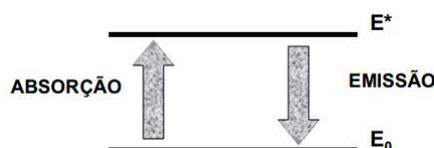


Figura 2.2: Esquema das transições de absorção e emissão de energia por um átomo.

No estado excitado, o átomo se encontra na sua configuração energética menos estável e o seu tempo de vida é da ordem dos nanossegundos, pelo que os elétrons passam de  $E^*$  a  $E_0$ . Para a ocorrência desta transição é necessário que o átomo ceda a energia correspondente à diferença ( $E^* - E_0$ ), que pode ser emitida na forma de radiação. Esta radiação é caracterizada por uma frequência, comprimento de onda e número de onda dados por:

$$E^* - E_0 = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (2.1)$$

em que  $\nu$  é a frequência ( $s^{-1}$  ou  $Hz$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda (m) e  $\bar{\nu}$  é o número de onda ( $m^{-1}$ ) da radiação emitida,  $c$  é a velocidade da luz e  $h$  é a constante de Planck.

Expressão similar é utilizada na relação entre a energia de transição e a frequência da radiação, quando em lugar da emissão ocorre a absorção atômica. A figura (2.2) esquematiza estes dois processos.

### 2.1.2.2 Espectrofotometria de absorção atômica

A absorção atômica (AAS<sup>1</sup>) utiliza radiação electromagnética proveniente de uma fonte primária na zona do visível e ultravioleta para perturbar o sistema em equilíbrio. A quantidade de radiação absorvida é proporcional a concentração do elemento de interesse na solução da amostra [2].

Os instrumentos empregados nesta técnica possuem cinco componentes básicos: fonte de radiação, responsável pela emissão do espectro do elemento de interesse; sistema de absorção, na qual os átomos da amostra são produzidos; monocromador, serve para a dispersão de luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado; detector de radiação, mede a intensidade da radiação, transforma o sinal resultante em um sinal eléctrico e o amplifica e processador de dados que registra e apresenta os resultados depois do sinal ser processado [4]. A figura abaixo ilustra o diagrama em blocos da forma geral dos instrumentos da espectroscopia de absorção atômica.

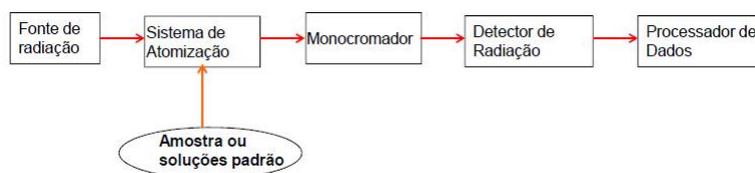


Figura 2.3: Diagrama em blocos dos instrumentos da espectrometria de absorção atômica.

#### Fontes de radiação

Em absorção atômica utiliza-se fontes de radiação monocromática de alta intensidade que produzem espectros de emissão compostos por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas, de forma a conferir uma elevada especificidade à técnica. As principais fontes usadas são as lâmpadas de cátodo oco e de descarga sem eléctrodos. A lâmpada de cátodo oco consiste de um ânodo (que pode ser um fio de tungsténio) e um cátodo cilíndrico, construído inteiramente, ou em parte, do metal que se deseja o espectro, selados em um tubo de vidro preenchido com um gás inerte à baixa pressão, geralmente néon ou árgon. Hoje em dia, existem no mercado

<sup>1</sup>Do Inglês, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

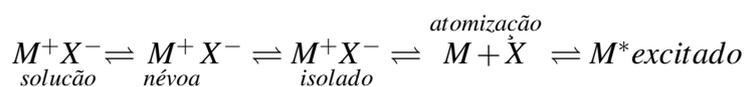
LCOs disponíveis para 64 elementos. Nas lâmpadas de descarga sem eléctrodos, uma pequena quantidade do elemento ou de um sal do elemento (ou ainda a combinação das duas), é selada dentro de um bulbo de quartzo ou de um vidro junto com uma pequena quantidade de um gás inerte.

### Sistema de absorção

Como sistema de absorção temos a célula, onde se encontra a solução da amostra, e os atomizadores, que transforma os elementos presentes na amostra em átomos gasosos ou iões elementares. O primeiro passo na determinação espectrofotométrica consiste em atomizar os elementos da amostra fazendo com que o elemento de interesse absorve radiação de forma reprodutível. Existem vários tipos de atomizadores, sendo os mais usuais a chama, câmara de grafite e plasma acoplado indutivamente, este último para a emissão atómica.

### Atomização em chama

A amostra líquida é convertida em átomos gasosos numa chama de combustão acetileno/ar, que confere uma temperatura máxima de 2500K (2230 °C). O processo de produção de átomos em chama é muito complexo e envolve várias etapas:



O processo de nebulização é responsável pela conversão da amostra numa nuvem fina ou aerossol. A amostra líquida é sugada através de um tubo capilar por um fluxo de alta pressão de gás em torno da ponta do tubo. O gás em alta velocidade divide o líquido em pequenas gotas de vários tamanhos, que são então levados ao atomizador onde o solvente é evaporado, produzindo partículas secas. As partículas secas são fundidas e, posteriormente, vaporizadas. No último estágio os átomos são dissociados, produzindo as espécies absorventes. No entanto, podem ocorrer alguns processos indesejáveis como a excitação dos átomos pela chama, com a consequente emissão da energia de excitação; os átomos excitados podem reagir com outros átomos e moléculas na chama produzindo espécies

moleculares e/ou radicais, que produzem espectros moleculares e por fim, a ionização dos átomos. A figura (2.4) apresenta o dispositivo utilizado no processo de atomização por chama.

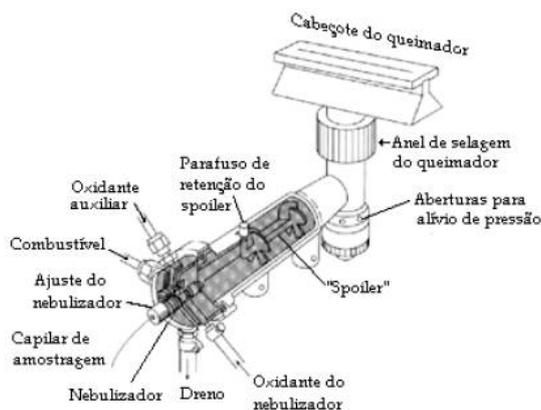


Figura 2.4: Esquema do queimador utilizado no processo de atomização em chama.

### Atomização electrotérmica

Na atomização electrotérmica (em câmara de grafite), a amostra é introduzida com o auxílio de um capilar no forno ou câmara de grafite, a qual é submetida a um aquecimento progressivo previamente programado. A temperatura da câmara sobe à medida que se aumenta a diferença de potencial aplicada nos extremos da câmara ou à secção transversal, sendo o calor desenvolvido por efeito de Joule. O atomizador de câmara de grafite encontra-se representado na figura (2.5), sendo composto basicamente pelos seguintes elementos: tubo de grafite, ligações eléctricas, armazenamento de água fria e fluxo de gás interno e externo.

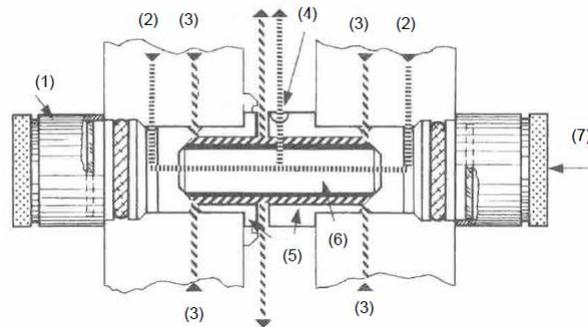


Figura 2.5: Atomizador de câmara de grafite: (1) janela, (2) fluxo, (3) fluxo de gás interno, (4) local de injeção da amostra, (5) contactos de grafite, (6) tubo de grafite, (7) feixe de luz.

A atomização electrotérmica torna a técnica mais sensível do que a atomização em chama porque o tempo de permanência dos átomos no percurso ótico é relativamente longo (da ordem de 1s).

### Monocromador

O monocromador, figura (2.6), é um dispositivo que tem a função de separar e isolar totalmente a linha espectral de um espectro no comprimento de onda que o constitui através de uma rede de difracção ou prisma, evitando que outras linhas alcancem o detetor. Ele deve ter características especiais como a abertura da fenda de entrada, por onde a radiação penetra, e o poder de resolução da rede ou prisma de forma a permitir a chegada de uma quantidade aceitável de radiação ao detector.

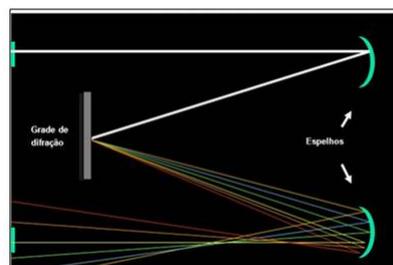


Figura 2.6: O monocromador. Consiste de um dispersor (rede ou prisma), duas fendas que servem de entrada e saída da radiação e dois espelhos com alta capacidade de reflexão.

### Detector

O detector é um dispositivo que serve para converter a linha espectral devi-

damente separada e isolada do monocromador em um sinal eléctrico que pode ser então processada, armazenada na memória de um computador e visualizada ou registrada de diferentes formas. Normalmente utiliza-se como detector uma fotomultiplicadora.

### 2.1.2.3 Espectrofotometria de emissão atómica

Na técnica de emissão atómica (AES<sup>2</sup>), uma espécie atómica emite radiação sob a forma de luz na região do visível e ultravioleta quando é excitado num ambiente com alta disponibilidade de energia. Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, ou, mais recentemente, através de um plasma. A quantidade de radiação emitida é proporcional a concentração da espécie de interesse na solução da amostra [3, 4].

Como podemos ver, existem algumas diferenças básicas entre as técnicas de emissão e absorção atómica. Na técnica de emissão, a chama converte o aerossol da amostra num vapor atómico (onde se encontram átomos no "estado fundamental") e excita, termicamente, estes átomos, levando-os ao "estado excitado" que ao retornarem ao estado fundamental emitem a luz que é detectada pelo instrumento. Cerca de 99.8 % dos átomos não são excitados devido a baixa temperatura da chama.

Quanto a instrumentação, a espectrometria de emissão atómica utiliza equipamentos que possuem quatro componentes básicos, figura (2.7).

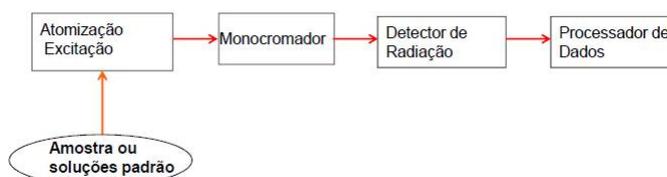


Figura 2.7: Diagrama em blocos dos instrumentos da espectrometria de emissão atómica.

### Atomização e Excitação

#### Plasma indutivo

---

<sup>2</sup>Do Inglês, Atomic Emission Spectroscopy (AES).

Plasma é um volume luminoso de um gás raro parcialmente ionizado. O mais utilizado é feita de argon e pode atingir temperaturas de 10000 K, ver figura 2.8.

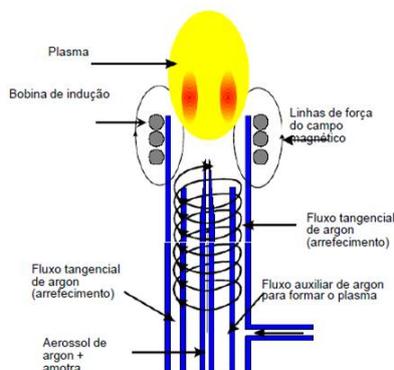


Figura 2.8: Esquema de um plasma do tipo indutivo.

O processo de atomização ocorre da seguinte forma: a amostra é introduzida no plasma sob a forma de aerossol e transportada para a zona aquecida, onde passa por um conjunto de processos tais como a dessolvatação (remoção do solvente da amostra líquida), volatilização para níveis moleculares e a dissociação em átomos, dos quais alguns são ionizados. O plasma excita ou ioniza estes átomos e iões elevando-os a níveis de energia excitados e a emissão produzida pelo regresso destas espécies ao estado fundamental é medida na cauda do plasma.

### Sistema Ótico

O sistema ótico é uma combinação do monocromador com o detector. O espectrómetro usado no laboratório de espectrometria de emissão atômica é do tipo Echelle, ver figura (2.9).

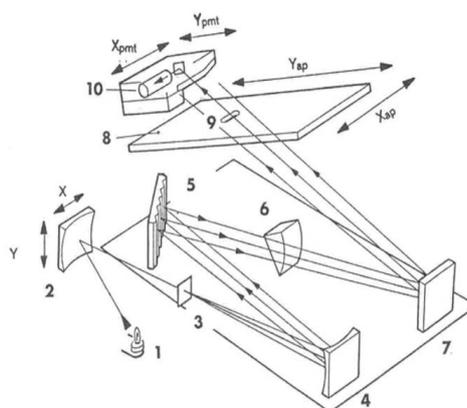


Figura 2.9: Sistema óptico: (1) fonte, (2) espelho, (3) fenda de entrada, (4) espelho colimador, (5) rede de difracção, (6) prisma/lente, (7) espelho plano, (8) chapa de abertura, (9) fenda de saída, (10) detector fotomultiplicador.

O espelho sob o controlo do computador, controla a radiação proveniente do plasma acoplado indutivamente, foca a sua imagem na fenda de entrada que depois é reflectida por um espelho colimador para a rede de difracção. A luz é dispersa na rede de difracção por comprimentos de onda, entra no prisma/lente e refocada no detector através da fenda de saída. O espelho plano envia a luz para a chapa de abertura com milhares de fendas de saída. O detector (fotomultiplicador) amplifica o sinal que recebe e mede a intensidade da radiação.

### 2.1.3 Espectrofotometria de absorção molecular

A espectrofotometria de absorção molecular foi uma das técnicas utilizadas para a realização deste trabalho. Ela baseia-se na absorção de radiação electromagnética de determinados comprimentos de onda, por parte de moléculas na região do visível e UV (200 a 780 nm), promovendo a excitação electrónica das mesmas. A quantidade de radiação absorvida é directamente proporcional à concentração do analito em solução da amostra contida numa célula transparente, possibilitando a quantificação [5]. Esta relação é conhecida como lei de Lambert-Beer e é baseada na medida da transmitância

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

onde  $P_0$  é a potência do feixe de radiação que incide na amostra e  $P$  é a potência do feixe de radiação que emerge da amostra, ou absorvância

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (2.3)$$

onde  $A$  é a absorvância,  $\epsilon$  é a absortividade molar, que caracteriza a espécie absorvente,  $b$  é a distância percorrida pela radiação através da amostra (percurso ótico) e  $c$  é a concentração do analito na amostra.

### **Instrumentação**

Os equipamentos utilizados na espectrometria de absorção molecular consiste em cinco componentes assim como na absorção atômica. Contudo, na absorção molecular utiliza-se lâmpadas de deutério ou hidrogénio e lâmpadas de filamento de tungsténio como fontes de radiação. Contudo, a segunda fonte emite muito pouca energia radiante na zona do ultravioleta e portanto é substituída por um tubo de descarga de hidrogénio ou deutério, para valores de comprimentos de onda inferiores a cerca de 375 nm. Quanto ao modo de operação, podemos ter dois tipos de equipamentos: espectrofotómetro de feixe simples e espectrofotómetro de feixe duplo.

### **Espectrofotómetro de feixe simples**

A radiação policromática proveniente da fonte contínua é separada numa radiação monocromática, característica de determinados comprimentos de onda pelo monocromador e atinge a solução da amostra contida na célula que depois é detectada por um dispositivo eléctrico (detector) e mede-se a intensidade da radiação absorvida. Inicialmente é medida uma intensidade de radiação ( $P_0$ ) que atinge o detector usando uma célula com a referência (por exemplo, um branco), que é colocado no compartimento da amostra.

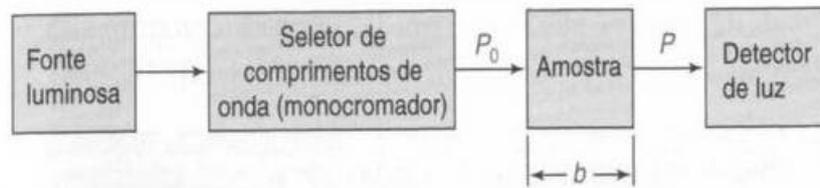


Figura 2.10: Representação esquemática do modo de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe simples.

### Espectrofotômetro de feixe duplo

A radiação proveniente da fonte luminosa é dividida em dois feixes pelo monocromador. Um dos caminhos do feixe é utilizado para a referência e o outro para a amostra. Neste caso, a radiação

direcionada por um espelho rotatório, o alternador de feixe, passa alternadamente através da amostra e da referência. Quando a radiação passa pela amostra, o detector mede a intensidade de radiação  $P$ . Quando o alternador faz a radiação passar através da referência, o detector mede  $P_0$ . O feixe passa alternadamente através da amostra e da referência várias vezes a cada segundo e o instrumento compara automaticamente  $P$  e  $P_0$  de modo a obter a transmitância e a absorvância.

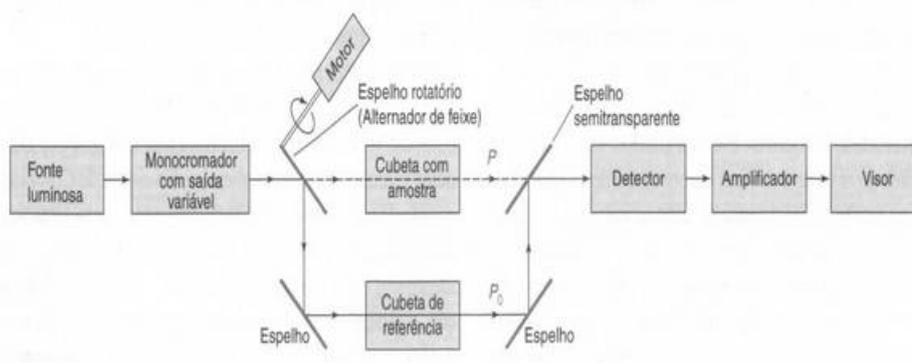


Figura 2.11: Representação esquemática do modo de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe duplo.

A maioria dos espectrofotômetros de qualidade permite um varrimento auto-

mática do espectro em termos de comprimento de onda e o registo contínuo da absorvância em função do comprimento de onda de excitação.

## 2.2 Controlo de qualidade

A crescente necessidade de supervisão de qualidade e controlo nos processos tem possibilitado uma série de determinações analíticas em laboratórios de todo o mundo. Estas medidas são necessárias para avaliação e controlo das mercadorias nos intercâmbios comerciais de forma a garantir segurança alimentar, saúde pública e ambiental, controlo na qualidade das águas, caracterização das matérias primas e produtos manufacturados e em análises forenses. Contudo, estas tarefas são caras e exigem pessoal qualificado [6].

Neste contexto, pesquisas recentes tem comprovado que a imagem digital é uma boa alternativa de baixo custo, rápida e não-invasivo que permite uma avaliação e controlo de qualidade dos alimentos, processos industriais, qualidade das águas com uma boa precisão. Nas próximas secções fala-se com mais pormenor sobre esta alternativa.

## 2.3 Imagens digitais

Nas secções seguintes estudam-se alguns conceitos sobre a imagem digital.

### 2.3.1 Imagem

Uma imagem é formada por uma matriz de  $M$  linhas e  $N$  colunas equação (2.4), que possui um número finito e inteiro de pontos, que são definidos como pixels. Cada pixel é caracterizado por duas propriedades fundamentais: a posição e a cor [7].

$$f(x,y) = \begin{bmatrix} f(1,1) & f(1,2) & \dots & f(1,N) \\ f(2,1) & f(2,2) & \dots & f(2,N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f(M,1) & f(M,2) & \dots & f(M,N) \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

O termo “color depth” ou profundidade da cor define a quantidade de bits usados para representar a cor de um pixel em uma imagem e sobretudo para determinar o número de níveis ou tons de cinza que uma imagem pode assumir, equação(2.5). Denomina-se bits por pixel (bpp), o número de bits usados.

$$2^n = \text{tons} \quad (2.5)$$

onde  $n$  corresponde a profundidade da cor. Sendo assim, quanto maior for a profundidade da cor maior será o número de tons possíveis numa imagem.

Um outro aspecto que nos permite definir, representar uma imagem digital é o seu brilho ou intensidade luminosa [8, 9]. Ela pode ser representada como uma função  $f(x,y)$  da intensidade luminosa ou brilho, sendo seu valor, em qualquer ponto de coordenadas espaciais  $(x,y)$ , proporcional ao brilho naquele ponto específico, como indica a equação (2.6).

$$f(x,y) = i(x,y) r(x,y) \quad (2.6)$$

O brilho da imagem, função  $f(x,y)$ , representa o produto da interação entre a componente iluminação dada pela função  $i(x,y)$ , que exprime a quantidade de luz incidente no objeto e a componente reflexão representada pela função  $r(x,y)$ , que exprime a fração de luz incidente que o objeto vai transmitir ou refletir ao ponto  $(x,y)$ . Estes conceitos estão ilustrados na figura 2.12

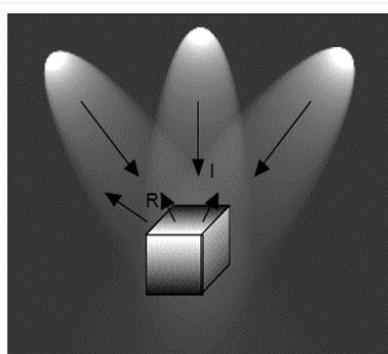


Figura 2.12: Representação ilustrativa dos componentes iluminância ( $I$ ) e refletância ( $R$ ) de uma imagem.

### 2.3.2 Tipos de imagem

Um tipo de imagem indica a relação que existe entre o valor dos dados e a sua representação na cor dos pixels. Portanto, a imagem é classificada como binária, intensidade ou escala de cinza, RGB e indexada quanto a sua forma de armazenar as informações através da representação numérica dos pixels [7].

Uma imagem binária possui apenas duas cores: preto e branco. Ela é representada por uma matriz bidimensional de zeros e uns, correspondendo aos pixels pretos e brancos, respectivamente. Cada pixel armazena 1 bit de informação.

Na imagem de intensidade, os valores dos pixels indicam níveis de intensidade numa dada escala, contabilizando um total de 256 níveis. Usa-se normalmente uma escala de tons de cinzento. Em geral, os níveis extremos da escala representam o preto e o branco, respectivamente. A imagem é representada por uma matriz de pixels bidimensional de dimensão  $(m \times n)$ . Cada pixel armazena 8 bits.

A imagem RGB, designada também como truecolor, é formada por três planos de cor: o vermelho (red, R), o verde (green, G) e o azul (blue, B). A cor de cada pixel é dada pela combinação dos elementos R, G e B. Esta imagem é representada numa matriz de pixels  $(m \times n \times 3)$ . Cada pixel armazena 24 bits, dividindo 8 bits para cada um dos elementos.

Por último, a imagem indexada é formada por uma matriz de pixels e um mapa de cor RGB, sendo estes dois componentes armazenados no mesmo ficheiro. Utiliza os valores dos pixels como índices directos para entradas no mapa de cor RGB de forma a determinar a cor correspondente. A dimensão da matriz de pixels é  $(m \times n)$ .

### 2.3.3 Resolução de imagem

A resolução de imagens digitais é muito importante na quantificação, manipulação e transformação matemática de imagens porque oferece uma boa percepção visual e facilitá-nos o estudo de determinadas características. Entende-se por resolução de uma imagem digital, o número de pixels existentes na matriz bidimensional por unidade<sup>3</sup> (por exemplo, milímetro, polegada, etc.). Quando existe um

---

<sup>3</sup>Quantidade de pixels que ocupam uma determinada região na imagem.

maior número de pixels concentrados numa imagem maior informação ou detalhe consegue-se tirar desta imagem (figura 2.13).

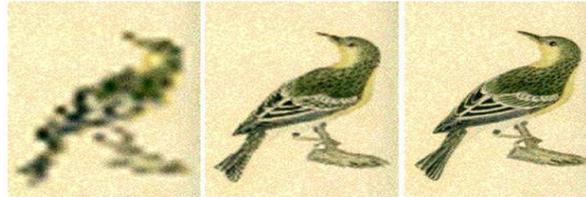


Figura 2.13: Diferentes resoluções de uma imagem de acordo com os números de pixels. Quanto maior for os números de pixels maior será a quantidade de informação presente.

Contudo, em alguns casos a resolução não permite aumentar a qualidade da imagem, mas sim apenas aumentar o tamanho do arquivo [10].

### 2.3.4 Histograma de imagem digital

O histograma é uma ferramenta muito simples e poderosa no processamento de imagens digitais que reflete a relação estatística entre cada nível de cinza e a frequência de sua ocorrência numa imagem digital. Com isto, definimos o histograma como sendo um conjunto de números indicando o percentual de pixels naquela imagem que apresentam um determinado nível de cinza. Estes valores são normalmente representados por um gráfico de barras que fornece para cada nível de cinza o número (ou o percentual) de pixels correspondentes na imagem. Através da sua visualização obtemos uma indicação de sua qualidade quanto ao nível de contraste e do seu brilho médio (se a imagem é predominantemente clara ou escura) [9].

Cada elemento deste conjunto é calculado como:

$$p_r(r_k) = \frac{n_k}{n} \quad (2.7)$$

onde  $0 \leq r_k \leq 1$ ,  $k = 0, 1, \dots, L - 1$ ,  $L$  é o número de níveis de cinza da imagem digitalizada,  $n$  representa o numero total de pixels na imagem,  $p_r(r_k)$  é a probabilidade do  $k$  -ésimo nível de cinza e  $n_k$  é o número de pixels cujo nível de cinza corresponde a  $k$ .

A tabela (2.1) apresenta os dados de uma imagem de  $(128 \times 128)$  pixels com 8 níveis de cinza. O número de pixels correspondentes a uma certa escala de cinza está indicado na segunda coluna e as percentagens correspondentes (probabilidades),  $p(r_k)$ , são dadas na terceira coluna. A representação gráfica equivalente deste histograma é mostrada na figura (2.14).

Um histograma apresenta várias características importantes. Uma delas indica que cada  $p_r(r_k)$  fornece, como refere a notação, a probabilidade de um pixel da imagem apresentar nível de cinza  $r_k$ . Portanto, um histograma não é nada menos do que uma função de distribuição de probabilidades e como tal deve obedecer aos teoremas e axiomas da teoria de probabilidade. Podemos confirmar, como é possível verificar na tabela 1 que a soma dos valores de  $p_r(r_k)$  é 1, o que já era esperado.

Tabela 2.1: Exemplo de uma imagem de resolução  $128x \times 128$  pixels.

nível de cinza ( $r_k$ )	$n_k$	$p(r_k)$
0	1120	0.068
1	3214	0.196
2	4850	0.296
3	3425	0.209
4	1995	0.122
5	784	0.048
6	541	0.033
7	455	0.028
total	16384	1

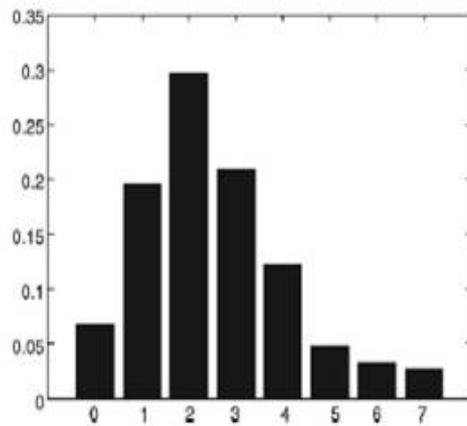


Figura 2.14: Exemplo de histograma para imagem com oito níveis de cinza.

### 2.3.5 Modelos de cores

Os modelos de cores foram criados para fornecer um método racional que permite especificar a ordem das cores, manipulando-os e exibindo-os em um formato padronizado. Este modelo é usado ainda para definir as cores, apresentar as semelhanças e diferenças existentes entre elas e identificar as suas categorias para um número de aplicações. Regra geral, um modelo de cores é uma representação tridimensional na qual cada cor é representada por um ponto no sistema de coordenadas 3D. Os modelos mais usados para representar as cores são: RGB (red, green and blue), CMY (cyan, magenta and yellow) e CMYK (variante do modelo CMY, onde k denota Black), HSI (hue, saturation, intensity) e Lab (Luminosidade, a e b) [11, 12].

#### 2.3.5.1 Modelo RGB

O modelo de cores RGB é o mais utilizado em imagens digitais. Este modelo baseia-se numa combinação aditiva das três cores primárias: vermelho, verde e azul, que se encontram representados num sistema de coordenadas cartesianas. É visualizado como um cubo 3D, chamado também de cubo RGB, figura (2.15), no qual as três cores primárias estão em três eixos perpendiculares, e alternadamente as cores secundárias (ciano, magenta e amarelo) em outros três eixos. Na origem do cubo encontra-se localizada a cor preta e do lado oposto a coloração branca,

além disto, entre essas duas cores há a escala de cinza (pontos com valores RGB iguais). Por convenção usa-se valores normalizados de 0 e 1 para indicar a cor e as cores são definidos por vectores que parte da origem neste modelo.

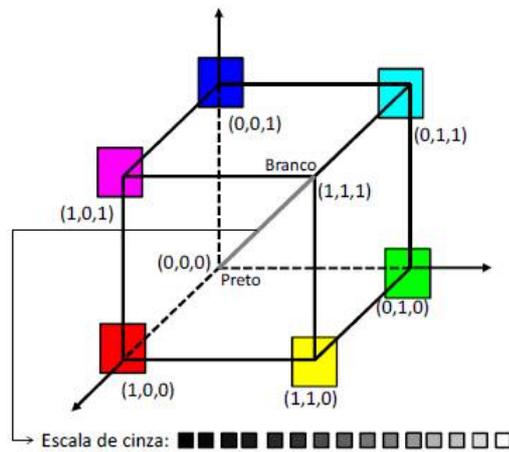


Figura 2.15: Cubo de cores RGB, e representação da escala de cinza, que se situa entre a coloração preta (0, 0, 0) e a coloração branca (1, 1, 1).

A figura (2.16) apresenta um exemplo da coloração azul, na qual tem-se 0 para o vermelho, 0 para o verde e 255 (ou 1) para o azul. Este modelo pode assumir aproximadamente 16 milhões de cores diferentes  $(2^8)^3$  (8 bits para cada matriz de cor).

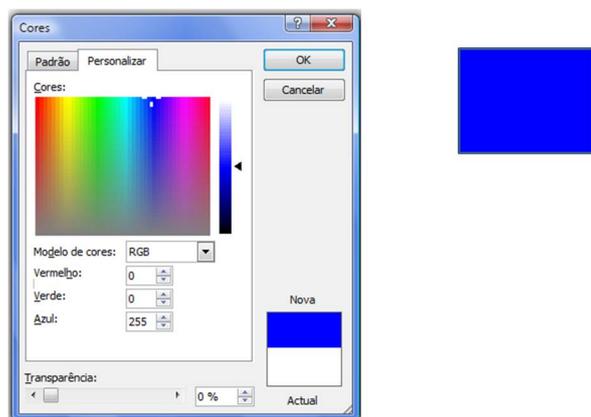


Figura 2.16: Exemplo do modelo RGB para coloração azul.

### 2.3.5.2 Modelo CMY

Este modelo é alternativo ao modelo RGB e baseia-se nas cores primárias subtra-  
tivas: ciano (Cyan), magenta (Magenta) e amarelo (Yellow). Essas cores resultam  
através das combinações das cores primárias aditivas RGB, onde a cor Red com-  
bina com a Blue originando a cor Magenta, novamente a Red agora com o Green  
gerando a cor Yellow e a soma do Blue com Green dá origem a Cyan.

A combinação das cores C, M e Y dá origem a cor preta ( $C + M + Y = \text{preto}$ ) e  
enquanto que a combinação das cores R, G e B origina a cor branca ( $R + G + B =$   
*branco*).

A conversão do modelo RGB para CMY e vice-versa faz-se normalmente por  
operações que envolve matrizes como indicada na equação 2.8.

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} C \\ M \\ Y \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} C \\ M \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

O modelo CMY é normalmente utilizado em sistemas de impressão, tendo  
agora especial interesse também em representar as imagens de diagnóstico re-  
moto. Este modelo pode ser bastante útil em estudo de análise visual para várias  
áreas. A figura 2.17 apresenta uma representação específica deste modelo.

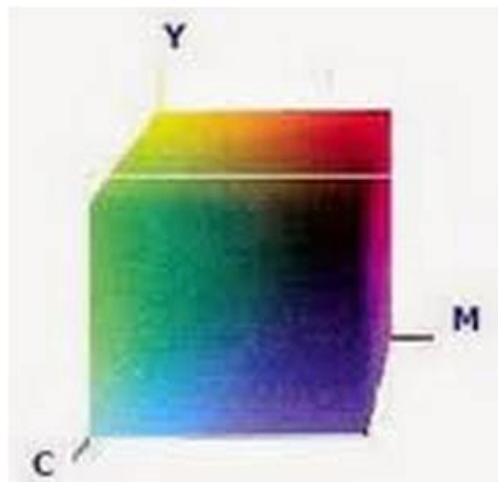


Figura 2.17: Representação do modelo CMY no plano tridimensional. A combinação das três  
cores origina a cor preta.

### 2.3.5.3 Modelo HSI

O modelo HSI descreve as cores em matiz (Hue), saturação (Saturation) e intensidade (Intensity). É muito importante porque fornece informações de como percebemos as cores. A matiz, também conhecido como a tonalidade indica o tipo de cor, desde o vermelho, violeta até a magenta; a saturação é a pureza do matiz e controla os tons na imagem e a intensidade é a luminosidade ou escurecimento da cor, variando do preto (percentagem mínima do brilho) para o branco (percentagem máxima do brilho). Este sistema define o espaço de cor conforme apresentado na figura 2.18, utilizando os três parâmetros.

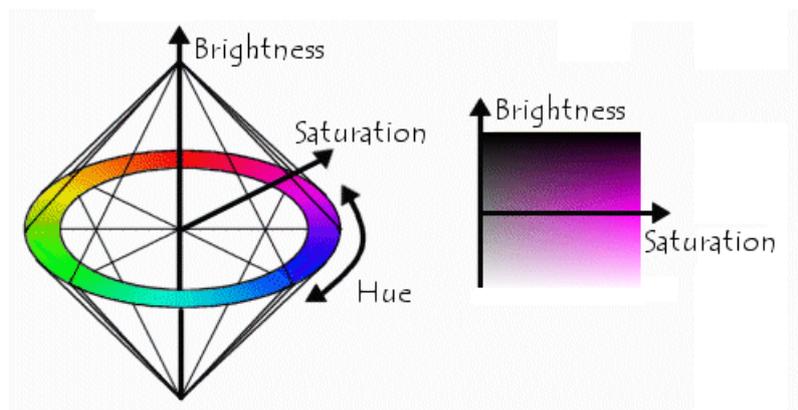


Figura 2.18: Modelo de cores HSI representado no plano triangular. A componente intensidade controla o aumento da luminosidade de preto para o branco.

### 2.3.5.4 Modelo Lab

O modelo de cores Lab descreve a cor nos componentes L, que define a luminosidade ou luminância, a e b que são a cromaticidade. A componente L varia de 0 (preto) a 100 (branco) e contém as informações da luminosidade de uma cena, as componentes a e b variam de -120 a +120 e possuem as informações das cores. Em a os valores positivos correspondem a cor vermelha e os negativos a cor verde, enquanto que em b os valores positivos representam a cor amarela e para os valores negativos temos a cor azul. Este modelo é muito eficiente, pois toda a informação da cor se encontra nos canais a e b e é diferente dos modelos RGB e CMY porque os valores aplicados são consistentes em qualquer dispositivo (quer seja um monitor, impressora, etc), uma vez que um dado valor cromático terá o

mesmo resultado não importando o tipo de dispositivo utilizado [12]. A figura 2.19 mostra a representação deste modelo de cor.

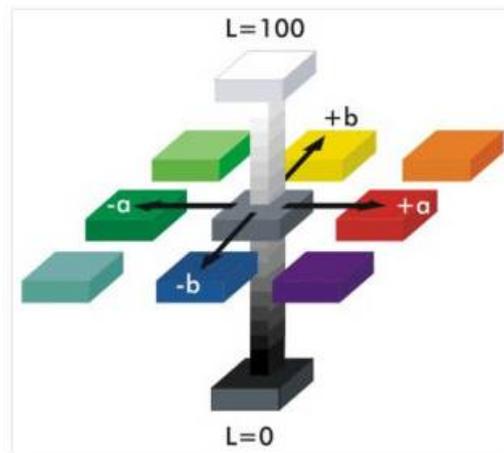


Figura 2.19: Representação do modelo Lab. O canal L varia de 0 a 100 e os canais a e b variam de -120 a +120.

O modelo Lab é o mais frequentemente utilizado principalmente na área alimentar, onde há uma enorme dificuldade em conseguir estudar os parâmetros da cor na superfície dos alimentos, que por vezes não transmite a homogeneidade da cor. Portanto, esse modelo conseguiu aproximar a observação efetuada a concepção humana da cor.

## 2.4 Técnicas de processamento de imagem digital

A técnica de processamento de imagem (digital) teve início na década de 60, com aplicações nas áreas médicas e industriais. Nesta época os estudos realizados eram feitos com as imagens representadas em escala de cinza. A partir de 1985 foi disponibilizado o tratamento com imagens RGB. Nos finais dos anos 80, a comunidade quimiométrica juntou-se a este campo introduzindo ferramentas poderosas para análise de imagem, que já estavam em uso para o estudo de conjuntos de dados espectroscópicos clássicos que foram apropriadamente modificados para atender as especificidades das estruturas de imagem. Nos dias de hoje, a técnica de processamento de imagens digitais é cada vez mais importante devido a sua

capacidade de execução de análises rápidas, baixo custo, não destrutiva e quando combinada com os dispositivos mecânicos e instrumentais substitui esforços humanos no desempenho de um dado processo. São várias as áreas privilegiadas com a implementação e desenvolvimento desta técnica.

Na indústria alimentar devido ao aumento da procura da objectividade, consistência e eficiência nas análises introduziram a técnica de processamento de imagem digital baseado em computadores para aumentar a exatidão, substituir a inspecção visual e ainda aumentar a flexibilidade nos processos de análises. Em medicina, o uso de imagens no diagnóstico médico tornou-se uma rotina e os avanços em processamento de imagem vêm oferecendo desenvolvimento de novos equipamentos e uma maior facilidade em interpretar as imagens produzidas por equipamentos mais antigos como por exemplo o de raio-X. Na biologia, a capacidade de processar automaticamente imagens adquiridas a partir de microscópios, por exemplo para contar o número de células de uma certa cultura presentes em uma imagem, facilita sobremaneira a execução de tarefas laboratoriais com alto grau de precisão e repetibilidade.

Nesta secção ocupa-se por falar mais em detalhe sobre as principais etapas de processamento de imagem digital.

Existem cinco etapas principais do processamento de imagem digital que são: aquisição de imagem para efectuar a sua conversão no formato digital; pré-processamento para melhorar a resolução e outros aspectos da imagem adquirida; segmentação da imagem, permite dividir a imagem em várias regiões; extração de informações ou características do objecto e por último a classificação, que identifica e classifica os objectos nos respectivos grupos [13, 14]. A figura 2.20 apresenta as cinco etapas desta técnica.



Figura 2.20: Sistema de processamento de imagem comum englobando cinco componentes: aquisição de imagem, pré-processamento, segmentação de imagem, extração e medição de características e a interpretação e classificação.

## 2.4.1 Aquisição de imagem digital

Um sistema de aquisição de imagem é constituído essencialmente por componentes básicos como: iluminação e dispositivo de aquisição (hardware). Este sistema exige o uso de uma fonte de luz adequada, a fim de evitar o brilho e obter contraste na fronteira da imagem da amostra.

### 2.4.1.1 Iluminação

A iluminação é um aspecto muito importante no processo de aquisição de imagem para a avaliação da qualidade de produtos alimentícios, na indústria farmacêutica, na quantificação de elementos metálicos, entre outras áreas. As condições da iluminação podem afectar a qualidade da imagem capturada permitindo que ela seja de alta ou baixa qualidade [14]. Uma boa qualidade numa imagem reduz o tempo e a complexidade das etapas do seu processamento e consequentemente o custo de um sistema de processamento de imagem. As estratégias da iluminação dependem do tipo de aplicação e em muitos casos é necessário usar um papel branco para revestir o interior do sistema da iluminação, de modo a fornecer iluminação uniforme, difusa e ainda reduzir o brilho e reflexão especular. Quando se pretende capturar uma imagem de uma solução translúcida por exemplo, nor-

malmente utiliza-se um papel branco para permitir a reflexão da luz e um papel preto para evitar a interferência da iluminação ambiente. A aquisição de imagem é o primeiro passo na técnica de processamento de imagem. Nos últimos anos tem-se desenvolvido sensores capazes de adquirir imagens e realizar a sua conversão no formato digital de forma eficaz. Vários sensores como a câmara digital CCD, scanner, impressora multifuncional, imagiologia por ressonância magnética, ultra-som, entre outros, são amplamente utilizados para obter imagens em diversas áreas.

### 2.4.1.2 Câmara digital

Este tipo de dispositivo é frequentemente utilizado em diversos estudos tais como: avaliar a qualidade de alimentos, quantificar o carbono negro presente nos aerossóis ambientais e o teor de cobre numa liga metálica de cobre para controlar um processo industrial, indústria dos materiais, etc. A câmara digital baseia o seu funcionamento num sensor designado de CCD<sup>4</sup> - este circuito integrado concentra a luz refletida pela imagem na matriz fotossensível do sensor e posteriormente o sinal luminoso (intensidade da radiação refletida) é convertido num sinal elétrico. O sensor CCD faz a conversão das diferentes intensidades luminosas em diferentes sinais elétricos, tal como fazem as células do globo ocular – os cones e bastonetes. Estes sinais elétricos são, de seguida, convertidos em código digital (número binário) por outro elemento, o conversor analógico/digital ADC, criando imagens de alta qualidade. A figura 2.21 ilustra esquematicamente o processo de aquisição de imagem através de um sensor digital baseado no CCD.



Figura 2.21: Sistema de captura de imagem. O sistema ótico é responsável por concentrar os raios luminosos sobre a matriz de sensores e o sensor converte o sinal luminoso num sinal elétrico.

<sup>4</sup>Do Inglês, Charged Coupling Device (CCD).

### 2.4.1.3 Scanner

O scanner é um dispositivo que converte um objecto real em uma imagem e envia essa informação para o computador. Funciona no sentido inverso da impressora. O scanner mais utilizado para os estudos no processamento de imagem é o scanner de mesa. Este tipo de scanner tem aspecto de uma fotocopiadora e trabalha de modo similar a câmara digital CCD, onde a barra de radiação atinge a imagem e esta reflete a radiação para o sensor e o sinal é convertido em uma forma numérica. Na forma digital, as imagens podem ser quantificadas, manipuladas e transformadas matematicamente usando-se programas computacionais. A figura 2.22 apresenta um scanner de mesa.



Figura 2.22: Exemplo de um scanner de mesa utilizado nos estudos de processamento de imagem.

### 2.4.2 Pré-processamento de imagem

Em muitos estudos as imagens capturadas estão sujeitas a vários tipos de ruídos, distorções, entre outros. Esses factores podem degradar a qualidade de uma imagem permitindo que ela forneça informações erróneas.

A fim de melhorar a qualidade de uma imagem, aplica-se várias abordagens para remover ou diminuir as degradações sofridas pela imagem durante a sua aquisição.

O passo de pré-processamento tem como objectivo aprimorar a qualidade da imagem para as etapas subsequentes, no qual suprime distorções relutantes e au-

menta um pouco de características da imagem fazendo com que ela seja de melhor qualidade e mais adequada que a original inicialmente capturada. Algumas abordagens usadas nesta etapa para o melhoramento da imagem são: ajuste de intensidade e a remoção do ruído [7].

### **Ajuste de intensidade**

Quando uma imagem adquirida a partir de um dispositivo, por exemplo uma câmara digital, não apresenta as cores vívidas quanto deveriam ser, é preciso realizar um ajuste de intensidade das suas cores de forma a obter uma imagem que oferece melhores condições para as etapas posterior do seu processamento. O ajuste de intensidade é uma técnica de mapeamento dos valores de intensidade da imagem original para um novo intervalo de valores na imagem modificada. Pode ser feita pela modificação de histograma onde utiliza funções executadas no Matlab para controlar parâmetros como o contraste, branqueamento ou escurecimento da imagem.

### **Remoção de ruído**

O ruído é um dos problemas mais grave que pode aparecer numa imagem. Ele pode ser causado por diversas razões, sendo as mais frequentes o uso de câmara digital de baixa qualidade e quando adquirem-se imagens em ambientes com pouca iluminação. Para a remoção ou atenuação deste problema existem métodos adaptadas para efectuar o tratamento de cada ruído em específico. Esses métodos são: a filtragem linear, de mediana e adaptativa.

A filtragem linear modifica uma imagem acrescentando umas características e diminuindo outras de forma a suavizá-la, tornando-a menos nítida. É linear porque o valor de um pixel na imagem filtrada resulta da combinação linear entre os valores dos pixels vizinhos da imagem original. Este tipo de filtragem é realizada para remover ruído do tipo granulado.

A filtragem de mediana é aplicada na remoção de ruído de imagem que foi corrompida aleatoriamente com pixels brancos e pretos. Aqui, a suavização da imagem não afecta a sua nitidez, podendo aplicar algumas funções para conseguir melhores resultados.

Por último, a filtragem adaptativa produz resultados consistentes em quase

todos os casos de análise. Tem um impacto mais selectivo preservando da melhor forma as características mais frequentes numa imagem.

### 2.4.3 Segmentação da imagem

A segmentação divide-se uma imagem em suas unidades significativas, ou seja, nos objetos de interesse que a compõem, com o intuito de simplificar e/ou mudar a sua representação para facilitar a análise. É uma etapa de descrição simples mas de difícil implementação devido a quantidade de informação visual que a imagem possui. Ela é tratada como uma operação importante para interpretação e análise significativa de imagens adquiridas. É um dos componentes mais importante de análise de imagem. As principais abordagens adoptadas são: segmentação baseada em intensidade e segmentação baseada em região.

A segmentação baseada em intensidade é conceitualmente a abordagem mais simples da segmentação, ela trabalha com base na distribuição estatística dos pixels sob a forma de histograma de modo a identificar os pixels que pertencem ao objecto de interesse e os que devem ser rotulados como pano de fundo. Uma simples estratégia deste tipo de segmentação é a limiarização.

O problema básico da limiarização é a conversão de uma imagem com elevados níveis de cinza em uma imagem com menos níveis de cinza, normalmente dois níveis de cinzento. Esta conversão é feita, geralmente pela substituição de uma intensidade de pixel por valores de referência, branco e preto. É um passo simples onde existem normalmente poucos objectos de interesse, cuja forma é mais importante do que as propriedades de superfície (tais como a textura) e o brilho médio é relativamente mais elevado ou mais baixo do que os outros elementos na imagem. Contudo, padrões de iluminação e reflectância, ruído e outros factores se não forem controlados podem conduzir a uma má análise, que posteriormente vai dificultar na extração de informações importantes sobre a imagem.

A segmentação baseada em região defende que um pixel não pode ser considerado uma parte de um objecto. Esta abordagem basea-se no critério da adjacência e conectividade entre pixels vizinhos, a fim de decidir se esses pixels pertencem a mesma região (objecto) ou não. As estratégias implementadas nesta técnica são: crescimento e divisão da região.

O crescimento da região tem como objectivo contruir uma região homogénea em torno de pixels individuais, ou seja os pixels individuais conectam-se umas com as outras permitindo o crescimento da área de conexão em região. Os factores chaves no crescimento de região são: escolher o critério de similaridade, por exemplo nas imagens monocromáticas as regiões são analisados com base na intensidade dos níveis; escolher os pixels para o crescimento, se aplicação permitir, podem ser determinados de forma interativa ou com base no agrupamento preliminar da imagem, que tem como finalidade a construção de grupos de pixels com propriedades semelhantes a partir dos centróides; definir um limite de crescimento, a região deve parar de crescer quando o número de pixels que satisfazem os critérios de conectividade e da homogeneidade atingem o limite.

A divisão da região é outra estratégia da segmentação baseada em região que separa imagens em subimagens ou regiões de forma homogéneas. No entanto, pode resultar duas ou mais regiões semelhantes. Neste caso, elas são combinadas de forma a obter uma nova com base nos critérios da homogeneidade. Esta etapa é designada de fusão, onde duas ou mais regiões fundem em uma nova.

#### **2.4.4 Extração de características**

Depois de particionar a imagem em objectos de interesses e discretos, medem-se as suas características individuais para poder descrevê-los e representá-los no processamento posterior. Em geral, um objecto pode ser representado com recurso nas suas características intenas ou externas. As características medidas são: a cor, textura, forma, tamanho, etc. Existem diferentes medições e uma variedade de formas possíveis para executar esta operação.

A cor é um atributo efluente e poderoso na análise de imagem em diversas áreas. Confere realismo às imagens e cenas visualizadas perminto assim, uma melhor avaliação nas características dos obejctos. É um parâmetro de qualidade avaliado pelo consumidor e portanto é considerado um factor crítico na aceitação de um produto. A sua presença numa imagem facilita a extração e identificação de determinadas anomalias ou defeitos que os produtos podem apresentar. Uma das áreas de maior destaque com a presença da cor é a indústria alimentar, onde utiliza a cor dos frutos, bebidas e carnes para avaliar as suas qualidades, por exemplo a

taxa de amadurecimento e envelhecimento dos frutos, a adulteração de uma bebida e inspecção e classificação automatizada de produtos de carne para atender a alta produção e melhorar o desempenho da indústria, etc.

A textura de uma área segmentada é uma característica importante que descreve esta área da imagem extraindo determinadas informações sobre ela que possibilita um estudo mais detalhado sobre o assunto. Ela representa as coordenadas  $(x, y)$  dos tons de cinza dos pixels numa região da imagem.

A forma é uma das características que se mede com maior facilidade na avaliação da qualidade dos alimentos comparado com as outras três, a cor, textura e o tamanho. Frequentemente, diferencia-se os objectos de uma classe com base nas suas formas.

O tamanho é outro aspecto importante na classificação de objectos. Através do tratamento de imagem pode-se estimar estas três características utilizadas para a avaliação do tamanho de um objecto: área, perímetro e largura e comprimento, sendo que a área é a mais básica de todas e a sua medição baseia-se na contagem dos pixels representados nela. O perímetro é útil para discriminar objectos simples de objectos complexos, juntamente com a área podem ser facilmente calculados durante a extração de um objecto de uma imagem segmentada.

### 2.4.5 Classificação e interpretação

A etapa da classificação tem como objectivo identificar objectos de forma a poder classificá-los em classes distintas. Este critério é realizado com base nas semelhanças e diferenças entre as várias características dos objectos. Nos estudos realizados na avaliação da qualidade dos alimentos implementaram métodos de classificação como: estatística difusa [fuzzy] e redes neurais. Todos estes métodos tem como objectivo comum uma aproximação da tomada de decisão humana e são muito consistentes.

As abordagens estatísticas geralmente são caracterizadas pelos modelos probabilísticos, ou seja estuda a probabilidade de um objecto se encontrar numa determinada classe. São vários os estudos na literatura que falam sobre este tipo de classificação.

A classificação difusa oferece mais informação sobre a confiança na atribuição

de classe para os objectos. Recentemente, este tipo de classificação tem sido utilizada para classificar peixes, tomates, pizza, etc.

Nas redes neurais combinam-se a complexidade de algumas técnicas estatística com o sistema de máquinas, criando assim um sistema automatizado, para ter uma melhor capacidade de decisão, que aproxima da concepção humana. Encontram-se na literatura várias aplicações envolvendo redes neurais.

## 2.5 Aplicações de imagens digitais

As imagens digitais têm sido amplamente utilizadas em diversas áreas, inclusive na química analítica. As aplicações variam de avaliação e controle de qualidade dos alimentos, determinações de compostos orgânicos e inorgânicos em diversas matrizes, determinação de poluentes na atmosfera, entre outros.

Uma inspecção ou controlo da qualidade das bananas pode ser realizada fundamentalmente de duas maneiras distintas: inspectores humanos ou ferramentas instrumentais. Na interface destas duas técnicas encontra-se uma alternativa que tem como base o processamento de imagem que pode superá-las em aspectos como factores externos que engloba o cansaço, preconceito, limitações psicológicas humanas onde as técnicas instrumentais oferecem medições precisas das cores mas com limitações na uniformidade das cores de superfície e remoção das cascas. Esta nova metodologia permite classificar bananas com uma boa velocidade e precisão. Contudo, algumas abordagens de processamento de imagens implementadas possibilitaram a classificação de bananas individuais com base nas suas características de cor e textura.

Sanjay e Bhavesh [15] publicaram um estudo sobre uma estratégia de baixo custo e não destrutivo para a classificação dos sete estágios de maturação das bananas em formato individual e em grupos. No estudo utilizaram três modelos de cores: RGB, Lab e HSV, sendo Lab aquele que apresentou maior poder de discriminação nos estágios de maturação das bananas. As imagens foram adquiridas através de uma câmara digital. Segundo este jornal a classificação individual foi bem sucedida e concluíram que para implementar o sistema em grupos de bananas, o factor determinante a controlar era a posição e o ângulo da câmara digital às bananas.

Majid et al. [16] implementaram uma técnica para a determinação do volume de kiwis através do processamento de imagens digitais. Para realizar o estudo seleccionaram 15 kiwis de forma aleatória a nível dos tamanhos, onde que a massa mínima foi de 55.3 g e a máxima de 112.3 g. O sistema de processamento de imagem consistiu em uma câmara digital, uma fonte de luz fluorescente de potência 40W e um computador pessoal com os programas necessários para o processamento da imagem. Foi colocado sobre a mesa um papelão branco de forma a possibilitar um fundo branco. Na aquisição das imagens, colocaram os kiwis, individualmente no centro de visão da câmara e capturaram duas imagens de cor RGB antes e depois de rodar manualmente o ângulo da câmara a  $90^0$  em torno do eixo longitudinal. As imagens foram convertidas em preto e branco para reduzir o tamanho do arquivo e o tempo de processamento. Os autores compararam este método com o método de deslocamento de água através do teste t-emparelhado. Os resultados comprovaram que não houve diferenças significativas entre eles, uma vez que o valor de prova foi superior a 5%. A técnica de processamento de imagem permitiu ser uma boa estratégia para medir o volume de kiwis com a vantagem de ser prático, não invasivo e rápido.

Shiv et al. [17] propuseram um método para a detecção de partes defeituosas de frutas através da segmentação usando como a técnica de classificação k-médias. Os autores analisaram defeitos em maçãs como: sarna da macieira, podridão e mancha. O método proposto consistiu em seis etapas: primeiramente adquiriram as imagens das frutas infectadas no modelo RGB, em seguida transformaram o espaço RGB para Lab, por ser mais eficiente e conter toda a informação das cores nas camadas a e b. As cores representadas no espaço ab foram classificadas usando técnica k-médias, depois rotular ou identificar cada pixel na imagem, em seguida gerar a imagem com base nas cores dos pixels após a segmentação e finalmente determinar o grupo infectado. O método proposto foi capaz de segmentar partes defeituosas de frutas presentes na imagem usando técnicas de classificação k-médias. Futuramente, prevê-se a determinação de defeitos nas frutas utilizando técnicas de processamento de imagens com mais precisão.

Mery e Pedreschi [18] desenvolveram uma técnica de segmentação de alimentos usando imagens coloridas. O procedimento consistiu em três passos: obter uma imagem de cinza com alto contraste a partir de uma combinação linear das

componentes RGB; efectuar a limiarização convertendo a imagem em dois níveis, preto e branco e realizar uma operação morfológica para preencher os buracos da imagem binária. Foram analisados vários alimentos variando de frutas, batatas fritas e trigo. No estudo apresentado, os autores analisaram com mais pormenor as frutas pêra, mandarina e ameixa. As imagens foram adquiridas a partir de uma câmara digital em formato RGB. A operação morfológica baseou-se em remover os pixels isolados de um fundo brilhante com valores de cinza superiores aos das regiões seleccionadas, apagar a imagem e preencher os pequenos orifícios com valores de pixels 0. Foi calculado o desempenho da metodologia da segmentação proposta e obtiveram um valor de  $A = 0.9982$ .

Akira et al. [19] propuseram um método baseado no desenvolvimento de um algoritmo ajustável automaticamente para segmentação de imagens digitais coloridas usando o sistema de máquina de vector suporte linear e a limiarização de Otsu para triagem e classificação de maçãs. Este método evitou os problemas da iluminação, cor das frutas, etc. Os autores utilizaram 300 maçãs Red Delicious, donde retiraram três amostras como conjunto de aprendizagem, com diferentes características de cor (laranja, listra e vermelho escuro) para avaliar a robustez e precisão do método de segmentação proposto. O erro da segmentação com o sistema de máquina de vector linear fixo variou de 3 a 25% enquanto que com o sistema ajustável automaticamente alcançaram resultados consistentes e precisas com menos de 2% de erro da segmentação.

Karla et al. [20] apresentaram um método simples e barato para a classificação de vários tipos de óleos vegetais comestíveis através de imagem digital e uma técnica supervisionada de reconhecimento de padrões. Os autores classificaram os óleos com base nas suas espécies e nos seus estados de conservação. As imagens foram adquiridas a partir de uma webcam conectado a um computador. Seleccionaram uma área na mesma região de cada imagem depois construíram os histogramas dessas regiões para cada modelo de cor RGB, HSI e em escala de cinza e determinaram as médias dos histogramas das imagens para analisar nos procedimentos quimiométricos. Os autores classificaram as amostras de óleos através da análise discriminante linear. O método proposto é uma alternativa promissora para avaliar o estado de conservação e autenticidade de óleos vegetais. O método apresentou vantagens como a não utilização de reagentes para realizar

a experiência e dispensa procedimentos que envolve uma rigorosa caracterização química das amostras.

Guevara e Gomez [21] implementaram uma técnica para a classificação de grãos de trigo e cevada de cereais usando uma câmara digital. A classificação foi feita com base em duas técnicas supervisionadas, análise discriminante e K-vizinhos mais próximos. O modelo de cores utilizado foi RGB. Segundo os autores os resultados obtidos foram satisfatórios, sendo conseguida uma maior precisão quando se analisa as características morfológicas, a cor e textura em conjunto, 99% de precisão. Vantagem deste método é que é menos trabalhosa.

Kuo-Yi Huang [22] combinando técnicas de processamento de imagem com redes neurais detectou e classificou nozes de areca. Estudou seis características geométricas, tais como: comprimento do eixo principal, comprimento do eixo secundário, número de eixos, área, perímetro e compacidade da imagem da noz de areca; as três cores primárias: R, G e B e as áreas defeituosas da espécie foram usados no processo de classificação. Segundo o autor a metodologia apresentada funcionou de forma eficaz para a classificação de nozes de areca com uma precisão de 90,9%.

Alberto et al. [23] implementaram um método baseado num sistema automático de visão computacional para identificação de uma semente característica de uma erva daninha a crescer em culturas de cereais. Este método baseou-se essencialmente em duas etapas: segmentação de imagens e classificação. A segmentação permite dividir a imagem extraíndo os objectos em pequenas unidades. Cada objecto é descrito por dois atributos baseados na relação das áreas medidas entre as culturas e as ervas daninhas. No final decide se uma área deve ou não ser pulverizada. Os autores conseguiram reduzir a quantidade de herbicida a ser pulverizado dando assim, um passo importante e necessário para uma agricultura precisa.

Sun e Brosnan [24] realizaram uma pesquisa que visava a avaliação e o controlo da qualidade de pizzas com base no sistema de visão computacional. No estudo os autores analisaram amostras de pizzas sem cobertura (massa das pizzas) com base em várias características e estudar a propagação do molho de tomate em diversas pizzas já classificadas. Usaram 20 amostras de massas de pizzas e classificaram-nas em quatro classes com base na técnica fussy. Para as pizzas

cobertas com molho de tomate analisaram vinte e cinco amostras e classificaram a qualidade dos molhos em cinco níveis (classes). As imagens foram adquiridas com uma câmara digital CCD sob ótimas condições de iluminação. Realizaram a segmentação das imagens com base em limiarização para estimar zonas defeituosas e aceitáveis. A segmentação das imagens foi feita com base no modelo RGB e a classificação das zonas foi através do modelo HSI. Os resultados demonstraram que esta técnica permite estudar a propagação do molho de tomate em pizzas com diferentes características.

Yam e Papadakis [25] apresentaram um método simples baseado em imagem digital para medir e analisar a cor de pizzas preparadas em microondas. As pizzas foram aquecidas durante 3.5 minutos na potência máxima do microondas, depois foram tiradas e arrefecidas à temperatura ambiente. As imagens das pizzas foram adquiridas com uma câmara digital e manipuladas no programa photoshop. Foram realizadas duas análises químicas: qualitativa, para avaliar as pizzas como mais escuro, mais leve e mais atraente e quantitativa para medir a cor das superfícies das pizzas com base no modelo Lab. O método apresentado revelou ser uma alternativa atraente para medir a cor da superfície dos alimentos devido a sua simplicidade, versatilidade e baixo custo.

Franco et al. [26] implementaram um sistema de visão computacional de baixo custo para medir a cor de batatas fritas. Foi estudada a cinética das mudanças de cor das batatas durante a fritura em quatro temperaturas diferentes. As imagens foram adquiridas com uma câmara digital colorida no formato RGB e convertida para o modelo Lab para avaliar as cores das batatas fritas. Segundo os autores o método implementado permitiu analisar a cor de fatias de batatas fritas. O modelo Lab conseguiu distinguir o grau de escurecimento nas batatas e uma medição mais rápida.

Briones e Aguilera [27] implementaram uma metodologia para avaliar a cor na superfície de chocolates através de imagens digitais. O estudo baseou-se em avaliar as mudanças de cor na superfície de chocolates durante vários dias. A mudança de cor é acompanhada pelo revestimento esbranquiçado em chocolates. As imagens foram adquiridas a partir de uma câmara digital a cada dois dias de armazenamento. O sistema de aquisição manteve sob as mesmas condições controladas de forma a atingir alta uniformidade e repetibilidade no estudo. As cores

das imagens foram analisadas com base no modelo Lab e um colorímetro comercial. De acordo com os resultados obtidos, a metodologia implementada mostrou ser adequada para a detecção de mudanças de cor na superfície de chocolates e ainda acompanhar a evolução da cor durante o desenvolvimento do revestimento esbranquiçado.

Poliana et al. [28] apresentaram um método para detecção e quantificação de leites de vaca adulteradas com base nos parâmetros da cor. As imagens digitais foram adquiridas por meio de um scanner comercial. Os autores usaram dois tipos de amostras: uma amostra de leite com adição da água para aumentar o volume e uma amostra de leite azedo com adição de NaOH. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos pela técnica de Infravermelho próximo (NIR).

Rajbhandari e Kindstedt [29] desenvolveram e avaliaram um método não destrutivo para a quantificação de cristais de lactato de cálcio na superfície de queijo fumado utilizando imagens digitais. O estudo consistiu em medir a área da superfície do queijo ocupada pelos cristais com base em fotografia digital e análise das imagens. A estratégia foi utilizar um queijo fumado porque torna a cor do queijo em laranja marron, que oferece um elevado contraste com a cor branca dos cristais. As imagens foram capturadas com uma câmara fotográfica digital Sony e analisadas com um programa Metamorph. A região de interesse na imagem foi submetida a um processamento de limiarização usando o modelo de cor HSI. Os autores estudaram a repetibilidade entre três amostras de queijo e os resultados foram satisfatórios. O método substimou que a área total ocupada pelos cristais de lactato de cálcio sobre a superfície de três queijos foi entre 0.24 - 4.83%. A análise de imagem pode servir como uma ferramenta útil para analisar quantitativamente os efeitos de factores como a composição do queijo, embalagem, taxa de crescimento de cristais e o tempo de aparecimento de cristais durante o armazenamento.

Borin et al. [30] apresentaram uma abordagem para a quantificação de *Lactobacillus* em leite fermentado usando imagens digitais. O estudo baseou-se na contagem automática de colónias de *Lactobacillus* através da aplicação de um sistema de visão de máquina auxiliado a um modelo multivariado, mínimos quadrados. As placas de Petri contendo as amostras foram colocadas em um scanner de mesa e as imagens foram adquiridas. Os resultados demonstraram que este método

pode ser útil para a quantificação de bactérias substituindo a contagem manual deficiente dos humanos, de instrumentação barata, não-invasivo e rápido.

Gamraikre et al. [31] implementaram uma metodologia para estudar o tempo de coagulação do leite por ação de uma enzima coalho por processamento sequencial de imagens. Os autores desenvolveram um sistema de visão computacional que consistiu em um microscópio de luz equipado com uma câmara digital acoplado a um computador. Adicionaram 0,5 mL de coalho em 10 mL de leite que se encontrava num tubo de vidro e misturaram vigorosamente a solução durante 30 segundos. As imagens foram adquiridas em sequências e tratadas no espaço de cores RGB. Construíram um histograma de cor para avaliar as intensidades das componentes R, G e B e um histograma de luminância. Os resultados deste método foram comparados com os resultados gerados pelo método de referência (método de Berridge).

Maria et. al [32] estudaram um método para avaliar a aparência de cor de diferentes vinhos. Foram analisadas quatro amostras de vinhos diferentes: vinho tinto de mesa, oloroso, Porto e Rosé. Este vinhos foram derramados em diferentes placas de Petri e copos de coquetel. Os parâmetros estudados foram a leveza, plenitude da cor e a tonalidade. As imagens foram adquiridas por uma câmara digital e um tele-espectro-radiômetro. Segundo os autores as medições físicas foram de acordo com as estimativas visuais da leveza. Os resultados mostraram que o método digital de medição sem contato pode obter resultados rápidos e precisos para descrever a aparência das cores dos produtos alimentares líquidos como vinhos aqui estudados.

Adamastor et. al [33] exploraram um método baseado no uso de imagem digital para a determinação da acidez em vinhos tintos por meio de uma titulação acido-base sem uso do indicador ou um pré-tratamento da amostra. A metodologia proposta baseou-se nas propriedades absorventes da matriz do vinho. Dez amostras de vinhos foram analisados e os resultados foram comparados com o método de referência. Segundo os autores o uso de imagens digitais obtidas com uma simples webcam pode servir de uma nova estratégia de titulação ácido-base para a determinação da acidez total em vinhos tintos sem a utilização de um indicador externo por ser de instrumentação barata e simples.

Bruno et al. [34] desenvolveram uma nova metodologia para a quantificação

de um corante artificial em amostras de bebidas suaves com recurso a análise de imagem e regressão dos mínimos quadrados parciais. O modelo de cores utilizado foi RGB. O método desenvolvido pelos investigadores apresentou muitas vantagens quando comparada com as metodologias alternativas, tais como HPLC e UV-Vis. Foi mais rápido, simples, sem tratamento prévia da amostra ou qualquer tipo de solventes e reagentes, instrumentação barata, exemplo, um scanner de mesa comercial. Segundo os autores o método foi capaz de quantificar corantes em bebidas isotónicas e refrigerantes de laranja, no intervalo de 7.8-39.7 mg L<sup>-1</sup>, com erros de previsão relativas inferiores a 10%. A validação multivariada também foi realizada de acordo com as diretrizes nacionais e internacionais. A aplicação de imagens digitais em análise de alimentos é muito promissor, abrindo a possibilidade para automação.

Silvana et al. [35] desenvolveram uma metodologia para supervisionar e controlar a diluição da polpa de um sumo de fruta numa gama completa de concentração (0-100%). Este trabalho baseou-se no desenvolvimento de modelos lineares acoplado com análise de imagens digitais. Prepararam as amostras de sumos e etiquetaram como amostra M100, o sumo concentrado a 100% e como amostra M0, apenas água e as restantes foram preparadas por adição de água ao sumo de acordo com as percentagens indicadas e utilizaram a amostra M20 (20% sumo) para o teste de validação. As imagens foram adquiridas com uma câmara digital Olympus. Todas as amostras foram colocadas numa câmara apropriada para evitar possíveis interferências da iluminação ambiente. O modelo de cor estudado foi RGB. Segundo os autores este método apresentou ótimos resultados. O modelo estudado previu, com base na componente B do sistema RGB, para a amostra de teste M20 uma concentração de  $19.9 \pm 0.3$  % do sumo.

Mariana et al. [36] propuseram um método para a caracterização de vários tipos de refrigerantes com base na cor, como alternativas às falsificações dos refrigerantes. Neste estudo foram analisadas 11 marcas de refrigerantes do tipo Cola, 8 do tipo Laranja e 10 do tipo Guaraná. As imagens foram registadas por um scanner de mesa Genius e tratadas no espaço de cor RGB. Os autores aplicaram Análise de Componentes Principais (PCA) para classificar as imagens. Os resultados comprovaram que esta metodologia, diferente do método analítico convencional, pode ser empregada para classificar diferentes marcas dessas bebidas

dentro de um mesmo tipo/categoria/sabor. Os gráficos dos Scores das componentes principais estabeleceram graus de similaridade entre as diferentes marcas de refrigerantes com base nos valores médios dos histogramas dos canais de cor R, G e B.

Amara et al. [37] desenvolveram de um método analítico simples para quantificação exata de formaldeído em amostra aquosa a níveis vestigiais. Este método baseou-se numa reacção colorimétrica entre o ácido cromotrópico e formaldeído em meio fortemente ácido formando um complexo de mancha violeta-vermelho. O ácido sulfúrico foi usado para aumentar a densidade da cor e a sua percentagem máxima permitida foi de 50%. As imagens foram adquiridas a partir de um scanner de mesa. Estudou-se a densidade de cor das manchas. As vantagens deste método em relação ao método ao método espectrofotométrico foram a capacidade de medição de formaldeído em amostras aquosas a nível vestigial com alta precisão e exatidão, especialmente quando se lida com volume pequeno e turvo de amostras, onde o método padrão falhou.

M. Lutfi et al. [38] propuseram um método analítico simples e robusto empregando colorimetria com base em imagens digitais para a determinação de Cr (VI) e Fe (III) em amostras aquáticas. Para o Cr (VI), o reagente colorimétrico foi a 1,5-difenilcarbazida (DPC) e para o Fe (III), o tiocianato de potássio (KSCN). As imagens foram adquiridas a partir de uma câmara digital Single Lens Reflex e o modelo RGB foi utilizado para representar os dados analíticos. Os autores compararam os resultados obtidos com aqueles gerados pela espectrofotometria UV-vis. O método proposto ofereceu uma boa precisão, menor uso de reagentes químicos, procedimento simples e instrumentação barata. Além disso, a precisão e exatidão da quantificação da imagem por meio de regressão linear simples foram comparáveis com os resultados dos mínimos quadrados parciais e com o método de espectrofotometria Vis-UV.

Mohsen et al. [39] basearam no mesmo método para determinação de Fe (III) em amostras de aço sintético. A reacção foi entre o analito e o ião tiocianato. Os autores optimizaram parâmetros como pontos por polegada (dpi), brilho (btn), contraste, entre outros, através de matriz projecto ortogonal. Utilizaram rede neurais para a calibração e foi gerado condições experimentais óptimas em termos de sensibilidade. Os erros foram inferiores a 4%, apresentando assim evidências de

que as imagens podem ser utilizadas.

Lopez-Moliner et al. [40] com base também numa reacção colorimétrica desenvolveram um método para a determinação de Ti (IV) em sacos de plásticos. As imagens foram adquiridas com uma câmara digital e processadas no Matlab para gerar os valores médios RGB. Utilizaram duas estratégias de calibração: linear e com base em redes neurais. A gama analítica ficou estabelecida entre 2.0 a 30.0 mgL<sup>-1</sup> e foi usada a intensidade azul para a determinação do Ti (VI), por revelar melhores condições de trabalho. Foram usados as técnicas quimiométricas como PCA e análise factorial para analisar melhor os dados. Os resultados foram comparados com o método de referência e não houve diferenças significativas. O método desenvolvido mostrou ser rápido e adaptável as rotinas de laboratórios de controlo com um elevado nível de produtividade de amostra.

Allegra et al. [41] implementaram uma alternativa para a quantificação do mercúrio em amostras de peixes com base no desenvolvimento de uma reacção colorimétrica. Os investigadores utilizaram um scanner de mesa com 400 pontos por polegadas (dpi) de resolução. Usaram neste estudo três modelos de cores para interpretar os dados (RGB, CMY e HLS). O modelo RGB foi descartado porque apresentou baixa sensibilidade na variação da massa do mercúrio. O CMY e o HLS apresentaram relações lineares com a massa do mercúrio, especificamente os componentes Magenta e Hue, no entanto o Hue foi mais sensível. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles gerados por espectrometria de absorção atómica com geração de vapor a frio (CV-AAS)<sup>5</sup>.

Stéfani et al. [42] desenvolveram um analisador de fluxo baseado em imagem digital para a determinação de Al (III) e Cr (VI) em amostra de água. A análise foi realizada com base nas reacções colorimétricas entre os analitos e os seus respectivos complexantes. Usaram uma webcam para aquisição das imagens. As imagens digitais foram processadas de forma a gerarem os valores médios RGB necessários para a construção da curva de calibração. Os autores compararam os resultados obtidos com o método de referência e segundo o teste t-emparelhado ao nível de confiança 95 %, não houve diferenças significativas. O método desenvolvido assume ser uma alternativa a fotometria tradicional. Além do mais, o uso de uma webcam dispensa a selecção de comprimentos de onda, o que reduz o

---

<sup>5</sup>Do Inglês, Cold Vapour AAS)

custo e simplifica a instrumentação.

Xiaofeng et al. [43] apresentaram um trabalho que baseava na determinação do teor de cobre numa liga metálica de cobre. O estudo consistiu em quatro etapas: primeiro, capturaram a imagem da liga metálica com uma câmara digital; segundo, realizaram um pré-processamento na imagem e extraíram regiões de interesses para analisar; terceiro, usaram as ferramentas quimiométricas, PCA e regressão dos mínimos quadrados para analisar os dados da imagem e por último apresentaram os resultados e tiraram as conclusões. O trabalho apresentado mostrou ser eficaz e de grande interesse na área da produção industrial.

Fabíola e Maria [44] desenvolveram uma metodologia analítica complementar para avaliação da qualidade de tintas. Utilizaram quatro cápsulas diferentes em substratos de aço e foram expostos ao ar livre. Após isto, as imagens foram obtidas utilizando um scanner convencional. As imagens foram convertidas em histogramas de escala de cinzentos. Os autores analisaram os dados resultantes com a ajuda da análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA). Foi possível identificar o melhor desempenho com cápsulas evitando interpretações subjetivas.

Alexsandro et al. [45] estudaram o processo da corrosão de um aço em um eletrólito aquoso, tampão de ácido acético através de processamento de imagem digital. Este processo teve como base a microscopia óptica *in situ*. Segundo os autores a análise morfológica e classificação dos tipos de corrosão de superfície por processamento digital de imagens mostraram um crescimento não uniforme de filmes de, que ocorre preferencialmente sobre texturas perlíticas através da formação e dissolução sucessiva do filme.

Ke Du et al. [46] apresentaram uma possibilidade de quantificação do carbono negro presente nos aerossóis ambientais através de fotografia digital. O carbono negro no aerossol levanta preocupações por causa de seus impactos na saúde pública, no clima e na qualidade do ambiente atmosférico. Ele é muito poroso com uma grande área superficial específica que o torna um bom transportador de microrganismo e substâncias tóxicas que podem prejudicar a saúde humana. A fim de avaliar as suas implicações para o clima, saúde pública e meio ambiente tem de ser determinada a sua quantidade emitida. A combustão incompleta de materiais carbonáceos é muito dispendioso e difícil de modelar, portanto a fotografia digital

serviu de alternativa. Os resultados demonstraram que esta técnica não só forneceu resultados comparáveis com a técnica de análise óptica térmica como também era de baixo custo e rápido. A análise óptica térmica precisa de um tempo de 15 minutos para processar uma amostra e a análise através da imagem consegue processar milhares de fotografias dentro de alguns minutos.

## 2.6 Tratamento estatístico de dados

Nos dias de hoje a estatística se aplica praticamente a quase todas as áreas de pesquisas e produção, com especial interesse na química analítica. É o estudo da aquisição, organização, análise e interpretação dos dados. Ela é uma ferramenta fundamental nas análises qualitativa e quantitativa de uma substância numa determinada matriz. As medidas efetuadas são inerentemente variadas e as informações dos dados analíticos resumem-se em torno de um valor central, regra geral, mais frequente. Estes dados seguem uma distribuição normal na grande maioria das análises físico-químicas.

As distribuições estatísticas mais relevantes são: Normal (Gaussiana), *t-student*, F de Fisher e Qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Vão ser levados mais em atenção as distribuições *t-student* e F-Fisher uma vez que estas foram utilizados neste trabalho.

### 2.6.1 Teste de hipóteses

Quando se pretende estudar o comportamento probabilístico de um dado de uma certa amostra normalmente aplica-se um teste de hipótese. Portanto, o teste de hipótese é um procedimento que permite decidir se um dado teste estatístico é ou não suportada pela informação fornecida pelos dados de uma amostra. A tomada de decisão sobre um único dado pode afectar a análise, uma vez que há grande possibilidade de cometer erros de juízo. Deste modo, Classificamos os erros como: erros por excesso e erros por defeito. Os erros por excesso indicam uma falsa rejeição, ou seja, um erro do tipo I ( $\alpha$ ) onde a hipótese nula estava correcta e foi abusivamente rejeitada por ter sido considerada falsa. Os erros por defeito correspondem a uma falsa aceitação, ou seja, erro tipo II ( $\beta$ ) onde a hipótese nula estava errada e foi abusivamente considerada como verdadeira [47].

A probabilidade máxima com que se pretende assumir a rejeição abusiva (erro do tipo I) é dada pelo nível de significância de teste, designada por  $\alpha$  (definido em termos percentuais como  $100\alpha$  %) e enquanto que, o nível de confiança, representado por  $(1 - \alpha)$  ou em termos percentuais por  $100(1 - \alpha)$  % define a probabilidade de aceitação de hipótese nula.

Na formulação de hipóteses estatísticas, a hipótese nula ( $H_0$ ) assume que não há diferença significativa e a hipótese alternativa ( $H_1$ ) representa essa diferença.

### 2.6.1.1 Formalismo

Ao estabelecer um teste de hipótese, adota-se um procedimento sistemático que consiste em várias etapas como:

1. Formulação do problema - primeiramente faz-se uma análise do acontecimento e adotar uma medida para testá-lo.
2. Expressão do teste ( $TV$ ) - O teste é escolhido tendo em conta a finalidade desejada com a respectiva distribuição associada.
3. Estabelecimento das hipóteses de trabalho - as hipóteses devem ser complementares e de maneira a englobar todo o acontecimento. A hipótese nula ( $H_0$ ) vai no sentido de não haver diferença (igualdade) / está correcto (dentro do intervalo de confiança da estimativa,  $(1 - \alpha)$ ) e a hipótese alternativa ( $H_1$ ) defende que há diferença significativa (não está bem, fora do intervalo de confiança da estimativa ( $\alpha$ )).
4. Simetria do teste - a simetria depende da forma como as hipóteses foram estabelecidas. No caso de um teste de desigualdade, ou seja, quando está-se interessado apenas em um dos extremos da distribuição, o teste estatístico assume uma simetria unilateral. Pelo contrário, quando o teste vai no sentido da igualdade, onde se compara a parte central da distribuição com uma determinada estimativa, a simetria do teste é bilateral.
5. Nível de significância - é com ele que se tira as conclusões. Regra geral o nível de significância é representado por  $\alpha = 0.05$  podendo ser reduzido para  $\alpha = 0.01$  para poder tirar conclusões mais acertadas.

6. Cálculo do valor de teste - o  $TV$  calcula-se de acordo com a expressão da distribuição estatística correspondente.
7. Comparação com valores críticos ( $X_\alpha$ ) - Os valores críticos estão tabelados de acordo com o nível de significância e com o número de graus de liberdade. São com estes valores que se determina as regiões de aceitação e de rejeição das hipóteses formuladas.
8. Tomada de decisão - nesta etapa tira-se a conclusão com base no valor experimental e valor crítico. Se o valor experimental for superior ao valor crítico, assume-se que ao nível de confiança  $100(1 - \alpha) \%$  há diferença significativa e conseqüente rejeição da hipótese nula em detrimento da hipótese alternativa; caso contrário, considera-se a hipótese nula como verdadeira. Segundo as normas ISO, os testes estatísticos são efectuados aos níveis de significância de 5% ( $\alpha = 0.05$ , falhar uma vez em cada vinte decisões) e 1% ( $\alpha = 0.01$ , probabilidade de taxa de insucesso de 1/100).

## 2.6.2 Exemplos mais relevantes

Existe uma imensidade de testes estatísticos baseados nas distribuições *t-student* e de *Fisher* contudo apenas iremos dar algum ênfase àquelas que foram utilizadas no decurso deste trabalho.

### 2.6.2.1 Comparação de estimativas

O teste *t-student* permite comparar as estimativas de posição com uma distribuição normal e independente com base no calculo do valor de teste. Primeiramente vamos considerar a comparação entre uma estimativa e um valor de referência, dada pela seguinte equação:

$$TV = \left( \frac{\bar{x} - \tau}{s_{\bar{x}}} \right) \leq t_{\alpha(n-1)} \quad (2.9)$$

onde  $\bar{x}$  corresponde ao valor médio observado,  $\tau$  representa o valor correcto ou valor de referência e  $s_{\bar{x}}$  é o desvio padrão associado ao valor médio

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (2.10)$$

também conhecido como erro padrão da distribuição de valores experimentais.

O resultado obtido é comparado com o valor crítico da distribuição *t-student* ao nível de confiança de  $100.(1 - \alpha) \%$ .

A hipótese nula assume que tudo está bem ou seja, a igualdade dos valores enquanto que a hipótese alternativa indica a desigualdade:

$$\begin{cases} H0: & \bar{x} = \tau \\ H1: & \bar{x} \neq \tau \end{cases} \iff \begin{cases} H0: & \bar{x} = \tau \\ H1: & \bar{x} < \tau \vee \bar{x} > \tau \end{cases} \quad (2.11)$$

O valor crítico representa à distribuição cumulativa bilateral (hipótese centrada com eventual diferença nos extremos).

Quando pretende-se demonstrar que o valor estimado é superior ao valor correcto, toma-se a hipótese nula como verdadeira, sendo aquela que assume a situação da igualdade (valor inferior ou igual ao tomado como verdadeiro) e a hipótese alternativa é rejeitada, porque assume a diferença,

$$\begin{cases} H_0: & \bar{x} \leq \tau \sim (1 - \alpha) \\ H_1: & \bar{x} > \tau \sim (\alpha) \end{cases} \quad (2.12)$$

neste caso os valores críticos correspondem à distribuição cumulativa unilateral (hipótese marginal), onde  $\alpha$  representa o nível de significância.

Um outro caso de estudo diz respeito a comparação entre duas estimativas. O valor de teste é dado pela equação 2.13.

$$TV = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}} \quad (2.13)$$

Onde  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  correspondem as médias das populações 1 e 2, respectivamente e o  $s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}$  é a diferença entre as dispersões associadas as médias 1 e 2.

Neste tipo de teste considera-se dois casos distintos:

1. Caso homocedástico - quando as variâncias / dispersões são iguais e o  $TV$  assume a expressão

$$TV = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{pool} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2.14)$$

sendo que  $s_{pool}$  corresponde ao desvio padrão agrupado ou combinado e é dado por

$$s_{pool} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (2.15)$$

onde  $s_1^2$  e  $s_2^2$  são as variâncias associadas as médias 1 e 2 e  $n_1 + n_2 - 2$  são os graus de liberdade.

2. Caso heterocedástico: Quando as variâncias são diferentes, o valor de teste será:

$$TV = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (2.16)$$

Onde  $n_1$  e  $n_2$  são os graus de liberdade da população 1 e 2, respectivamente. Na formulação das hipóteses de trabalho temos como

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : \quad \bar{x}_1 = \bar{x}_2 \\ H_1 : \quad \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2 \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} H_0 : \quad \bar{x}_1 = \bar{x}_2 \\ H_1 : \quad \bar{x}_1 > \bar{x}_2 \vee \bar{x}_1 < \bar{x}_2 \end{array} \right.$$

com o valor crítico a assumir uma distribuição cumulativa bilateral.

### 2.6.2.2 Comparação de dispersões

A distribuição  $F$  de *Fisher* permite fazer a comparação entre dispersões de distribuições normais e independentes com base no valor de teste dado pelo quociente entre duas dispersões,  $s_i^2$  e  $s_j^2$ , como indica a equação 2.21.

$$TV = \frac{s_i^2}{s_j^2} \quad (2.17)$$

Assumindo como hipótese inicial ( $H_0$ ) que não há diferença significativa entre as dispersões (diferença puramente aleatória),

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : s_i^2 \sim s_j^2 \\ H_1 : s_i^2 \neq s_j^2 \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} H_0 : s_i^2 \sim s_j^2 \\ H_1 : s_i^2 < s_j^2 \vee s_i^2 > s_j^2 \end{array} \right.$$

que possibilita assim, a realização de um teste bilateral com um intervalo de confiança de 95 % dado por:

$$F_{0.95}^b(v_1, v_2) \leq \frac{s_i^2}{s_j^2} \leq F_{0.05}^b(v_1, v_2) \quad (2.18)$$

onde  $v_1$  e  $v_2$  correspondem aos graus de liberdade do numerador e denominador, respectivamente.

Por uma razão de simplificação, toma-se o quociente  $\frac{s_i^2}{s_j^2} > 1$  de forma a converter o teste bilateral em um teste unilateral, mais simples.

Temos,

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : s_i^2 \leq s_j^2 \\ H_1 : s_i^2 > s_j^2 \end{array} \right.$$

A hipótese nula ( $H_0$ ) defende que as dispersões são iguais e a hipótese alternativa ( $H_1$ ) indica as diferenças existentes, ou seja a dispersão do numerador excede a do denominador. Contudo, deve-se comparar o valor de teste com o valor crítico de F bilateral.

### 2.6.2.3 Teste de Mandel

Este teste é muito importante na análise dos dados estatísticos porque permite escolher o modelo correcto a usar na calibração e detectar os outliers se existirem [47].

#### Escolha do modelo

A linearidade pode ser avaliada através de um modo estatístico, pelo teste de Mandel. Este teste compara o incremento da variância do ajuste ao excluir um parâmetro (coeficiente de segundo grau) com uma estimativa de erro puramente aleatória (pure error).

$$TV = \frac{\Delta\sigma_{fit}^2}{\sigma_{pe}^2} = \frac{\Delta SS / \Delta v}{\sigma_{pe}^2} \leq F_{0.01(\Delta v, v_{pe})}^u \quad (2.19)$$

Onde  $\Delta v$  corresponde a variação dos graus de liberdade entre os dois polinómios, P01 e P012 e  $v_{pe}$  é o grau de liberdade estimado para a variância do modelo que melhor ajusta a recta.

As hipóteses de trabalho são:

$$\begin{cases} H_0 : & \sigma_{fit}^2(M1) \leq \sigma_{fit}^2(M2) \\ H_1 : & \sigma_{fit}^2(M1) > \sigma_{fit}^2(M2) \end{cases}$$

A hipótese nula é considerada verdadeira se o valor F experimental não excede o valor crítico, o que indica que o polinómio de primeiro grau é adequado para a curva de calibração.

### Diagnóstico de valores discrepantes de um modelo

Os valores discrepantes ou aberrantes são valores que não pertencem a uma determinada distribuição. Estes valores provocam em geral erros de estimativa quer na posição (enviesamento) quer na dispersão (aumenta a imprecisão), o que origina em um desvio na recta de calibração e conseqüentemente uma má correlação. Para evitar que este tipo de efeito aconteça aplica-se uma abordagem de regressão robusta acompanhada de um teste de Mandel, que consiste em comparar o aumento da variância do ajuste  $\sigma_{fit}^2$  com a introdução de um valor dúbio (suposto outliers) no conjunto dos pontos da curva de calibração com uma estimativa de erro puramente aleatório, dado por:

$$TV = \frac{\Delta\sigma_{fit}^2}{\sigma_{pe}^2} = \frac{\Delta SS / q}{\sigma_{pe}^2} \leq F_{0.01(q; n-p-q)}^u \quad (2.20)$$

Se este valor for superior ao valor crítico, é eliminado do conjunto de forma a prevenir que se cometa erros sistemáticos na calibração e redução da incerteza na estimativa da concentração das amostras.

### 2.6.3 Análise de variância

A análise de variância (ANOVA) é uma ferramenta estatística importante na qual a variância global observada é dividida em diversos componentes ou contribuições. A ANOVA consegue estimar e diferenciar a contribuição puramente aleatória e a contribuição sistemática entre amostras dentro da variabilidade total de diversos conjuntos de valores experimentais. Deste modo permitir estudar a influência destas amostras (ou fatores) na característica de interesse e ainda verificar se elas exercem um efeito significativo fazendo com que estes se sobreponham à componente aleatória contribuindo para diferenças significativas entre si [47].

A ANOVA compara simultaneamente médias de diferentes níveis de um factor para verificar se estes níveis possuem médias iguais ou não e estimar as diversas contribuições de variabilidade: puramente aleatória (estimada dentro de cada amostra) e variabilidade entre amostras.

Os pressupostos básicos da análise de variância são:

- a) as amostras são aleatórias e independentes;
- b) as distribuições são normais e independentes;
- c) as variâncias são homogéneas (existe uma variabilidade interna comum).

Por exemplo se os níveis de um factor em estudo (factor A) não se diferenciarem de um modo significativo, ambas as dispersões são estimativas da variância da contribuição aleatória. Já se existirem diferenças significativas entre os diferentes níveis, a dispersão devido a este factor ( $s_A$ ) torna-se superior daquela pertencente à contribuição aleatória ( $s_0$ ).

As dispersões comparam-se através do teste  $F$  equação 2.21.

$$F = \frac{s_A^2}{s_0^2} \leq F_{0,05(n-1, n(m-1))} \quad (2.21)$$

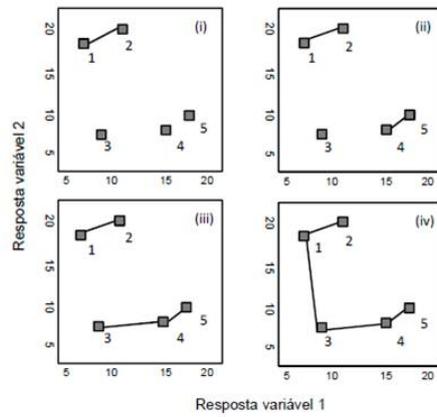
A ANOVA permite ainda estudar o efeito de um factor aleatório dentro da variabilidade total de um conjuntos de valores experimentais (análises em dias diferentes) e estimar a sua repetibilidade. Este método é muito vantajoso comparado com o método da média e amplitude porque estima a variância com maior exatidão e precisão e extrai mais informações sobre os dados.

## 2.7 Análise hierárquica de agrupamentos

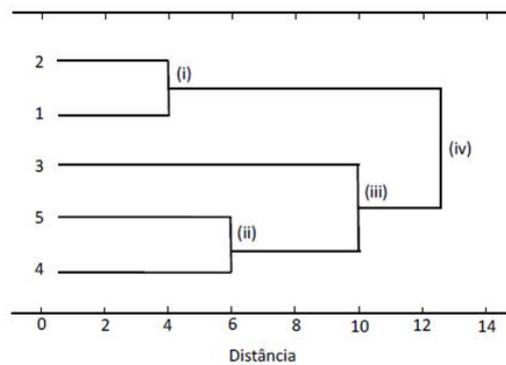
A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) é uma técnica não supervisionada ou seja, sem informação externa, que analisa as distâncias entre todos os objectos e faz a representação das informações sob a forma de um gráfico denominado de dendrograma. Este gráfico representa os grupos formados pelos objectos com base nas distâncias entre eles. Existem várias abordagens ou métodos para a formação de grupos: método do vizinho mais próximo ou ligação simples, onde a formação de grupos dá-se entre objectos com a menor distância; método do vizinho mais distante, a formação de grupos acontece entre os objectos mais distantes; método de centróide, a formação de grupos dá-se com base nos centróides de cada classe e o método das distâncias médias ou k-médias, em que a distância entre duas classes é a média de todas as distâncias entre os objectos de cada classe [48].

A maneira mais frequente de formar grupos é considerar inicialmente todos os objectos como um grupo e começar a construir grupos com base nos objectos mais próximos até que não resta nenhum objecto separado. A distância mais utilizada para determinar as proximidades entre objectos é a distância euclidiana.

A figura 2.23 apresenta um exemplo de como os grupos são formados e representados no dendrograma. Neste caso, consideraram cinco objectos diferentes como grupos isolados figura 2.23a (i), pela determinação da matriz das distâncias os objectos 1 e 2 foram os mais próximos e por isso, os primeiros a serem agrupados, como indicado pela linha preta. Aplicaram o mesmo critério para os quatro grupos restantes e os objectos 4 e 5 foram agrupados por serem os mais próximos figura 2.23a (ii). O processo prosseguiu até se formar apenas um grupo figura 2.23a (iv).



(a) Esquema de formação de grupos para cinco objectos diferentes.



(b) Representação dos grupos formados em um dendrograma.

Figura 2.23: Análise hierárquica de agrupamentos.

Os dados da figura 2.23a foram representados em um dendrograma figura 2.23b. As linhas verticais indicam os objectos nos grupos formados e as linhas horizontais indicam as distâncias entre eles. Por exemplo, a distância entre os objectos 1 e 2 é de aproximadamente 4 unidades, contudo um dendrograma não oferece toda a informação. Vejamos o caso do objecto 3, não se sabe a que objecto se uniu primeiro, se é 4 ou 5, o dendrograma não indica se 3 está mais próximo de 4 ou de 5.

# Capítulo 3

## Experimental

Neste capítulo vamos especificar as condições de trabalho utilizadas, os reagentes e equipamentos necessários.

### 3.1 Estudos preliminares

Foram realizados ensaios preliminares sobre imagens criadas no programa Powerpoint para avaliar o efeito de eventuais variações das condições de iluminação e tentar compensá-las.

#### 3.1.1 Preparação e aquisição das imagens

As imagens foram construídas no programa Powerpoint, variando de intensidade das cores na escala de 0 a 255 para as três camadas RGB. As imagens foram capturadas directamente do computador a partir de uma câmara digital. Para estudar o efeito de eventuais variações das condições de iluminação foram alterando a luminosidade do écran do computador, ou seja, da luminosidade mínima, intermédia e máxima. Estes ensaios foram realizados num quarto escuro, para evitar interferências de iluminação exterior.

## 3.2 Determinação de Ferro num meio aquoso

### 3.2.1 Método de referência

O Ferro foi determinado espectrofotometricamente em meio aquoso sob a forma de um complexo corado ( $[Fe(o-phen)_3]^{2+}$ ) pelo método padrão utilizado nos laboratórios de química.

#### 3.2.1.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram: Sulfato de ferro e amônio; Hidróxido de sódio a 30 % (p/v); Ácido sulfúrico 12N; Solução aquosa de hidroxilamina a 10 % (p/v); Solução aquosa de citrato de amônio a 25 % (p/v); Solução de Ortofenantrolina a 0.25 % (p/v), todos de grau analítico.

#### Solução-mãe de Sulfato ferroso amoniacal 20 ppm

Primeiramente, preparar uma solução de sulfato ferroso amoniacal de 200 ppm e depois diluir em uma concentração de 20 ppm, de modo a não obter erros relevantes. Pesar rigorosamente 0.3543 g do sal sulfato ferroso amoniacal para um balão volumétrico de 250.00 mL. Dissolver em água desarejada e completar o volume.

#### Solução de Ortofenantrolina 0.25 % (m/v)

Pesar rigorosamente 0.5 g de Ortofenantrolina para um balão volumétrico de 200 mL, dissolver em água e completar o volume.

#### Solução de Hidroclorato de Hidroxilamina

Pesar rigorosamente 5g do Hidroclorato de Hidroxilamina ( $NH_2OH.HCL$ ) para um balão volumétrico de 50,00 mL, dissolver em água e completar o volume.

#### Solução de Citrato de amônio 25 % (m/v)

Pesar rigorosamente 25 g de Citrato de amônio para um balão volumétrico de 100.00 mL, dissolver em água e completar o volume.

### **Solução de Hidróxido de sódio**

Pesar rigorosamente 15 g de hidróxido de sódio para um balão volumétrico de 50.00 mL, dissolver em água e completar o volume.

#### **3.2.1.2 Métodos**

O método da Ortofenantrolina consiste na formação de um complexo corado vermelho alaranjado através da reação entre o Fe(II) e a Ortofenantrolina. O Fe (III) reduz-se a Fe(II) numa reação com hidrocloreto de hidroxilamina.

### **Preparação das soluções padrão de sulfato ferroso amoniacal**

Para balões volumétricos de 50.00 mL pipetar volumes da solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 20 ppm. Colocar 20 mL de água em todos os balões e adicionar 2 mL de ácido clorídrico (HCL) na proporção 1:1. Introduzir em cada balão, 2 mL de hidrocloreto de hidroxilamina e deixar em repouso durante 15 minutos. Depois, adicionar em todos os balões 5 mL de citrato de amónio e 10 mL da solução de Ortofenantrolina. Acertar o pH de cada solução a 5.6 com hidróxido de sódio a 30 %. Ajustar o volume à marca de aferição do balão de diluição com água. Deixar as soluções padrão em repouso durante 30 minutos e efectuar a leitura das absorvâncias no espectrofotómetro.

### **Preparação da amostra**

Para a amostra realizar o mesmo procedimento dos padrões, mas no caso de usar a solução padrão de Ferro a 20 ppm, usa-se uma matriz da amostra. Preparar três amostras para a quantificação.

## **3.2.2 Análise de imagens digitais**

Nesta parte do trabalho efectou-se a quantificação do Ferro através das imagens das soluções.

### **3.2.2.1 Aquisição de imagem digital**

As imagens digitais foram adquiridas utilizando-se uma câmara digital [Casio Exilim]. Para isso, células espectrofotométricas de vidro (3.5 mL,  $b = 1$  cm)

contendo as soluções foram directamente colocadas no sistema de aquisição de imagem previamente montado e fotografadas com a câmara. Os ajustes automáticos da câmara foram desabilitados. As condições utilizadas foram sempre as mesmas e foram desabilitados os demais parâmetros de ajuste da imagem. O sistema era equipado com três lâmpadas fluorescentes de elevada intensidade (4600 lumens), duas nas laterais e uma na vertical, um fundo branco que permitia a reflexão da luz e fechado com apenas uma abertura para aquisição das imagens, de forma a conseguir uma boa condição de iluminação facilitando a análise das imagens.

A cada fotografia era possível obter imagem de uma solução apenas, uma vez que este era o número máximo de amostras que poderia ser colocada no sistema de aquisição. As imagens foram adquiridas com uma boa resolução na escala RGB.

#### **3.2.2.2 Métodos**

As imagens capturadas foram manipuladas utilizando-se um programa de tratamento de imagens GIMP 2 e cada amostra seleccionada foi tratada em Matlab 7.0 para obter os valores médios das cores primárias, vermelho (R), verde (G) e azul (B). Os valores RGB foram utilizados para a realização da curva analítica.

#### **3.2.3 Equipamentos**

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados um espectrofotómetro de absorção molecular no UV-Vis, uma câmara digital Casio Exilim Optical 3x de resolução 12.1 Mega Pixels, uma lâmpada de poupança de energia de 4600 lumens e um computador.

### **3.3 Estudo de fios de lã**

Os fios de lã foram analisados pelas suas cores através de imagem digital.

#### **3.3.1 Materiais e preparação da amostra**

Os materiais utilizados foram: recipiente de plástico, tesoura, cola e fios de lã.

Para preparar as amostras de fios de lã, primeiramente com uma tesoura, recortar o recipiente de plástico em uma forma rectangular, enrolar os fios de lã neste material de forma a ficarem bem definidos e colar nas extremidades. Foram preparadas seis pares de amostras de fios diferentes, sendo que cada par tinha cores semelhantes.

### 3.3.2 Aquisição de imagem digital

As imagens digitais foram adquiridas utilizando-se uma câmara digital e um scanner.

#### Câmara digital Casio Exilim

Neste processo, o material de plástico contendo as amostras foi colocado no sistema equipado e fotografadas com a câmara. As condições utilizadas foram sempre as mesmas. O sistema era equipado com uma lâmpada na vertical que iluminava toda a região da amostra e duas folhas A4 brancas nas laterais. As folhas eram utilizadas para refletir a luz proveniente da fonte. As imagens foram adquiridas depois de sensivelmente 45 minutos de a lâmpada estar acesa. Isto porque, variações da fonte de luz dentro de um intervalo de tempo relativamente curto não causa efeitos detectáveis na câmara digital CCD na escala RGB. Foi realizado um estudo de rastreabilidade sobre as mesmas imagens para avaliar a homogeneidade da iluminação.

As imagens foram coletadas com uma boa resolução na escala RGB.

#### Scanner

A amostra foi digitalizada no centro de cópias do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

### 3.3.3 Métodos

As imagens capturadas foram manipuladas utilizando-se um programa de tratamento de imagens GIMP 2 e cada secção amostral selecionada foi tratada em Matlab 7.0 para obter os valores médios das cores primárias, vermelho (R), verde (G) e azul (B). Os valores RGB foram utilizados para um conjunto de testes estatísticos.

### **3.3.4 Equipamentos**

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

Camera fotográfica Casio Exilim Optical 3x de resolução 12.1 Mega Pixels

Scanner

Lâmpada de poupança de energia de 4600 lumens.

Computador

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

Neste capítulo faz-se a apresentação sistemática dos resultados obtidos neste estudo e vão-se tecendo algumas considerações sobre esse estudo.

### 4.1 Estudos preliminares

#### 4.1.1 Compensação das condições de iluminação

A iluminação é um pré-requisito muito importante na aquisição de imagens digitais para fins de análise. A qualidade da imagem pode ser afectada pelas condições de iluminação. Uma imagem de alta qualidade pode ajudar a reduzir o tempo e a complexidade das etapas subsequentes do processamento de imagem. Nesta parte do trabalho apresenta-se os resultados dos ensaios preliminares para avaliar os vários efeitos da iluminação e tentar compensá-la. Estabeleceram como luminosidade máxima, intermédia e mínima, as variações dos efeitos da iluminação.

As imagens foram recortadas em secções para posterior análise dos valores RGB no Matlab. A figura (4.1) mostra as secções das imagens capturadas com a luminosidade máxima.

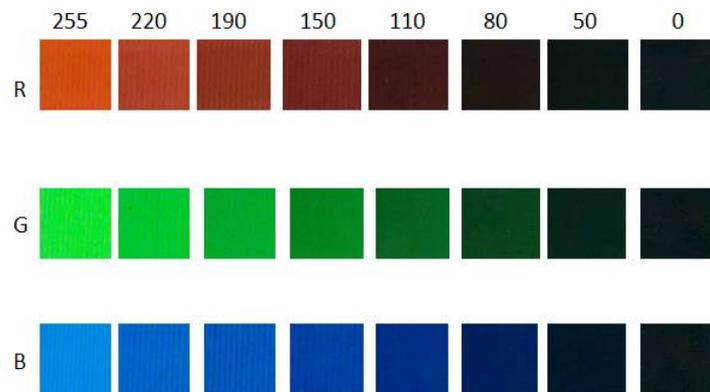


Figura 4.1: Secções das imagens geradas de acordo com a escala de cores RGB com luminosidade máxima.

Logo a seguir, a figura (4.2) apresenta com a luminosidade intermédia.

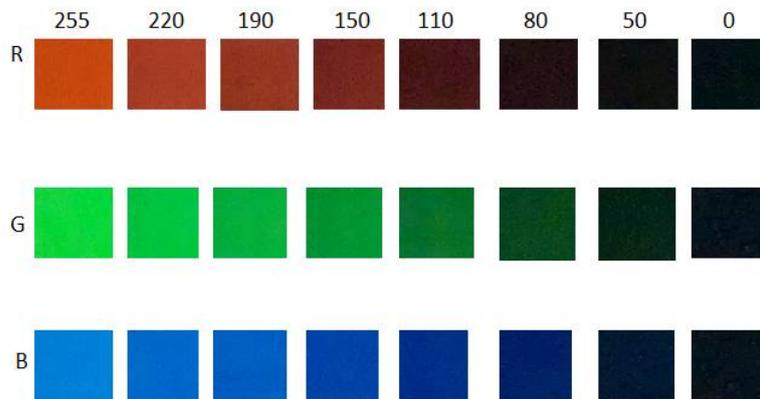


Figura 4.2: Secções das imagens geradas de acordo com a escala de cores RGB com luminosidade intermédia.

E na figura (4.3) encontra-se os valores com a luminosidade mínima.

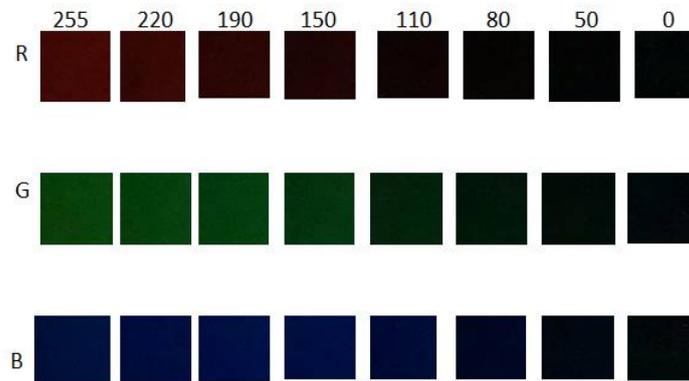


Figura 4.3: Secções das imagens geradas de acordo com a escala de cores RGB com luminosidade mínima.

Na tabela (4.1) encontram-se os resultados das imagens geradas com as três variações de luminosidade.

Tabela 4.1: Valores obtidos das cores RGB com as três variações de luminosidade.

Luminosidade V. original	máxima			intermédia			mínima		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	212	226	226	200	214	208	60	57	52
220	180	197	199	166	195	195	49	55	53
190	150	168	185	137	174	187	39	54	59
150	118	138	161	105	143	163	27	47	61
110	65	98	128	56	103	128	13	33	47
80	31	57	84	26	63	85	5	20	31
50	14	34	40	12	35	40	3	12	16
0	4	12	13	3	12	12	1	4	5

A figura (4.4) representa estes valores graficamente.

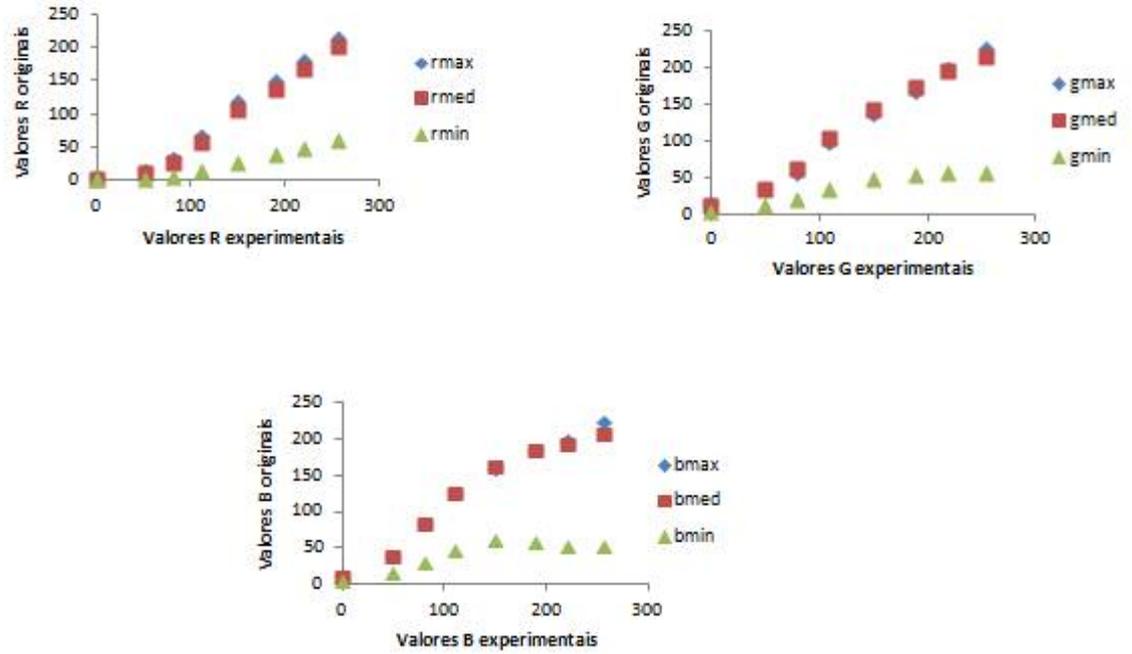


Figura 4.4: Representação gráfica das três variações de luminosidade.

Pela análise da figura acima, como era de esperar, pode-se ver que há um grande desvio da recta da luminosidade mínima. Para otimizar este parâmetro foram feitas correcções de forma a aproximar as rectas os mais próximos possíveis.

$$y_{corr} = \frac{y_{exp} - b_0}{b_1} \quad (4.1)$$

Onde  $y_{corr}$  corresponde aos valores R, G e B corrigidos,  $y_{exp}$  são os valores R, G e B experimentais ou gerados no Matlab,  $b_0$  representa a ordenada na origem e  $b_1$  é o declive.

Na tabela (4.2) encontram-se os resultados depois de aplicar um factor de correcção.

Tabela 4.2: Valores obtidos das cores RGB com as três variações de luminosidade corrigidos.

Luminosidade V. original	máxima			intermédia			mínima		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	261	256	243	265	244	230	273	225	188
220	225	223	212	225	222	214	229	216	193
190	192	190	196	190	198	204	189	212	222
150	156	156	168	152	162	175	141	182	232
110	96	111	130	94	115	133	86	122	164
80	58	65	80	58	69	81	54	67	85
50	39	39	29	41	36	26	46	32	12
0	28	16	-2	30	9	-8	38	-2	-42

A figura (4.5) representa graficamente as condições de otimização obtidas.

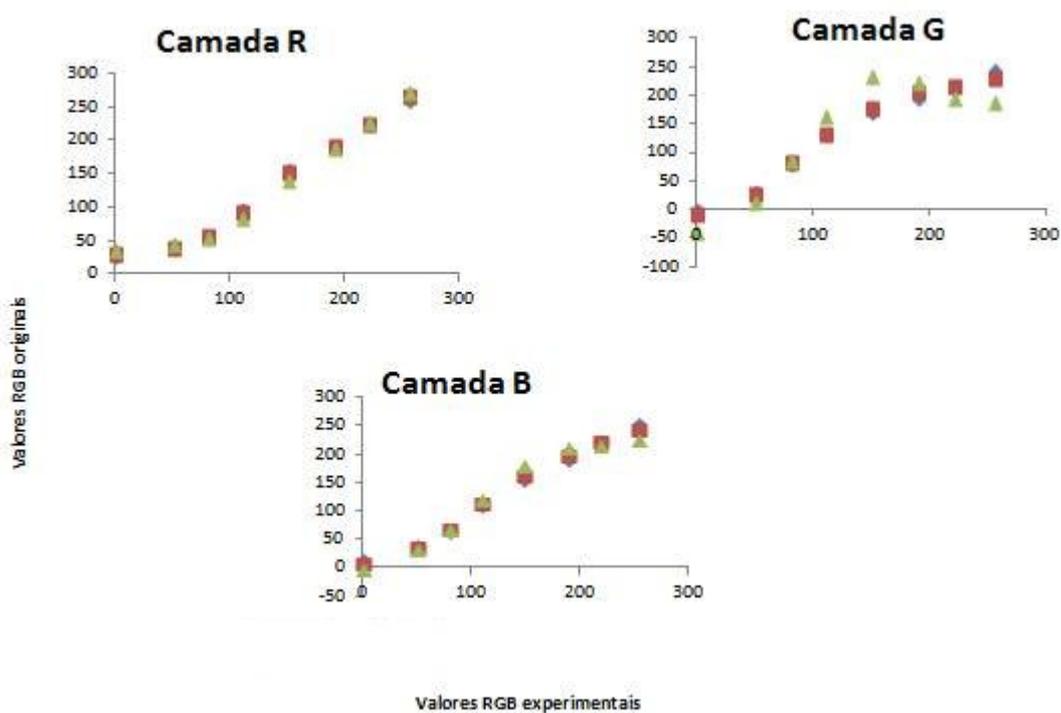


Figura 4.5: Representação gráfica das três variações de luminosidade otimizadas.

A fim de avaliar a exatidão na correção, foi calculado o erro relativo (%RE)

com todas as variações. Esses resultados encontram-se na tabela (4.3).

Tabela 4.3: Valores obtidos dos erros relativos com as três variações da luminosidade.

Luminosidade V. original	máxima			intermédia			mínima		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	2.3	0.5	-4.8	4.1	-4.1	-10.0	6.9	-11.7	-25.6
220	2.3	1.2	-3.7	2.2	1.0	-2.8	4.0	-1.6	-11.8
190	0.8	0.3	3.0	0.1	4.1	7.5	-0.5	11.8	17.6
150	3.8	3.7	12.1	1.3	7.8	16.7	-5.8	20.8	54.6
110	-12.4	1.4	18.3	-15.0	4.7	20.7	-22.2	10.6	48.7
80	-27.2	-18,6	-0.5	-27.8	-14.3	1.0	-32.8	-16.9	6.8
50	-21.6	-22.7	-42.0	-17.9	-28.2	-47.4	-8.4	-34.5	-75.6

Pela análise da figura (4.5), é possível observar que as rectas ficaram mais ajustados e optimizadas mas com pequenos desvios na camada G no extremo direito. A tabela (4.3) revela erros relativos elevados apesar das variações das condições de iluminação serem superadas. Pode-se ver que a luminosidade mínima foi aquela que apresentou mais limitações.

## 4.2 Aplicação a soluções aquosas

A título de exemplo da aplicação da imagiologia à análise de soluções, procedeu-se à quantificação do ferro em meio aquoso através de dois métodos: espectrofotometria UV-Vis e imagiologia (RGB).

### 4.2.1 Espectrofotometria de absorção molecular

#### 4.2.1.1 Calibração

Foram determinados os espectros de absorção dos padrões. A figura (4.6) apresenta os espectros das diferentes soluções padrão.

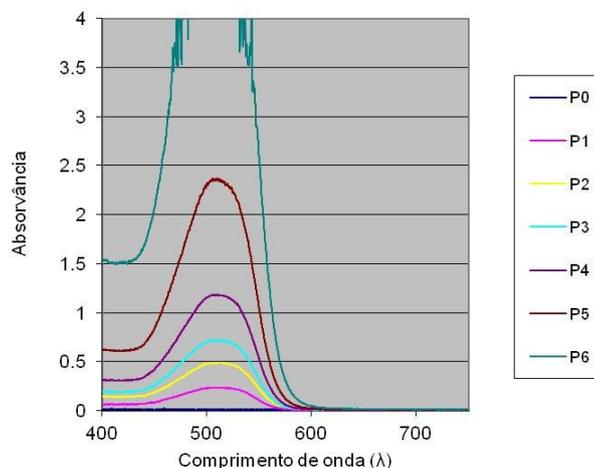


Figura 4.6: Espectros de absorção para padrões de ferro(II) a diferentes teores: 2% (P1), 4% (P2), 6% (P3), 10% (P4), 20% (P5) e 50% (P6), calculados com base na concentração da solução de referência (50 ppm).

Pela análise desta figura, é possível observar que no comprimento de onda de 510 nm a absorvância atinge valores máximos e estes são proporcionais ao teor de analito presente nos padrões. Esta observação confere que a leitura de absorvância possa ser realizada neste comprimento de onda.

Na tabela (4.4) encontram-se as leituras das absorvâncias dos vários padrões avaliados a 510 nm.

Tabela 4.4: Leituras das absorvâncias dos padrões a 510 nm.

Conc. (%)	[Fe] / ppm	Absorvância
2	1.00	0.23
4	2.00	0.49
6	3.00	0.71
10	5.00	1.18
20	10.00	2.37

A curva de calibração da resposta analítica aos padrões está representada na figura (4.7).

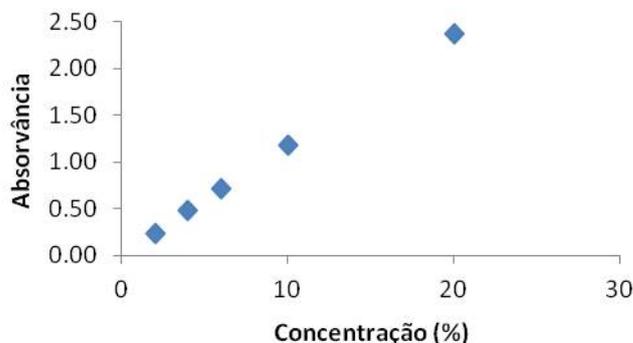


Figura 4.7: Representação gráfica das absorvâncias em função dos teores dos padrões.

Foram realizados testes estatísticos referentes às três fases críticas de calibração para obter um melhor ajuste da recta de calibração.

1. Representatividade dos valores na curva de calibração (homogeneidade da variância);
2. Escolha do modelo;
3. Detecção de outliers.

O teste da homogeneidade da variância baseia-se na distribuição unilateral  $F$  de Fisher, no qual se compara o valor obtido experimentalmente com um valor crítico tabelado para um nível de confiança de 99 % ( $F_{0.01}^b = F_{0.005}^u$ ). As hipóteses de trabalho são: hipótese nula ( $H_0$ ), indica que as variâncias são estatisticamente iguais e hipótese alternativa, assume que as variâncias são estatisticamente diferentes.

A tabela (4.5) apresenta os resultados obtidos neste teste.

Tabela 4.5: Resultados obtidos no teste F da homogeneidade da variância para os padrões em estudo.

$\sigma_2^2$	0.00021
$\sigma_{20}^2$	0.00014
$TV$	2.20

Pela análise da tabela (4.5), e considerando 14.93 o valor crítico calculado

a nível de confiança de 99%, pode-se ver claramente, que o valor experimental ( $TV$ ) é inferior ao valor crítico. Com isso, assume-se como válida a hipótese nula a este nível de confiança, ou seja há homogeneidade da variância nos resultados obtidos para a curva de calibração.

Como as variâncias são estatisticamente idênticas, procede-se à realização de um teste de Mandel para escolher o modelo que melhor ajusta a recta.

Neste caso em concreto, os modelos em causa são

$$P_{01} : \eta_i = f(x_i; b_0, b_1) = b_0 + b_1 \cdot x_i \quad (4.2)$$

$$P_1 : \eta_i = f(x_i; b_1) = b_1 \cdot x_i \quad (4.3)$$

Na tabela (4.6) encontram-se os resultados obtidos na realização deste teste.

Tabela 4.6: Resultados do teste de Mandel para a escolha do modelo.

Modelo	$SS$	$\nu$	$\sigma_{fit}^2$	$TV$	$X_{0.01}$
$P_{01}$	1.55E-04	3	5.16E-05	0.61	34.12
$P_1$	1.86E-04	4	4.65E-05		

Na tabela,  $SS$  representa a soma do quadrados,  $\nu$  é o número de graus de liberdade do modelo,  $\sigma_{fit}^2$  corresponde à variância do ajuste,  $TV$  é o valor experimental calculado e  $X_{0.01}$  é o respectivo valor crítico tabelado a um nível de confiança de 99%.

Pela análise da tabela, verifica-se que o valor experimental foi inferior ao valor crítico. Neste caso, o modelo que melhor se ajusta é o  $P_1$  (polinómio do primeiro grau), uma vez que a hipótese nula foi aceite.

O último passo para a construção da curva de calibração foi a verificação da existência de outliers por regressão robusta e consequente teste de Mandel. Os resultados obtidos encontram-se na tabela (4.7).

Tabela 4.7: Resultados obtidos do teste de Mandel para a detecção de outliers.

valores	$N$	$SS$	$\nu$	$\sigma_{fit}^2$	$TV$	$X_{0.01}$
$N$	5	1.86E-04	4	4.66E-05	3.29	34.12
$N - 1$	4	3.33E-05	3	1.11E-05		

Verificando a tabela, pode-se observar que nenhum valor corresponde a um outlier, pois o valor do teste de Mandel obtido é inferior ao valor crítico ao nível de confiança de 99%.

Com o conjunto de dados experimentais validado é possível determinar a recta que melhor descreve os resultados obtidos.

A figura (4.8) mostra a melhor recta de ajuste, assim como a respectiva equação e coeficiente de correlação.

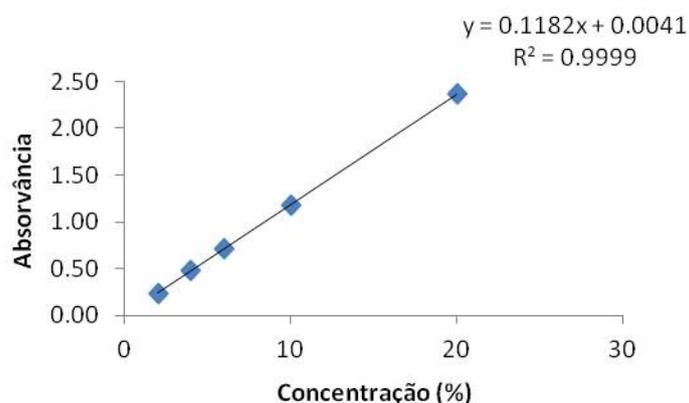


Figura 4.8: Representação gráfica da curva de calibração obtida.

A gama de trabalho fica assim estabelecida na faixa de concentração relativa (teores) situada entre 2 a 20 % (1 a 10 ppm) para os padrões de Ferro.

#### 4.2.1.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram estimados a partir dos valores dos parâmetros da curva de calibração do Ferro. Estes valores encontram-se na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores dos limites de detecção e quantificação calculados para o Ferro.

$X_{LD}(\%)$	$X_{LQ}(\%)$
1.2	2.3

## 4.2.2 Análise de imagem digital

### 4.2.2.1 Calibração

As imagens digitais da câmara foram salvas em um cartão de memória flash e transferidas para o computador usando o leitor de cartão. Com a ajuda do GIMP 2 as imagens foram recortadas em secções e os valores médios das componentes R, G e B foram analisados usando o Matlab. A figura (4.9) apresenta as imagens digitais das soluções padrão de Ferro utilizadas no presente estudo. O primeiro é o branco.

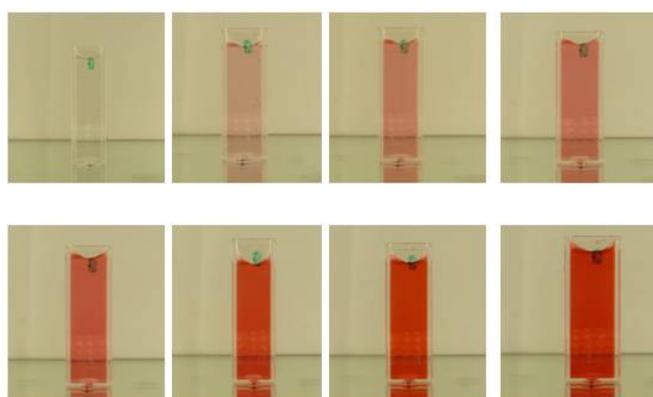


Figura 4.9: Imagens digitais das várias soluções padrão de Ferro.

Na figura (4.10) encontram-se as secções das imagens dos padrões. As secções foram geradas de acordo com o grau de diluição, com a primeira secção da imagem 0% a pertencer o padrão com concentração nula e a última corresponde a 100%, concentração máxima do Ferro.

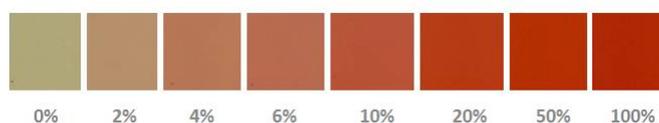


Figura 4.10: Secções das imagens geradas de acordo com o grau de diluição dos padrões de Ferro.

Na tabela (4.9) encontram-se indicados os valores médios gerados no Matlab das componentes R, G e B.

Tabela 4.9: Valores médios das componentes R, G e B processados no Matlab. .

Conc. (%)	R	G	B
0	175.5	167.3	120.8
2	177.0	139.0	98.5
4	183.3	119.3	85.9
6	183.4	106.9	78.9
10	183.4	84.5	56.0
20	182.1	59.3	19.6
50	182.1	47.1	2.5
100	176.0	39.7	3.3

A figura (4.11) representa graficamente apenas os valores que foram utilizados para a construção da curva de calibração.

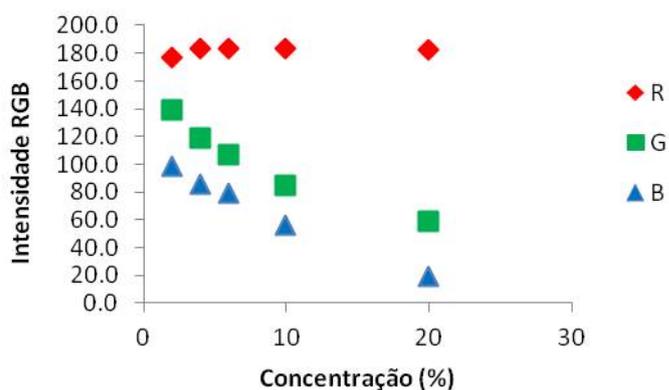


Figura 4.11: Dados RGB das soluções padrão representados graficamente.

A fim de obter uma linha recta para posterior utilização na construção da curva de calibração, os valores das três componentes R, G e B foram convertidos através de

$$y' = (255 - y_0) - y_i \quad (4.4)$$

onde  $y_0$  corresponde ao valor que converte a ordenada na origem ( $y(x_0)$ ) no valor nulo.

Os resultados da conversão encontram-se na tabela (4.10).

Tabela 4.10: Valores médios das componentes de cores R, G e B convertidos.

Conc. (%)	R	G	B
2	-1.5	28.3	22.3
4	-7.8	48.0	34.9
6	-7.9	60.4	41.9
10	-7.9	82.8	64.8
20	-6.6	108.0	101.2

Pela análise da tabela, é possível observar que os valores de R são negativos, isto deve-se ao facto de que esta cor se encontrava saturada nas imagens obtidas. Houve um aumento nos valores G e B, o que dá uma boa indicação para construção de uma curva de calibração. Contudo, a curva de calibração foi construída com base nos valores da camada B, figura (4.12) porque foi a camada que ofereceu melhores condições de trabalho.

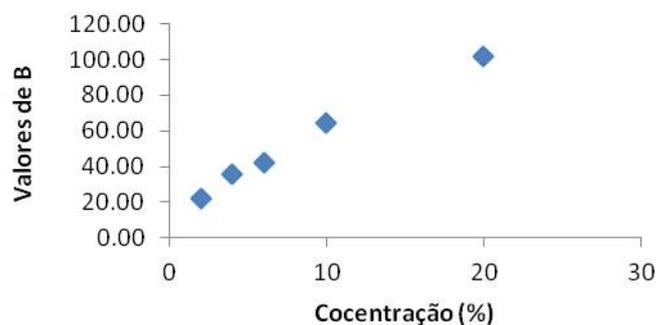


Figura 4.12: Curva de calibração da resposta analítica (camada B) .

Quanto ao ajuste da recta de calibração para este estudo, os resultados do teste da homogeneidade da variância encontram-se na tabela a seguir.

Tabela 4.11: Resultados obtidos no teste da homogeneidade da variância para os padrões em estudo.

Camada B	
$\sigma_2^2$	0.52
$\sigma_{20}^2$	0.53
$TV$	1.07

Analisando a tabela, e considerando 8.89 o valor crítico calculado a nível de confiança de 99%, pode-se ver claramente, que o valor experimental ( $TV$ ) é inferior ao valor crítico. Com isso, assume-se como válida a hipótese nula a este nível de confiança, ou seja há homogeneidade da variância nos resultados obtidos para a curva de calibração.

A tabela (4.12) apresenta os resultados do teste de Mandel.

Tabela 4.12: Resultados do teste de Mandel para a escolha do melhor modelo.

	Modelo	SS	$\nu$	$\sigma_{fit}^2$	TV	$X_{0.01}$
Camada B	$P_{01}$	38.30	3	12.77	2.34	98.50
	$P_{012}$	8.44	2	4.22		

Pela análise da tabela, pode-se verificar que o valor experimental calculado é inferior ao valor crítico. Neste caso, o modelo que melhor se ajusta é o  $P_{01}$  (polinómio de primeiro grau), uma vez que aceita-se como válida a hipótese nula e através da regressão robusta não houve eventuais outliers, tabela (4.13).

Tabela 4.13: Detecção de eventuais outliers através da regressão robusta.

Valores	SS	$\nu$	$\sigma_{fit}^2$	TV	$X_{0.01}$
$N$	38.30	3	12.77	2.52	98.50
$N - 1$	6.19	2	3.10		

Com o conjunto de dados validado é possível determinar a equação linear que melhor descreve os resultados obtidos. A figura (4.13) mostra a recta de ajuste obtida, as respectivas equações e coeficiente de correlação.

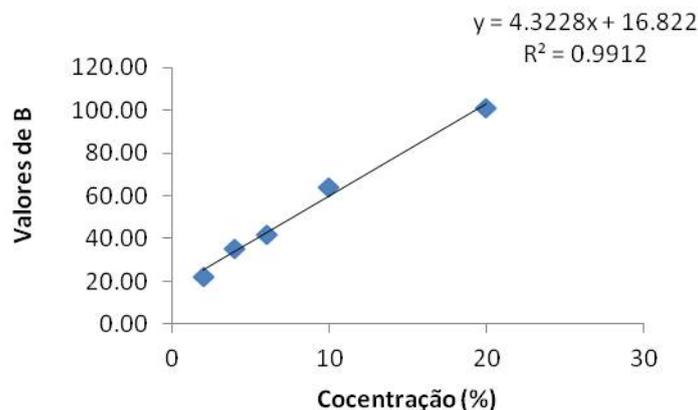


Figura 4.13: Representação gráfica da curva de calibração obtida pela camada de cor B.

A gama analítica fica também estabelecida também entre 2 a 20 % (1 a 10 ppm) para os padrões de Ferro.

#### 4.2.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram estimados a partir dos valores dos parâmetros da curva de calibração do Ferro. Estes valores encontram-se na tabela (4.14).

Tabela 4.14: Valores dos limites de detecção e quantificação calculados para o Ferro.

$X_{LD}(\%)$	$X_{LQ}(\%)$
1.7	2.4

De acordo com a tabela (4.14), e observando os valores da concentração dos padrões mais baixos, é possível verificar que o limite de quantificação é ligeiramente superior ao valor do primeiro padrão, o que dá uma boa indicação do uso da técnica de análise de imagem digital.

### 4.2.2.3 Quantificação da amostra

Depois de validar a curva de calibração procedeu-se a quantificação da amostra, estimando o seu nível de concentração na solução aquosa. A tabela (4.15) apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.15: Resultados obtidos na quantificação da amostra.

Réplicas	Ya	Xa	$\sigma(Xa)$	%RSE(Xa)
6	87.0	16.19	0.55	3.4

Pela análise da tabela é possível verificar que a amostra foi validada, ou seja,  $X_{LD} \leq Xa \leq X_N$ , com a respectiva incerteza associada.

O uso de imagens digitais desenvolve uma oportunidade para detecções colorimétricas rápidas e de baixo custo para análise química quantitativa.

## 4.3 Análise no estado sólido

Como exemplo da aplicação da imagiologia à análise de amostras no estado sólido fez-se a avaliação de conformidade da cor em fio de lã.

### 4.3.1 Análise da rastreabilidade

A rastreabilidade é muito importante no estudo estatístico dos dados porque garante a exatidão na quantificação. Neste estudo, foi avaliada a rastreabilidade quanto a iluminação efetiva na amostra. Para isso, foi estabelecida como unidade original, toda a faixa de valores da escala de cinza, ou seja de [255 255 255], representa o branco para [0 0 0], corresponde o preto e entre os dois níveis estão os tons intermédios. Foi controlada toda a região ocupada pela amostra e definiram-se como esquerda, cima, baixo e direita os quatro locais que estabeleceram a rastreabilidade quanto a iluminação. A tabela (4.16) apresenta os resultados das imagens adquiridas, depois de serem processadas, incluindo os quatro locais. Esta análise foi realizada em três dias diferentes. A rastreabilidade permite que a iluminação seja homogénea em todos os locais.

Tabela 4.16: Valores obtidos dos quatro locais que estabeleceram a rastreabilidade quanto a iluminação efectiva dos três dias.

Dia 1												
Referência	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	174	171	172	178	175	179	177	172	174	171	168	169
200	137	135	135	140	139	142	140	137	137	133	132	130
150	107	105	104	114	114	116	114	112	111	106	106	103
100	66	65	64	76	76	77	75	75	73	67	67	66
50	38	39	37	47	48	49	51	51	50	41	42	42
5	17	20	19	24	25	27	24	26	25	21	22	24
0	20	22	21	22	23	25	21	23	23	25	27	29

Dia 2												
Referência	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	173	175	169	177	179	176	174	174	169	170	172	166
200	136	138	132	140	143	138	138	140	134	131	135	126
150	107	109	102	114	117	114	113	115	108	105	109	101
100	65	67	61	75	79	77	74	77	71	66	70	64
50	35	39	33	47	51	49	50	53	48	40	45	40
5	16	21	17	24	27	26	24	27	24	21	25	23
0	18	22	19	21	25	25	20	24	22	24	28	28

Dia 3												
Referência	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	168	168	164	173	173	170	170	169	164	165	166	160
200	132	132	127	135	137	133	133	133	127	126	128	121
150	103	104	98	110	111	108	107	108	101	101	103	97
100	60	62	56	70	73	70	68	69	63	61	65	59
50	33	35	30	43	45	44	47	49	43	38	40	38
5	16	19	16	21	24	23	21	25	22	19	22	21
0	18	22	19	19	22	21	19	23	20	21	24	24

A figura (4.14) representa graficamente esta análise.

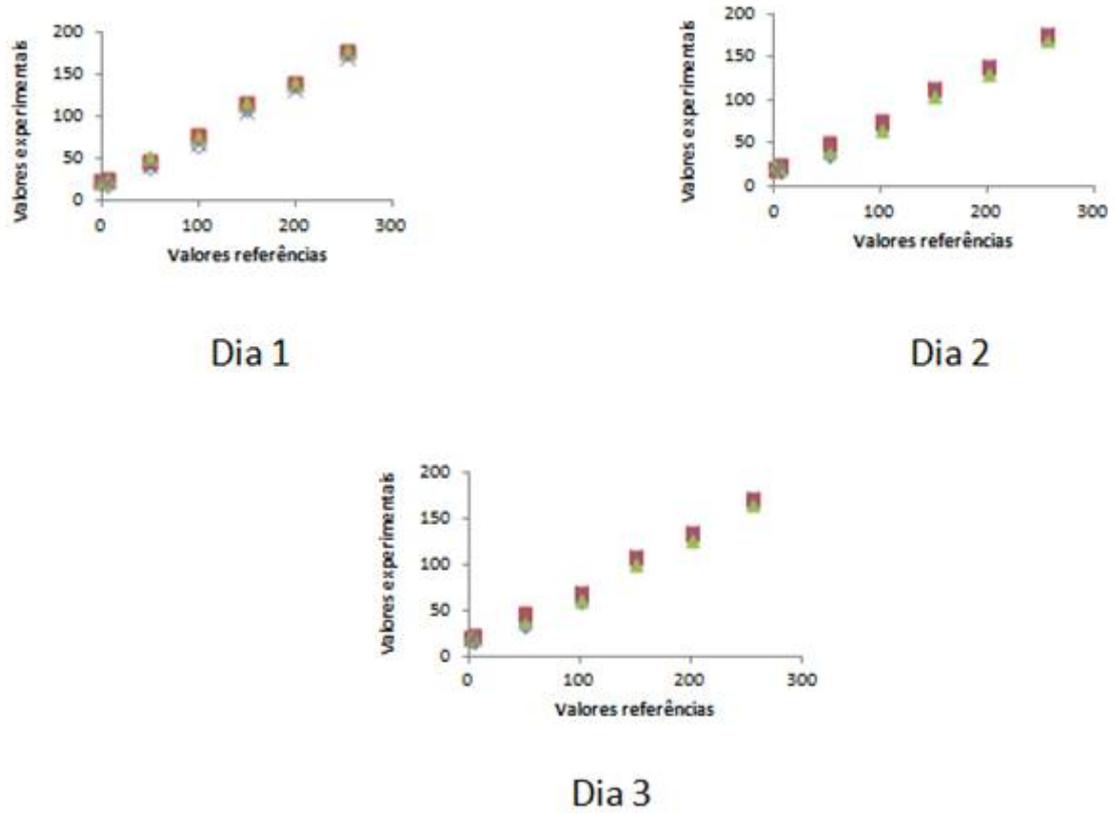


Figura 4.14: Representação gráfica de análise da rastreabilidade da iluminação.

Pela análise da tabela (4.16), é possível observar que os valores obtidos distanciam-se um pouco dos valores de referência (escala de cinza). De forma a compensar este problema foi possível efectuar uma correcção sobre estes valores para conseguir obter uma aproximação destes valores aos valores de referência. Na tabela (4.17) encontram-se os valores corrigidos.

Table 4.17: Valores dos quatro locais que estabeleceram a rastreabilidade quanto a iluminação efectiva corrigidos.

Dia 1												
Referência	esquerda			cima			baixo			direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	258	259	259	265	266	271	263	260	263	253	254	254
200	197	197	197	202	204	208	202	201	200	191	192	188
150	148	146	144	159	162	164	159	158	156	146	148	142
100	80	78	76	97	97	98	95	95	92	82	82	80
50	34	34	31	49	49	51	56	55	53	39	39	39
5	0	2	0	11	10	14	11	12	11	6	5	9
0	5	5	4	8	7	11	6	7	7	13	14	17

Dia 2												
Referência	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	259	259	260	265	266	272	260	257	260	254	254	255
200	198	197	197	204	205	207	201	200	200	189	192	186
150	150	148	145	161	162	166	160	158	155	146	148	143
100	80	78	75	97	98	102	95	95	92	82	83	80
50	31	31	26	51	51	54	56	55	52	39	41	38
5	-1	1	-1	13	11	14	13	11	11	8	8	9
0	3	3	2	8	8	13	6	6	7	13	13	18

Dia 3												
Referência	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	259	259	263	263	261	263	254	256	256	268	268	273
200	199	197	198	200	199	198	189	191	187	204	206	208
150	150	149	147	157	156	152	147	147	145	162	161	164
100	77	77	73	91	89	85	79	82	78	94	96	97
50	32	30	27	56	55	50	40	39	41	49	48	52
5	3	3	2	12	13	13	8	8	11	12	11	15
0	7	8	8	8	10	9	12	11	16	8	8	11

A representação gráfica destes novos valores encontra-se na figura (4.15).

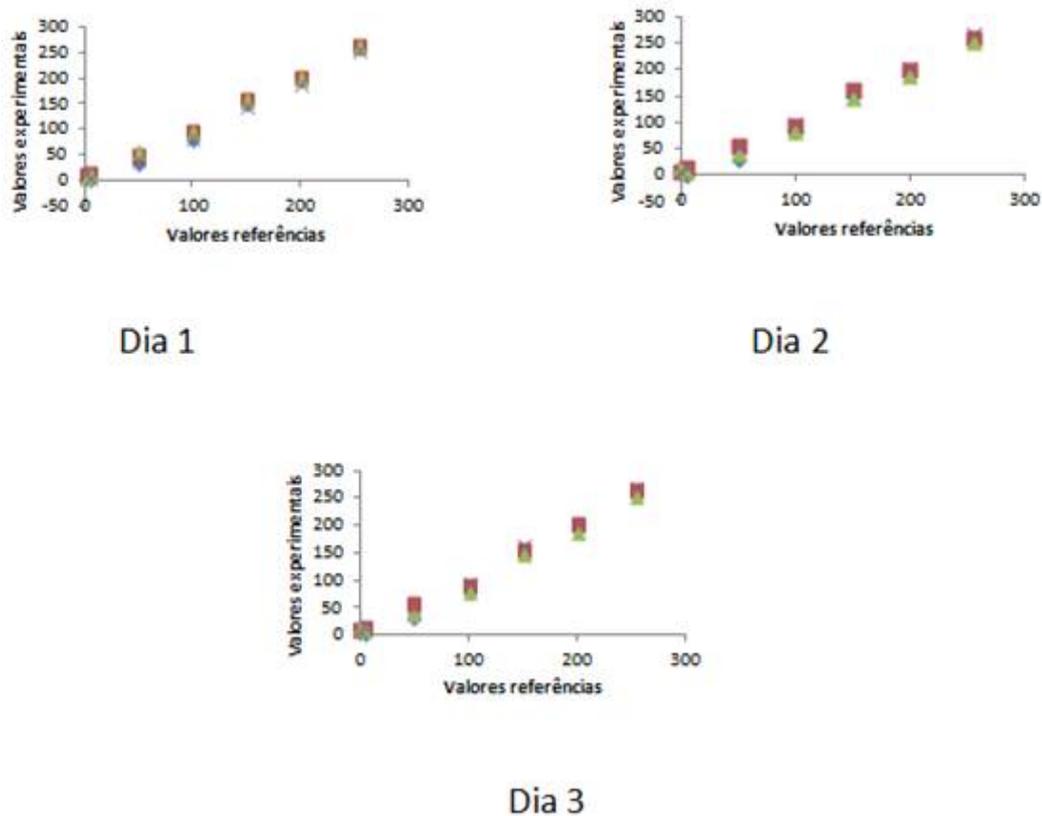


Figura 4.15: Representação gráfica de análise da rastreabilidade da iluminação com os valores corrigidos.

Logo a seguir foram calculados os erros relativos (%RE) para verificar a exatidão. A tabela (4.18) mostra os resultados obtidos dos erros relativos.

Tabela 4.18: Resultados dos erros relativos dos quatro locais (%RE).

Dia 1												
Ref.	esquerda			cima			baixo			direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	1.3	1.5	1.6	3.9	4.1	6.3	3.2	2.1	3.0	-0.7	-0.6	-0.3
200	-1.3	-1.3	-1.7	1.1	2.1	4.2	1.1	0.4	0.0	-4.6	-3.8	-5.9
150	-1.4	-2.4	-3.9	6.3	7.8	9.6	6.3	5.6	4.0	-2.5	-1.3	-5.0
100	-19.5	-21.6	-23.5	-3.1	-2.9	-1.5	-4.7	-4.6	-8.3	-17.9	-18.2	-20.1
50	-31.3	-31.7	-38.4	-1.6	-1.1	2.2	11.5	9.1	5.6	-21.4	-21.5	-21.5
5	-104.1	-63.5	-92.9	126.4	106.6	177.8	126.4	140.6	110.1	27.6	4.5	76.3
Dia 2												
Ref.	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	1.5	1.6	2.1	4.1	4.2	6.8	2.1	0.9	2.1	-0.5	-0.4	0.1
200	-1.2	-1.5	-1.7	2.1	2.7	3.5	0.5	0.2	0.0	-5.3	-4.0	-6.8
150	-0.2	-1.0	-3.3	7.5	7.9	10.5	6.4	5.7	3.6	-2.4	-1.0	-4.4
100	-19.6	-21.9	-25.5	-3.1	-1.8	2.1	-4.8	-5.2	-8.3	-18.0	-16.9	-20.3
50	-38.3	-37.7	-47.2	1.3	2.5	7.8	11.2	9.2	4.4	-21.8	-17.6	-23.2
5	-111.0	-80.5	-122.7	153.2	120.5	186.9	153.2	120.5	118.1	54.2	53.5	83.7
Dia 3												
Ref.	Esquerda			Cima			Baixo			Direita		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
255	1.8	1.7	3.1	3.1	5.1	7.2	3.1	2.4	3.1	-0.2	0.4	0.3
200	-0.6	-1.3	-1.2	0.2	1.9	4.1	0.2	-0.4	-1.2	-5.7	-4.7	-6.4
150	0.0	-0.5	-2.3	4.4	7.8	9.5	4.4	4.1	1.3	-2.3	-1.7	-3.4
100	-22.6	-23.1	-27.3	-9.1	-5.7	-2.7	-9.1	-11.0	-15.0	-20.9	-17.9	-22.1
50	-36.1	-39.1	-46.2	11.1	-2.4	3.1	11.1	9.1	-0.4	-19.3	-21.9	-18.0
5	-34.4	-42.4	-55.2	134.2	134.2	191.3	134.2	164.2	156.1	66.8	60.9	120.9

Pela análise da tabela (4.18), é possível verificar que a iluminação se estendeu em quase toda região da amostra, mas a partir dos valores de cinza 100 para baixo os resultados foram duvidosos.

### 4.3.2 Testes de comparação dos fios

Depois de estabelecer uma razoável condição de trabalho, prosseguiu-se aos estudos estatísticos dos dados. Nesta parte do trabalho foram realizadas testes de comparação sobre os vários fios de lâ. Mas antes disso, as imagens digitais foram

recortadas em secções a partir do GIMP 2 e os valores médios das componentes R, G e B foram analisados usando o Matlab. A figura (4.16) apresenta as secções das imagens digitais dos fios de lã dos três dias diferentes.

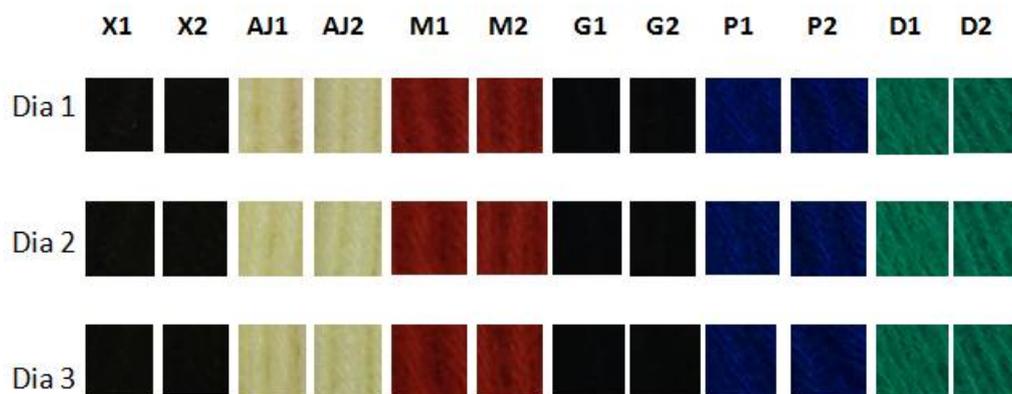


Figura 4.16: Secções das imagens geradas de acordo com a ordenação dos fios.

Os valores médios RGB dos três dias analisados no Matlab encontram-se nas tabelas em baixo.

Tabela 4.19: Valores RGB das imagens dos fios de lã (amostras da figura (4.16)) no primeiro dia.

Dia 1											
X2			X1			G2			G1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
15	15	12	15	15	13	10	11	14	9	11	14
14	14	11	14	15	12	10	11	13	9	11	14
13	14	11	14	14	12	9	10	12	8	9	11
13	14	10	14	14	11	8	10	11	8	9	11
13	13	10	15	15	12	10	11	12	9	10	12
13	13	10	15	15	12	10	11	12	9	10	12
AJ2			AJ1			P2			P1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
182	179	126	187	180	127	2	15	74	1	16	77
183	180	127	184	177	124	2	16	78	2	16	78
181	177	126	187	180	127	2	13	72	1	14	75
182	178	126	184	175	127	1	13	73	1	14	75
185	181	129	185	177	123	2	14	77	1	14	79
184	181	130	185	176	122	2	14	77	1	14	79
M2			M1			D2			D1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
104	21	16	106	21	15	3	90	66	3	89	65
104	21	15	103	20	15	3	92	68	3	91	67
106	20	14	103	19	13	2	89	65	2	93	67
109	21	14	105	20	14	2	90	65	2	94	67
112	23	15	108	20	14	4	95	68	2	97	69
113	23	16	108	21	14	3	95	69	2	93	66

Tabela 4.20: Valores RGB das imagens dos fios de lã (amostras da figura (4.16), na página 81) no segundo dia.

Dia2											
X2			X1			G2			G1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
14	15	11	15	16	11	10	12	13	9	12	13
14	15	11	15	16	11	11	12	14	9	12	13
13	13	9	14	15	10	9	10	10	8	9	11
13	14	9	14	15	10	9	11	11	8	10	12
13	14	10	14	14	10	9	11	10	8	10	11
13	13	9	14	14	10	9	11	10	8	10	11
AJ2			AJ1			P2			P1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
184	186	129	187	184	129	2	18	72	1	17	74
185	187	131	188	187	131	1	17	71	1	17	75
183	184	130	185	183	124	1	14	69	1	16	73
182	183	128	183	180	120	1	14	69	1	15	72
185	186	129	186	185	127	1	15	73	0	16	74
183	184	128	185	184	124	1	15	74	1	16	73
M2			M1			D2			D1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
106	23	15	107	22	15	2	95	69	2	95	68
106	23	16	107	23	16	2	93	67	2	96	68
107	21	13	105	20	12	1	95	67	1	98	69
106	21	13	106	20	13	1	94	67	1	97	68
112	23	14	112	22	14	1	98	69	1	100	70
113	24	14	109	22	13	1	96	68	1	100	69

Tabela 4.21: Valores RGB das imagens dos fios de lã (amostras da figura (4.16), na página 81) no terceiro dia.

Dia3											
Linha X2			Linha X1			Linha G2			Linha G1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
13	13	9	13	14	10	10	11	11	8	10	12
12	13	9	13	14	9	9	11	12	8	10	12
12	12	8	13	13	8	7	9	8	7	8	9
11	12	8	13	13	9	7	10	9	7	9	9
12	12	8	12	12	8	8	10	9	7	9	9
11	11	7	12	12	8	7	10	9	7	8	10
Linha AJ2			Linha AJ1			Linha P2			Linha P1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
180	180	122	182	180	120	2	16	68	1	16	70
179	179	123	182	178	122	2	17	70	1	15	70
177	176	120	178	176	117	1	15	67	1	14	67
176	176	120	178	174	116	1	13	68	0	13	67
177	177	120	180	178	120	0	13	67	1	14	66
177	177	123	180	177	119	1	13	68	1	14	69
Linha M2			Linha M1			Linha D2			Linha D1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
104	20	13	106	20	13	2	90	65	2	89	63
104	22	15	103	20	14	2	89	64	2	89	63
104	19	11	102	19	11	1	88	62	1	91	64
104	19	11	102	18	11	1	88	62	1	93	64
108	20	11	105	19	11	1	91	63	1	92	64
103	18	10	105	19	10	3	94	66	2	95	66

#### 4.3.2.1 Teste *t-student* para comparar as médias

As estimativas de posição são comparadas pelo teste *t-student*, assumindo que as distribuições são normais e independentes. Na tabela (4.22) encontram-se os resultados do teste *t-student* de comparação das estimativas. As comparações foram feitas apenas para o primeiro dia.

Tabela 4.22: Resultados do teste *t-student* de comparação das estimativas de todos os fios.

	R		G		B	
	M2	M1	M2	M1	M2	M1
$\bar{x}$	108.0	105.5	21.5	20.2	15.0	14.2
$\sigma$	3.9	2.3	1.2	0.8	0.9	0.8
<i>TV</i>	1.69		2.29		1.65	
$p[H_0]$	0.12		0.04		0.13	
	P2	P1	P2	P1	P2	P1
$\bar{x}$	1.8	1.2	14.2	14.7	75.2	77.2
$\sigma$	0.4	0.4	1.2	1.0	2.5	1.8
<i>TV</i>	2.00		0.81		1.89	
$p[H_0]$	0.07		0.44		0.09	
	D2	D1	D2	D1	D2	D1
$\bar{x}$	2.8	2.3	91.8	92.8	66.8	66.8
$\sigma$	0.8	0.5	2.6	2.7	1.7	1.3
<i>TV</i>	2.13		1.06		1.68	
$p[H_0]$	0.27		0.45		1.00	
	G2	G1	G2	G1	G2	G1
$\bar{x}$	9.5	8.7	10.7	10.0	12.3	12.3
$\sigma$	0.8	0.5	0.5	0.9	1.0	1.4
<i>TV</i>	2.63		3.0		1.75	
$p[H_0]$	0.09		0.18		1.00	
	X2	X1	X2	X1	X2	X1
$\bar{x}$	13.5	14.5	13.8	14.7	10.7	12
$\sigma$	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8	0.6
<i>TV</i>	2.33		2.13		1.67	
$p[H_0]$	0.05		0.08		0.01	
	AJ2	AJ1	AJ2	AJ1	AJ2	AJ1
$\bar{x}$	182.8	185.3	179.3	177.5	127.3	125
$\sigma$	1.5	1.4	1.6	2.1	1.8	2.3
<i>TV</i>	1.16		1.61		1.70	
$p[H_0]$	0.00		0.08		0.04	
$t_{0.01(5)}^b$	3.17					

Na tabela (4.22), Desv Pad corresponde ao desvio padrão, *TV* é o valor experimental calculado,  $p[H_0]$  é o valor de probabilidade da hipótese nula ser aceite e  $t_{0.01(5)}^b$  representa o valor crítico tabelado a um nível de confiança de 99%.

Pela análise da tabela, é possível verificar que apenas as camada R do par AJ2-

AJ1 e B do par X2-X1 não foram iguais. Os restantes fios foram todos iguais, uma vez que o valor de prova foram superiores a 3%.

#### 4.3.2.2 Repetibilidade

A fim de avaliar as cores das imagens dos fios de lã dos três dias diferentes, foram realizados testes de repetibilidade com a ferramenta ANOVA factor duplo com repetição para estudar os efeitos dos factores dia e amostra nos dados experimentais. Foram avaliadas as três camadas de cores. Nas tabelas (4.23), (4.24) e (4.25) encontram-se os resultados obtidos para as três camadas.

Tabela 4.23: Resultados do teste ANOVA para os efeitos dos factores dias e amostras (camada R).

Fonte de variação	$\nu$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$
		X2 e X1			G2 e G1		
Amostra	1	10.67	0.01	4.75	4.57	0.05	4.75
Colunas	2	12.17	0.00	3.89	4.79	0.03	3.89
Interações	2	1.17	0.34	3.89	0.07	0.93	3.89
		AJ2 e AJ1			P2 e P1		
Amostra	1	9.88	0.01	4.75	12.25	0.00	4.75
Colunas	2	23.84	0.00	3.89	2.25	0.15	3.89
Interações	2	0.33	0.73	3.89	0.25	0.78	3.89
		M2 e M1			D2 e D1		
Amostra	1	0.64	0.44	4.75	1.60	0.23	4.75
Colunas	2	1.94	0.19	3.89	5.20	0.02	3.89
Interações	2	0.09	0.92	3.89	0.40	0.68	3.89

Tabela 4.24: Resultados do teste ANOVA para os efeitos dos factores dias e amostras (camada G).

Fonte de variação	$\nu$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$
		X2 e X1			G2 e G1		
Amostra	1	6.75	0.02	4.75	2.45	0.14	4.75
Colunas	2	8.08	0.01	3.89	1.95	0.18	3.89
Interacções	2	0.25	0.78	3.89	0.05	0.95	3.89
		AJ2 e AJ1			P2 e P1		
Amostra	1	0.17	0.69	4.75	0.26	0.62	4.75
Colunas	2	27.23	0.00	3.89	2.60	0.12	3.89
Interacções	2	0.40	0.68	3.89	0.26	0.78	3.89
		M2 e M1			D2 e D1		
Amostra	1	3.85	0.07	4.75	0.82	0.38	4.75
Colunas	2	7.42	0.01	3.89	7.29	0.01	3.89
Interacções	2	0.04	0.96	3.89	0.11	0.90	3.89

Tabela 4.25: Resultados do teste ANOVA para os efeitos dos factores dias e amostras (camada B).

Fonte de variação	$\nu$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$
		X2 e X1			G2 e G1		
Amostra	1	2.77	0.12	4.75	0.23	0.64	4.75
Colunas	2	16.85	0.00	3.89	5.48	0.02	3.89
Interacções	2	0.69	0.52	3.89	0.22	0.80	3.89
		AJ2 e AJ1			P2 e P1		
Amostra	1	5.02	0.04	4.75	4.65	0.05	4.75
Colunas	2	40.02	0.00	3.89	30.49	0.00	3.89
Interacções	2	0.37	0.70	3.89	0.78	0.48	3.89
		M2 e M1			D2 e D1		
Amostra	1	0.93	0.35	4.75	0.10	0.76	4.75
Colunas	2	9.93	0.00	3.89	14.80	0.00	3.89
Interacções	2	0.15	0.86	3.89	0.40	0.68	3.89

Pela análise da tabela (4.23), é possível verificar que houve a repetibilidade nos valores experimentais nos pares dos fios P2 P1 e M2 M1, uma vez que os valores de prova foram superiores a 5%, 15 e 19%, respectivamente. Os pares G2 G1 e D2 D1 oferecem casos de dúvidas, pois os valores de prova situaram nos 3 e 2%, respectivamente. Os outros dois pares não estabeleceram a repetibilidade.

De acordo com a tabela ainda é possível observar que três pares de fios são iguais, ou seja possuem as mesmas cores, são os casos de G2 G1, M2 M1 e D2 D1.

O facto de não haver conformidade em dias diferentes em todas as amostras deve-se as seguintes razões: posicionamento da câmara digital, o ângulo e a distância ao objecto não foram medidos rigorosamente; tempo de exposição a iluminação, no terceiro dia os resultados obtidos foram inferiores dos restantes, isso pode ter sido por causa da falta de luz incidente no objecto, pois a lâmpada demorou um pouco para aquecer. As abordagens feitas serviram da mesma forma para as outras duas camadas.

### 4.3.3 Classificação

No sentido de avaliar a proximidade numérica de índices de cores foram examinadas as distâncias euclidianas entre todas as amostras de fios e realizou-se a análise hierárquica de agrupamentos tendo sido representada a informação final sob a forma de um dendrograma. Através desse dendrograma foram analisados os grupos formados pela proximidade das cores.

A figura (4.17) mostra o dendrograma obtido e a representação dos respectivos grupos formados.

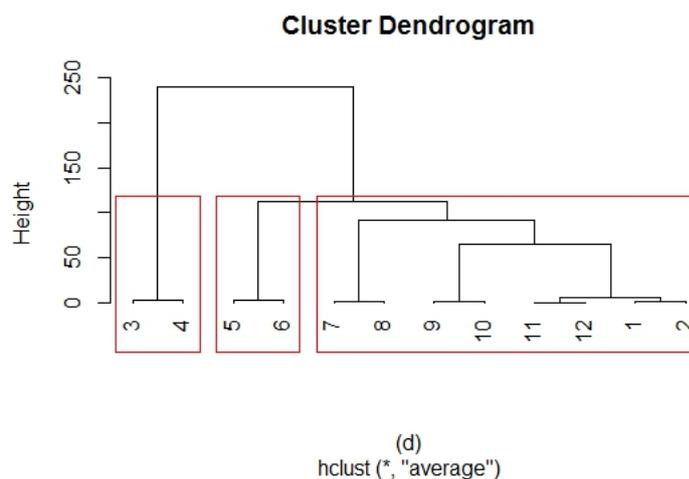


Figura 4.17: Dendrograma e os grupos formados com base nas distâncias euclidianas entre índices de cor: amostras X1 e X2 (1, 2), AJ1 e AJ2 (3, 4), M1 e M2 (5, 6), D1 e D2 (7, 8), P1 e P2 (9, 10) e G1 e G2 (11, 12).

Pela análise da figura (4.17) é possível observar a formação de três grupos. De acordo com a figura, os fios X1 e X2, G1 e G2, P1 e P2 e D1 e D2 possuem cores mais parecidas, sendo que os pares X1 e X2 e G1 e G2 dão uma indicação de um forte critério de semelhança. Deste modo, foi possível comparar os mais próximos. A tabela (4.26) mostra os resultados do teste *t-student*.

Tabela 4.26: Resultados do teste *t-student* dos fios mais próximos.

	R		G		B	
	X1	G1	X1	G1	X1	G1
$\bar{x}$	14.5	8.7	14.7	14.7	12.0	12.3
$\sigma$	0.5	0.5	0.5	1.0	0.6	1.4
$TV$	15.19		0.00		0.55	
$p[H_0]$	0.00		1.00		0.59	
$t_{0.01(10)}^b$	3.17					

Pela análise da tabela, verifica-se que a HCA agrupou os fios com sucesso, uma vez que os fios X1, G1 e P1 mostraram algumas semelhanças.

Foi possível adquirir as imagens a partir de um scanner, efectuando a sua análise e depois comparar os resultados obtidos com os resultados da câmara digital. A figura mostra as secções das imagens geradas no GIMP 2.



Figura 4.18: Secções das imagens geradas de acordo com a ordenação dos fios.

A tabela (4.27) apresenta os valores médios RGB gerados.

Tabela 4.27: Valores médios RGB gerados com o modo de aquisição scanner.

X2			X1			G2			G1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
33	20	19	31	20	18	12	12	12	13	13	14
30	19	18	34	22	21	11	12	11	12	11	11
30	19	18	29	18	17	12	11	12	12	13	13
31	20	18	29	18	17	14	13	14	13	13	14
32	20	18	30	17	16	12	13	13	13	13	14
AJ2			AJ1			P2			P1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
237	230	196	239	227	193	49	40	113	49	43	119
236	226	192	238	226	191	48	39	111	49	42	116
232	224	191	234	225	189	47	39	112	49	41	115
231	223	191	236	223	189	47	38	111	49	41	116
233	226	193	238	227	192	50	40	112	49	40	117
M2			M1			D2			D1		
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
180	30	36	174	30	35	21	136	114	32	144	123
176	29	36	173	29	36	18	132	110	29	143	120
177	29	36	171	28	35	18	129	110	26	141	118
176	29	37	174	30	36	18	129	109	26	140	117
177	29	34	175	30	36	23	134	114	32	143	121

A fim de comparar os fios foram realizados teste t-student e o ANOVA.

A tabela (4.28) apresenta os resultados do teste de comparação das médias.

Tabela 4.28: Resultados do teste t-student de comparação das médias com aquisição scanner.

	R		G		B	
	M2	M1	M2	M1	M2	M1
$\bar{x}$	177.2	173.4	29.2	29.4	35.8	35.6
$\sigma$	1.6	1.5	0.4	0.9	1.1	0.5
$TV$	4.19		0.39		0.34	
$p[H_0]$	0.00		0.71		0.74	
	P2	P1	P2	P1	P2	P1
$\bar{x}$	48.2	49.0	39.2	41.4	111.8	116.6
$\sigma$	1.3	0.0	0.8	1.1	0.8	1.5
$TV$	1.31		3.40		6.42	
$p[H_0]$	0.22		0.01		0.00	
	D2	D1	D2	D1	D2	D1
$\bar{x}$	19.6	29.0	132.0	142.2	111.4	119.8
$\sigma$	2.3	3.0	3.1	1.6	2.4	2.4
$TV$	6.73		7.82		6.60	
$p[H_0]$	0.00		0.00		0.00	
	G2	G1	G2	G1	G2	G1
$\bar{x}$	12.2	12.6	12.2	12.6	12.4	13.2
$\sigma$	1.1	0.5	0.8	0.9	1.1	1.3
$TV$	0.68		0.68		1.07	
$p[H_0]$	0.51		0.51		0.31	
	X2	X1	X2	X1	X2	X1
$\bar{x}$	31.2	30.6	19.6	19.0	18.2	17.8
$\sigma$	1.3	2.1	0.5	2.0	0.4	1.9
$TV$	0.62		0.70		0.49	
$p[H_0]$	0.55		0.50		0.64	
	AJ2	AJ1	AJ2	AJ1	AJ2	AJ1
$\bar{x}$	233.8	237.0	225.8	225.6	192.6	190.8
$\sigma$	2.6	2.0	2.7	1.7	2.1	1.8
$TV$	2.59		0.17		1.69	
$p[H_0]$	0.03		0.87		0.12	
$t_{0.01(8)}^b$			3.36			

Pela análise da tabela (4.28), pode-se observar que, em alguns casos, as amostras “1” e “2” correspondem a réplicas da mesma amostra.

Foi realizado teste ANOVA para avaliar os efeitos dos factores amostra e o modelo de cores RGB. Na tabela (4.29) encontram-se os resultados obtidos do

teste ANOVA.

Tabela 4.29: Resultados obtidos do teste ANOVA para avaliar os efeitos dos factores amostra e o modelo de cores RGB.

Fonte de variação	$\nu$	$X_2$ e $X_1$			$G_2$ e $G_1$		
		$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$	$TV$	$p[H_0]$	$X_{0.05}$
Amostra	1	3.27	0.10	4.75	3.27	0.10	4.75
Colunas	2	3.49E+02	0.00	3.89	0.07	0.94	3.89
Interacções	2	0.27	0.77	3.89	0.07	0.94	3.89
		$AJ_2$ e $AJ_1$			$P_2$ e $P_1$		
Amostra	1	4.98	0.05	4.75	20.45	0.00	4.75
Colunas	2	8.88E+02	0.00	3.89	1.60E+04	0.00	3.89
Interacções	2	2.40	0.13	3.89	10.64	0.00	3.89
		$M_2$ e $M_1$			$D_2$ e $D_1$		
Amostra	1	6.25	0.03	4.75	50.39	0.00	4.75
Colunas	2	1.83E+05	0.00	3.89	3.02E+03	0.00	3.89
Interacções	2	15.25	0.00	3.89	0.53	0.60	3.89

Pelos resultados da tabela (4.29), é possível verificar que com este dispositivo de aquisição os resultados não foram os melhores. O scanner não permitiu uma boa repetibilidade nas medidas.

Procedeu-se do mesmo modo para a análise hierárquica de agrupamentos. O dendrograma representando os grupos formados encontra-se na figura (4.19).

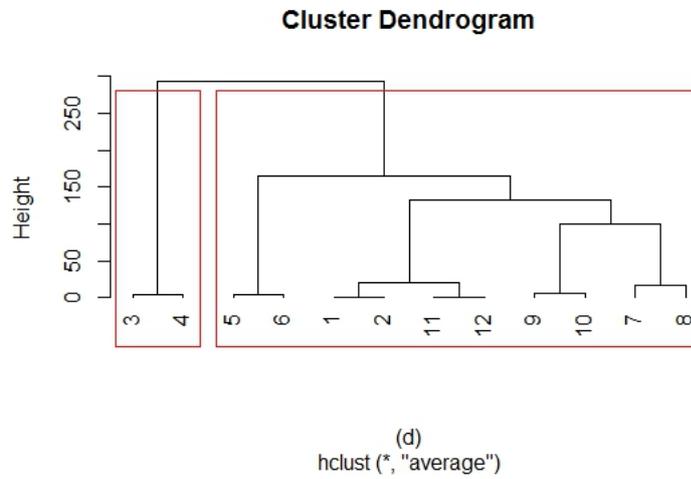


Figura 4.19: Dendrograma e os grupos formados com base nas distâncias euclidianas entre índices de cor: amostras X1 e X2 (1, 2), AJ1 e AJ2 (3, 4), M1 e M2 (5, 6), D1 e D2 (7, 8), P1 e P2 (9, 10) e G1 e G2 (11, 12).

Pela análise da figura, pode-se observar a formação de dois grupos. Os fios mais próximos representados na figura são: X1 e X2, G1 e G2, P1 e P2 e D1 e D2. A tabela (4.28) apresenta os resultados da comparação desses fios.

Tabela 4.30: Resultados obtidos da comparação dos fios mais próximos.

	R		G		B	
	P2	D2	X1	G1	P1	G1
$\bar{x}$	111.8	111.4	17.8	13.2	41.4	12.6
$\sigma$	0.8	2.4	1.9	1.3	1.1	0.9
$TV$	0.44		5.49		49.23	
$p[H_0]$	0.67		2.65E-04		2.89E-13	
$t_{0.01(10)}^b$	3.17					

Pela análise da tabela, pode-se verificar que a HCA agrupou os fios.

# Capítulo 5

## Conclusões

O trabalho desenvolvido visava essencialmente avaliar a aplicabilidade da aquisição e tratamento de imagem ao controlo da qualidade em meio aquoso e em amostras sólidas. Em meio aquoso procedeu-se à quantificação de um metal coordenado com um ligando capaz de originar cor e, deste modo, passível de ser quantificado por espectrofotometria e por imagiologia. Já em suporte sólido, utilizou-se o processamento de imagem digital para avaliar a conformidade de cor em fio de lã tingido com diferentes cores.

Na primeira parte do trabalho, preparou-se uma solução mãe do analito (ferro (II)) e efectuou-se a diluição para padrões. A curva de calibração foi estabelecida com o polinómio de primeiro grau e a gama analítica situou-se entre os 2 a 20% (1 a 10 ppm).

A partir da curva de calibração estabeleceu-se os limiares analíticos, onde se obteve como limites de detecção e quantificação 1.7 e 2.4 %, respectivamente.

Foi estimada a concentração da amostra na matriz aquosa e obteve-se 16.2 % com uma incerteza 0.6.

Os resultados foram comparados com o método de referência e viu-se que não houve diferenças. O uso de imagem digital mostrou ser uma alternativa poderosa e precisa para a quantificação de corantes tendo ainda como vantagens de ser uma técnica de baixo custo, não-invasiva e de fácil implementação.

No estudo da conformidade de cor do fio de lã, os resultados obtidos revelaram que as condições de iluminação foram compensadas em alguns casos como mostrou os ensaios preliminares realizados. As condições não permitiram comparar em todos os casos os fios de lã, supondo que a falta de coerência nos resultados pode estar relacionado com a distância e o ângulo medidos do dispositivo ao objecto em estudo, uma vez que essas medidas não foram rigorosas e falta de intensidade luminosa da fonte, pois só foi utilizada uma lâmpada.

Outra questão importante tem a ver com o modelo de cor RGB, por ser um modelo pouco consistente, ou seja, muito dependente do dispositivo de aquisição e não revelar uma boa proximidade a percepção humana quando comparada com outros modelos como Lab e HSI.

A análise hierárquica de agrupamentos conseguiu estabelecer critérios de semelhanças entre os fios com base nas suas cores.

A aquisição da imagem com os dois dispositivos: câmara digital e scanner, revelou ser similar, ou seja, não foram detectadas diferenças significativas entre os resultados obtidos. No entanto, de acordo com os resultados obtidos a câmara digital surge como a melhor opção para este tipo de estudo.

Futuramente, através da melhoria das condições de luminosidade, espera-se conseguir melhores resultados na análise dos fios de lã, podendo, deste modo, obter valores mais rigorosos.

# Bibliografia

- [1] Chapter 1 electromagnetic radiation and the electromagnetic spectrum. In Y. Ozaki A.A. Cristy and V.G. Gregoriou, editors, *Modern Fourier: Transform Infrared Spectroscopy*, volume 35 of *Comprehensive Analytical Chemistry*, pages 1 – 9. Elsevier, 2001.
- [2] Albert Kh. Gilmutdinov. Atomic absorption, theory. In John C. Lindon, editor, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 33 – 42. Elsevier, Oxford, 1999.
- [3] P.J. Potts. 15.9 - principles of atomic spectroscopy. In Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian, editors, *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, pages 171 – 180. Elsevier, Oxford, second edition edition, 2014.
- [4] Steve J. Hill and Andy S. Fisher. Atomic absorption, methods and instrumentation. In John C. Lindon, editor, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 24 – 32. Elsevier, Oxford, 1999.
- [5] Marcos S. Gomes, Lilian C. Trevizan, and Joaquim A. Nobrega. Uso de scanner em espectrofotometria de absorcao molecular: Aplicacao em experimento didatico enfocando a determinacao de acido ascorbico. *Quimica Nova*, 31(6):1577 – 1581, 2008.
- [6] M.C. Ortiz, L.A. Sarabia, M.S. Sanchez, and A. Herrero. 1.02 - quality of analytical measurements: Statistical methods for internal validation. In Steven D. Brown, Roma Tauler, and Beata Walczak, editors, *Comprehensive Chemometrics*, pages 17 – 76. Elsevier, Oxford, 2009.

- [7] Vagner Morais and Claudio Vieira. *Fundamentos basicos de programacao, computacao e visualizacao; Toolbox dos dominios da Engenharia e Matematica; Desenvolvimento de interfaces graficos*. Editora de Informatica, R. D. Estefania, 2006.
- [8] Jia Li. Application of image enhancement method for digital images based on retinex theory. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124(23):5986 – 5988, 2013.
- [9] S. Dutta, S.K. Pal, S. Mukhopadhyay, and R. Sen. Application of digital image processing in tool condition monitoring: A review. *{CIRP} Journal of Manufacturing Science and Technology*, 6(3):212 – 232, 2013.
- [10] Ahmed A. M. Sharadqeh. Linear model of resolution and quality of digital images. *Contemporary Engineering Sciences*, 5(6):273 – 279, 2012.
- [11] Harmeet Kaur Kelda and Prabhpreet Kaur. A review: Color models in image processing. *Int. J. Computer Technology*, 5(2):319 – 322, 2014.
- [12] Katherine Leon, Domingo Mery, Franco Pedreschi, and Jorge Leon. Color measurement in lab units from {RGB} digital images. *Food Research International*, 39(10):1084 – 1091, 2006. Physical Properties {VI}.
- [13] Cheng-Jin Du and Da-Wen Sun. Learning techniques used in computer vision for food quality evaluation: a review. *Journal of Food Engineering*, 72(1):39 – 55, 2006.
- [14] Cheng-Jin Du and Da-Wen Sun. Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation. *Trends in Food Science Technology*, 15(5):230 – 249, 2004.
- [15] Sanjay Chaudhary and Bhavesh Prajapati. Quality analysis and classification of bananas. *International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering*, 4:869 – 874, 2014.
- [16] Majid Rashidi, Keyvan Seyfi, , and Mohammad Gholami. Determination of kiwifruit volume using image processing. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 2(6):17 – 22, 2007.

- [17] Shiv Ram Dubey, Pushkar Dixit, Nishant Singh, and Jay Prakash Gupta. Infected fruit part detection using k-means clustering segmentation technique. *International Journal of Artificial Intelligence and Interactive Multimedia*, 2(2):65 – 72, 2013.
- [18] Domingo Mery and Franco Pedreschi. Segmentation of colour food images using a robust algorithm. *Journal of Food Engineering*, 66(3):353 – 360, 2005.
- [19] Akira Mizushima and Renfu Lu. An image segmentation method for apple sorting and grading using support vector machine and otsus method. *Computers and Electronics in Agriculture*, 94(0):29 – 37, 2013.
- [20] Karla Danielle Tavares Melo Milanez and Marcio Jose Coelho Pontes. Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques. *Microchemical Journal*, (0):1 – 27, 2013.
- [21] F. Guevara-Hernandez and J. Gomez-Gil. A machine vision system for classification of wheat and barley grain kernels. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 9(3):672 – 680, 2011.
- [22] Kuo-Yi Huang. Detection and classification of areca nuts with machine vision. *Computers Mathematics with Applications*, 64(5):739 – 746, 2012. Advanced Technologies in Computer, Consumer and Control.
- [23] Alberto Tellaeché, Gonzalo Pajares, Xavier P. Burgos-Artizzu, and Angela Ribeiro. A computer vision approach for weeds identification through support vector machines. *Applied Soft Computing*, 11(1):908 – 915, 2011.
- [24] Da-Wen Sun and Tadhg Brosnan. Pizza quality evaluation using computer vision: part 1 pizza base and sauce spread. *Journal of Food Engineering*, 57:81 – 89, 2003.
- [25] Kit L. Yam and Spyridon E. Papadakis. A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. *Journal of Food Engineering*, 61:137 – 142, 2004.

- [26] Franco Pedreschi, Jorge Leon, Domingo Mery, and Pedro Moyano. Development of a computer vision system to measure the color of potato chips. *Food Research International*, 39:1092 – 1098, 2006.
- [27] Vilbett Briones and Jose M. Aguilera. Image analysis of changes in surface color of chocolate. *Food Research International*, 38:87 – 94, 2005.
- [28] Poliana M. Santos, Peter D. Wentzell, and Edenir R. Pereira Filho”. Scanner digital images combined with color parameters a case study to detect adulterations in liquid cows milk. *Food Anal. Methods*, 5:89 – 95, 2012.
- [29] P. Rajbhandari and P.S. Kindstedt. Development and application of image analysis to quantify calcium lactate crystals on the surface of smoked cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 88(12):4157 – 4164, 2005.
- [30] Alessandra Borin, Marco Flores Ferrao, Cesar Mello, Livia Cordi, Luiz C. M. Pataca, Nelson Duran, and Ronei J. Poppi. Quantification of lactobacillus in fermented milk by multivariate image analysis with least-squares support-vector machines. *Anal Bioanal Chem*, 387:1105 – 1112, 2007.
- [31] Gamraikreo Djaowe, Laurent Bitjoka, Ousman Boukar, David Gabriel Libouga, and Beldo Waldogo. Measurement of the rennet clotting time of milk by digital image sequences processing. *Journal of Food Engineering*, 114(2):235 – 241, 2013.
- [32] Maria Lourdes Gonzalez-Miret Martin, Wei Ji, Ronnier Luo, John Hutchings, and Francisco J. Heredia. Measuring colour appearance of red wines. *Food Quality and Preference*, 18(6):862 – 871, 2007.
- [33] Adamastor Rodrigues Torres, Wellington da Silva Lyra, Stefani Iury Evangelista de Andrade, Renato Allan Navarro Andrade, Edvan Cirino da Silva, Mario Cesar Ugulino Araujo, and Edvaldo da Nobrega Gaiao. A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid - base titration without indicator. *Talanta*, 84(3):601 – 606, 2011.
- [34] Bruno G. Botelho, Luciana P. de Assis, and Marcelo M. Sena. Development and analytical validation of a simple multivariate calibration method using

- digital scanner images for sunset yellow determination in soft beverages. *Food Chemistry*, 159(0):175 – 180, 2014.
- [35] Silvana Licodiedoff, Rosemary Hoffmann Ribani, Ana Mery de Oliveira Camlofski, and Marcelo Kaminski Lenzi. Use of image analysis for monitoring the dilution of physalis peruviana pulp. *Brazilian archives of Biology and Technology*, 56(3):467 – 474, 2013.
- [36] Mariana da S. Godinho, Raquel O. Pereira, Keysi de O. Ribeiro, Fernando Schmidt, and Anselmo E. de Oliveira. Classificacao de refrigerantes atraves de analise de imagens e analise de componentes principais (pca). *Quim. Nova*, 31(6):1485 – 1489, 2008.
- [37] Amara Dar, Umer Shafique, Jamil Anwar, Waheed uz Zaman, and Arooj Naseer. A simple spot test quantification method to determine formaldehyde in aqueous samples. *Journal of Saudi Chemical Society*, (0):–, 2012.
- [38] M. Lutfi Firdaus, Wiwit Alwi, Ferli Trinoveldi, Iman Rahayu, Lena Rahmidar, and Kancono Warsito. Determination of chromium and iron using digital image-based colorimetry. *Procedia Environmental Sciences*, 20(0):298 – 304, 2014. The 4th International Conference on Sustainable Future for Human Security {SUSTAIN} 2013.
- [39] Mohsen Kompany-Zareh, Mahboubeh Mansourian, and Fariba Ravaee. Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of fe(iii) using a computer controlled hand-scanner. *Analytica Chimica Acta*, 471(1):97 – 104, 2002.
- [40] Angel Lopez-Molinero, David Linan, Daniel Sipiara, and Raquel Falcon. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. application for titanium determination in plastics. *Microchemical Journal*, 96(2):380 – 385, 2010. Polar Chemistry.
- [41] Allegra Viviane Yallouz, Sydney Paciornik, Reinaldo C. Campos, and Dani Gannerman. Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests. *Chem. Soc.*, 17(1):156 – 161, 2006.

- [42] Stefani Iury E. Andrade, Marcelo B. Lima, Inaka S. Barreto, Wellington S. Lyra, Luciano F. Almeida, Mario C.U. Araujo, and Edvan C. Silva. A digital image-based flow-batch analyzer for determining al(iii) and cr(vi) in water. *Microchemical Journal*, 109:106 – 111, 2013.
- [43] Xiaofeng Yuan, Hongwei Zhang, and Zhihuan Song. A soft-sensor for estimating copper quality by image analysis technology. *International Conference on Control and Automation (ICCA)*, pages 991 – 996, 2013.
- [44] Fabiola Manhas Verbi Pereira and Maria Izabel Maretti Silveira Bueno. Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints. *Analytica Chimica Acta*, 588(2):184 – 191, 2007.
- [45] Aleksandro Mendes Zimer, Emerson Costa Rios, Paulo de Carvalho Dias Mendes, Wesley Nunes Goncalves, Odemir Martinez Bruno, Ernesto Chaves Pereira, and Lucia Helena Mascaro. Investigation of {AISI} 1040 steel corrosion in {H<sub>2</sub>S} solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques. *Corrosion Science*, 53(10):3193 – 3201, 2011.
- [46] Ke Du, Yang Wang, Bing Chen, Kai Wang, Jinsheng Chen, and Fuwang Zhang. Digital photographic method to quantify black carbon in ambient aerosols. *Atmospheric Environment*, 45:7113 – 7120, 2011.
- [47] Jorge L. G. F. S. Costa Pereira. *Caracterizacao e Validacao de metodos analiticos*. Departamento de Quimica da Universidade de Coimbra, 2011.
- [48] Alberto Antonio Caria Canelas Pais. *Quimiometria e Reconhecimento de padrao*. Departamento de Quimica da Universidade de Coimbra, 2013.

# Apêndice A

Fotografias dos fios de lã adquiridas com nos três dias diferentes

## A.1 Com o dispositivo câmera digital

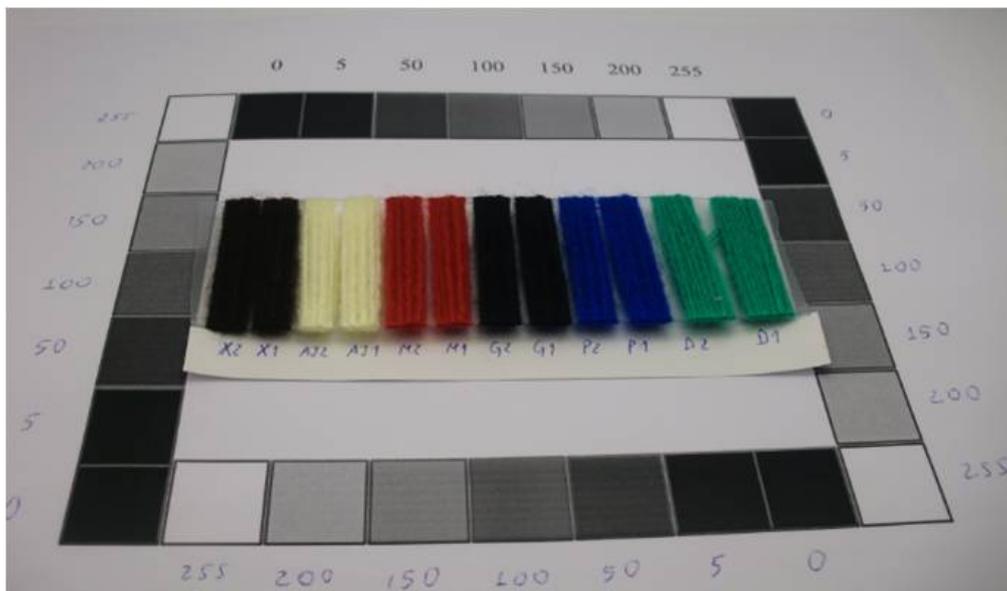


Figura A.1: Fotografia obtida no primeiro dia de experiência.

APÊNDICE A. FOTOGRAFIAS DOS FIOS DE LÃ ADQUIRIDAS COM NOS TRÊS DIAS DIFERENTES 103

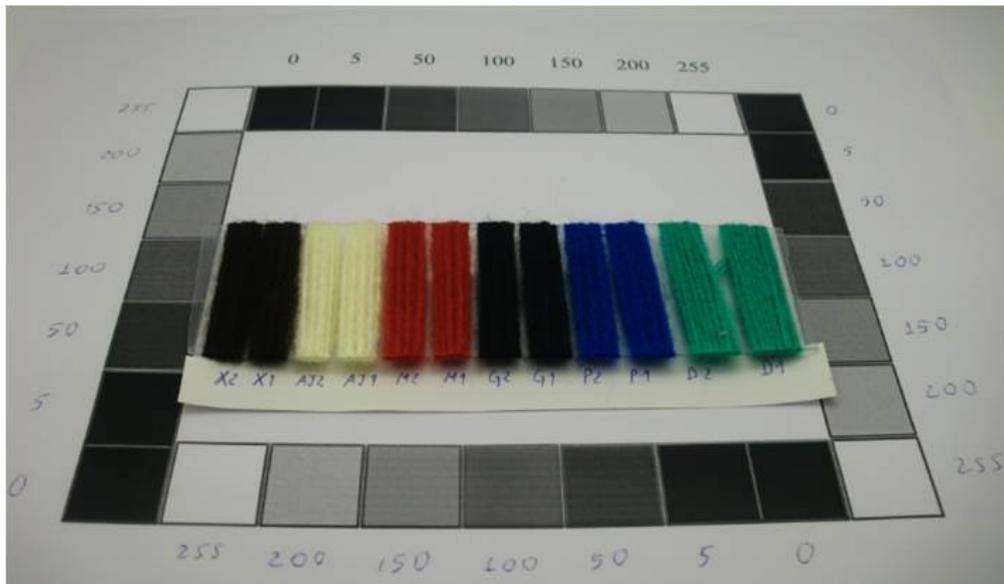


Figura A.2: Fotografia obtida no segundo dia de experiência.

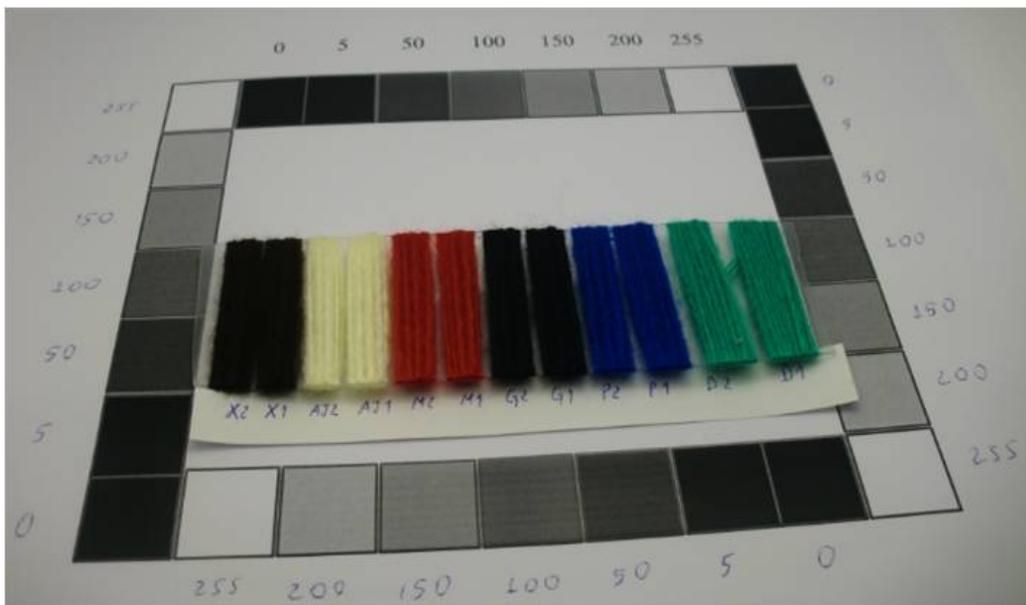


Figura A.3: Fotografia obtida no terceiro dia de experiência.

**A.2** Com o dispositivo scanner



Figura A.4: Imagem dos fios de lã adquirida com o scanner.

# Apêndice B

**Programa desenvolvido em Matlab para obter os valores médios RGB**

```
% sample a RGB pixelbox in a guiven image img
function [X, A]=jimcalc (x1,y1,x2,y2,img)
% X -> image coordinates ; A -> averaged layers: R, G, B, RG, RB, GB, RGB
xi=min(x1,x2);xf=max(x1,x2);yi=min(y1,y2);yf=max(y1,y2);X=[xi yi xf yf];
%xi,xf,yi,yf
R=img(yi:yf,xi:xf,1);G=img(yi:yf,xi:xf,2);B=img(yi:yf,xi:xf,3);

[nl,nc]=size(R);np=nl*nc;
R=reshape(R,np,1);
G=reshape(G,np,1);
B=reshape(B,np,1);

RG=[R ; G];RB=[R ; B];GB=[G ; B];RGB=[R ; G ; B];

Am(1)=mean(R);Am(2)=mean(G);Am(3)=mean(B);
%Am(4)=mean(RG);Am(5)=mean(RB);Am(6)=mean(GB);Am(7)=mean(RGB);

Ar(1)=median(R);Ar(2)=median(G);Ar(3)=median(B);
%Ar(1)=prctile(R,50);Ar(2)=prctile(G,50);Ar(3)=prctile(B,50);
%Ar(4)=prctile(RG,50);Ar(5)=prctile(RB,50);Ar(6)=prctile(GB,50);Ar(7)=prctile(RGB,50);
```

*APÊNDICE B. PROGRAMA DESENVOLVIDO EM MATLAB PARA OBTER OS VALORES MÉDIOS RGB106*

```
%Af(1)=mode(R);Af(2)=mode(G);Af(3)=mode(B);
%Af(4)=mode(RG);Af(5)=mode(RB);Af(6)=mode(GB);Af(7)=mode(RGB);

%Res=[Ar(1:3) Af(1:3) Am(1:3)]; %estimativas: MEDIANA MODA ME-
DIA
%Disp=[Ar(1:3) ; Af(1:3) ; Am(1:3)]

Res=[Ar(1:3) Am(1:3)]; %estimativas: MEDIANA MODA MEDIA
Disp=[Ar(1:3) ; Am(1:3)]

fo=fopen('res_jimcalc.csv','a');
fprintf(fo,'%f',Res,X(1:4));fprintf(fo,'\n');
fclose(fo);

return
```