

Artigo

Determinação de Manganês em Pilhas Utilizando um Scanner

Colzani, H.; Scolaro, A. M. T.; Gelinski, J. M. L. N.; Borges, E. M.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1672-1685. Data de publicação na Web: 28 de junho de 2017

<http://rvq.s bq.org.br>**Manganese Determination in Battery Using a Flatbed Scanner**

Abstract: This manuscript describes a laboratory practice for chemistry teaching, it consists in determination of manganese percentage (m/m) in battery using digital images obtained with a flatbed scanner. 100 mg of battery were digested in nitric acid and oxidized to MnO_4^- using IO_4^- . Calibration solutions were prepared by successive dilutions of a KMnO_4 solution. Calibration solutions and sample solutions were placed in a 96 microwells plate, then, the plaque was scanned and RGB values were extracted from scanned image using ImageJ. Manganese percentage in battery was also carried out using a spectrophotometer at 526 nm, where both methods showed equivalent results at a 95% confidence interval.

Keywords: RGB; flatbed scanner; ImageJ; Mn.

Resumo

Este artigo descreve um prática de laboratório para o ensino de química, ela consiste em determinar a percentagem de manganês em pilhas utilizando imagens digitais adquiridas com um scanner. 100 g do recheio da pilha são oxidados a MnO_4^- utilizando IO_4^- . As curvas de calibração são preparadas pela diluição sucessiva de uma solução de KMnO_4 . As soluções da curva de calibração e das amostras são colocadas em uma placa de 96 micropoços, a placa é colocada em um scanner e a imagem digital obtida tem seus valores de RGB utilizando o ImageJ. A percentagem de manganês nas pilhas também foi determinada utilizando um espectrofotômetro a 526 nm, onde ambos os métodos forneceram resultados equivalentes em um intervalo de confiança de 95%.

Palavras-chave: RGB; flatbed scanner; ImageJ; Mn.

* Universidade Regional de Blumenau, Departamento de Química, FURB, Campus 1, Rua Antônio da Veiga, 140, Victor Konder, CEP 89012-900 Blumenau-SC, Brasil.

✉ marcelborgesb@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170096](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170096)

Determinação de Manganês em Pilhas Utilizando um Scanner

Heloisa Colzani,^a Adriana Maria T. Scolaro,^b Jane Mary L. Neves Gelinski,^b
Endler Marcel Borges^{a,b,*}

^a Universidade Regional de Blumenau, Departamento de Química, FURB, Campus 1, Rua Antônio da Veiga, 140, Victor Konder, CEP 89012-900 Blumenau-SC, Brasil.

^b Universidade do Oeste de Santa Catarina, Núcleo Biotecnológico, Rua Paese, 198, Bairro Universitário-Bloco K, 89560-000 Videira-SC, Brasil.

* marcelborgesb@gmail.com

Recebido em 14 de março de 2017. Aceito para publicação em 21 de junho de 2017

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais e reagentes

2.2. Equipamentos

2.3. Digestão das pilhas e oxidação do manganês a permanganato

2.4. Preparo das curvas analíticas

2.5. Obtenção das imagens digitais

2.6. Extração de RGB das imagens digitais utilizando o ImageJ

2.7. Extração de RGB das imagens digitais utilizando o r-project

3. Resultados e Discussão

3.1. Obtenção das imagens digitais

3.2. Curvas de calibração

3.3. Desvio-Padrão e intervalo de confiança como Estimativa da Incerteza Experimental

4. Conclusão

1. Introdução

Os métodos baseados na absorção da luz na região do visível são chamados de métodos colorimétricos. Atualmente, mesmo após o desenvolvimento de diversas técnicas instrumentais, estes métodos ainda são os mais utilizados, porque são simples, baratos e rápidos.¹ No entanto, não são todas as

instituições de ensino que podem arcar com os custos de aquisição e a manutenção de espectrofotômetros.²

Durante a graduação e o ensino médio, é necessário ensinar métodos colorimétricos. No entanto, muitas vezes, espectrofotômetros não estão disponíveis. Portanto, Kohl e colaboradores³ demonstram que a concentração de uma substância pode

ser determinada utilizando imagens digitais.³

Os parâmetros utilizados em um sistema de cores RGB (vermelho, verde e azul) têm valores entre 0 e 255. O modelo RGB é um modelo somatório das cores que usa os valores de três cores primárias para fornecer a cor exibida. De maneira análoga, o modelo HLS (Hue-Lightness-Saturation) usa os valores de H, L e S para fornecer a cor exibida.⁴

Nos últimos anos, as imagens digitais obtidas com câmeras, *smartphones* e scanners foram utilizadas extensivamente em trabalhos científicos⁵ e em práticas de ensino.^{4,6-19} Capitán-Vallvey e colaboradores,⁵ revisaram o uso de imagens digitais em diversos campos da ciência e no ensino de ciências.

As moléculas absorvem apenas determinadas cores da luz visível. Cada cor da luz tem um comprimento de onda e frequência correspondente. Assim, se um feixe de luz branca (que é composta por todas as cores da luz visível) é irradiada por meio de uma solução que contém moléculas que só absorvem a luz verde, a luz verde irá ser absorvida pelo composto, mas as outras cores (vermelho, laranja, amarelo, azul, violeta) vão passar através da amostra e a cor observada é a soma das cores que passam através da amostra.⁶

A cor observada de um composto dissolvido em solução depende da frequência da luz que o mesmo absorve. Por exemplo, água parece incolor, porque não absorve luz visível. Portanto, toda a luz visível que é irradiada em uma amostra de água vai passar diretamente através dela deixando o fluxo de luz praticamente inalterado.⁶

Por outro lado, os complexos de cobre, muitas vezes, têm coloração azul em solução, porque tendem a absorver a luz a partir da extremidade vermelha-laranja do espectro visível transmitindo a luz da extremidade azul-violeta do espectro.⁶

A absorvância é definida de acordo com a Equação 1. A potência de um feixe (P), transmitida através de uma célula com a solução do analito, é comparada com a

potência que atravessa uma célula idêntica contendo somente o solvente ou o branco dos reagentes (P₀). De acordo com a lei Beer-Lambert a absorvância é proporcional à concentração do analito.¹⁹

$$A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

Kuntzleman & Jacobson⁶ propuseram um experimento didático onde a instrumentação e procedimentos envolvidos na espectrofotometria de absorção são simulados usando uma câmera de telefone celular (*smarthphone*) para determinar a concentração de cobre em solução.⁶ Neste experimento, para a quantificação da concentração de cobre em solução, cubetas com soluções de cobre de diferentes concentrações e contendo apenas água destilada foram colocadas frente a um fundo vermelho, posteriormente o valor de R foi determinado utilizando o *app* ColorMeter. A concentração de cobre em cada solução foi determinada utilizando a Equação 2, onde R é o valor do vermelho obtido de uma solução que contenha cobre e R₀ é o valor do vermelho obtido para uma solução que contenha apenas água destilada. Na determinação da concentração do cobre, foi utilizado um fundo vermelho porque o Cu²⁺ em solução é azul, a coloração azul desta solução significa que a mesma absorve o vermelho da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente azul de forma inalterada.

$$A = -\log\left(\frac{R}{R_0}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

Quanto ao ensino de química, Gomes e colaboradores,⁴ utilizaram imagens digitais obtidas com um *scanner* para quantificar a concentração de vitamina C em medicamentos líquidos, utilizados em casos de deficiência ou aumento das necessidades de vitamina C. O método colorimétrico do azul da Prússia foi utilizado,²⁰ as soluções

foram colocadas nos poços de uma peça de plástico, posteriormente, a peça foi colocada em um *scanner* e a imagem foi obtida, os valores RGB foram extraídos com software Adobe Photoshop e os valores do canal B foram utilizados para determinar a concentração de vitamina C.

A taxa de oxidação de um prego em condições que simulam a água do mar é um experimento que requer uma balança de precisão, visto que, a taxa de oxidação do ferro é baixa. Como balanças de precisão possuem custos elevados, a concentração de Fe^{2+} oriunda da oxidação do prego foi determinada pela coloração vermelha obtida, quando o Fe^{2+} reage com a 1,10-fenantrolina. A concentração de Fe^{2+} foi determinada utilizando os valores de G e B extraídos das imagens digitais. Os valores RGB foram extraídos com o r-project e o programa também foi utilizado para filtrar as imagens.¹⁶

Montangero determinou a concentração de cobre em soluções, o método utilizado consistia apenas em apontar os *smarthphones* para balões volumétricos contendo os padrões (5, 10 e 15 g/100 mL) e a amostra, os valores de H para cada solução foram obtidos utilizando o aplicativo Color Grab, uma curva de calibração analítica H vs concentração de Cu^{2+} foi construída e a concentração da solução de Cu^{2+} determinada. Neste artigo, o autor destacou que a curva de calibração não é linear, devido a influência da luz ambiente.¹⁷

Neste contexto, tendo em vista limitações financeiras e as novas diretrizes curriculares, uma prática de ensino, onde o manganês presente nas pilhas é oxidado a permanganato e, posteriormente, é quantificado utilizando imagens digitais.

Quando um espectrofotômetro está disponível, a quantificação de manganês pode ser feita simultaneamente utilizando um espectrofotômetro e imagens digitais.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais e reagentes

Ácido nítrico (65%) e ácido fosfórico (85%) da Synth (São Paulo, Brasil) e periodato de potássio (KIO_4) 99% da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

2.2. Equipamentos

As medidas de absorvância foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu 1800 em 526 nm e as imagens digitais foram obtidas utilizando um scanner HP ScanJet G2710

2.3. Digestão das pilhas e oxidação do manganês a permanganato.

As pilhas devem ser abertas e apenas a parte negra deve ser retirada. A parte negra da pilha contém entre muitas substâncias o manganês que pode estar em diferentes estados de oxidação, como, por exemplo, Mn^{2+} e MnO_2 .

A massa do recheio das pilhas, que deve ser utilizada neste experimento, deve estar ao redor de 100 mg e ser pesada em balança analítica. O recheio das pilhas pode ser pesado em um frasco ou Becker, onde a amostra será, posteriormente, digerida.

Os alunos podem ser separados em duplas e os resultados obtidos por cada grupo utilizando espectroscopia na região do visível e imagens digitais podem ser comparados usando o programa Microsoft Excel. Neste trabalho, são apresentados os resultados obtidos por 4 duplas de estudantes utilizando imagens digitais e um espectrofotômetro a 526 nm.

Inicialmente, 100 mg do recheio das pilhas, foram adicionados a 20 mL de água

destilada e 10 mL de ácido nítrico concentrado. A solução aquecida até a ebulição por 15 minutos, resfriada em banho de gelo e filtrada em papel de filtragem lenta a vácuo.

Após o procedimento de filtração, o manganês foi oxidado a permanganato. O procedimento de oxidação do manganês a permanganato consiste em adicionar 10 mL de ácido fosfórico concentrado e 100 mg de KIO_4 . Após a adição de ácido fosfórico concentrado e do agente oxidante (100 mg de KIO_4) a amostra foi aquecida até o aparecimento da coloração roxa, que é característica do permanganato. Assim que a solução desenvolveu coloração roxa, o aquecimento foi então interrompido e a solução resfriada. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão de 250 mL e o volume completado até o menisco, 25 mL desta solução foram transferidos para um balão de 100 mL e o volume completado até o menisco.

A massa do agente oxidante não necessita ser pesada com precisão. Se após a adição do agente oxidante não se observar o desenvolvimento de cor, mais 100 mg do agente oxidante devem ser adicionados a solução.

Todos os processos de digestão e de oxidação do manganês devem ser realizados dentro de capela de exaustão de gases e o Becker não deve ser retirado da capela antes de ser resfriado.

2.4. Preparo das curvas analíticas

Para o preparo das curvas analíticas uma solução 15 mg L^{-1} de manganês (solução de trabalho) deve ser utilizada.

Neste experimento uma solução estoque de concentração aproximada de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 foi padronizada com 10 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato de sódio com 20 mL de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} . Após a padronização, 10 mL desta solução foram diluídos em um balão de 500 mL para preparar a solução de trabalho.

Normalmente, a padronização do permanganato com oxalato é feita a quente. No entanto, não há necessidade de fazer a titulação a quente. O Mn^{2+} formado durante a titulação catalisa a reação.^{22,23}

A titulação do oxalato com permanganato pode ser feita a frio, desde que um volume maior de permanganato seja adicionado para catalisar a reação. Portanto, 20 mL permanganato devem ser adicionados diretamente a solução e agitada até o desaparecimento da coloração roxa do permanganato. Após estes 20 mL, a titulação deverá ser feita lentamente, o Mn^{2+} vai catalisar a reação entre o permanganato e o oxalato fazendo com que a reação ocorra rapidamente.

A reação do permanganato com o oxalato é descrita na Reação 1.^{22,23}



O cálculo da concentração do permanganato pode ser realizado utilizando a equação 3 onde, $C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ é concentração da solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. $V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ é o volume da

solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10 mL, C_E é a concentração da solução estoque de KMnO_4 e V_{Eq} é o volume de equivalência.

$$5C_E V_{\text{Eq}} = 2C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \quad \text{Eq. 3}$$

A concentração de manganês na solução trabalho pode ser determinada em mg L^{-1} utilizando Equação 4 onde C_e é a concentração da solução de KMnO_4 na solução de estoque em mol L^{-1} , V_e é o volume desta solução que foi adicionado ao balão em mL, 10 mL, V_f é o volume do balão em mL, 500 mL, e MA é a massa atômica do manganês, $54,938 \text{ g mol}^{-1}$.

$$C (\text{mg L}^{-1}) = (C_e V_e \cdot \text{MA} \cdot 1000) / V_f \quad \text{Eq. 4}$$

A solução de trabalho, concentração de 15 mg L^{-1} de manganês, deve ser adicionada a uma bureta e volumes de 5 mL (Mn1), 10 mL (Mn2), 15 mL (Mn3), 20 mL (Mn4) e 25 mL (Mn5) devem ser adicionados a balões de 100 mL e o volume completado até o menisco. A concentração de manganês em mg L^{-1} , nestes balões, pode ser determinada utilizando a Equação 5 onde, V_{KMnO_4} é o volume adicionado da solução trabalho que está sendo adicionada aos balões, C_{KMnO_4} é a concentração de manganês que foi determinado previamente pela Equação 5 e 100 mL é o volume do balão.

$$C (\text{mg L}^{-1}) = (C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}) / 100 \text{ mL} \quad \text{Eq. 5}$$

2.5. Obtenção das imagens digitais

As imagens foram obtidas colocando as placas de 96 micropoços em um scanner, HP Scanjet G2710, cobertas com um fundo branco, por exemplo, folha branca de EVA (etil, vinil e acetato). As imagens foram

obtidas com 300 pontos por polegada (*dots per inch*, dpi) no formato *Joint Photographic Experts Group* (JPEG), as opções de correção automática da imagem pelo *software* foram desabilitadas, o *software* do scanner era o HP Scanning

Pequenas alíquotas das soluções da curva de calibração e das amostras foram adicionadas aos poços de uma placa de 96 micropoços. A placa de 96 micropoços foi colocada em um scanner e a imagem obtida, como é ilustrado na Figura 1. As soluções das amostras de pilhas foram colocadas nos poços A-D, onde cada solução da amostra foi colocada em três poços da placa de 96 micropoços. As soluções das curvas de calibração foram colocadas nos poços Mn1-Mn5, cada solução da curva de calibração foi colocada em três poços da placa de 96 micropoços. Os poços contendo apenas água destilada receberam o nome *Blank*.

2.6. Extração de RGB das imagens digitais utilizando o ImageJ.

O ImageJ é um software de uso livre muito utilizado para processamento e análises de imagens.^{11,24}

A extração dos valores RGB das imagens digitais pode ser feita facilmente utilizando o software ImageJ, enquanto a utilização do *plugin Readplate* torna o processo mais rápido e um dos valores de RGB pode ser extraído simultaneamente de todos os pratos.

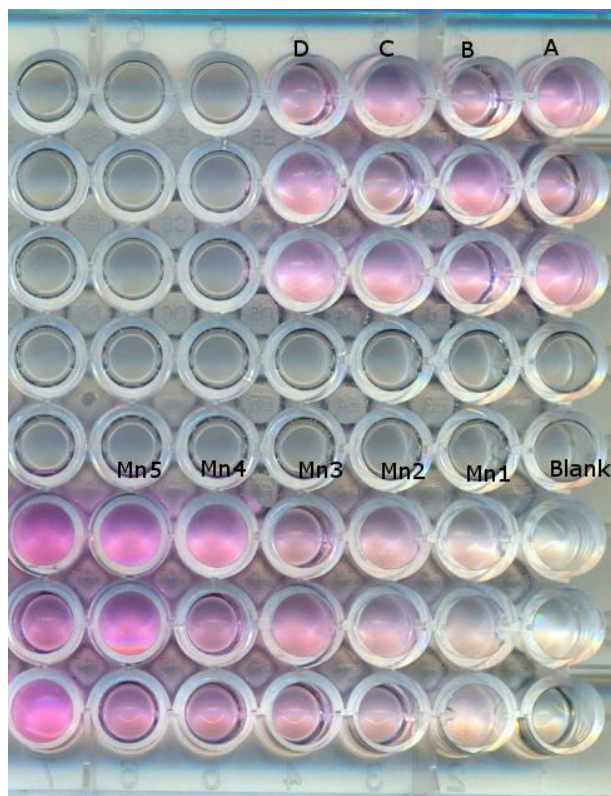


Figura 1. Placa de 96 micropoços contendo alíquotas em cada poço das amostras e da curva de calibração

Os valores de G , extraídos de cada um dos poços na Figura 3, foram inseridos na Equação 6 e a absorbância determinada. Na Equação 6, G são os valores do verde extraídos dos poços da placa de 96 micropoços que contém permanganato (Mn1-Mn5 e A-D, na Figura 2) e G_0 são os valores do verde extraídos dos poços da placa de 96 micropoços que contém apenas água deionizada (*Blank*, na Figura 2).

$$A = -\log\left(\frac{G}{G_0}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

O aluno poderá obter os valores de G de cada um dos poços da placa de 96 micropoços utilizando o ImageJ.

No ImageJ, basta clicar em *File* e *Open*. Em *Open*, selecione a figura em que se deseja extrair os valores de RGB.

Após abrir a imagem, clique no círculo que aparece logo abaixo item *File*. Posicione o círculo sobre os poços da placa de 96 micropoços que se deseja extrair os valores de RGB. Aperte "Ctrl+H" para abrir a janela *Histogram*. A janela *Histogram* mostra a média e o desvio padrão dos valores RGB na região da figura selecionada. Basta clicar em RGB para obter a média e o desvio padrão de cada um dos valores de RGB, como é mostrado na Figura 2. O círculo de seleção pode ser movido utilizando o *mouse* ou as teclas \rightarrow \uparrow \leftarrow \downarrow .

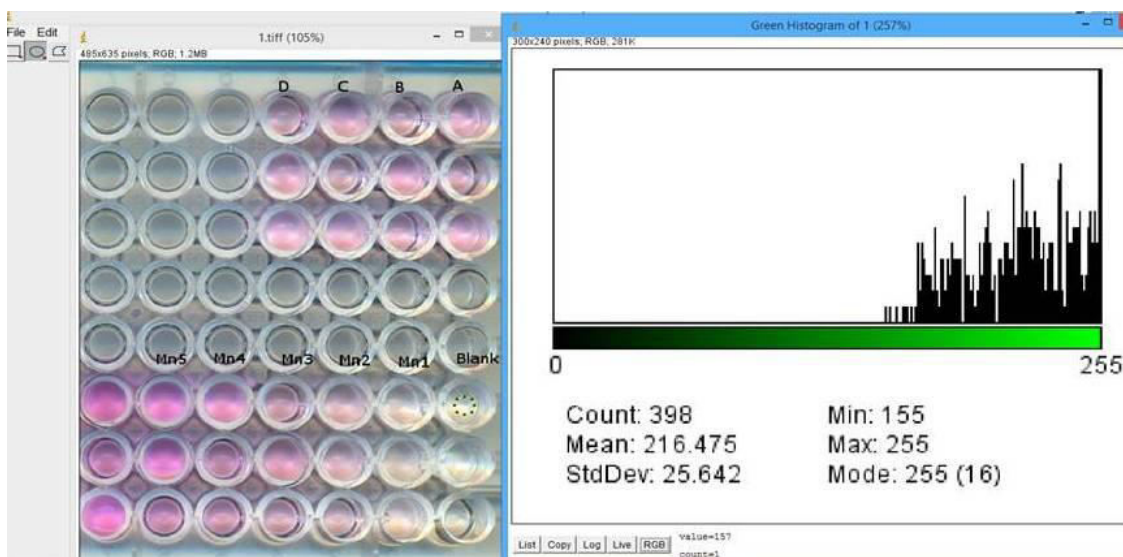


Figura 2. Obtenção dos valores RGB de uma imagem digital utilizando o software ImageJ

Extrair os valores de G das imagens em cada um dos poços da placa de 96 micropoços pode ser um processo tedioso. No entanto, é possível utilizar um *plugin* do ImageJ para extrair os valores de G de todos os 96 poços simultaneamente.

O primeiro passo é instalar o *plugin*. Para tanto, basta clicar no link: <http://imagej.nih.gov/ij/macros/ReadPlate.txt> e seguir os seguintes passos:

- 1) Copiar o texto para um arquivo .txt e salvar na pasta *plugin* do ImageJ
- 2) Clicar em *Plugins* e *Install*.
- 3) Salvar com o nome *Readplate*
- 4) Abrir a imagem no ImageJ clicando em "Open", "File" e selecionando a imagem da placa de toque.
- 5) Utilize o cursor para determinar as coordenadas X e Y do prato na posição A1 e do prato na posição H12.
- 6) Utilize o *Plugins*, clicando em "*Plugins*" e "*Readplate*",
- 7) Seleciona a cor que deseja extrair, na janela *Measurements* e clique em *Ok*.
- 8) Na janela "*Grid Parameters*" que irá aparecer, Digite os valores de X e Y para os

pratos A1 e H12

2.7. Extração de RGB das imagens digitais utilizando o r-project.

O r-project é um software gratuito que possibilita diversos tratamentos das imagens digitais.^{12,16} O software r-project é de uso livre.²⁵

A extração de RGB das imagens digitais utilizando o r-project, necessita que cada poço da microplaca de 96 poços seja recortado em tamanhos iguais e, posteriormente, processados no r-project. Muitos alunos de graduação acharam este procedimento complicado, portanto todas as imagens e protocolos utilizados para obter as curvas de calibração e quantificar a porcentagem de manganês nas amostras está disponível em um link do Google Drive,²⁶ este procedimento é interessante para professores que desejarem realizar as práticas de laboratório propostas por Moraes.^{12,16}

3. Resultados e Discussão

3.1. Obtenção das imagens digitais

O objetivo inicial desta prática de ensino era determinar a concentração de manganês nas soluções utilizando um *app*, como descrito por Montangero,¹⁷ as soluções eram preparadas em balões volumétricos e a concentração de manganês determinadas utilizando os valores de H ou de G que eram medidos diretamente com o *app* Color Grab, como é ilustrado na Figura 3a, mas as curvas de calibração não se mostraram lineares.

Posteriormente, tentamos pegar todos os balões em uma única fotografia e determinar os valores de G utilizando o ImageJ (Figura 3b), mas as curvas de calibração não se mostraram lineares.

A exemplo dos trabalhos de dos Santos Benedetti et al.,^{27,28} nós tentamos adquirir as imagens utilizando *spot tests*, em

cima da bancada sem qualquer preocupação com o efeito da luz ambiente (Figura 3c) e *spot tests* dentro de uma caixa de papelão para evitar a luz ambiente (Figura 3d). No entanto, mais uma vez, as curvas analíticas de calibração não se mostraram lineares.

Por fim, a exemplo do trabalho de Campos et al.,² as soluções foram colocadas em cubetas e fotografadas (Figura 3f), onde tomamos o cuidado de capturar todas as cubetas na mesma fotografia. No entanto, mais uma vez, as curvas analíticas de calibração não se mostraram lineares.

Os insucessos descritos na Figura 3 se devem a luz ambiente que ilumina de maneira não homogênea a amostra. Desta forma, a aquisição das imagens digitais foi feita em um *scanner* de mesa, como sugerido por Soldat e colaboradores,¹⁹ porque, em um *scanner*, a influência da luz ambiente é desprezível e a iluminação das amostras, durante a aquisição das imagens, é praticamente homogênea.

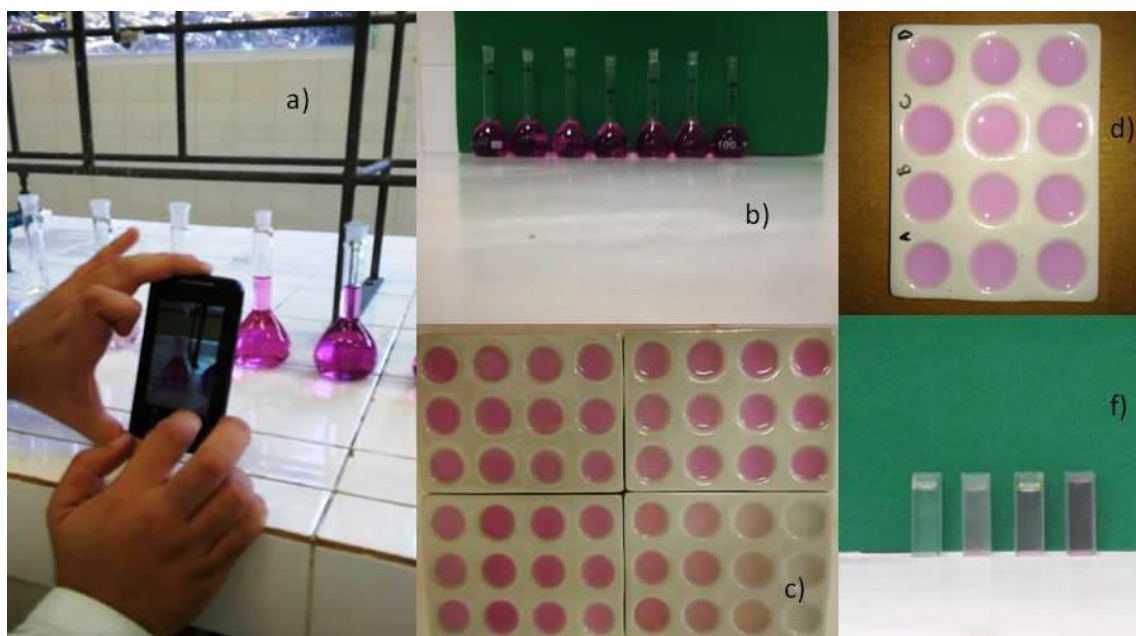


Figura 2. Determinação da concentração de manganês utilizando a) um *app* e apontando a camera do smartphone diretamente para os balões, b) uma fotografia, onde todos os balões são capturados na mesma imagem, c) *spot test*, d) *spot test* dentro de uma caixa de papelão, e) uma fotografia, onde todas as cubetas são capturadas na mesma imagem

3.2. Curvas de calibração

As soluções, obtidas pela diluição 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 25 mL da solução de trabalho (Mn1-Mn5, Figura 1), tiveram suas absorbâncias mensuradas a 526 nm, cada uma destas soluções foi colocada em três poços de uma placa de 96 micropoços e a absorbância foi determinada utilizando a Equação 6, onde G é o valor do verde de um poço que contenha permanganato e G_0 é o valor do verde para um poço que contém apenas água deionizada. As curvas analíticas obtidas com ambos os métodos são mostradas na Figura 4.

As soluções de permanganato têm coloração roxa, porque a solução absorva a luz verde. Portanto, os valores de G (verde) extraídos das imagens foram os valores que apresentaram maior variação em função da concentração de permanganato.

Figura 4 mostra as curvas de calibração obtidas utilizando o espectrofotômetro e com as imagens digitais. A curva de calibração obtida com as imagens digitais apresenta coeficiente angular maior que a curva analítica de calibração obtido com o espectrofotômetro. Ambas as curvas apresentaram linearidade aceitável, R^2 de 0.999 com o espectrofotômetro e 0.9975 com as imagens digitais utilizando a Equação 6.

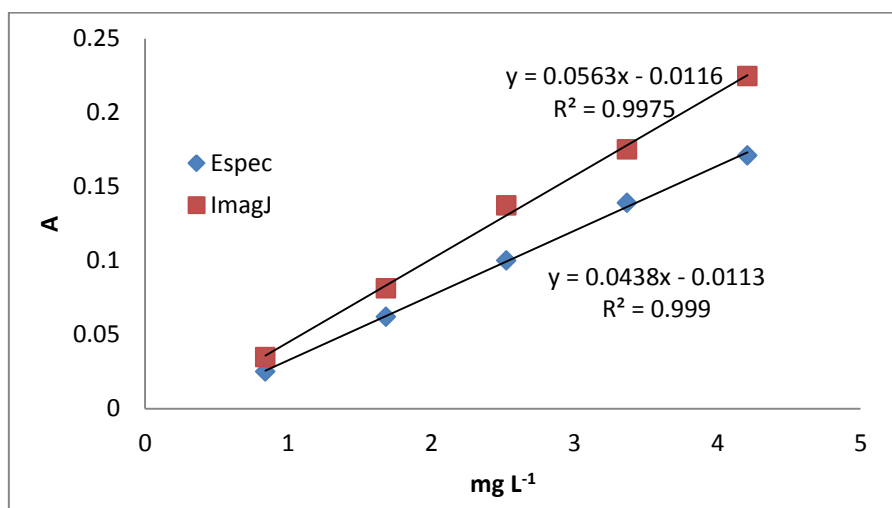


Figura 4. Absorbância vs concentração de manganês (mg L⁻¹) Curvas de calibração obtidas com as imagens digitais e com um espectrofotômetro comercial. A curva ImageJ foi obtida com os valores G, extraídos com o imageJ. A curva Espec foi obtida com um espectrofotômetro a 526 nm

Com as curvas de calibração o aluno poderá calcular a concentração de manganês nas soluções utilizando a Equação 7 onde C_{Mn} é a concentração de manganês na solução em mg L⁻¹.

$$C_{Mn} = (A - b)/a \quad \text{Eq. 7}$$

A Equação 8 é utilizada para calcular a massa de manganês presente na pilha, o manganês, em amostras de 100 mg (m) de pilha, foi oxidado a permanganato utilizando o iodato, e diluído para 250 mL, V_{Mn} , posteriormente, 25 mL desta solução, V_s , é diluída para 100 mL, V_d . Portanto, a massa de Mn na pilha é determinada pela Equação 8, onde C_{Mn} é determinado com a Equação 7. Neste caso, como V_{Mn} é 250 mL, V_d é 100 mL

e V_s é 25 mL, $V_{Mn} \times (V_d/V_s)$ é igual a 1 L, como a concentração está em mg L^{-1} e a Equação 8 transforma a concentração C_{Mn} de mg L^{-1} para massa em mg.

$$m_{Mn} = C_{Mn} \times V_{Mn} \times \frac{V_d}{V_s} \quad (4) \quad \text{Eq. 8}$$

A determinação da percentagem de manganês nas pilhas é determinada utilizando a Equação 9, onde m é a massa pesada de pilha e m_{Mn} determinada com a Equação 8.

$$\% = \left(\frac{m_{Mn}}{m} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$

No intuito de determinar se o método que utiliza imagens digitais fornece resultados equivalentes aos resultados obtidos com um espectrofotômetro, as percentagens de manganês, em quatro amostras distintas, da mesma pilha, foram determinadas utilizando ambos os métodos. (Tabela 1).

Tabela 1. Percentagem de manganês nas pilhas (gramas de Mn/ grama de pilha, m/m) obtidas utilizando o método espectrofotométrico e o método que emprega imagens digitais (ImageJ)

amostras	Método <i>espectrofotométrico</i>	ImageJ
1	2,47	2,13
2	2,38	2,13
3	2,31	2,05
4	2,08	2,24
Desvio padrão (s)	0,17	0,08
Variância	0,03	0,01
Média (m)	2,31	2,14

Na Tabela 1, de acordo com o teste F, ambos os métodos apresentam variâncias equivalentes, em um intervalo de confiança de 95%. O teste t presumindo variâncias equivalentes, mostrou que a percentagem de manganês determinada com ambos os métodos é equivalente, em um intervalo de confiança de 95%.

3.3. Desvio-Padrão e intervalo de confiança como Estimativa da Incerteza Experimental

É interessante que o aluno apresente os seus resultados com um intervalo de confiança. Podemos escolher um intervalo de confiança para estimativa da incerteza. Utilizamos a Equação 10 para determinar o intervalo de confiança, onde t é o valor t de

Student, em um determinado intervalo de confiança, s é o desvio padrão e n o número de repetições. Por exemplo, na Tabela 2, para o método que utiliza as imagens digitais, foram feitas quatro repetições ($n = 4$), o desvio padrão (s) é 0,08 e o valor t para um intervalo de confiança de 95% com três graus de liberdade é 3,18. O valor de t tabelado pode ser obtido utilizando função "INVT(intervalo de confiança; graus de liberdade) do Microsoft Excel. Neste caso, para um intervalo de confiança de 95% e três graus de liberdade, a função do Microsoft Excel fica "=INVT(0,05;3)".

Utilizando a Equação 10 e o valor de t obtido com a função INVT, o intervalo de confiança de 95% fica $\pm(3,18 * 0,08)/\sqrt{3} = \pm 0,15$. Um intervalo de confiança de 95% quer dizer que apenas 5% dos resultados

obtidos vão cair fora do intervalo 2,14 \pm 0,15 (1,99 a 2,29).

$$m \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 10}$$

4. Conclusão

A utilização de imagens digitais para a quantificação de substâncias coloridas é largamente descrita na literatura atual.⁵ A prática de ensino descrita neste manuscrito descreve como extrair os valores RGB das imagens digitais e como utilizar os valores de G (verde) para quantificar a concentração de manganês nas pilhas.

O método proposto utilizando imagens digitais fornece resultados equivalentes, em um intervalo de confiança de 95%, aos resultados obtidos com um espectrofotômetro. Portanto, o método que utiliza imagens digitais pode ser utilizado para substituir o método espectrofotométrico, quando tal equipamento não estiver disponível para a execução das práticas de ensino.

Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas e auxílio financeiro da FAPESC (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Santa Catarina), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)

Referências Bibliográficas

¹ González-Jiménez, M.; Arenas-Valgañón, J.; Céspedes-Camacho, I. F.; García-Prieto, J. C.; Calle, E.; Casado, J. Detection of Nitrite in

Water Using Minoxidil as a Reagent. *Journal of Chemical Education* **2016**, *90*, 1053. [CrossRef]

² Campos, A. R.; Knutson, C. M.; Knutson, T. R.; Mozzetti, A. R.; Haynes, C. L.; Penn, R. L.; Quantifying Gold Nanoparticle Concentration in a Dietary Supplement Using Smartphone Colorimetry and Google Applications. *Journal of Chemical Education* **2015**, *93*, 318. [CrossRef]

³ Kohl, S. K.; Landmark, J. D.; Stickle, D. F. Demonstration of Absorbance Using Digital Color Image Analysis and Colored Solutions. *Journal of Chemical Education* **2006**, *83*, 644. [CrossRef]

⁴ Gomes, M. S.; Trevizan, L. C.; Nóbrega, J. A.; Kamogawa, M. Y. Uso de scanner em espectrofotometria de absorção molecular: aplicação em experimento didático enfocando a determinação de ácido ascórbico. *Química Nova*, **2008**, *31*, 1577. [CrossRef]

⁵ Capitán-Vallvey, L. F.; López-Ruiz, N.; Martínez-Olmos, A.; Erenas, M. M.; Palma, A. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *899*, 23. [CrossRef]

⁶ Kuntzleman, T. S.; Jacobson, E. C. Teaching Beer's Law and Absorption Spectrophotometry with a Smart Phone: A Substantially Simplified Protocol. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 1249. [CrossRef]

⁷ Damasceno, D.; Toledob, T. G.; Godinho, M. S.; da Silva, C. P.; de Oliveira, S. B.; de Oliveira, A. E. Análise multivariada de imagens na química: um experimento para determinação do pH de águas potáveis. *Química Nova* **2015**, *38*, 836. [CrossRef]

⁸ Byoung-Yong, C. Smartphone-based Chemistry Instrumentation: Digitization of Colorimetric Measurements. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2012**, *33*, 549. [CrossRef]

- ⁹ Koenig, M. H.; Yi, E. P.; Sandridge, M. J.; Mathew, A. S.; Demas, J. N. J. "Open-Box" Approach to Measuring Fluorescence Quenching Using an iPad Screen and Digital SLR Camera. *Journal of Chemical Education* **2014**, *92*, 310. [CrossRef]
- ¹⁰ Blatchly, R. A.; Delen, Z.; O'Hara, P. B. J. Making Sense of Olive Oil: Simple Experiments To Connect Sensory Observations with the Underlying Chemistry. *Journal of Chemical Education* **2014**, *91*, 1623 [CrossRef]
- ¹¹ Kehoe, E.; Penn, R. L. Introducing Colorimetric Analysis with Camera Phones and Digital Cameras: An Activity for High School or General Chemistry. *Journal of Chemical Education* **2013**, *90*, 1191. [CrossRef]
- ¹² Koesdjojo, M. T.; Pengpumkiat, S.; Wu, Y.; Boonloed, A.; Huynh, D.; Remcho, T. P.; Remcho, V. T. Cost Effective Paper-Based Colorimetric Microfluidic Devices and Mobile Phone Camera Readers for the Classroom. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 737. [CrossRef]
- ¹³ Knutson, T. R.; Knutson, C. M.; Mozzetti, A. R.; Campos, A. R.; Haynes, C. L.; Penn, R. L. A Fresh Look at the Crystal Violet Lab with Handheld Camera Colorimetry. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 1692. [CrossRef]
- ¹⁴ Rice, N. P.; de Beer, M. P.; Williamson, M. E.; A Simple Educational Method for the Measurement of Liquid Binary Diffusivities. *Journal of Chemical Education* **2014**, *91*, 1185. [CrossRef]
- ¹⁵ Moraes, E. P.; da Silva, N. S.; de Moraes, C. L. M.; Neves, L. S.; Lima, K. M. G. Low-Cost Method for Quantifying Sodium in Coconut Water and Seawater for the Undergraduate Analytical Chemistry Laboratory: Flame Test, a Mobile Phone Camera, and Image Processing. *Journal of Chemical Education* **2014**, *91*, 1958. [CrossRef]
- ¹⁶ Moraes, E. P.; Confessor, M. R.; Gasparotto, L. H. S. Integrating Mobile Phones into Science Teaching To Help Students Develop a Procedure To Evaluate the Corrosion Rate of Iron in Simulated Seawater. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 1696. [CrossRef]
- ¹⁷ Montangero, M. Determining the Amount of Copper(II) Ions in a Solution Using a Smartphone. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 1759. [CrossRef]
- ¹⁸ Grasse, E. K.; Torcasio, M. H.; Smith, A. W. Teaching UV-Vis Spectroscopy with a 3D-Printable Smartphone Spectrophotometer. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93*, 146. [CrossRef]
- ¹⁹ Soldat, D. J.; Barak, P.; Lepore, B. Microscale Colorimetric Analysis Using a Desktop Scanner and Automated Digital Image Analysis. *Journal of Chemical Education* **2009**, *86*, 617. [CrossRef]
- ²⁰ Nóbrega, J. A.; Lopes, G. S.; Flow-injection spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical products with the Prussian Blue reaction. *Talanta* **1996**, *43*, 971. [CrossRef]
- ²¹ Corsaro, G.. Colorimetric chemical kinetics experiment. *Journal of Chemical Education* **1964**, *41*, 48. [CrossRef]
- ²² Helsen, J. Titration of oxalate by potassium permanganate. *Journal of Chemical Education* **1974**, *51*, 386 [CrossRef]
- ²³ Jacobsen, J. J.; Jetzer, K. H.; Patani, N. Titration Techniques. *Journal of Chemical Education* **1995**, *72*, 612. [CrossRef]
- ²⁴ Sítio da imageJ. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 01 maio 2016.
- ²⁵ Sítio da The R Project for Statistical Computing. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>. Acesso em: 01 maio 2016.
- ²⁶ <<https://drive.google.com/open?id=0B1vZRL3RwwcxSy1ENW4zZkITNW8>>.
- ²⁷ dos Santos Benedetti, L. P.; dos Santos, V. B.; Silva, T. A.; Benedetti Filho, E.; Martins, V. L.; Fatibello-Filho, O. A digital image-based method employing a spot-test for quantification of ethanol in drinks. *Analytical Methods* **2015**, *7*, 4138 [CrossRef]

²⁸ dos Santos Benedetti, L. P.; dos Santos, V. B.; Silva, T. A.; Benedetti-Filho, E.; Martins, V. L.; Fatibello-Filho, O. A digital image analysis method for quantification of sulfite in beverages. *Analytical Methods* **2015**, *7*, 7568. [\[CrossRef\]](#)