

3

Calibração de Padrões de Transmitância e Refletância – Bibliografia Comentada

De modo diferente do que acontece com outras ciências, os núcleos de pesquisa e desenvolvimento de colorimetria situam-se, em sua maioria, em laboratórios de empresas multinacionais. São raras as universidades que destinam verbas a esse fim. Quando o fazem, dão mais ênfase à óptica e deixam a colorimetria em segundo plano.

O fato de estar o futuro da colorimetria entregue às mãos de grandes empresas, apresenta como ponto positivo o ininterrupto fluxo de recursos para fomentar o seu desenvolvimento. A desvantagem que se apresenta é o sigilo com que os inventos e os descobrimentos são tratados. Normalmente, as novidades só vêm a público sob a forma de produtos, cuja comercialização proporcionará os lucros esperados.

Essa é, sem dúvida, uma das causas da relativa escassez de trabalhos publicados. Textos da primeira metade do século passado ainda hoje são utilizados em trabalhos acadêmicos, o que não lhes tira o mérito, mas enfatiza a pouca divulgação dos resultados dos estudos que se realizam.

Ao longo da sua história, a colorimetria contou com dois fatos que muito impulsionaram o seu desenvolvimento. O primeiro foi a criação da CIE, que proporcionou a sua normalização e a sua divulgação, por meio da elaboração de normas técnicas e da promoção de congressos e simpósios que mobilizaram a indústria e o mundo acadêmico. O outro fato marcante foi o surgimento e a popularização do computador e, conseqüentemente, o desenvolvimento de softwares, que permitiu a realização de cálculos complexos em tempo relativamente curto, a um baixo custo. Segundo SOARES, COSTA [10], a crescente destinação de recursos à pesquisa também contribuiu sobremaneira à expansão da colorimetria.

3.1. Livros

Em 1975, foi publicado o livro “Computer Colorant Formulation”, por KUEHNI [4], da Verona Division of Mobay Chemical Corporation, cujo título é exato na descrição do seu conteúdo. Começa ele dizendo que, enquanto a formulação de cor por computador é uma realidade dos últimos dez anos (o livro é de 1975), o cálculo de fórmulas de coloração é consideravelmente mais antigo e que alguns artigos fundamentais foram escritos nas décadas de 1930 e de 1940. Prossegue afirmando que formulação de cor computadorizada é um problema analítico, baseado na relação definida entre um parâmetro físico de medição – a refletividade – e a concentração de corante. A seguir, ele trata dos princípios gerais da formulação de cor – ou matização de cor – definindo-a como “a quantidade de corantes necessária para a aplicação em um substrato de tal forma que a mistura apresente a mesma cor de um padrão”. Ela fala, também, das medições da refletância e apresenta a teoria de Kubelka-Munk. No capítulo 4, Kuehni mostra a formulação matemática da formulação de cor por computador e, nos capítulos seguintes, aborda a organização geral, os aspectos práticos e as limitações de um programa de matização de cor. No final, o livro apresenta tabelas de valores triestímulos, para diversos iluminantes, em intervalos de 20nm. É interessante observar que, nessa época, se percebia a presença cada vez mais forte do computador na Colorimetria, ajudando a desenvolver os cálculos mais complexos.

Em 1982, WYSZECKI [11] publicou “Color Science Concepts and Methods. Quantitative Data and Formulae” (Métodos e Conceitos da Ciência da Cor. Dados Quantitativos e Formulário), onde estudou a repetitividade de matização de cor para tricromaticidade normal.

Em 1987 foi publicada a primeira edição do livro “Measuring Color”, de HUNT [12], professor visitante da Physiological Optics, City University, London. Nessa obra, Hunt divulga grande parte dos fundamentos da Colorimetria. Começa ele apresentando aspectos físicos da visão da cor, como as características do olho humano que são importantes a esse processo. A seguir, ele fala sobre funções espectrais de destaque, onde apresenta as funções de matização de cor, as transformações de RGB para XYZ e o conceito de metamerismo. Prossegue,

apresentando as relações entre os estímulos da cor, fala sobre as fontes de luz e mostra como obter dados espectrais e valores triestímulos. Dedicou um capítulo inteiro ao metamerismo e à constância da cor e mostra vários sistemas de ordenação de cor. Apresenta a repetitividade e a exatidão na Colorimetria, fala sobre cores fluorescentes, apresenta a sistema RGB e fala sobre misturas de corantes. Finaliza com um modelo de visão da cor.

Em 1995, VÖLZ [13] publicou “Industrial Color Testing – Fundamentals and Techniques”, brilhante trabalho que apresenta, na parte 1, os princípios da colorimetria, onde mostra várias teorias que fundamentam essa ciência, passando por conceitos de absorção e de dispersão. Na parte 2, ele apresenta métodos de teste, abordando temas como a medição e a avaliação de objetos coloridos, a determinação do poder colorífico dos corantes, significância e aceitabilidade.

Em 1997, MCDONALD [1] publicou a segunda edição do livro “Colour Physics for Industry”, onde reuniu contribuições dos seguintes autores: David R. Battle, Adrian R. Hill, Lindsay W. MacDonald, Roderick McDonald, James H. Nobbs, Bryan Rigg, Roy S. Sinclair e Kenneth J. Smith.

3.2. Artigos

Do conjunto dos artigos estudados, muitos mostram, claramente, a grande preocupação dos estudiosos com a repetitividade e com a exatidão dos equipamentos. Grande parte deles refere-se a comparações realizadas entre instrumentos de diferentes projetos e marcas. Nota-se, claramente, a substancial melhora de desempenho dos equipamentos ao longo dos anos, principalmente após o surgimento do computador. Como não podia ser diferente, a estatística apresenta-se como o grande suporte à análise.

3.2.1. Estatística e Cálculo Matricial

Em 1959, JACKSON [14], da Color Technology Division da Eastman Kodak Company, escreveu o artigo “Some Multivariate Statistical Techniques Used in Color Matching Data” (Algumas Técnicas de Estatística Multivariada usadas em Matização de Cor) onde apresentou uma técnica de estatística

multivariada para a análise da significância de dados em trabalhos de matização de cor. Afirmou ele que as variáveis não poderiam ser estudadas isoladamente porque elas eram relacionadas e, em geral, correlacionadas. Continuando, disse que deveria ser realizado um estudo no qual as variáveis seriam consideradas simultaneamente e ilustrou com um exemplo de matização de cor. Por envolver operações matriciais e, conseqüentemente, cálculos complexos, em uma época em que ainda não se contava com os recursos do computador, esse artigo mostrou-se interessante, pela apresentação de uma tentativa de simplificação de cálculos.

ALLEN [15], em 1963, publicou “Matrix Algebra for Colorimetrists” (Álgebra Matricial para Colorimetristas), ilustrativo artigo sobre o emprego do cálculo matricial na colorimetria, onde apresentou dois úteis exemplos. O primeiro, descrevia como se poderia obter os valores de X, Y e Z pela composição da matriz de \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} , ao longo dos 31 pontos de comprimentos de onda, de 400nm a 700nm, em intervalos de 10nm, com os respectivos valores de refletância. O segundo, mostrou como efetuar o cálculo da fórmula de Kubelka-Munk para uma mistura de três corantes, com um substrato de (K/S) conhecido. Apresentou, também, a teoria da formulação de cor, com exemplo teórico.

Em 1965, NIMEROFF [16], do National Bureau of Standards, publicou “Comparison of Uncertainty Ellipses Calculated from Two Spectrophotometric Colorimetry by an Automatic-Computer Program” (Comparação das Elipses de Incerteza Calculadas de Dois Colorímetros por um Programa Automático de Computador), onde são apresentados os primeiros passos na utilização do computador para auxílio aos cálculos colorimétricos. Mostrou que as elipses de incerteza do sistema, baseadas nas variâncias e nas covariâncias dos valores triestímulos relativos ao observador de 10° , poderiam ser utilizadas para estimar as elipses de incerteza de cromaticidade do observador. No estudo da propagação de erros e da incerteza do sistema, ele considerou a importância de se levar em conta a covariância, mas não desenvolveu exemplo numérico. Apresentou ele dois métodos para a determinação das coordenadas de cromaticidade de dados espectrais: o método do observador real e o método do observador padrão. Afirmou, ainda, que a fonte de informação espectral, obtida pelas medições, determina qual método deve ser usado na avaliação da incerteza dos resultados obtidos.

BILLMEYER, CAMPBELL et al [17], em 1974, publicaram “Comparative Performance of Color-Measuring Instruments” (Desempenho Comparativo de Instrumentos de Medição de Cor), onde apresentaram o resultado de uma comparação realizada entre doze diferentes modelos de instrumentos de medição de cor, como espectrofotômetros portáteis e colorímetros, de diferentes geometrias de construção, com relação à repetitividade, tomando um modelo bastante conhecido para ser o padrão.

Ainda em 1974, MARCUS, BILLMEYER [18] publicaram “Statistical Study of Color-Measurement Instrumentation” (Estudo Estatístico de Instrumentos de Medição de Cor), onde apresentaram o resultado de um estudo estatístico sobre a variabilidade de dados de medição de cor de dois equipamentos diferentes e teceram comentários sobre a utilização de recursos computacionais.

BILLMEYER, ALESSI [19], em 1979, publicaram um estudo denominado “Assesment of Color-Measuring Instruments for Objective Textile Acceptability Judgement” (Avaliação de Instrumentos de Medição de Cor para Julgamento de Aceitabilidade de Têxteis). Na ocasião, trabalhavam para o Rensseler Color Measurement Laboratory e fizeram um estudo, encomendado pelo exército dos Estados Unidos, que consistiu na comparação dos resultados obtidos por três diferentes espectrofotômetros, relacionando as vantagens e as desvantagens de cada marca. Posteriormente (1981), publicaram artigo [20] no qual concluíram que testes paramétricos de significância, empregando análise de variância ou regressão múltipla e a determinação dos intervalos de confiança e de tolerância, teriam validade se os dados sob investigação tivessem o comportamento de uma distribuição normal.

3.2.2. Erro Instrumental

Passando, agora, para considerações sobre erro instrumental, vemos SHIPLEY, WALKER [21], em 1956, trabalhando na “American Optical Company”, quando publicaram o artigo “Chromatic Significance of Spectrophotometric Errors” (Significância Cromática de Erros Espectrofotométricos), no qual são apresentadas expressões analíticas desenvolvidas para descrever a relação entre o erro máximo instrumental em

medições espectrofotométricas de amostras coloridas e o correspondente deslocamento máximo das coordenadas de cromaticidade CIE. Assumindo algumas evidências empíricas sobre a sensibilidade do olho humano para pequenas diferenças de cor, afirmaram ser possível estimar a significância cromática desses erros.

Em 1967, ROBERTSON [22], da Applied Optical Section do Imperial College of Science and Technology, em Londres, publicou “Colorimetric Significance of Spectrophotometric Errors” (Significância Colorimétrica de Erros Espectrofotométricos), onde abordou a baixa concordância entre medições de cor feitas com diferentes instrumentos de marcas e projetos diferentes. Partindo do princípio de que os instrumentos deveriam ter uma repetitividade no mínimo igual à do olho humano, que é de 0,2 unidades U^* , V^* , W^* , ele concluiu que os erros que não dependem do comprimento de onda mas são proporcionais à refletância e aqueles que são independentes da refletância, deveriam ser menores que 0,4%. Se os erros variarem sistematicamente com o comprimento de onda, a tolerância se reduz à metade desses valores. Erros constantes de comprimento de onda deveriam ser menores que 0,2nm, erros aleatórios deveriam ser menores que 0,3nm e erro de largura da fenda, menor que 7nm.

Em 1971, JANSEN [23] publicou “Reflection-Factor Measurements and the Tolerance of Color Measurements” (Medições do Fator de Refletância e a Tolerância de Medições de Cor), onde afirmou que diferenças em métodos de medições e em equipamentos utilizados afetavam a medição da cor. Abordou o problema decorrente das diferenças entre métodos de medição e de equipamentos utilizados na medição de cores. Disse que isso provocava dispersão das coordenadas de cor e que essas variações davam origem a uma distribuição normal dos erros de refletância. Desenvolveu um método de elipses de tolerância, de 95% de confiabilidade, para previsão dos resultados. É importante observar que o autor assumiu que os erros das medições da refletância eram independentes para cada valor de comprimento de onda, o que contraria o que foi obtido durante estudos de comparação de resultados decorrentes de simulação e de propagação de erros.

KISHNER [24], da Macbeth Division of Kolmorgen Corporation, publicou, em 1977, “Effect of Spectrophotometric Errors on Color Difference” (Efeito de Erros Espectrofotométricos na Diferença de cor), onde são avaliados os efeitos de

erros aleatórios em medições de refletância difusa em espectrofotômetro portátil. Ele avaliou os efeitos desses erros, empregando a técnica de simulação de Monte Carlo. Afirmou que a fórmula estatística geral para a propagação de erros aleatórios é exata nos casos em que os erros são aditivos e têm distribuição normal e a dependência funcional entre a grandeza estudada e suas variáveis é linear. Disse, ainda, que o emprego da fórmula estatística era muito usual, porque uma completa análise estatística de erros não-aditivos e distribuição diferente da normal relacionados por equações não-lineares é, com muita frequência, matematicamente intratável.

Em 1988, ASPLAND, liderando a seção Palmetto da Clemson University [25], publicou “The Photometric Accuracy and Repeatability of Several Spectrophotometers” (A Exatidão e a Repetitividade Fotométrica de Vários Espectrofotômetros), onde concluiu que a repetitividade dos instrumentos estudados era tão boa que a contribuição deles para variações de diferenças de cor em produtos têxteis era irrelevante. O trabalho afirmou que a confiabilidade das medições espectrofotométricas e seus valores colorimétricos derivados dependiam: da repetitividade e da exatidão do espectrofotômetro; do desenvolvimento e da prática de técnicas para preparo consistente da amostra; das medições feitas em condições controladas de umidade e de temperatura; e do conhecimento da extensão na qual as medições representavam a cor de uma grande quantidade de material têxtil. Apresentou ainda, em forma de tabela, resultados estatísticos de medições feitas por oito instrumentos diferentes, sem dizer, contudo, quais as distribuições de probabilidade dos erros encontrados.

Em 1988, ZWINKELS [3], do National Research Council of Canada, divulgou “Errors in Colorimetry Caused by the Measuring Instrument” (Erros em Colorimetria Causados por Instrumentos de Medição), onde destacou os procedimentos de calibração necessários à obtenção de bons resultados. Reviu, também, o material de referência para a escala de comprimento de onda, a banda de passagem instrumental, as perdas de raios de luz e a escala fotométrica para laboratórios padronizados.

Em 1990, RICH [26], do ACS Datacolor, publicou “Colorimetric Repeatability and Reproducibility of CHROMA SENSOR Spectrocolorimeters” (Repetitividade e Reprodutibilidade do Espectrocolorímetro CHROMA SENSOR), onde descreveu o desempenho colorimétrico dos instrumentos Chroma

Sensor CS-5 e CS-3 e concluiu que essa geração de instrumentos apresentou melhora acentuada em seus desempenhos colorimétricos. Os novos instrumentos eram mais rápidos, mais fáceis de usar e mais versáteis.

Em 1998, CLARK, HANSON et al. [27], do Centre for Optical and Environmental Metrology do National Physical Laboratory, publicaram “The Determination of Colorimetric Uncertainties in the Spectrophotometric Measurement of Color” (A Determinação de Incertezas Colorimétricas em Medição Espectrofotométrica de Cor), onde apresentaram um método de determinação das incertezas colorimétricas para atender às exigências de credenciamento UKAS. Listaram, também, os fatores que consideravam causadores de incertezas do tipo A e do tipo B. Esses autores, juntos com ZWINKELS [3], do National Research Council of Canadá, resumem, com precisão, as principais fontes de incerteza espectrofotométricas. São elas:

1. Incerteza no nível das escalas absolutas de refletância difusa e fator de radiância;
2. Incerteza no grau de inclinação espectral das escalas;
3. Incerteza na transferência das escalas absolutas para os padrões de trabalho;
4. Incerteza no nível de preto;
5. Incerteza da escala de comprimento de onda;
6. Incerteza de termocromismo;
7. Incerteza da razão entre o brilho e o fosco;
8. Incerteza do feixe especular (apenas para medições com geometria de especular incluído); e
9. Incerteza da armadilha de brilho.

Em 1999, os portugueses SOARES, COSTA [10], do CETO – Centro de Ciências e Tecnologias Ópticas, da Universidade do Porto, publicaram “Uncertainties and Conformity in Spectrocolorimetry” (Incertezas e Conformidade em Espectrocolorimetria), onde afirmaram que a espectrocolorimetria tinha tido um grande desenvolvimento nos últimos anos devido ao progresso da instrumentação, ao desenvolvimento de softwares adequados e poderosos e à pesquisa em busca de melhores procedimentos. Teceram considerações acerca das tendências da metrologia de maneira geral,

destacando a globalização dos sistemas metrológicos, a transparência das capacidades metrológicas com subseqüentes acordos de reconhecimento mútuo e o progressivo aumento do rigor na avaliação da conformidade. Afirmaram, ainda, que a indústria exigia instrumentos com repetitividade de décimos em coordenadas CIELAB e que estavam sendo desenvolvidas pesquisas nessa direção. Em conseqüência de exigências de alta repetitividade dos equipamentos, novos procedimentos de calibração estavam sendo estudados. Prosseguiram, analisando detalhadamente as possíveis causas de erro em um espectrofotômetro e apresentaram sugestões de correção.

Em 2001, OHNO [28], no artigo “A Numerical Method for Colour Uncertainty” (Um Método Numérico para a Incerteza da Cor), apresentou um interessante método numérico para o cálculo da incerteza da cor, utilizando uma abordagem baseada na ISO GUN. O método dispensa o cálculo analítico de derivadas parciais – coeficientes de sensibilidade. Para isso, ele assumiu que não há correlação entre os valores estudados.

A norma ASTM E 2214-02 [29], de 2002, “Standard Practice for Specifying and Verifying the Performance of Color-Measuring Instruments” (Norma Prática para Especificação e Verificação do Desempenho de Instrumentos de Medição de Cor), padroniza os termos de especificação e de verificação dos instrumentos de medição de cor e de aparência de materiais e de objetos.

No início de 2004, EARLY, NADAL [30], da Optical Technology Division, do National Institute of Standards and Technology, publicaram “Correlations in Primary Spectral Standards”, onde afirmam que as correlações em padrões espectrais em diferentes comprimentos de onda têm que ser consideradas quando se está estimando incertezas no espectro. Divulgaram, também, um abrangente estudo, no qual afirmam que as fontes de incerteza a serem levadas em consideração são:

1. Ruído no sinal;
 - 1.1 Ruído da fonte; e
 - 1.2 Ruído do receptor.
2. Deslocamento do sinal;
 - 2.1 Erro do zero;
 - 2.2 Desalinhamento da amostra; e
 - 2.3 Luz espalhada.

3. Incertezas no padrão; e
4. Incertezas no comprimento de onda

3.2.3. Função de Matização de Cor

Sobre a função de matização de cor, um trabalho interessante foi apresentado, em 2002, por SHAW, FAIRCHILD [31], do Munsell Color Science Laboratory do Rochester Institute of Technology, que publicaram “Evaluating the 1931 CIE Color-Matching Functions” (Avaliando a Função de Matização de Cor CIE 1931), onde apresentaram um estudo, feito com recursos computacionais, sobre a adequabilidade do sistema CIE de representar o sistema visual humano. Fizeram uma avaliação do sistema CIE 1931, citando o confronto que se seguiu após a adoção da função de matização de cor, com base nos trabalhos de Wright W. D. e Guild J.. Vários expoentes da colorimetria, como Stockman, A. e Sharp, L. T., eram de opinião que aquela função não era a melhor representação das respostas do sistema visual humano. Para melhor compreensão, eles realizaram uma análise computacional, utilizando dados consistentes, para avaliar as funções de matização de cor CIE 1931, por comparação com outras funções representativas. Concluíram que a função de matização de cor CIE 1931 2° apresentou uma diferença média de $4,56 \Delta E_{ab}^*$ e a função de matização de cor CIE 1931 10° apresentou uma diferença média de $4,02 \Delta E_{ab}^*$. Partiram, então, em busca de um novo conjunto de funções de matização de cor, a que chamaram de Funções de Shaw e Fairchild, que apresentou uma diferença média de $3,92 \Delta E_{ab}^*$. Porém, não se tem notícia de alguma utilização prática destas funções.

Em 1997, ALFVIN, FAIRCHILD [32] apresentaram “Observer Variability in Metameric Color Matches Using Color Reproduction Media” (Observação de Variabilidade em Matização de Cores Metaméricas Usando Mídias de Reprodução de Cor), no qual analisaram as funções de matização de cor CIE 1931, para responder se elas eram, realmente, uma representação exata da população e qual era a sua incerteza. Para tanto, utilizaram os resultados das observações de vinte pessoas e obtiveram dados intra e inter observadores, para compará-los com várias técnicas de predição de intervalo de discordância da cor.

Concluíram que a diferença de matização entre dois observadores era, em média, de 2,5 unidades CIELAB.

3.2.4. Formulação de Receitas

Em 1976, SUMNER [7], da Organics Division da Imperial Chemical Industries Ltd, publicou “Random Errors in Dyeing – The Relative Importance of Dyehouse Variables in the Reproduction of Dyeings” (Erros Aleatórios em Tingimentos – A Importância Relativa das Variáveis da Indústria na Reprodução de Tingimentos), onde são estudados os efeitos de variações aleatórias em todas as fases do processo de tingimento e é apresentada uma tabela com a porcentagem de amostras esperadas dentro dos limites de tolerância, para uma dada confiabilidade, em função do erro total. Ao final, apresenta uma tabela com a porcentagem de amostras a serem esperadas dentro dos limites de tolerância (em unidades ANLAB), em função do erro total cometido em todo o processo de tingimento. Não obstante ser um excelente trabalho experimental, carece da apresentação do tratamento estatístico adotado, o que torna o seu aprofundamento um exercício de difícil elaboração.

Em 1981, HIRSCHLER, GORECZKY et al. [33] publicaram “Computer Colorant Formulation – Some Considerations for Dyestuff Selection” (Formulação de Cor Computadorizada – Algumas Considerações para a Seleção de Corantes), por ocasião do 12th Congress of the International Federation of Associations of Textile Chemists and Colorists. Nesse artigo, os autores afirmaram que não era possível criar regras que definissem o comportamento da formulação de cores, com relação à sensibilidade aos erros aleatórios. Propuseram um novo índice de robustez, que seria a raiz média quadrática da diferença de cor de repetidas medições.

Em 1993, SLUBAN, NOBBS [34] apresentaram um trabalho no 7th Congress of AIC, em Budapeste, “The Colour Sensitivity of a Colour Matching Recipe” (A Sensibilidade da Cor de uma Receita de Cor), onde examinaram três quantidades: a sensibilidade parcial da cor de uma receita para um corante específico, o equilíbrio de cor de uma receita e a sensibilidade geral da cor e a propriedade relacionada à robustez colorífica de uma receita de cor. O estudo

sobre a sensibilidade de receitas apresentou um cálculo matricial que permite explicitar o efeito, na receita, de pequena perturbação na concentração de um corante específico. Os cálculos são apresentados em coordenadas $L^* a^* b^*$ e sua transformação para coordenadas $L^* C^* h^*$ e $CMC(l:c)$. Apresentaram, ainda, exemplo com resultados em forma de tabela.

Outros que investigaram a relação entre variação nas concentrações de corantes e mudança na cor foram OULTON, CHEN [35], do Department of Textiles, UMIST, que publicaram “Colour Change Sensitivity of Dye Recipes” (Sensibilidade de Mudança de Cor de Receitas), onde apresentaram os resultados de investigações realizadas sobre a relação entre alterações nas concentrações de corantes e mudanças na cor obtida. Examinaram dois métodos de predição de mudança de cor associada a pequenas mudanças de concentração de corantes em dez centros de cor. Para isso, eles criaram um modelo para isolar as variáveis de interesse. Utilizaram os valores ΔE CMC(2:1) para definir as menores variações de receita que produzem diferença de cor. Analisaram, também, variações nos semi-eixos, isto é, diferença de croma, com tonalidade e brilho permanecendo constantes. Tendo por objetivo estabelecer as relações entre pequenas variações de cor e mudanças na receita e relacionar a sensibilidade da mudança de cor a um limite de padronização do corante, eles chegaram a algumas conclusões interessantes. Algumas delas são:

1. É possível prever a sensibilidade das receitas às variações de cor;
2. As cores apresentam uma variação quase linear devido a variações de concentrações ao longo dos semi-eixos, para pequenas variações de concentração;
3. O método de matriz pode ser usado para se calcular potenciais diferenças de cor devido a variações de concentração de corantes; e
4. São esperados valores médios de incerteza de 0,23, 0,46 e 0,92 unidades ΔE para concentrações de $\pm 2,5\%$, $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$ de poder colorífico de corantes padronizados;

3.2.5. Correlação

Passando agora ao exame dos efeitos da correlação, encontramos, em 1991, o trabalho de FAIRCHILD, RENIFF [36] “Propagation of Random Errors in Spectrophotometric Colorimetry” (Propagação de Erros Aleatórios em Colorimetria Espectrofotométrica), onde apresentaram os fundamentos da propagação de erros e teceram comentários a respeito do coeficiente de correlação entre variáveis dependentes. Discorreram, também, sobre os erros aleatórios em colorimetria e em espectrofotometria, apresentando as expressões envolvidas no cálculo com as coordenadas CIELAB. Diferenciam erros sistemáticos de erros aleatórios e explicam repetitividade e exatidão. Exibem as equações aplicadas aos cálculos e afirmam que “o coeficiente de correlação, desconhecido, é freqüentemente assumido ser zero, desde que os erros aleatórios sejam independentes. Nos casos em que essa assunção não é verdadeira, o coeficiente de correlação tem que ser calculado ou estimado e incluído no cálculo de propagação de erro”. Eles continuam, assumindo que, no artigo em análise, os coeficientes de correlação serão, sempre, zero. A seguir, apresentam o cálculo dos erros aleatórios em espectrocolorimetria e em colorimetria, atuando sobre os valores do espaço da cor L^* , a^* , b^* . Finalizam com um exemplo muito ilustrativo, mostrando preocupação com a “pouca atenção que os pesquisadores dedicam ao cálculo da incerteza de medição e à propagação de erro” e apresentam, de forma didática, os fundamentos dessas teorias.

Em 1999, GARDNER, FRENKEL [37] publicaram “Correlation Coefficients for Tristimulus Response Value Uncertainties” (Coeficientes de Correlação para Valores de Incerteza de Respostas Triestímulos), onde deduziram e confirmaram os coeficientes de correlação entre as funções de resposta triestímulos. Eles apresentam uma análise dos coeficientes de correlação no cálculo da incerteza dos valores triestímulos. Partindo da definição de covariância, eles chegam às expressões teóricas dos coeficientes de correlação de (X,Y) , (X,Z) e (Y,Z) e, usando os valores tabelados de X_i , Y_i e Z_i , desde 360nm até 860nm, com intervalos de 5nm, encontram $r_{X,Y}=0,760$, $r_{X,Z}=0,255$ e $r_{Y,Z}=0,082$. Prosseguindo, encontram as incertezas das coordenadas de cromaticidade. Os cálculos

apresentados são muito importantes, mas os autores não mostraram os cálculos das covariâncias na determinação dos valores de refletância.

Em 2000, GARDNER [38] publicou “Uncertainty Estimation in Colour Measurement” (Estimativa da Incerteza em Medição de Cor), onde afirma que o interesse atual da moderna metrologia é a estimativa das incertezas de medições de uma maneira mais consistente do que aquela aplicada no passado. Apresenta as expressões analíticas para o cálculo da incerteza em coordenadas de cromaticidade (x,y) , (u,v) e (u',v') , a partir de medições espectrais diretas e de colorímetros com filtro. Estima os coeficientes de correlação entre os valores triestímulos e os coeficientes de correlação para fontes de bandas larga e estreita. Mostra, ainda, a fórmula geral do cálculo da incerteza, considerando as correlações e conclui que as incertezas no espaço da cor não são uniformemente distribuídas. Porém, não apresenta nenhuma aplicação direta da fórmula geral do cálculo da incerteza, mostrando, por exemplo, como se efetua o cálculo das parcelas referentes às correlações.

Continuando com GARDNER [39], em 2001 ele publicou o artigo “Uncertainties in Quantities Derived from Spectral Sums” (Incertezas em Quantidades Procedentes de Somas Espectrais), onde fala sobre essas incertezas e apresenta um gráfico com as correlações entre os valores triestímulos, dois a dois, ao longo do espectro de frequência. Nesse artigo, ele nada apresenta sobre o cálculo das correlações na fórmula geral da incerteza, para valores de refletância.

Em 2003, GARDNER [40] apresentou “Correlations on Primary Spectral Standards” (Correlações em Padrões Espectrais Primários), onde afirmou que as correlações entre valores de diferentes comprimentos de onda deveriam ser levadas em consideração na estimativa das incertezas. Apresenta estudo sobre a importância das correlações em padrões espectrais primários em diferentes comprimentos de onda, no campo da radiometria.

Em 2001, SAUTER [41], no artigo intitulado “Discussion on Measurement Uncertainty” (Discussão sobre Incerteza de Medição), apresenta um método prático de acrescentar, nos certificados de calibração, a incerteza provocada por variáveis que sofrem alterações ao longo do tempo. O autor apresenta, também, as principais diferenças entre a filosofia da metrologia legal e a avaliação da incerteza.

Por último, temos o trabalho de EARLY, NADAL [30], de 2004, que apresentam “Correlations in Primary Spectral Standards” (Correlações em Padrões Espectrais Primários), onde afirmam que as correlações em padrões espectrais em diferentes comprimentos de onda têm que ser consideradas quando se está estimando incertezas no espectro. Os autores apresentam um abrangente estudo sobre análise da incerteza para refletância colorimétrica. Começam eles discorrendo sobre os fundamentos teóricos da incerteza, falando das fontes de erros aleatórios e sistemáticos. Apresentam as equações inerentes a esse processo, com os significativos termos referentes às correlações. Afirmam que a covariância – e, conseqüentemente, o coeficiente de correlação – pode ser calculada por meio de duas técnicas diferentes, dependendo das quantidades de entrada. Se essas quantidades são obtidas de dados experimentais coincidentes e de conjuntos com o mesmo tamanho, a covariância é calculada por meio da fórmula estatística tradicional, já conhecida. De outro modo, se são conhecidas expressões analíticas que relacionam os dados de entrada, emprega-se a expressão padrão da incerteza associada com uma determinada quantidade. Sobre correlações entre comprimentos de onda, dizem que são calculadas de acordo com as fontes de incerteza e apresentam várias sugestões de solução. Prosseguem, apresentando soluções para o cálculo da incerteza baseado nos valores triestímulos e, também, nos valores da refletância. Apresentam um procedimento passo a passo para a análise das incertezas da refletância e ilustram com um exemplo.

