

2

Revisão bibliográfica da metrologia de materiais fluorescentes e de brancura

2.1.

Metrologia de materiais fluorescentes

2.1.1.

Fluorescência

O fenômeno de fluorescência é um tipo de luminescência, caracterizado pela absorção de radiação em um determinado comprimento de onda ou grupo de comprimentos de onda e a re-emissão em um diferente comprimento de onda. O comprimento de onda de excitação geralmente é menor do que o comprimento de onda de emissão, como descrito pela Lei de Stokes de 1852. No caso específico dos alvejantes ópticos a molécula é excitada através de absorção seletiva na faixa de radiação UV próximo e emite na faixa azul do espectro visível, mas também existe um número crescente de pigmentos que absorvem e emitem na faixa visível. Eles são utilizados para obter cores “mais vivas” e podem ser incorporados facilmente em corantes têxteis ou pigmentos para plásticos.

Wyszecki (1972) descreveu que em uma molécula os níveis energéticos dos elétrons são bem definidos e a elevação a níveis mais altos ocorre através da absorção seletiva da radiação pela molécula. Um elétron no nível fundamental é elevado a um nível superior através da absorção de uma certa quantia de energia, de um quantum ou fóton $h\nu$ onde h é a constante de Planck (6.626×10^{-34} Js) e ν é a frequência da luz absorvida. A frequência ν tem uma relação inversa com o comprimento de onda λ , como mostra a fórmula (1) abaixo onde c é a velocidade da luz ($c = 299\,792\,458$ m/s).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Conforme a fórmula (1) citada anteriormente existe então uma relação inversa entre a frequência e o comprimento de onda, ou seja entre a energia

necessária para a elevação de um elétron a um nível energético superior e o comprimento de onda de absorção. Um corante amarelo, por exemplo, precisa de bastante energia para a excitação pois ele absorve de forma seletiva radiação na faixa de comprimento de onda curto, na faixa azul.

Os níveis energéticos superiores são muito instáveis e rapidamente a molécula retorna ao seu nível energético fundamental. O retorno pode ocorrer de 3 formas, como fluorescência, como fosforescência ou como transição sem radiação, como ilustra a Figura 1.

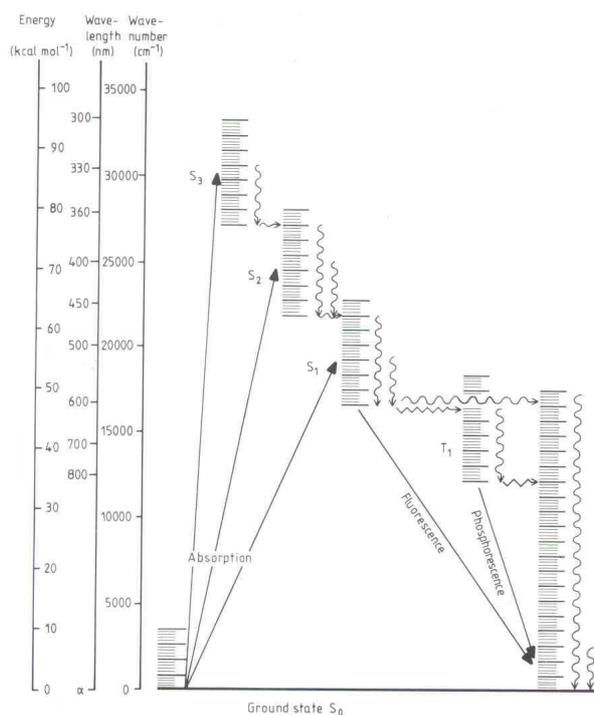


Figura 1: Elevação e retorno ao nível energético básico.

Springsteen (2000) explica essas três formas através das figuras a seguir. A transição sem radiação, como é o caso da refletância (Figura 2), é uma perda de energia gradativa através de vibrações e colisões que resultam em calor. Os detalhes dessa transição sem radiação ainda são pouco conhecidos. Essa transição geralmente ocorre em um prazo menor de 10⁻⁸s.

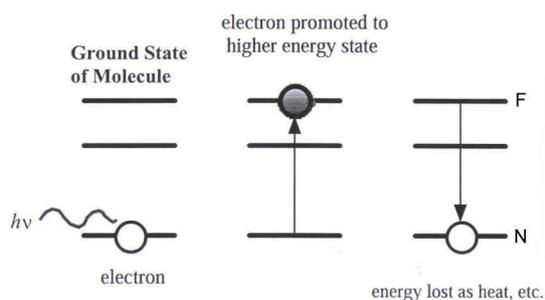


Figura 2: Diagrama de níveis energéticos – Refletância.

(Springsteen, 2000)

Quando o elétron ainda está em um nível energético elevado após o tempo de aproximadamente 10^{-8} s, o retorno provavelmente ocorrerá através da emissão de radiação por fluorescência ou fosforescência.

No nível fundamental N o sistema possui a energia Q_N e no nível F a energia Q_F . A energia necessária para a excitação é a diferença:

$$h\nu_{FN} = Q_F - Q_N \quad (2)$$

Quando existem níveis diferentes de vibração, como por exemplo o nível C mostrado na Figura 3, a transição do nível F para o nível C ocorre em forma de energia de vibração. Quando a volta para o nível energética fundamental N ocorre em forma de emissão de luz, a frequência ν_{CN} é menor do que ν_{FN} . Isso significa um comprimento de onda maior de emissão do que o de excitação: o caso da fluorescência conforme a Lei de Stokes.

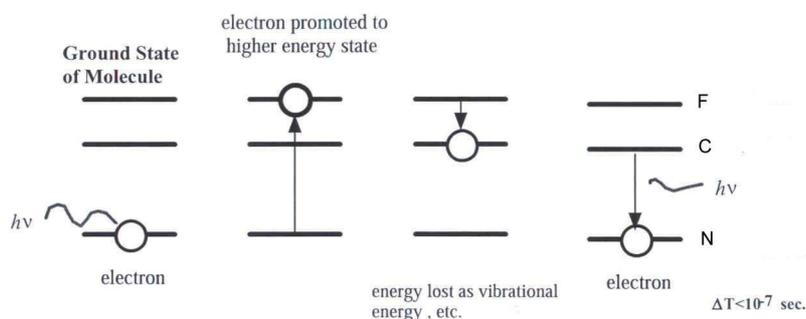


Figura 3: Diagrama de níveis energéticos – Fluorescência.

(Springsteen, 2000)

A fosforescência (Figura 4) é semelhante à fluorescência, com a diferença que o processo de retorno ao nível fundamental normalmente é mais demorado.

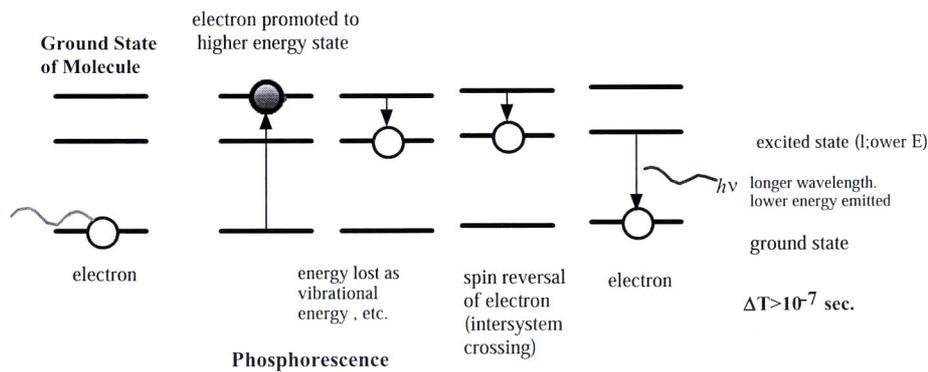


Figura 4: Diagrama de níveis energéticos – Fosforescência. (Springsteen, 2000)

Shakespeare e Shakespeare (1999) explicam o efeito tripleto (Figura 5) onde, em vez de fluorescer os elétrons no nível energético $E1$, onde eles se encontram em um estado singleto excitado, podem passar por uma mudança de spin, o que resulta em um estado tripleto metaestável $T1$ que pode durar por alguns milissegundos ou mais. Um retorno para o nível básico $E0$ resulta em fosforescência em um nível energético mais baixo do que o resultante de excitação singleto.

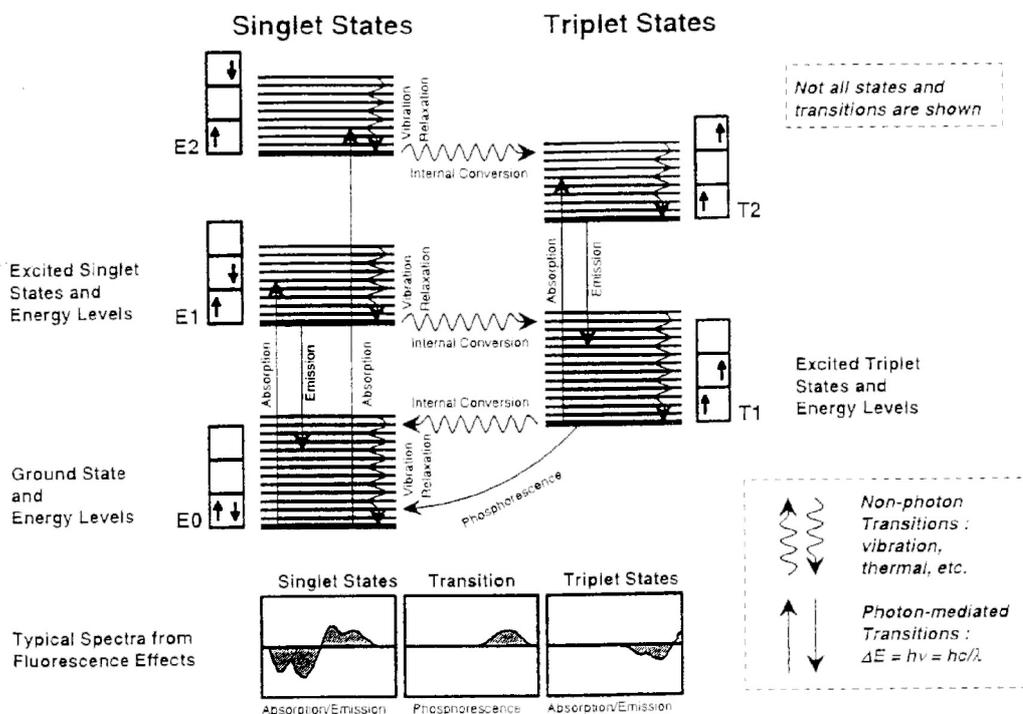


Figura 5: Diagrama de níveis energéticos – Efeito tripleto. (Shakespeare e Shakespeare 1998)

O surgimento do efeito tripleto em medições de amostras com FWA é relacionado à quantidade de energia gerada pelo flash da lâmpada de Xenônio do instrumento de medição. Um excesso de radiação UV pode estimular o FWA de forma excessiva e causar uma medição incorreta entre 450nm e 500nm. Burns (1999) mostra na Figura 6 que o efeito provoca uma refletância menor do que o correto. Isso provavelmente se deve às diversas transições não- fóton mostrados na Figura 5, que resultam em uma transição com a emissão de fótons menor, o que significa uma refletância mais baixa. O efeito pode ser evitado através de um flash mais suave da lâmpada de Xenônio e alguns espectrofotômetros permitem essa opção, por exemplo o modelo Konica Minolta CM-3720d.

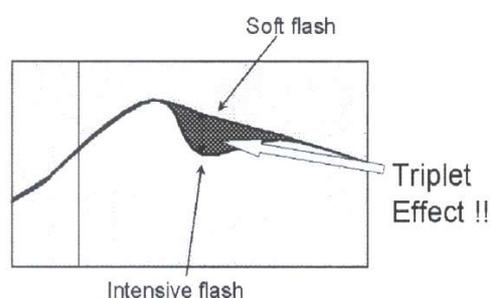


Figura 6: Efeito tripleto sobre a curva de refletância.

(Burns, 1999)

2.1.2. Alvejantes ópticos

O processo de alvejamento de celulose é baseado em um processo oxidativo, normalmente a base de peróxido, ou redutivo, a base de cloro, hoje muito pouco utilizado por motivos ecológicos e de segurança. O objetivo desse processo é remover os corantes naturais e outras impurezas, mas o resultado desse alvejamento normalmente não é considerado satisfatório - a celulose aparece amarelada. Muito cedo se descobriu que essa aparência amarelada poderá ser compensada com um fraco corante azul. O mesmo absorve parte da remissão forte na região amarela do espectro visível e a amostra aparece menos amarelada. A desvantagem disso é uma redução da luminosidade.

Com a descoberta da fluorescência em 1852 e sua medição em 1921, o caminho estava aberto para o desenvolvimento de alvejantes ópticos. Em 1929, Paul Kraus descobriu que uma impregnação de linho semi-alvejado em extrato de cascas de castanha-da-índia resultou em uma fibra de linho mais branca do que era possível de se obter com o melhor alvejamento químico conhecido. A substância ativa responsável pelo efeito era a esculina (Figura 7).

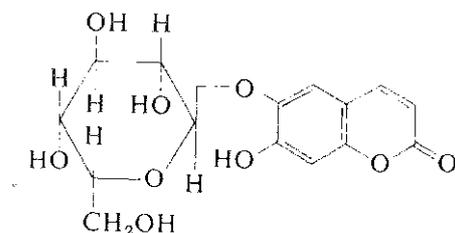


Figura 7: Estrutura molecular da esculina.

Infelizmente, o efeito era muito pouco durável. O efeito sumia com um mero enxágüe com água fria, e a exposição à luz amarelava o tecido rapidamente – os principais defeitos dos FWA, limitações em solidez à luz e à lavagem já eram conhecidas. Somente em 1935 a primeira goma com alvejante óptico foi patenteada e lançada no mercado pela Ultrazell GmbH e Hoffmanns Stärkefabriken. Nos anos 40 começaram os desenvolvimentos de derivados de estilbeno, a base mais importante para alvejantes ópticos a serem aplicados em celulose. O mais comum é o 4:4'-diaminoestilbeno – 2:2'ácido disulfônico (DAS).

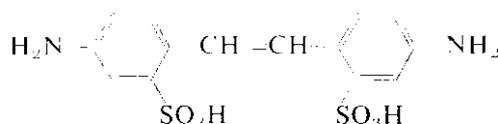


Figura 8: Estrutura molecular do DAS.

Os FWAs podem ser considerados como produtos químicos compostos de duas partes diferentes. A mais importante é o cromóforo fluorescente, que pode ser um de vários componentes, como por exemplo o DAS descrito anteriormente, que absorve radiação na faixa UV e emite na faixa de 425nm – 435nm com uma eficiência quântica alta. Essa parte da molécula é importante para as características de fluorescência, mas também para a estabilidade química e fotoquímica, como a solidez à luz. A segunda parte tem por objetivo melhorar a solubilidade do FWA e aumentar a afinidade para as fibras e substratos diferentes.

As aplicações mais importantes dos FWA são nas áreas de detergentes, de papel e de fibras de celulose. Para os detergentes, sua escolha depende do tipo de substrato a ser lavado (algodão, fibras sintéticas) e das condições de lavagem (relação de banho, temperatura, tempo, presença de hipoclorito etc.). Na indústria de papel, o FWA é escolhido dependendo da fase de processo

onde ele é aplicado, da qualidade da água (dureza, pH, presença de Fe) e dos outros componentes utilizados além da celulose. Na maioria das vezes são escolhidos FWAs com uma substantividade para celulose. Para a aplicação têxtil em celulose, até hoje são utilizados principalmente derivados do DAS.

Os substratos têxteis alvejados apenas por processos químicos normalmente absorvem uma parte da radiação na faixa azul de 400nm – 480nm, portanto parecem amarelados, como mostra a Figura 9a apresentada pela CIBA-GEIGY (1973). Uma forma de corrigir isso é através da aplicação de um corante azul que absorve a parte excessiva de remissão na faixa amarela, dessa maneira aumentando relativamente a remissão na faixa azul, e como conseqüência o substrato aparece mais branco. Essa correção significa porém uma redução da luminosidade da amostra (Figura 9b). Grum (1979) descreve a dificuldade de adicionar a quantidade certa de corante azul pois um excesso faz a amostra aparecer acinzentada e ou até azulada. O corante adicionado deve ser o mais brilhante possível. Quanto mais brilhante o mesmo, menor ou menos larga a faixa de comprimento de onda da absorção e menor a perda de remissão.

Diferente é o princípio do FWA que absorve radiação na faixa de 300nm – 420nm, em boa parte na faixa de UV e invisível para o olho humano, e emite radiação na faixa visível de 400nm – 500nm. Esse efeito de fluorescência faz com que o substrato reflita mais luz na faixa visível do que a quantidade com que ele foi iluminado. A remissão/emissão pode passar de 100%. O substrato parece mais branco e mais claro como mostra a Figura 9c.

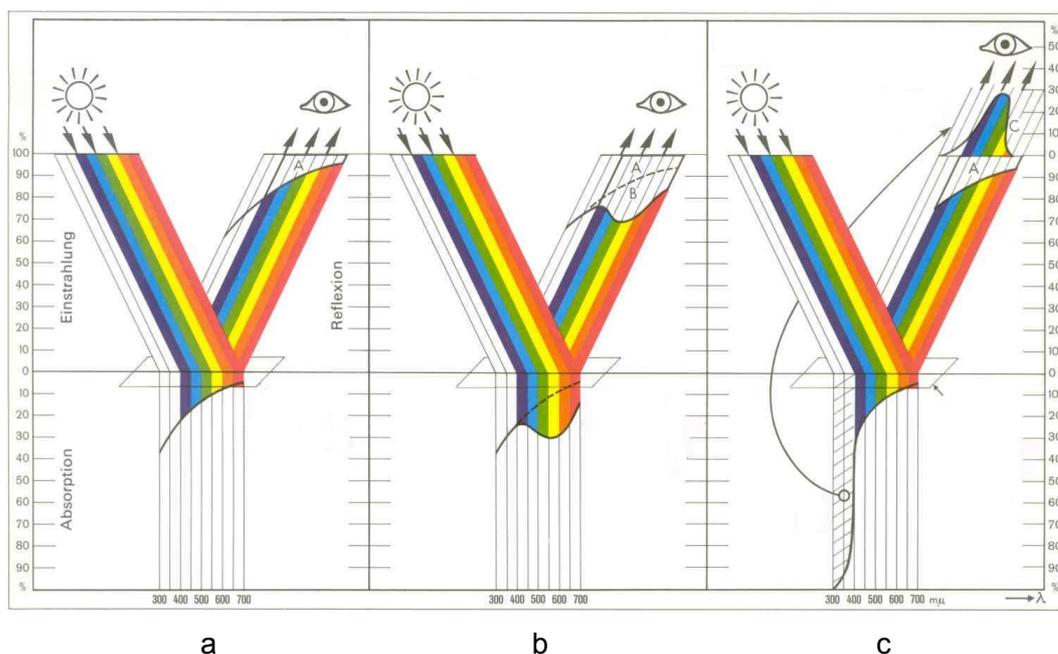


Figura 9: Refletância de amostras brancas obtidas por diferentes processos.
(CIBA-GEIGY, 1973)

A tonalidade do FWA pode ser definida principalmente pela posição do pico de fluorescência. FWAs avioletados apresentam picos na faixa de 430nm – 435nm, os neutros-azulados na faixa de 435nm – 440nm e os esverdeados na faixa de 440nm – 450nm, como descrito por Griesser (1977). Os lados do pico definem a pureza do alvejamento ótico. Quanto mais inclinado, mais puro e mais brilhante o alvejamento.

Às vezes um corante matizador é acrescentado ao FWA. Isso não provoca um deslocamento do pico, mas uma redução da refletância em uma certa região do espectro visível, como mostra a Figura 10 de medições feitas durante a pesquisa.

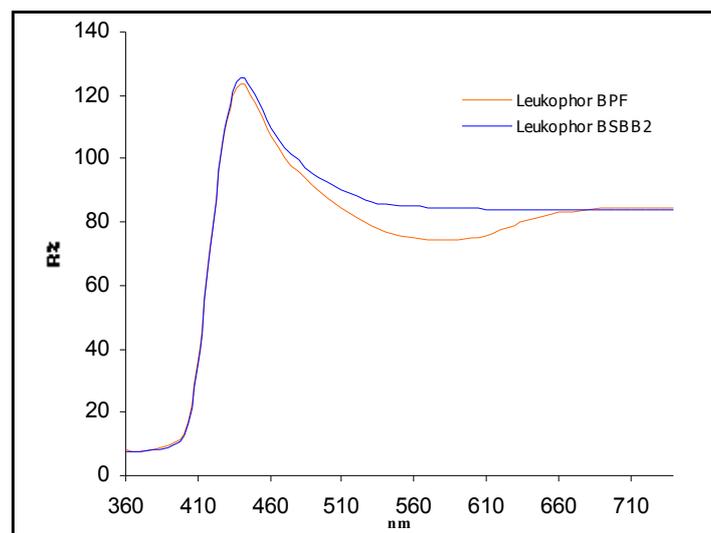


Figura 10: FWA com e sem corante matizador.

A eficiência da fluorescência de FWAs é quantificada através da relação entre fótons emitidos e fótons absorvidos. O valor encontrado para FWAs é 0.8 – 0.9. A intensidade da radiação fluorescente depende da eficiência quântica $Q(\lambda)$ e do número total de fótons N incidentes capazes de excitar a fluorescência. A eficiência quântica é descrita mais detalhadamente em 2.1.4.3.

Shakespeare e Shakespeare (1999) descrevem dois efeitos negativos sobre a fluorescência de FWAs, os esverdeamento e a saturação.

O esverdeamento ocorre em concentrações elevadas de FWA. Enquanto que em concentrações baixas as moléculas de FWA absorvidas pelo material são isoladas e sem interação, na presença de muitas moléculas quase todas as possíveis posições de ligação já são ocupadas e o FWA forma dímeros e agregações na superfície. Para esses agregados a faixa de absorção e emissão é deslocada para comprimentos de onda maiores e a eficiência quântica é reduzida. A absorção na faixa violeta-azul e emissão na faixa azul-verde causam o efeito de esverdeamento, ou seja, do deslocamento da curva de refletância. A ocorrência do esverdeamento, causada pela formação dos dímeros, depende de diversos fatores, tais como pH, cargas catiônicas ou aniônicas ou tipo de fibra.

Cada FWA tem uma distribuição de energia de excitação onde em alguns comprimentos de onda a absorção é maior do que em outros e para cada comprimento de onda de absorção a emissão é distribuída ao longo de uma faixa de comprimentos de onda. Quando a distribuição de luz incidente não se aproxima à curva de absorção do FWA em alguns comprimentos de onda de absorção, toda luz é absorvida, no caso de concentrações de FWA acima de um nível crítico. Essa saturação parcial da fluorescência causa uma alteração da distribuição relativa dos comprimentos de onda de emissão. Ela acontece quando a iluminação não atinge o nível necessário em energia para o FWA ou quando sua distribuição não é adequada. Isso também pode ser notado durante o uso do FWA em altas dosagens. Um aumento de FWA não resulta mais em um aumento de emissão de fluorescência. O efeito às vezes é difícil de distinguir do esverdeamento.

2.1.3. Simuladores de Luz do Dia

Para amostras fluorescentes, a quantidade de radiação UV se torna crítica, tanto na avaliação visual quanto na avaliação instrumental. A quantidade correta é definida pelo Iluminante Padrão CIE Luz do Dia na publicação CIE 15.2. Sua definição é numérica e a Figura 11 foi criada baseada nos valores citadas na norma. Diferentes simuladores de luz do dia tentam se aproximar o máximo possível a esses valores.

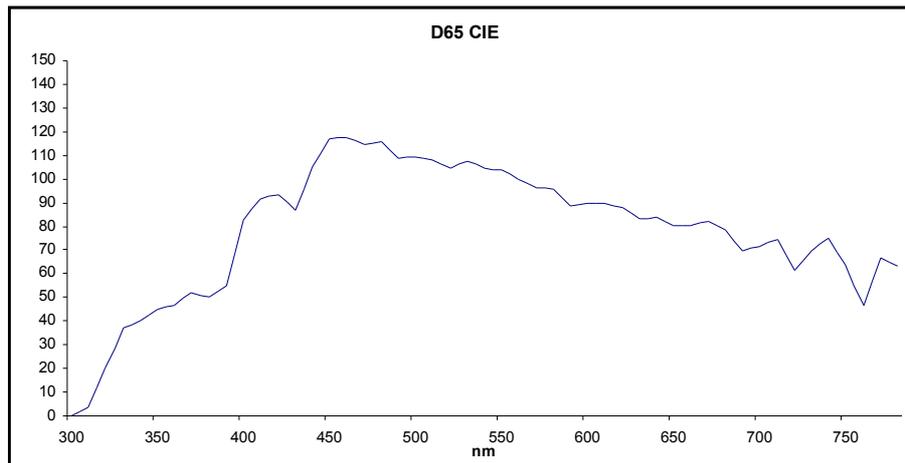


Figura 11: SPD relativa do iluminante padrão D₆₅.

2.1.3.1. Instrumentos de medição

A norma ASTM E 991-98 determina o quão próximos os simuladores de luz do dia de instrumentos de medição devem chegar aos valores tabelados por duas exigências: o fator de conformidade da fonte (Source Conformance Factor – SCF) deve ser $SCF_{vis} < 10$ e $SCF_{UV} < 15$ e a classificação pela publicação CIE 51.2 deve ser no pior caso BB (CIELAB).

O SCF considera a diferença média entre a irradiância espectral do iluminante padrão e da fonte do instrumento em teste (Fórmula 3).

$$SCF = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} (S_{D65} - S_{Instrumento})^2} \quad (3)$$

A publicação CIE 51.2 define os limites de cromaticidade para os três tipos de Luz do Dia, D₅₅, D₆₅ e D₇₅. Adicionalmente, através de pares metaméricos são calculados os Índices de Metameria MI_{vis} e MI_{UV} (Fórmula 4), considerando a SPD normalizada da fonte em teste e calculando a diferença de cor média dos pares. São utilizados 5 pares metaméricos na faixa visível e 3 pares de amostras brancas na faixa UV. Para cada par desses 3 uma amostra é fluorescente e a outra não.

$$MI_{vis} = \frac{\sum_{i=1}^5 \Delta E_i}{5} \quad \text{e} \quad MI_{UV} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta E_i}{3} \quad (4)$$

onde:

ΔE_i é a diferença de cor CIELAB entre o par i

O índice de metameria é depois classificado em categorias conforme Tabela 1.

Tabela 1: Classificação conforme Índice de Metameria.

ΔE_{CIELAB}	Categoria
< 0.25	A
0.25 – 0.5	B
0.5 – 1.0	C
1.0 – 2.0	D
> 2.0	E

A norma japonesa JIS Z 8717 (1989) indica o uso de 9 amostras fluorescentes para avaliar a fonte utilizada para medir amostras fluorescentes. Dessas amostras 3 são fluorescentes na faixa UV, ou seja sua excitação é na faixa UV, e 6 amostras são fluorescentes na faixa visível. As 3 amostras fluorescentes na faixa UV são as mesmas da publicação CIE 51. São calculados dois Índices de Erro de Fluorescência, F_{UV} e F_{vis} (Fórmula 5).

$$F_{UV} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta E_i}{3} \quad \text{e} \quad F_{vis} = \frac{\sum_{i=1}^6 \Delta E_i}{6} \quad (5)$$

onde:

ΔE_i é a diferença de cor CIELAB entre as coordenadas L^* , a^* , b^* da amostra i calculadas para o iluminante padrão e as calculadas para a fonte avaliada.

Diferentes espectrofotômetros comerciais foram testados por Hirschler et. al. (2003) e na faixa visível apenas um atendeu às especificações do SCF enquanto a maioria conseguiu alcançar a classificação da CIE51.2 exigida pela norma ASTM E 991-98. Na faixa UV a situação já é inversa, todos os 5 instrumentos avaliados alcançaram o SCF necessário mas dois não atenderam aos critérios da CIE 51.2.

2.1.3.2. Cabines de avaliação visual

A norma ASTM D 1729-96 descreve os critérios mínimos para uma cabine de avaliação visual. A SPD do simulador de luz do dia é avaliada conforme a publicação CIE 51.2 e a classificação exigida é no mínimo BC (CIELAB). As condições fotométricas exigidas da cabine são conforme Tabela 2:

Tabela 2: Níveis de iluminância exigidos pela ASTM D 1729-96.

Categoria de avaliação	cores claras	cores médias	cores escuras
Crítico	mínimo 540 lx	1080 – 1340 lx	máximo 2150 lx
Geral	mínimo 540 lx	810 – 1880 lx	máximo 2150 lx

A uniformidade da iluminância deve ser de $\pm 20\%$. A cor do interior da cabine deve estar dentro da especificação da Tabela 3, onde a cor adjacente é definida como sendo a cor da área que contorna imediatamente os objetos. A cor do ambiente é considerada como sendo a cor do interior da cabine para onde o observador desvia o olhar.

Tabela 3: Cor interna exigida pela ASTM D 1729-96.

Categoria de avaliação	Cor adjacente	Cor do ambiente	Valor Máximo Croma Munsell
Crítico	Parecido com o padrão	N6 – N7	0.2
Geral	N5 – N7	N6 – N7	0.3

Um estudo feito por Hirschler et. al. (2003) demonstra que apesar de quase todos os catálogos técnicos de cabines comerciais se referirem a essa norma nenhuma atende a todos os critérios mínimos.

2.1.4. Avaliações instrumentais

Para a medição de amostras com FWA, a escolha do tipo de equipamento de medição através da definição da forma de iluminação e da geometria de medição se torna ainda mais importante para a significância do resultado do que para amostras coloridas comuns.

2.1.4.1. Geometria de medição

- **Geometria esférica**

As geometrias de medição esféricas como $d/0^\circ$ (Figura 12) ou $d/8^\circ$ conforme definidos na publicação CIE 15.2 são muito comuns nas indústrias de papel e têxtil. Quase todos instrumentos adequados para a medição de brancura possuem uma geometria esférica (Datacolor – SF450, SF500, SF600, GretagMachbeth – Color i5, Color Eye 2180UV, Color Eye 7000A, Hunterlab – Color Quest XE, Ultrascan XE, Minolta – CM-3700d, CM-3600d, CM-2600d, Optronik – Colorflash).

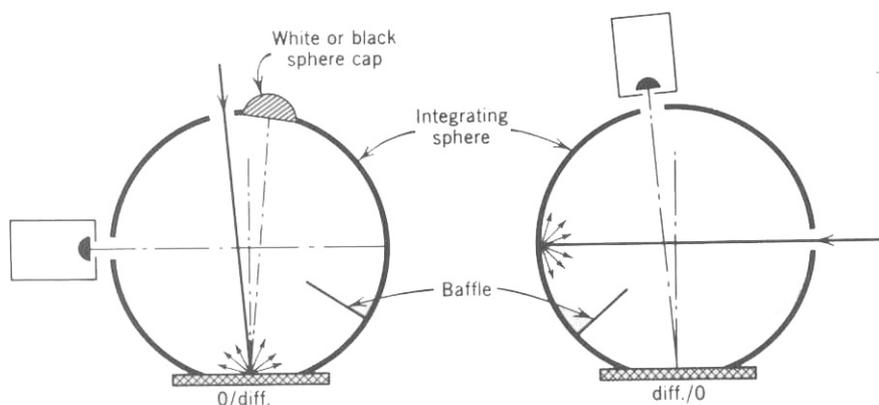


Figura 12: Geometrias esféricas.

(Judd e Wyszecki 1975)

Gundlach e Terstiege (1994) citam como vantagens dessa geometria a baixa sensibilidade à estrutura superficial da amostra medida e a coleta completa de refletância.

A grande desvantagem dessa geometria é o possível erro causado pela re-radiação, quando o espectro de emissão e o de excitação são sobrepostos, não fica claro se a emissão foi causada pela iluminação ou também pela própria

emissão da fluorescência. Esse problema foi mencionado por Gundlach em 1974 e discutido em detalhes por Alman e Billmeyer (1976), que avaliaram os erros da esfera integradora na medição de amostras fluorescentes. A eficiência da esfera $M(\lambda)_{n560}$ é calculada ao longo do espectro como sendo

$$M(\lambda)_{n560} = \frac{E(\lambda)_{sistema, n560}}{E(\lambda)_{fonte, n560}} \quad (6)$$

onde

$E(\lambda)_{n560}$ é a irradiância normalizada da fonte ou do sistema

Como o sistema deve ser considerado o conjunto de fonte, esfera integradora, lentes, filtros, etc. a irradiância do sistema depende da área da esfera, que é composta principalmente de sua parede (aproximadamente 80%), mas também da porta especular, das portas de entrada, de saída e de referência e da abertura de medição. O $BaSO_4$ que reveste a parede deteriora ao longo do tempo e tem assim uma contribuição negativa para a eficiência da esfera. Principalmente na faixa UV, a eficiência cai sensivelmente. Devido ao aumento ou a redução da área da esfera, a escolha da geometria especular incluído (porta especular fechada) ou excluída (porta aberta) também influencia a eficiência, pois a maior área realça o efeito do revestimento da esfera. A amostra fluorescente tem uma influência grande sobre a eficiência, pois durante a medição ela faz parte da esfera. Quanto maior a abertura de medição, maior a influência sobre a eficiência da esfera. Importante é ressaltar que a diferença na eficiência entre aberturas é pequena na faixa de comprimento de onda de excitação, mas é grande nos comprimentos de onda de emissão. A eficiência baixa na faixa UV leva a uma radiância de fluorescência L_F menor e, por outro lado o aumento da eficiência na faixa de emissão leva a um aumento da radiância de referência L_R . Conforme a Fórmula 7 isso leva a uma redução de TSRF – Total Spectral Radiance Factor (fator total de radiância espectral), fator definido em 2.1.4.3. Quanto menor a abertura, menor o efeito.

$$\beta_T(\lambda) = \frac{L_S(\lambda)}{L_R(\lambda)} + \frac{L_F(\lambda)}{L_R(\lambda)} \quad (7)$$

- **Geometria direcional**

A geometria direcional (Figura 13) tem a vantagem de não ter risco de erro pela reradiação, mas ela é muito sensível a superfícies estruturadas, o que é uma desvantagem grande para muitas aplicações industriais. Essa geometria é indicada pela norma ASTM E 991-98 para a medição de amostras fluorescentes e ela é utilizada por muitos laboratórios nacionais, como NRC, BAM e NPL mas somente pode ser encontrada em um equipamento industrial para a medição de brancura (Hunterlab – Labscan XE).

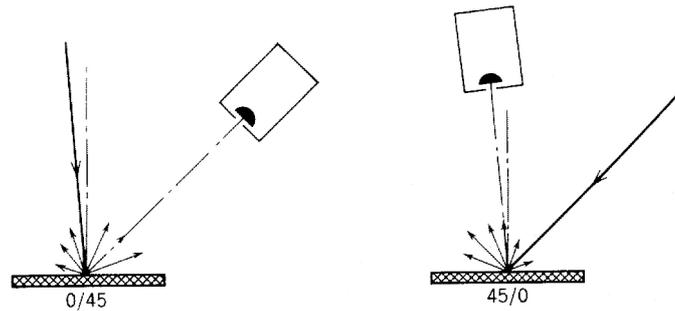


Figura 13: Geometrias direcionais.
(Judd e Wyszecki 1975)

2.1.4.2. Formas de iluminação e detecção

Ao longo dos anos de desenvolvimento de colorímetros e espectrofotômetros foram aplicadas diferentes formas de iluminar a amostra a ser medida e de detectar a radiação refletida pela amostra.

2.1.4.2.1. Iluminação policromática e detecção monocromática

Todas as medições acima mencionadas consideram instrumentos de medição industriais com uma iluminação policromática e detecção monocromática (Figura 14), hoje a forma quase exclusiva em instrumentos industriais.

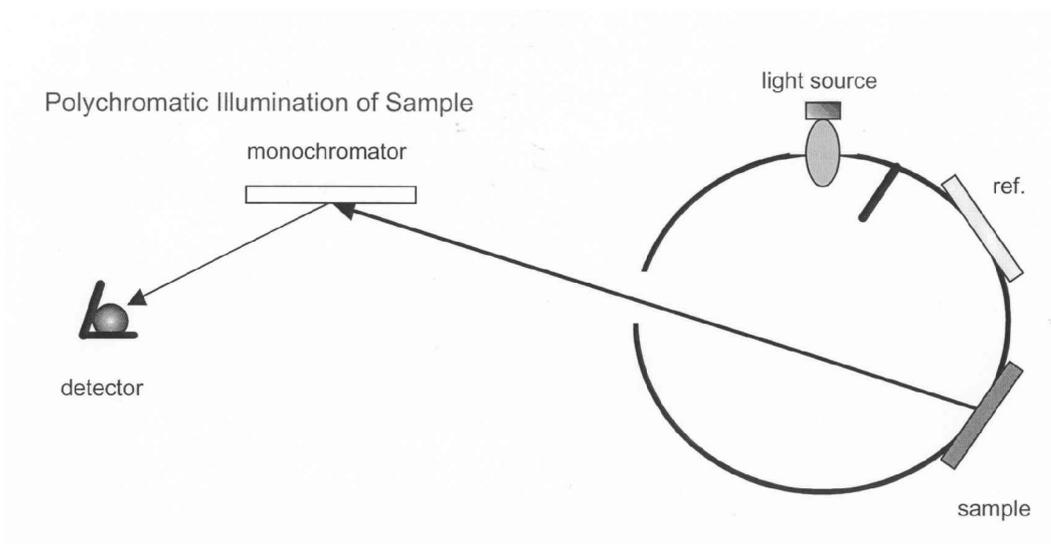


Figura 14: Iluminação polícromática – detecção monocromática.
(Springsteen 2000)

2.1.4.2.2. Iluminação monocromática e detecção polícromática

A configuração de iluminação monocromática da amostra e detecção polícromática da luz refletida (Figura 15) não é adequada para a avaliação de amostras com FWA, pois a emissão em um comprimento de onda maior do que o da iluminação não é distinguida mas será incorretamente associada ao mesmo comprimento de onda de iluminação. No passado, essa forma de iluminação/detecção era muito comum, ao passo que hoje é difícil encontra-la.

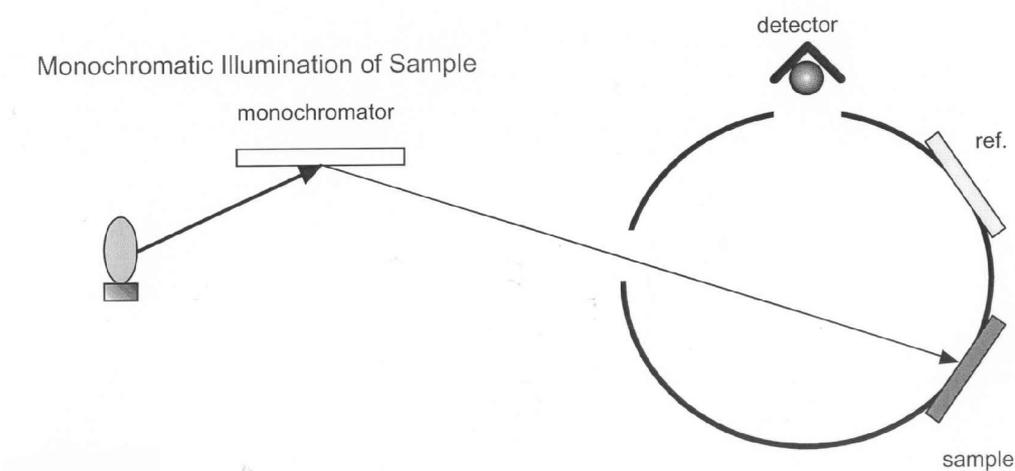


Figura 15: Iluminação monocromática – detecção polícromática.
(Springsteen 2000)

2.1.4.2.3. Iluminação e detecção monocromática

A configuração de uma iluminação monocromática e uma detecção também monocromática através do método de dois monocromadores foi sugerido por Donaldson (1954) que experimentou com pigmentos coloridos fluorescentes. Utilizando uma iluminação monocromática, ele registrou a refletância causada por essa radiação. Conforme demonstrada na Figura 16 pode ser observada a refletância no mesmo comprimento de onda da iluminação monocromática (500nm), onde a parte absorvida é marcada em preto. Em um comprimento de onda maior é registrada a fluorescência que ocorre não apenas em um comprimento de onda, mas em uma faixa de aproximadamente 150nm de largura.

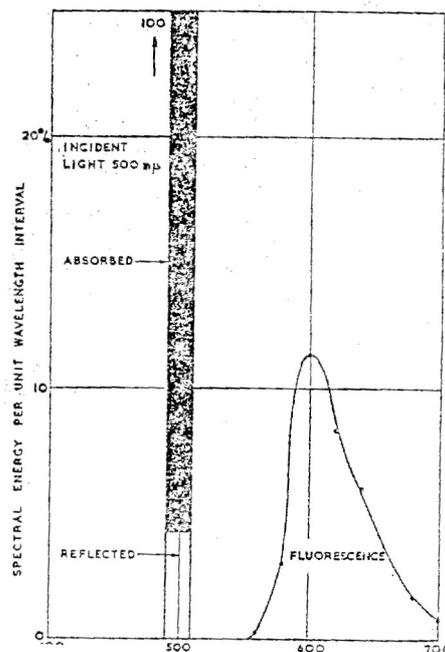


Figura 16: Iluminação monocromática - refletância de um pigmento vermelho.
(Donaldson 1954)

A área debaixo da curva de fluorescência corresponde a uma boa parte da área preta de absorção. A comparação entre as quantidades relativas de fluorescência e de luz absorvida pode ser feita em quanta e sua relação é chamada de eficiência quântica. Ela normalmente se mantém constante até o comprimento de onda onde inicia a fluorescência, como pode ser visto na Figura 17 onde o eixo vertical indica a eficiência quântica da fluorescência.

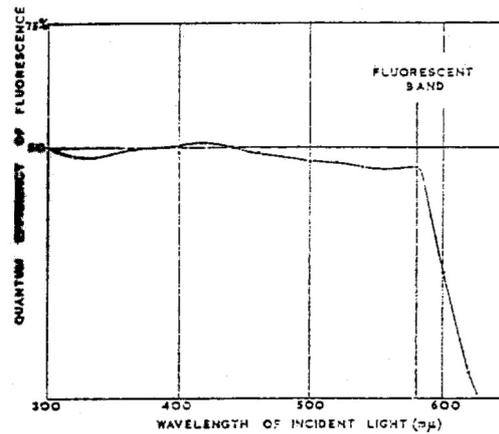


Figura 17: Eficiência quântica de um pigmento vermelho.

(Donaldson 1954)

Os resultados das diversas medições com uma iluminação monocromática e a varredura completa do espectro de refletância resulta em uma curva para cada comprimento de onda incidente. A melhor forma de organizar todos os dados proposta por Donaldson é em forma de matriz, posteriormente chamada de matriz de Donaldson.

Através de instrumentos com dois monocromadores, também chamados de bi-espectrais (Figura 18), com uma iluminação monocromática e detecção monocromática é possível separar a fluorescência da refletância ao longo do espectro visível, conforme descrito por Donaldson. Os instrumentos com dois monocromadores podem trabalhar com uma geometria direcional (Labsphere BFC-450) ou com uma esfera de integração (Konica Minolta CM-3800d). Alguns laboratórios nacionais possuem instrumentos por eles feitos sob medida.

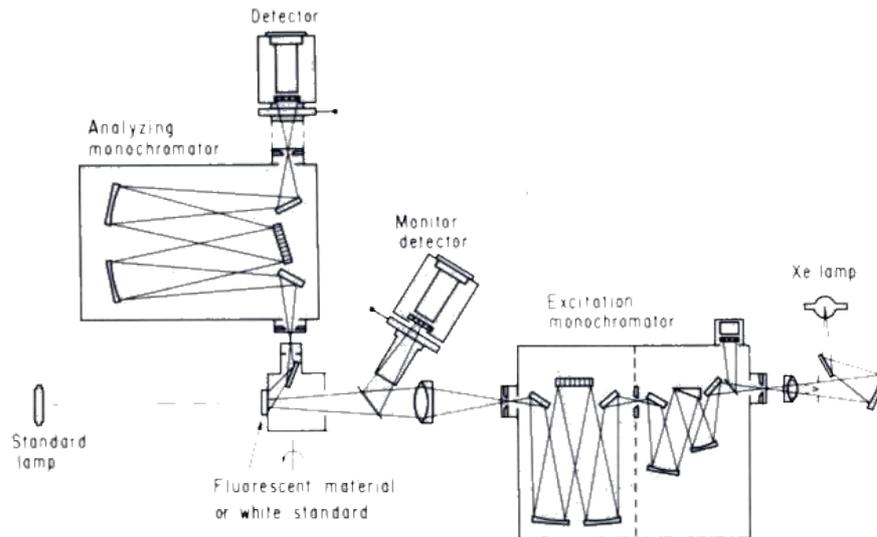


Figura 18: Iluminação monocromática – detecção monocromática.

(Minato 1985)

Esses instrumentos utilizam dois monocromadores. O primeiro, chamado de monocromador de excitação, permite uma iluminação monocromática no comprimento de onda μ , normalmente na faixa de 300nm a 780nm, e o segundo, chamado de monocromador de detecção, permite uma detecção monocromática na faixa de comprimento de onda λ de 380nm a 780nm. Os resultados obtidos são então em função do comprimento de onda de iluminação/excitação e de detecção. É formada uma matriz de Donaldson. Os fatores de radiância Donaldson $D(\mu, \lambda)$ nela contidos são as propriedades fotométricas da amostra independente do instrumento ou do iluminante.

Conforme descrito em 2.1.4.3. o SRF (spectral radiance factor – fator de radiância espectral) é composto de uma parte refletida e outra parte fluorescente (Fórmula 8).

$$\beta_T(\lambda) = \beta_R(\lambda) + \beta_L(\lambda) \quad (8)$$

Para determinar a parte refletida $\beta_R(\lambda)$, os dois monocromadores varrem de forma sincronizada os mesmos comprimentos de onda, conforme os conceitos de refletância, onde o comprimento de onda de absorção é o mesmo de reflexão.

A parte fluorescente $\beta_L(\lambda)$ é determinada através de um comprimento de onda de excitação μ fixo e uma varredura ao longo da faixa de comprimento de

onda de emissão λ . O processo é repetido nos outros comprimentos de onda de excitação. Dessa forma é montada uma matriz de dados Donaldson contendo os fatores de radiação bi-espectrais $\beta_{L\lambda}(\mu)$. O levantamento é demorado, mas com todos os dados coletados é possível calcular os dados colorimétricos da amostra para qualquer iluminação.

$$\beta_L(\lambda) = \frac{\int E_{Padr\tilde{a}o}(\mu) \beta_{L\lambda}(\mu) d\mu}{E_{Padr\tilde{a}o}} \quad (9)$$

onde

$E_{Padr\tilde{a}o}$ é a SPD relativa do iluminante para o qual os dados serão calculados

Os procedimentos de medição foram descritos por Minato (1985) e citados no relatório técnico da CIE (2003). Para a medição do SRF da parte refletida, os dois monocromadores fazem uma varredura simultânea nos mesmos comprimentos de onda, conforme mencionado anteriormente. O erro de leitura do preto $i_b(\lambda)$ é medido com um padrão preto igual ao utilizado em espectrofotômetros com um monocromador. A leitura de 100% $i_{ref}(\lambda)$ é obtida com um padrão branco igual ao utilizado em espectrofotômetros com um monocromador. Depois é registrado o sinal da leitura da amostras $i_s(\lambda)$. Assim o SRF da parte refletida $\beta_R(\lambda)$ é calculado.

$$\beta_R(\lambda) = \left[\frac{i_s(\lambda) - i_b(\lambda)}{i_{ref}(\lambda) - i_b(\lambda)} \right] \beta_{ref}(\lambda) \quad (10)$$

Portanto, existe uma faixa de sobreposição de excitação e emissão na qual podem ocorrer complicações descritas mais adiante.

O SRF de luminescência, no nosso caso de fluorescência, $\beta_L(\lambda)$ corresponde à radiância no comprimento de onda λ devido à fotoluminescência da amostras em relação à radiância do difusor perfeito de refletância irradiado de forma igual. Conforme descrito anteriormente, é feita uma varredura na faixa de comprimento de onda de emissão com o comprimento de onda de excitação

fixo. Esse procedimento é repetido para cada comprimento de onda incidente. Nos comprimentos de onda $\mu = \lambda$ são medidos tanto o fluxo refletido quanto o de fluorescência e procedimentos especiais precisam ser adotados para separá-los. Isso quer dizer que os dados da matriz de Donaldson são distorcidos e precisam ser corrigidos conforme descrito mais adiante. Para obter dados normalizados que são independentes do instrumento e da iluminação é preciso determinar a resposta absoluta da unidade de detecção em relação a uma quantidade conhecida de energia que parte da superfície da amostra em cada comprimento de onda. Para isso um padrão branco com o SRF $\beta_{ref}(\lambda)$ conhecido é irradiado por uma fonte com a irradiância $E_{ref}(\lambda)$ conhecida e assim fornece uma irradiância espectral monocromática $E_m(\lambda)$ que incide sobre a superfície da amostras. O sinal medido pelo detector $i_{sw}(\lambda)$ pode ser corrigido com a sensibilidade espectral do sistema de detecção $R_{sys}(\lambda)$.

Para isso precisam ser feitas três calibrações: a calibração do detector de monitoramento, a calibração da unidade de excitação e a calibração da unidade de detecção. Essas calibrações normalmente são feitas pelo fabricante do instrumento e o usuário precisa apenas fazer o ajuste da escala fotométrica.

- **Calibração do detector de monitoramento**

A quantidade relativa de radiação fotoluminescente depende do número de fótons absorvidos pela amostra que podem excitar a fluorescência. Por isso é necessário conhecer a irradiância espectral relativa na posição da amostra. Isso é feito através de um detector de referência de sensibilidade conhecida na posição da amostra e da medição de energia da unidade de excitação em cada comprimento de onda ao longo da faixa de excitação. Como a irradiância espectral na posição da amostra não é constante é necessário ter uma forma de monitorar essa quantidade durante a medição de fluorescência. Essa compensação das flutuações em curto prazo na irradiância espectral da fonte é feita com o detector de monitoramento previamente calibrado com um detector de referência na posição da amostra. Conhecendo a sensibilidade espectral do detector de referência R_{ref} , a resposta do detector de monitoramento pode ser calculada.

$$R_{mon}(\mu) = \left[\frac{i_{mon}(\mu)}{i_{ref}(\mu)} \right] R_{ref}(\mu) \quad (11)$$

- **Calibração da unidade de excitação**

Agora, com o detector de monitoramento calibrado, o mesmo pode ser utilizado para determinar o fluxo radiante espectral relativo incidente na posição da amostra, $\alpha(\mu)$, para todos os comprimentos de onda μ na faixa de excitação.

$$\alpha(\mu) = \frac{E_m(\mu)}{E_m(\lambda_c)} = \frac{\frac{i_{mon}(\mu)}{R_{mon}(\mu)}}{\frac{i_{mon}(\lambda_c)}{R_{mon}(\lambda_c)}} \quad (12)$$

No entanto, para determinar o SRF fluorescente da amostra é preciso conhecer o número de fótons incidentes que são capazes de excitar a fluorescência. Isso requer uma calibração absoluta da irradiância espectral monocromática em um comprimento de onda de referência λ_c . Para poder corrigir os dados de fotoluminescência por unidade de energia excitante, λ_c deve ser dentro da faixa de sobreposição de excitação e emissão da amostra.

Essa calibração é feita com um padrão branco não-fluorescente. Para amostras não-fluorescentes, a eficiência quântica espectral é igual ao SRF $\beta_{std}(\lambda)$. Os monocromadores de excitação e de emissão são colocados no mesmo comprimento de onda λ_c . É necessário medir o sinal do detector analisador $i_{mw}(\lambda_c)$ ao longo da função inteira de dispersão da fenda do instrumento. O sinal total do detector analisador $I_{mw}(\lambda_c)$ é medido e é proporcional à irradiância espectral monocromática no comprimento de onda λ_c .

$$I_{mw}(\lambda_c) \cong k_1 E_m(\lambda_c) \beta_{std}(\lambda_c) R_{sys}(\lambda_c) \quad (13)$$

onde k_1 é uma constante específica do instrumento dependendo do “bandpass”. A resposta espectral da unidade de detecção, $R_{sys}(\lambda_c)$ depende da transmitância espectral do sistema, inclusive monocromador, o “bandpass” e a sensibilidade do detector. Para determinar $E_m(\lambda_c)$ o sinal do detector analisador

é registrado com uma fonte de irradiância espectral conhecida $E_{ref}(\lambda_c)$ irradiando o padrão branco.

- **Calibração da unidade de detecção**

Para corrigir o SRF bi-espectral fluorescente pela sensibilidade espectral da unidade de detecção o sinal do detector analisador é registrado para uma fonte de irradiância espectral refletida conhecida de um padrão branco. Isso é feito em condições geométricas idênticas às utilizados na unidade de excitação. Essa medição é feita em todos os comprimentos de onda dentro da faixa de emissão da amostra fluorescente. Essa quantidade é

$$i_{sw}(\lambda) = k_2 E_{ref}(\lambda) \beta_{std}(\lambda) R_{sys}(\lambda) \quad (14)$$

Colocando as últimas as equações 13 e 14 em relação é obtida a seguinte fórmula para a irradiância espectral monocromática no comprimento de onda de referência λ_c .

$$E_m(\lambda_c) = \frac{1}{K} \left[\frac{I_{mw}(\lambda_c)}{i_{sw}(\lambda_c)} \right] E_{ref}(\lambda_c) \quad (15)$$

Para um outro comprimento de onda μ_c na faixa de excitação:

$$E_m(\mu_c) = \frac{1}{K} \left[\frac{I_{mw}(\lambda_c)}{i_{sw}(\lambda_c)} \right] E_{ref}(\lambda_c) \alpha(\mu_c) \quad (16)$$

Após as três calibrações descritas anteriormente, o SRF bi-espectral fluorescente da amostra fotoluminescente pode ser medido. O monitor de excitação é posicionado no comprimento de onda μ_c na faixa de excitação e o monocromador faz uma varredura em todos os comprimentos de onda λ na faixa de emissão. O sinal do detector de monitoramento $i_{mon}(\mu_c)$ é registrado e é utilizado para calcular $\alpha(\mu_c)$. O sinal do detector analisador é

$$i_f(\lambda, \mu_c) = k_1 E_m(\mu_c) \beta_{L\lambda}(\mu_c) R_{sys}(\lambda) \quad (17)$$

Agora o SRF bi-espectral fluorescente normalizado pode ser calculado em termos de quantidades medidas ou conhecidas.

$$\beta_{L\lambda}(\mu_c) = \left[\frac{i_f(\lambda, \mu_c)}{i_{sw}(\lambda)} \right] \left[\frac{i_{sw}(\lambda_c) \beta_{std}(\lambda) E_{ref}(\lambda)}{i_{mw}(\lambda_c) E_{ref}(\lambda_c) \alpha(\mu_c)} \right] \quad (18)$$

Finalmente o TSRF pode ser calculado para qualquer iluminante desejado $E_{Padr\tilde{a}o}(\lambda)$.

$$\beta_T(\lambda) = \beta_R(\lambda) + \sum_{\mu} \frac{E_{Padr\tilde{a}o}(\mu) \beta_{L\lambda}(\mu_c) \Delta\mu}{E_{Padr\tilde{a}o}(\lambda)} \quad (19)$$

Para os melhores resultados o SRF bi-espectral fluorescente normalizado é obtido de medições feitas em intervalos de 1nm na faixa de comprimento de onda de 300nm – 830nm, com um “bandpass” de emissão de 1nm. Para a maioria das aplicações práticas, as medições são feitas em intervalos de 5nm ou 10nm. Normalmente os resultados são apresentados na matriz como SRF bi-espectral fluorescente ponderada onde a função do “bandpass” foi incorporada. Os valores são identificados como $\beta_{L\lambda}(\mu, d\mu)$.

Os dados da matriz precisam ser corrigidos por dois erros, primeiro por leituras em comprimentos de onda próximas à diagonal, chamadas de “reflection overspill” (transbordo de refletância) e causadas pelo “bandpass”, e segundo por valores elevados demais na diagonal causados pela sobreposição de excitação e emissão, chamados de “fluorescência diagonal”. Conforme a norma ASTM E 2153 – 01 a fluorescência diagonal é menor do que o transbordo de refletância.

Conforme descrito anteriormente há uma faixa de sobreposição de excitação e emissão. Nessa faixa a radiação incidente é absorvida e refletida no comprimento de onda de emissão e a fluorescência é gerada no mesmo comprimento de onda. Isso dificulta a separação da fluorescência e da refletância nessa faixa. Minato (1979) descreve a sobreposição e sugere um método para a separação de fluorescência e refletância, o que permite uma correção dos dados da matriz.

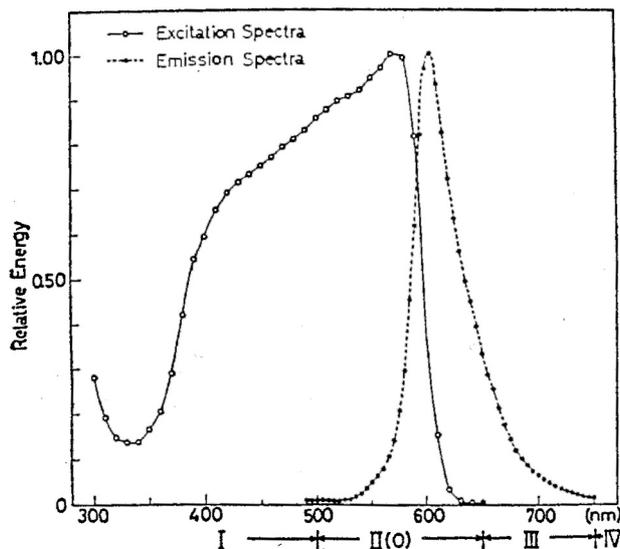


Figura 19: Curvas de excitação e fluorescência para um pigmento laranja.
(Minato 1979)

A Figura 19 descreve 4 regiões distintas de excitação e fluorescência:

- Região I: Alguma absorção e nenhuma fluorescência.
- Região II: Região de sobreposição onde existem excitação e fluorescência. Essa região é marcada como O (overlap), a letra utilizada como índice para determinar valores nessa região.
- Região III: Fluorescência devido à irradiação das regiões I e II.
- Região IV: Nenhuma fluorescência

O método sugerido para a separação determina $\beta(\lambda_o, \lambda_o)$ e $\alpha(\lambda_i)$ em diferentes comprimentos de onda $\lambda_i \neq \lambda_o$. O SRF de refletância na faixa de sobreposição $\beta_o(\lambda_o)$ é definido como

$$\beta_o(\lambda_o) = \beta(\lambda_o, \lambda_o) - \alpha(\lambda_o) \quad (20)$$

onde

$\beta(\lambda_o, \lambda_o)$ corresponde aos valores da diagonal da matriz de Donaldson na faixa de sobreposição

$\alpha(\lambda_o)$ é determinado por interpolação de diferentes valores $\alpha(\lambda_i)$ obtidas por medição.

$\alpha(\lambda_i) = \beta_{std} \left[\frac{L_{FS}(\lambda_i, \lambda_o)}{L_{std}(\lambda_o, \lambda_o)} \right]$ são os valores ao lado do valor da diagonal na matriz.

Os comprimentos de onda λ_i são escolhidos ao redor do comprimento de onda de cruzamento das curvas de excitação e emissão, no caso do pigmento laranja de 590nm.

A Figura 20 marca os 4 valores de λ_i medidos como círculo cheio e o valor procurado e interpolado como círculo vazio.

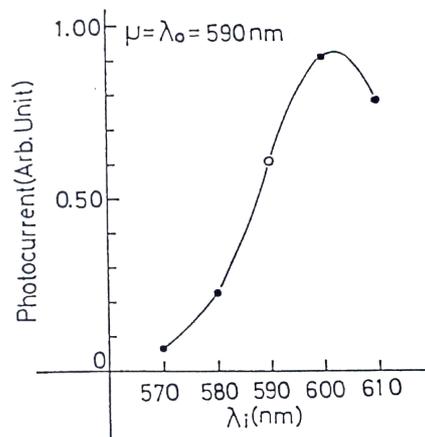


Figura 20: Exemplo da interpolação do sinal na faixa de sobreposição.
(Minato 1979)

O transbordo de refletância é a contribuição de refletância para os valores próximos à diagonal devido à sobreposição parcial das faixas de comprimento de onda de irradiação e detecção quando os comprimentos de onda de irradiação e detecção não são iguais ($\mu \neq \lambda$). Assume-se uma função do “bandpass” retangular no caso da matriz de Donaldson, o que não ocorre na prática. Por isso precisa ser feita uma correção. A Figura 21 de Leland (1997) demonstra o transbordo.

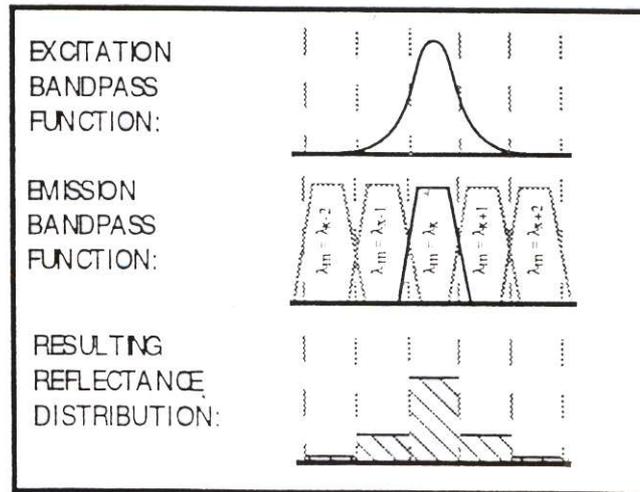


Figura 21: Efeito do transbordo de refletância.
(Leland 1997)

Os dados respectivos à fluorescência não são prejudicados por um transbordo de refletância, pois é considerada a soma de todos os valores de refletância em cada comprimento de onda de excitação ou de emissão e o comprimento de onda onde o valor é registrado não interfere. Apenas a refletância, os valores da diagonal, é afetada.

Para transformar a matriz de dados medidos em uma matriz de Donaldson os valores devem ser corrigidos pelo fator $f_m(\mu, \lambda)$ obtido para o padrão de referência.

$$f_m(\mu, \lambda) = \frac{B_d(\mu, \lambda)}{B_d(\lambda, \lambda)} \tag{21}$$

onde

$B_d(\mu, \lambda)$ e $B_d(\lambda, \lambda)$ são fatores de radiância bi-espectrais discretos.

A estimativa dos fatores de radiância bi-espectrais discretos de refletância (Fórmula 22) e de fluorescência (Fórmula 23) é feita através do fator acima calculado:

$$B_R(\mu, \lambda) \approx f_m(\mu, \lambda) B(\lambda, \lambda) \tag{22}$$

$$B_F(\mu, \lambda) \approx B(\mu, \lambda) - B_R(\mu, \lambda) \tag{23}$$

Agora é feita a estimativa dos fatores de radiância Donaldson:

$$D(\mu, \lambda) = D_R(\mu, \lambda) + D_F(\mu, \lambda) \quad (24)$$

$$D_F(\mu, \lambda) \approx B_F(\mu, \lambda) \quad (25)$$

$$D_R(\lambda, \lambda) \approx \sum_{\mu=\lambda-\Delta\lambda}^{\mu=\lambda+\Delta\lambda} B_R(\mu, \lambda) \quad \text{para } \mu = \lambda \quad (26)$$

$$D_R(\mu, \lambda) = 0 \quad \text{para } \mu \neq \lambda \quad (27)$$

A norma ASTM E 2153 - 01 sugere que resultados equivalentes podem ser obtidos de forma mais simples através da relação entre os elementos da diagonal obtidos para a amostra e para o padrão de referência:

$$\sum_{\mu=\lambda-\Delta\lambda}^{\mu=\lambda+\Delta\lambda} B_R(\mu, \lambda) = \frac{B(\lambda, \lambda)}{B_d(\lambda, \lambda)} R(\lambda) \quad (28)$$

O cálculo para a obtenção dos valores colorimétricos é definido pela norma ASTM E 2153 – 01 e segue os mesmos conceitos do cálculo a partir de valores de refletância. Esses valores são substituídos pela função do estímulo $F(\lambda)$.

$$F(\lambda) = \sum_{\mu=300}^{780} \Phi(\mu) D(\mu, \lambda) \quad (29)$$

Desses valores o SRF $\beta_I(\lambda)$ pode ser calculado, cujo valor para amostras fluorescentes depende do iluminante.

$$\beta_I(\lambda) = \frac{F_I(\lambda)}{\Phi_I(\lambda)} = \sum_{\mu=300}^{780} \frac{\Phi_I(\mu)}{\Phi_I(\lambda)} D(\mu, \lambda) \quad (30)$$

As vantagens da medição bi-espectral são resumidas por Burns (1999) da seguinte forma:

- São obtidos dados absolutos independentes da iluminação;
- Não necessita de padrão UV de referência;
- Pode calcular dados teóricos para qualquer SPD;
- A verdadeira iluminação D₆₅ pode ser calculada, não apenas simulada.

2.1.4.3. Determinação do SRF

O SRF $\beta(\lambda)$ é definido como a relação entre a radiância do material e a radiância do difusor perfeito de refletância irradiados de forma idêntica.

$$\beta(\lambda) = \frac{L_{\lambda}}{L_{\lambda w}} \quad (31)$$

No caso de amostras fluorescentes $\beta_T(\lambda)$ é a soma do SRF da refletância e do SRF da luminescência (fluorescência).

$$\beta_T(\lambda) = \beta_R(\lambda) + \beta_L(\lambda) \quad (32)$$

$\beta_L(\lambda)$ deve ser definido como $\beta_L(\mu, \lambda)$, pois seu valor depende do comprimento de onda de iluminação μ . O fator total de radiância espectral (total spectral radiance factor – TSRF) utilizado para amostras fluorescentes é

$$\beta_T(\mu, \lambda) = \beta_R(\lambda) + \beta_L(\mu, \lambda) \quad (33)$$

Isso demonstra novamente que $\beta_T(\mu, \lambda)$ depende da SPD, da irradiância E_{μ} , e não é apenas uma característica do material.

Apesar do fato de que a curva de remissão/emissão apresentar apenas o fenômeno físico, seu perfil e sua separação na parte refletida e fluorescente permite algumas interpretações e conclusões importantes para as aplicações práticas:

No caso de amostras brancas sem FWA, quanto mais alta a curva, mais clara aparece a amostra e quanto mais forte a queda da curva na faixa azul (380nm – 500nm), mais amarelada aparece a amostra, como demonstra a Figura 22^{de} medições feitas durante a pesquisa. Essa avaliação muito básica onde a simples curva do SRF de refletância é avaliada, é válida para o acompanhamento por exemplo do processo de preparação e alvejamento têxtil, com o objetivo de obter o branco desejado no final do processo.

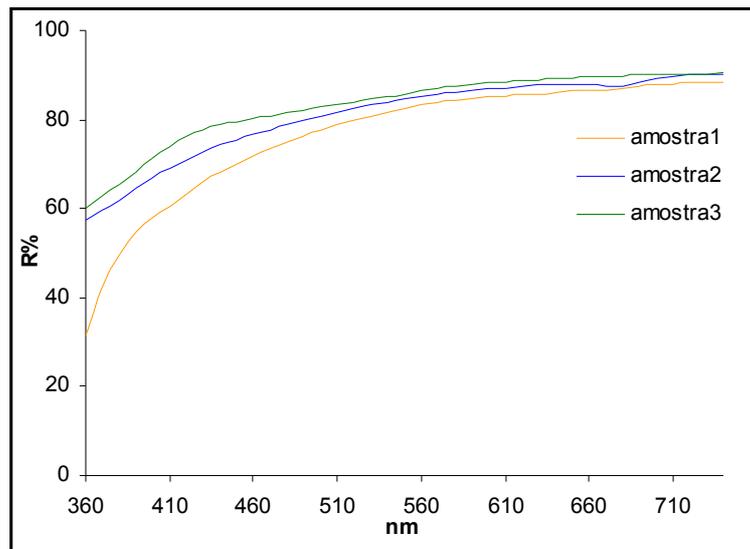


Figura 22: Curvas de refletância de diferentes amostras sem FWA.

Para a avaliação de amostras com FWA, a avaliação e separação da curva de SRF em uma parte refletida e outra parte fluorescente são necessárias. A correta determinação do TSRF somente pode ser feita com um instrumento com dois monocromadores, conforme descrito em 2.1.4.2.3., mas existem 4 métodos aceitos para determinar o TSRF com instrumentos com apenas um monocromador:

- **Método com filtros**

Eitle e Ganz (1968) descreveram um método com o uso de filtros cut-off. Conhecendo a irradiância da fonte e a refletância do substrato sem FWA, é possível calcular a emissão da fluorescência para qualquer outro iluminante com a SPD conhecida. Quando uma amostra é irradiada de forma policromática com o iluminante M , o espectrofotômetro registra a quantidade $P_M(\lambda)$.

$$P_M(\lambda) = R(\lambda) + \frac{F_M(\lambda)}{E_M(\lambda)} \quad (34)$$

onde

$R(\lambda)$ é a refletância

$F_M(\lambda)$ é a fluorescência

$E_M(\lambda)$ é a irradiância do iluminante M

Quando $R(\lambda)$ é conhecido $F_M(\lambda)$ pode ser calculado da seguinte forma:

$$F_M(\lambda) = (P_M(\lambda) - R(\lambda))E_M(\lambda) \quad (35)$$

Agora, a fluorescência $F_L(\lambda)$ para o iluminante L pode ser calculada através de $F_M(\lambda)$, conhecendo $E_L(\lambda)$. Assume-se que apenas a intensidade da fluorescência e não sua distribuição espectral depende do comprimento de onda da radiação excitante. Também é assumido que a eficiência quântica é constante ao longo da faixa de radiação absorvida.

$$F_L(\lambda) = \frac{F_M(\lambda)N_L}{N_M} = \frac{(P_M(\lambda) - R(\lambda))E_M N_L}{N_M} \quad (36)$$

onde

N_M é o número de quanta absorvidos pela amostra iluminada com o iluminante M

N_L é o número de quanta absorvidos pela amostra iluminada com o iluminante L

O número de quanta absorvidos no comprimento de onda λ é assumido como sendo proporcional à fração $[A'(\lambda')]$ da absorção total da amostra fluorescente $[1 - R'(\lambda')]$ e ao número de quanta incidente $aE'(\lambda')\lambda'$. N é calculado como

$$N = a \sum_{\lambda} A'(1 - R')E' \lambda' \Delta\lambda' \quad (37)$$

$A'(\lambda')$ é calculada na região de absorção através do coeficiente de absorção $K'(\lambda')$ do substrato não-fluorescente com a refletância $U'(\lambda')$ e da refletância da amostra fluorescente $R'(\lambda')$:

$$A' = \frac{K'(R') - K'(U')}{K'(R')} \quad (38)$$

Agora $A'(\lambda')$ pode ser calculada através da fórmula Kubelka-Munk, assumindo que as propriedades de dispersão da amostra não são alteradas pela fluorescência e $S'(R')=S'(U')$.

$$A' = 1 - \frac{R'(1-U')^2}{U'(1-R')^2} \quad (39)$$

Para a utilização dos cálculos acima apresentados é necessário medir

- $P_M(\lambda)$, a soma da radiação refletida e emitida pela amostra em relação com a radiação refletida do padrão de referência;
- $R(\lambda)$, a refletância “pura” da amostra fluorescente. Para isso toda iluminação que causará fluorescência é excluída através da utilização de filtros cut-off;
- $U(\lambda)$, a refletância do substrato sem FWA.

Conforme Grum (1980), o método desenvolvido por Eitle e Ganz somente pode ser utilizado para amostras brancas e não se aplica para amostras coloridas fluorescentes.

Allen (1972) se refere a cálculos por ele feito em 1957 e 1964 e ao cálculo acima descrito por Eitle e Ganz (1968) para descrever a eficiência quântica. Primeiro, se assume que a intensidade da fluorescência emitida é proporcional aos quanta de radiação de excitação absorvidos pelas moléculas fluorescentes, independente do comprimento de onda dessa energia de excitação. Segundo, se assume que o perfil da curva de emissão é constante e independente da distribuição e quantidade de radiação de excitação.

Quando uma amostra fluorescente foi medida sob o iluminante 1 e o objetivo é calcular a SRF S da amostra para as condições de um iluminante 2 a parte de refletância $R(\lambda)$ é igual sob as duas fontes.

$$S(\lambda) = R(\lambda) + \frac{F(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (40)$$

A parte da fluorescência é diferente sob o iluminante 2. Para poder determinar a nova fração para o iluminante 2 a fração conhecida é multiplicada

por $E_1(\lambda)$ em cada comprimento de onda para obter $F(\lambda)$. A mesma distribuição $E_1(\lambda)$ é utilizada para determinar o número total de quanta absorvidos Q , conforme referência feita anteriormente.

$$Q = \sum E_i (1 - R_{\infty,i}) \left(\frac{K_{f,i}}{K_i} \right) \lambda_i, \quad (41)$$

onde

E_i é a energia da fonte 1 no comprimento de onda i

$R_{\infty,i}$ é a refletância da amostra no mesmo comprimento de onda

$K_{f,i}$ é o coeficiente de absorção Kubelka-Munk da parte fluorescente no comprimento de onda i

K_i é o coeficiente de absorção Kubelka-Munk da amostra no comprimento de onda i

λ_i é o símbolo com o valor em nm do comprimento de onda i para converter energia em quantum relativo

Agora a curva de emissão $F(\lambda)$ pode ser dividida em segmentos com o mesmo intervalo de comprimento de onda utilizado para determinar Q . Os valores de energia fluorescente podem ser convertidos para uma base de quantum através da multiplicação com o comprimento de onda λ .

$$\frac{F(\lambda)\lambda}{Q} \quad (42)$$

Essa fração representa a curva de distribuição de eficiência quântica e a soma ao longo do espectro de emissão fornece a eficiência quântica. Das duas suposições feitas anteriormente conclui-se que a curva de distribuição de eficiência quântica é constante e independente do iluminante. Q pode ser calculada através da fórmula acima apresentada para o iluminante 2 e com os valores a nova curva $F(\lambda)$ pode ser calculada. Uma forma simples é através da seguinte relação:

$$\frac{F(\lambda)_1}{F(\lambda)_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (43)$$

A fração $\frac{F(\lambda)_2}{E(\lambda)_2}$ é adicionada à parte de refletância verdadeira para obter a curva de SRF sob o iluminante 2.

- **“Two Mode Method”**

Por um lado baseado nas vantagens do método com dois monocromadores descrito por Donaldson em 1954 e por outro lado restrito pelo pouco acesso a instrumentos bi-espectrais Simon (1972) desenvolveu um método utilizando um instrumento com apenas um monocromador para obter dados sobre a TSRF refletida e fluorescente. Uma medição é feita com iluminação monocromática (chamada “forward”) e a outra com uma iluminação policromática (chamada “reverse”). As duas medições são feitas no mesmo instrumento onde as posições da fonte e do detector são invertidas.

Quando uma amostra não-fluorescente é medida sob ambas as duas configurações os resultados são iguais, mas para amostras fluorescentes as curvas são diferentes, como mostra a Figura 23 abaixo:

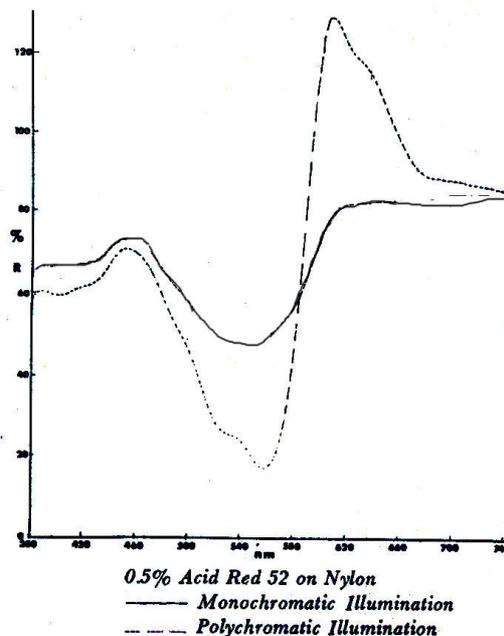


Figura 23: Medição com iluminação mono e policromática.
(Simon 1972)

As duas curvas obtidas pelas formas de medição acima descritas cruzam em 584nm. Pelos conceitos da fluorescência conclui-se que a energia excitante para a fluorescência é abaixo de 584nm e a fluorescência ocorre acima desse comprimento de onda. A curva de TSRF da parte refletida segue então a curva obtida com a iluminação policromática até aproximadamente 580nm e a curva obtida com a iluminação monocromática a partir de aproximadamente 595nm. O intervalo entre as duas curvas é interpolado linearmente. A curva de TSRF da parte fluorescente é a diferença entre a curva de SRF e a curva de TSRF da parte refletida.

Simon considera uma faixa estreita de aproximadamente 15nm de sobreposição entre excitação e emissão, na qual não pode ser medido o SRF refletido e precisa ser feita a interpolação mas Alman e Billmeyer (1976) e Grum (1980) ressaltam que essa faixa é mais larga. Como mostra a Figura 24 abaixo para amostras tratadas com FWA ela é de aproximadamente 50nm e para amostras coloridas fluorescentes ainda mais larga.

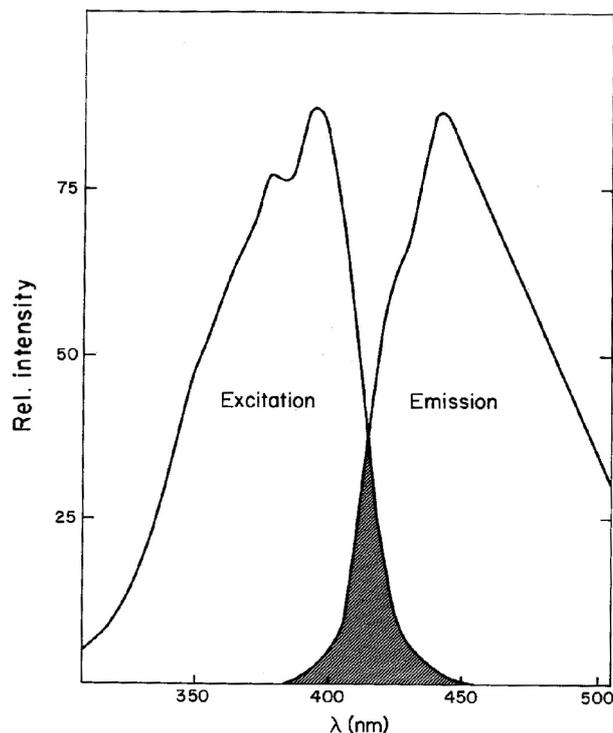


Figura 24: Espectros de excitação e emissão (amostra com FWA).
(Grum 1980)

Alman (1975) recomenda que seja encontrado outro método de interpolação para aprimorar os resultados e que a faixa de sobreposição seja mais bem definida.

- **Método com a fluorescência enfraquecida**

Allen (1973) descreve um método prático que pode ser utilizado com instrumentos com uma iluminação policromática e um monocromador. O método envolve 2 filtros e inclui cálculo. O gráfico da Figura 25 foi montado seguindo os conceitos de Allen e mostra a curva de SRF medida de uma mesma amostra, antes e depois da aplicação do FWA. A curva “TSRF” corresponde à SRF verdadeira de refletância da amostra tratada com FWA e ela não pode ser medida mas pode ser calculada. A dificuldade de medir se deve novamente à sobreposição da faixa de excitação do FWA e emissão da fluorescência.

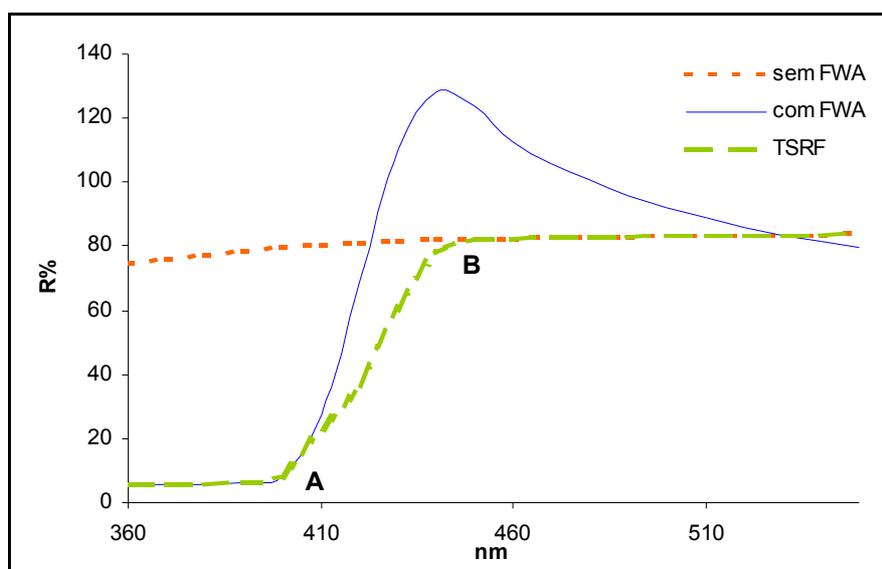


Figura 25: Curva de SRF e TSRF de uma amostra fluorescente.

A área entre as curvas “sem FWA” e “TSRF” corresponde à energia absorvida e a área entre as curvas “com FWA” e “TSRF” corresponde à energia fluorescente. Existe então uma faixa sobreposta de aproximadamente 50nm, no nosso caso específico de 40nm, onde ocorre simultaneamente a absorção de energia para a excitação e a emissão de energia fluorescente.

Através do uso de filtros cut-off de UV não haverá radiação UV para estimular a fluorescência do FWA. Os filtros mais comuns cortam a radiação em 400nm, 420nm e/ou 460nm e foram utilizados para as medições da Figura 26. Com o uso do filtro cut-off em 400nm, com a exclusão da radiação UV, o efeito

do FWA não poderá ser evitado totalmente, vide Figura 26, pois o mesmo também é estimulado por radiação na faixa violeta do espectro visível (400nm – 440nm), a faixa de sobreposição descrita anteriormente.

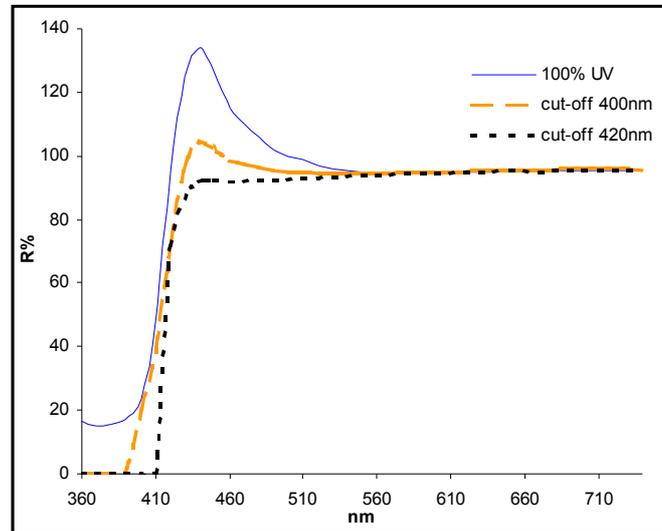


Figura 26: Utilização de diferentes filtros cut-off.

Voltando à curva “TSRF”, podemos medir a parte em comprimentos de onda acima do ponto B através do uso de um filtro cut-off. Os comprimentos de onda abaixo do ponto A podem ser medidos diretamente, pois nessa região não haverá fluorescência. Somente a parte entre os pontos A e B precisa ser calculada. Para o cálculo são necessárias medições com duas fontes diferentes e medições com um filtro cut-off que elimina a fluorescência. As medições com duas fontes diferentes são feitas com a fonte simuladora de luz do dia e com a mesma fonte utilizando um filtro cut-off de UV. Dessa forma a fluorescência é diminuída significativamente. O filtro cut-off para a segunda fonte deve ser para um comprimento de onda abaixo do ponto A para obter os dados a partir do ponto A, por exemplo um filtro cut-off (400nm). O filtro para a eliminação de fluorescência deve cortar toda radiação até um comprimento de onda acima do ponto B, pois somente a partir do mesmo a fluorescência é totalmente eliminada. O comprimento de onda de corte deve ser o mais próximo possível para obter uma diferença grande entre as medições com e sem fluorescência, pois isso aumenta a precisão do cálculo. Um comprimento de onda para cut-off indicado é 460nm.

O cálculo é feito através das seguintes duas fórmulas:

$$k = \frac{T(\omega)[S_2(\omega) - R(\omega)]}{[S_1(\omega) - R(\omega)]} \quad (44)$$

onde:

- ω é o comprimento de onda mais baixo obtido com o filtro cut-off de fluorescência (460nm)
- $S_1(\omega)$ e $S_2(\omega)$ é o SRF obtido através da medição com as fontes 1 e 2 (com e sem o filtro de cut-off UV (400nm))
- $R(\omega)$ é o TSRF obtido pela medição com o filtro cut-off de fluorescência (460nm)
- $T(\omega)$ é a transmitância do filtro cut-off UV, ela representa a relação entre a SPD das duas fontes 1 e 2

$$R(\lambda) = \frac{[S_2(\lambda)T(\lambda) - S_1(\lambda)k]}{[T(\lambda) - k]} \quad (45)$$

Com a segunda fórmula são calculados os valores para os comprimentos de onda entre os pontos A e B para completar a curva de TSRF

Para obter a curva de emissão de fluorescência é calculado

$$F(\lambda) = \frac{[S(\lambda) - R(\lambda)]}{E(\lambda)} \quad (46)$$

onde:

- $E(\lambda)$ é a SPD da fonte

- **Método por ajuste**

O método por ajuste foi proposto por Blaise em 1980 e avaliado por Billmeyer e Chen (1984). São utilizados 7 filtros diferentes com uma determinada transmitância conforme ilustrado na figura seguinte.

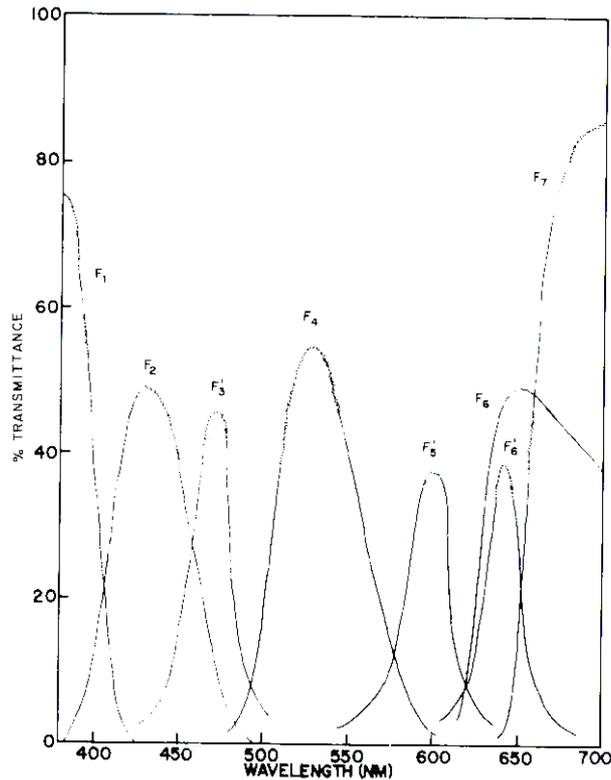


Figura 27: Transmitância dos filtros utilizados no método por ajuste.
(Billmeyer e Chen 1984)

O objetivo do uso dos filtros é de aproximar ao máximo a irradiância da fonte ao iluminante padrão D_{65} , chamado aqui de $D(\lambda)$. Através da irradiância da fonte $S(\lambda)$ e da transmitância dos filtros τ_i a irradiância pode ser calculada para o uso de qualquer um dos filtros.

$$S_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) S(\lambda) \quad (47)$$

A irradiância $D(\lambda)$ desejada é aproximada como uma combinação linear dos $S_i(\lambda)$ onde μ_i são os coeficientes de pequenas correções.

$$D \cong \sum_{i=0}^7 \mu_i S_i \quad (48)$$

Para a aplicação do método é utilizado um instrumento com feixe duplo e duas portas, a de amostra e a de referencia. Primeiro é feito uma medição com um padrão branco na porta de amostra e a amostra fluorescente na porta de referencia e sem o uso de qualquer filtro para obter a quantidade $L_b(\lambda)$

proporcional à radiância no feixe de amostra com o branco como amostra. Depois são feitas medições com a amostra fluorescente na porta de amostra e com o padrão branco na porta de referencia, colocando os filtros F_i no feixe de amostra. Assim é obtida a quantidade $L_i(\lambda)$ proporcional à radiância no feixe de amostra com a amostra fluorescente como amostra e o filtro no feixe. Com os dados de medição é calculado

$$m_i(\lambda) = \frac{L_i(\lambda)}{L_b(\lambda)} \quad (49)$$

μ_i é calculado através da seguinte equação

$$\sum_{j=0}^7 \mu_j \int_{\lambda} S_i S_j d\lambda - \int_{\lambda} S_i D d\lambda = 0 \quad (50)$$

o que permite o cálculo de TSRF β_T

$$\beta_T = \frac{\sum_{i=0}^7 \mu_i m_i}{\rho \sum_{i=0}^7 \mu_i \tau_i} \quad (51)$$

O método foi julgado por Billmeyer e Chen como efetivo mas uma desvantagem é sua limitação a equipamentos com feixe duplo que permitem a colocação de um filtro entre a fonte e a amostra apenas no feixe de amostra. A quantidade elevada de medições a serem feitas com todos os filtros também foi considerada uma grande desvantagem do método.

- **Método de um monocromador**

Alman e Billmeyer (1977) descrevem como calcular o TSRF para uma determinada SPD (fonte 2) através da medição de $\beta_{S_{fonte1}}$ e $\beta_{F_{fonte1}}$, e da determinação da irradiância da fonte de medição (fonte 1).

$$\beta_{T\text{ fonte2}}(\lambda) = \beta_{S\text{ fonte1}}(\lambda) + \beta_{F\text{ fonte1}}(\lambda) \frac{E_{\text{fonte1}}(\lambda) \int [\alpha(\lambda')B(\lambda')]_n E_{\text{fonte2}}(\lambda') d\lambda'}{E_{\text{fonte2}}(\lambda) \int [\alpha(\lambda')B(\lambda')]_n E_{\text{fonte1}}(\lambda') d\lambda'} \quad (52)$$

$$[\alpha(\lambda')B(\lambda')]_n = \frac{[\rho_c(\lambda') - \rho_s(\lambda')]R(\lambda')}{\int [\rho_c(\lambda') - \rho_s(\lambda')]R(\lambda') d\lambda'} \quad (53)$$

onde:

- λ é o comprimento de onda de emissão
 λ' é o comprimento de onda de excitação
 $[\alpha(\lambda')B(\lambda')]_n$ é a eficiência externa normalizada
 ρ_c é a refletância convencional
 $\rho_s(\lambda')$ = $\beta_s(\lambda)$
 $R(\lambda')$ é a sensibilidade do sistema do fotodetector, calculado através de

$$R(\lambda) = \frac{I(\lambda)R_r(\lambda)}{I_r(\lambda)\rho_{BaSO_4}(\lambda)} \quad (54)$$

Os resultados obtidos por esse método foram comparados com medições feitas em um instrumento bi-espectral e considerados satisfatórios.

As diferentes formas de calcular o SRF para amostras fluorescentes foram comparadas por Billmeyer e Chong (1980). O trabalho destaca o método por monocromador duplo como sendo o mais detalhado, mas recomenda um método utilizando apenas um monocromador descrito por Alman e Billmeyer (1977), principalmente porque os equipamentos com apenas um monocromador são mais comuns. Pelo estudo também ficou comprovado que a proximidade da SPD da fonte utilizada com o iluminante padrão D₆₅ é mais importante do que a escolha da forma de cálculo.

Billmeyer (1994) resume os resultados de um estudo anterior e compara o erro na determinação de β_s de um pigmento laranja fluorescente através dos 3 métodos em comparação com o método de referência de monocromador duplo. O método de filtros de Eitle e Ganz (1968) apresentou um erro de 14% acima da referência, o “two-mode method” de Simon (1972) apresentou um valor 46% acima da referência e o método através da redução da fluorescência de Allen (1973) ficou apenas 6% abaixo do valor de referência.

A determinação dessas curvas da parte refletida e de fluorescência pode ser utilizada na prática para avaliar por exemplo o resultado de um alvejamento. $S(\lambda)$ é o resultado do alvejamento, enquanto $R(\lambda)$ representa o resultado do alvejamento químico e $F(\lambda)$ corresponde ao efeito do FWA. Na avaliação de detergentes podem ser determinados tanto a parte do resultado final que realmente foi de um processo de limpeza quanto a parte que é o efeito do FWA.

Griesser (1977) descreve um exemplo real de metameria de brancura que foi detectado e solucionado através da avaliação das curvas de SRF e os impactos econômicos das diferentes formas de se conseguir o branco desejado através de um branco de fundo melhor, de um acréscimo de menos FWA e da seleção do corante matizador ideal.

2.1.4.4. Calibração de UV

Como já mencionado anteriormente o efeito do FWA depende da presença de radiação ultravioleta. Diferente da medição de cores não-fluorescentes onde sua remissão é medida de forma relativa ao branco ideal e onde a SPD da fonte de iluminação da amostra por consequência tem pouca importância, no caso de amostras tratadas com FWA a iluminação, ou seja a relação entre a radiação UV e visível, se torna importante e precisa ser controlada através de uma calibração UV. Quanto mais radiação UV disponível mais radiação pode ser absorvida e mais radiação pode ser emitida na faixa visível, maior é o pico de fluorescência. Precisa ser encontrada então a quantidade relativa de UV adequada para simular corretamente o iluminante Luz do Dia D_{65} , ou seja a relação certa entre a radiação visível e radiação UV. A quantidade é principalmente influenciada pela idade da lâmpada ou por sujeira na esfera dos instrumentos de medição. O efeito de excesso ou falta de radiação UV sobre a curva de remissão em comparação com a quantidade correta de UV na iluminação da amostra pode ser visto na Figura 28 que mostra medições feitas durante a pesquisa.

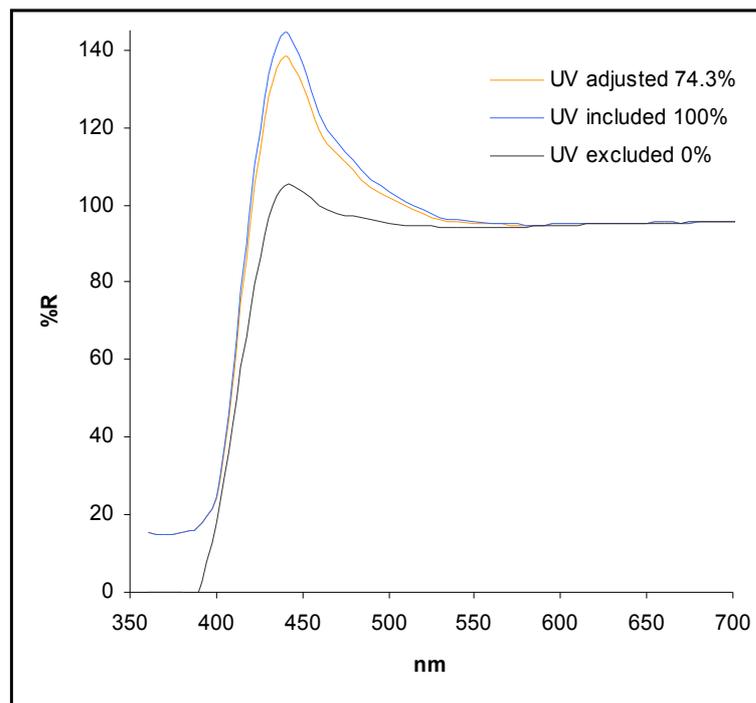


Figura 28: Curvas de refletância com diferentes porcentagens de UV.

Importante é destacar que a linearidade entre o fluxo de excitação e de emissão foi confirmada por Alman (1975). Isso quer dizer que um aumento no fluxo de iluminação da amostra leva a um aumento proporcional do fluxo refletido e do fluxo fluorescente. Enquanto a SPD relativa é mantida, o TSRF não é alterado.

Grum (1980) ressalta a importância da qualidade da SPD e a sensibilidade do TSRF a pequenas alterações da SPD através das Figuras 29 e 30. Duas amostras fluorescentes foram medidas com a irradiação de uma lâmpada de Xenônio (). Depois o flash foi reduzido com um filtro neutro de gel (1) () e por último foi utilizada uma tela neutra (2) para alterar o flash de forma não-seletiva (). Apesar da seletividade muito pequena do filtro neutro de gel, como mostra o gráfico de densidade, seu impacto sobre a curva de TSRF foi significativo, a curva ficou mais baixa para ambos os pigmentos. Já a tela neutra não alterou a relação da SPD a não causar alterações nas curvas. A alteração apenas da intensidade da irradiação não altera $\beta_r(\lambda)$, desde que a SPD não é alterada e a absorção é completa, ou seja, quanta adicionais de uma intensidade de irradiação mais alta não alteram mais a emissão de fluorescência.

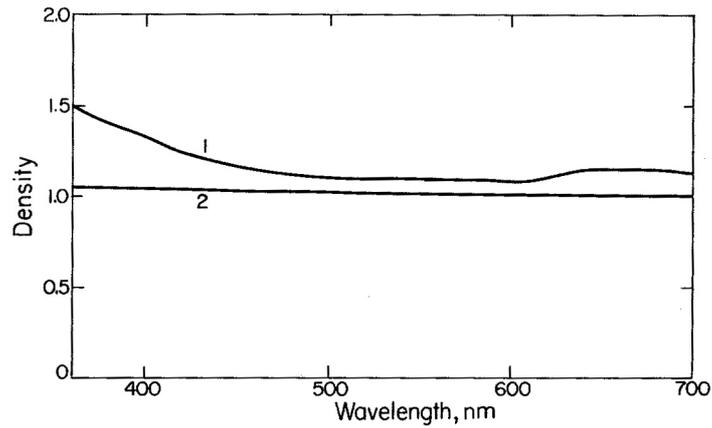


Figura 29: Densidade de dois filtros neutros.

(Grum 1980)

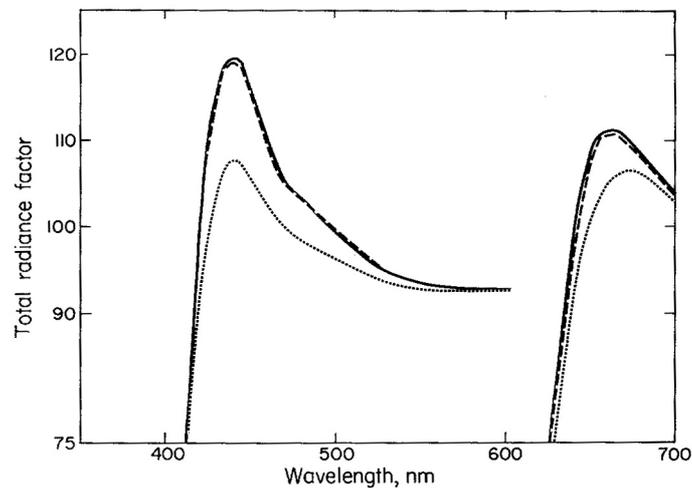


Figura 30: TSRF medido de 3 formas diferentes.

(Grum 1980)

Um teste de reprodutibilidade em longo prazo feito por Gärtner e Griesser (1975) durante 400 dias e com 3 instrumentos diferentes (na Figura 31 identificados como A, B, C) mostrou que a variação do grau de brancura ao longo do tempo é maior do que o limite de perceptibilidade (na Figura 31 marcado como “Unterscheidungsschwelle”) de 5 unidades de grau de brancura. A repetitividade das medições não é garantida e exige então a calibração periódica de UV.

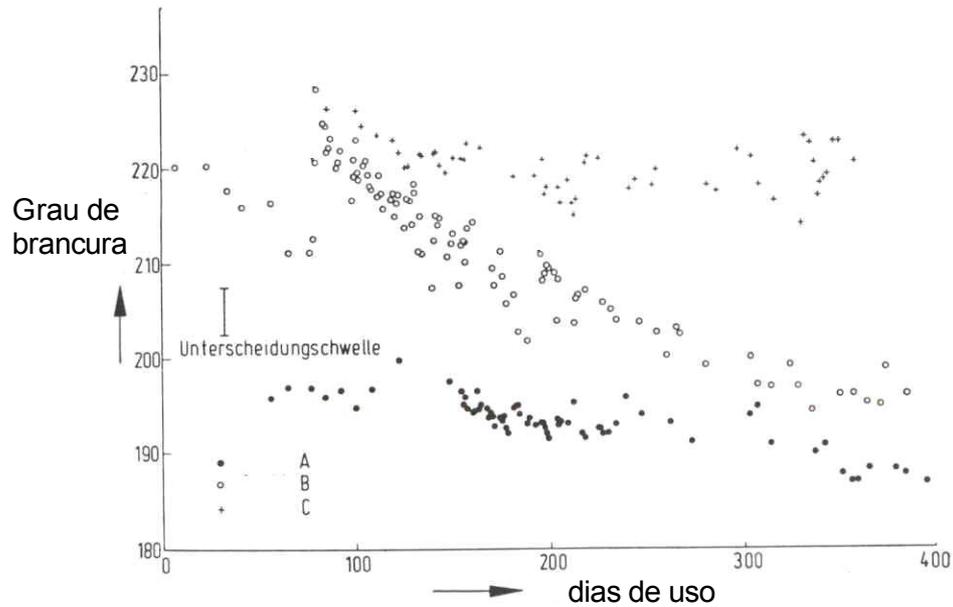


Figura 31: Efeito do tempo de uso sobre o grau de brançura.

(Gärtner e Griesser 1975)

A forma tradicional de calibrar a faixa UV do espectro de iluminação da amostra é através do posicionamento de um filtro de UV, um método desenvolvido por Gärtner e Griesser (1975). A iluminação pela lâmpada de xenônio do espectrofotômetro contém no início de sua vida útil um excesso de radiação UV que é parcialmente bloqueada pelo filtro de UV. Ao longo da vida útil principalmente a parte de radiação UV da lâmpada enfraquece e a posição do filtro é ajustada periodicamente para manter sempre a mesma relação de radiação UV e visível na iluminação da amostra tratada com FWA.

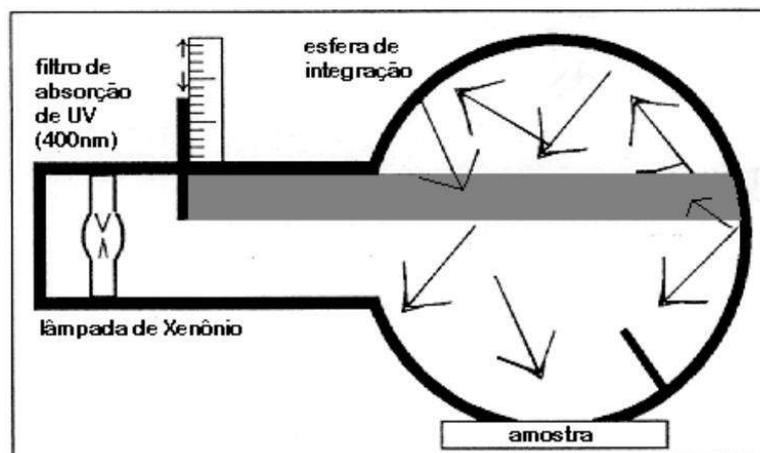


Figura 32: Método tradicional de calibração UV.

(Griesser 1996)

A parte da irradiação com filtro, $(1-K)\beta_{TsemUV}$, é misturada na esfera com a parte sem filtro, $K\beta_{TcomUV}$, onde K é o fator de UV.

$$\beta_T = (1-K)\beta_{TsemUV} + K\beta_{TcomUV} \quad (55)$$

O controle numérico de UV (Numerical UV Control – NUVC) é o método mais moderno de calibração de UV que foi patenteado por Imura (United States Patent 5,636,015, de 1997 e 6,020,959, de 2000). O método usa um conjunto de 2 lâmpadas de xenônio, uma com um filtro cut-off de UV em 400nm (lâmpada 2, 0%UV) e outra lâmpada sem filtro (lâmpada 1, 100%UV). São emitidos flashes pelas duas lâmpadas e as intensidades espectrais S são medidas, com as quais o TRSF $Bt_1(\lambda)$ obtido pela lâmpada 1 e o TRSF $Bt_2(\lambda)$ obtido pela lâmpada 2 são calculados.

$$Bt_1(\lambda) = W(\lambda) \left[\frac{S_1(\lambda)}{R_1(\lambda)} \right] / \left[\frac{S_{w1}(\lambda)}{R_{w1}(\lambda)} \right] \quad (56)$$

$$Bt_2(\lambda) = W(\lambda) \left[\frac{S_2(\lambda)}{R_2(\lambda)} \right] / \left[\frac{S_{w2}(\lambda)}{R_{w2}(\lambda)} \right] \quad (57)$$

Diferente do método tradicional, onde o fator K é determinado e aplicado por igual para todos os comprimentos de onda, são determinados agora os coeficientes de peso $A_1(\lambda)$ e $A_2(\lambda)$ para cada comprimento de onda. Por definição $A_1(\lambda) + A_2(\lambda) = 1$, sendo que $A_1(\lambda)$ pode ser > 1 e $A_2(\lambda) < 0$.

O coeficiente A é calculado para cada comprimento de onda para que o TRSF combinado $Bt(\lambda)$ dados pela fórmula abaixo seja igual ao do padrão fluorescente utilizado para a calibração.

$$Bt(\lambda) = A(\lambda)Bt_1(\lambda) + [1 - A(\lambda)]Bt_2(\lambda) \quad (58)$$

Esse coeficiente é aplicado para corrigir os dois TRSF das amostras medidas posteriormente, ou seja o TRSF é corrigido e não o iluminante.

Imura (1997) lista como vantagens desse método a ausência de parte mecânicas, a rapidez da calibração e principalmente a possibilidade de calibração por grau de brancura e também desvio tintorial.

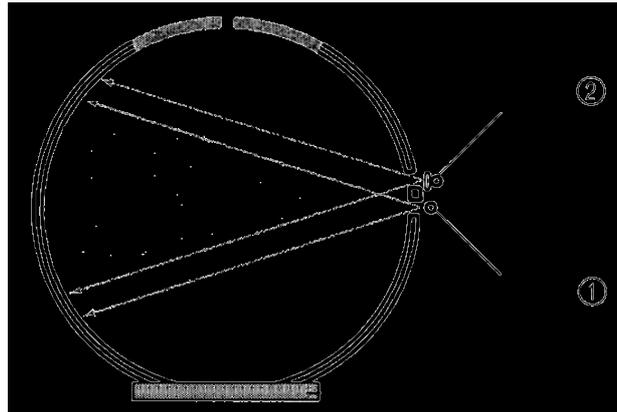


Figura 33: Método novo de calibração UV.
(Minolta 2001)

O mesmo conceito da calibração sugerida por Ganz – Griesser é utilizado nesse método, a principal diferença sendo que apenas β_{TcomUV} e β_{TsemUV} são medidos e o K é numérico, assim como a multiplicação. Esse método permite a calibração por comprimentos de onda onde através da calibração o perfil da curva de SRF do padrão de UV é simulado.

2.1.4.5. Padrões utilizados

A necessidade de utilizar padrões fluorescentes para uma posterior medição correta de amostras fluorescentes foi detalhada por Gundlach e Terstiege (1994) e desenvolvida no seguinte modelo de um colorímetro:

O ajuste feito para amostras comuns corrige os valores medidos pela relação entre valor nominal do padrão e o valor medido do padrão, conforme descrito na equação 59.

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{corr} = \begin{pmatrix} \frac{X}{X_{nom}} \\ \frac{Y}{Y_{nom}} \\ \frac{Z}{Z_{nom}} \end{pmatrix}_{med} \begin{pmatrix} X_{nom} \\ Y_{nom} \\ Z_{nom} \end{pmatrix} \quad (59)$$

No caso de amostras fluorescentes medidas em um instrumento calibrado apenas com um padrão não-fluorescente a correção será incorreta, até da parte de refletância, pois a medição não separa refletância e fluorescência.

$$\begin{pmatrix} X_T \\ Y_T \\ Z_T \end{pmatrix}_{S\text{ corr}} = \begin{pmatrix} \frac{X_S + X_L}{X_{Snom}} \\ \frac{Y_S + Y_L}{Y_{Snom}} \\ \frac{Z_S + Z_L}{Z_{Snom}} \end{pmatrix}_{med} \begin{pmatrix} X_{Snom} \\ Y_{Snom} \\ Z_{Snom} \end{pmatrix} \quad (60)$$

Quando é utilizado um padrão fluorescente para a calibração a correção será feita de forma correta, descrita na equação 61.

$$\begin{pmatrix} X_T \\ Y_T \\ Z_T \end{pmatrix}_{L\text{ corr}} = \begin{pmatrix} \frac{X_S + X_L}{(X_S + X_L)_{nom}} \\ \frac{Y_S + Y_L}{(Y_S + Y_L)_{nom}} \\ \frac{Z_S + Z_L}{(Z_S + Z_L)_{nom}} \end{pmatrix}_{med} \begin{pmatrix} (X_S + X_L)_{nom} \\ (Y_S + Y_L)_{nom} \\ (Z_S + Z_L)_{nom} \end{pmatrix} \quad (61)$$

Existem diferentes padrões fluorescentes para o ajuste da radiação UV. A maioria deles constitui-se de uma escala com diferentes amostras brancas:

- **Conjunto de padrões têxteis Hohenstein:**

Provavelmente o conjunto de padrões mais comum na indústria têxtil é o conjunto de quatro padrões têxteis oferecido pelos Hohensteiner Institute, Alemanha (Figura 34). O conjunto consiste de uma amostra sem FWA e três amostras com quantidades de FWA crescentes. São fornecidos os valores de refletância e o grau de brancura CIE e Ganz-Griesser para $D_{65}/10^\circ$.

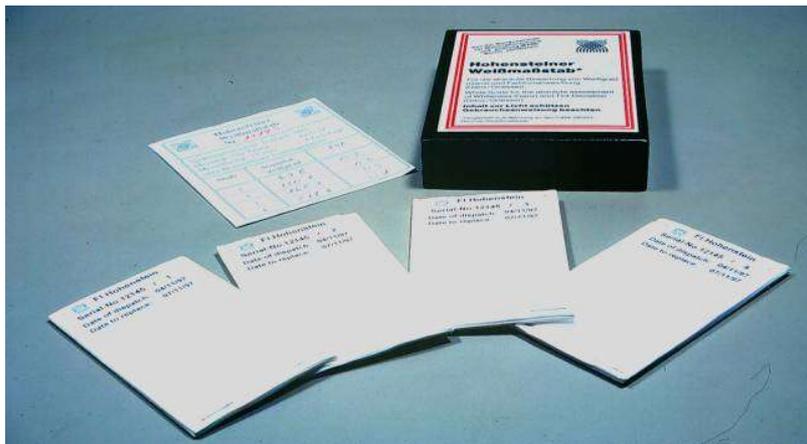


Figura 34: Conjunto de padrões Hohenstein.

- **Escala de padrões têxteis TITV:**

O conjunto de cinco padrões têxteis é oferecido pelo Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland, Alemanha (Figura 35), e contém uma amostra de tecido sem FWA e quatro amostras com quantidades de FWA crescentes. São fornecidos os valores de refletância e o grau de brancura CIE e Ganz-Griesser para $D_{65}/10^\circ$. A escala existe em amostras de algodão ou de poliéster. Mensak e Möhring (2002) mencionam que para alguns instrumentos não é possível alcançar o parâmetro $\delta W/\delta S$ (descrito em 2.2.1.2.) dentro de sua especificação, utilizando a escala de padrões em algodão. Com a escala de padrões em poliéster isso é mais fácil.



Figura 35: Conjunto de padrões TITV.
(TITV 2003)

- **STFI:**

Na indústria de papel os padrões de referência são fornecidos pelo Swedish Pulp and Paper Research Institute (STFI), Suécia. É oferecido um

padrão de papel sem FWA e outro padrão com FWA. São fornecidos os valores triestímulos e o grau de brancura CIE para $D_{65}/10^\circ$.

- **Padrões Spectralon**

A empresa Labsphere, EUA, fornece uma série de 5 padrões brancos com picos de emissão máxima entre 445nm e 580nm feitos de Spectralon, uma resina termoplástica cuja superfície é próxima ao do difusor perfeito Lambertiano (Figura 36). O fornecedor recomenda esses padrões devido a sua alta durabilidade. Um estudo feito pelo PTB (Möller, 2001) em padrões Spectralon brancos não-fluorescentes detectou alterações de aproximadamente 1.5% das características de refletir, principalmente na faixa UV.

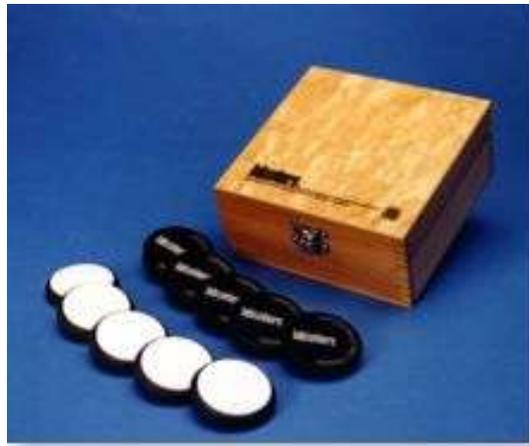


Figura 36: Conjunto de padrões Spectralon.
(Photonics Spectra 2003)

- **Escala de padrões plásticos CIBA-GEIGY:**

A escala de padrões plásticos muito utilizada no passado, mas atualmente não mais disponível, é a escala de 12 padrões plásticos da Ciba-Geigy, Suíça. Os padrões 1 – 4 contém uma quantidade decrescente de corante amarelo e não são fluorescentes. Os padrões 5 – 12 contém FWA em quantidade crescente. Uma aplicação adicional recomendada pelo fornecedor é sua utilização para o controle da iluminação para avaliações visuais (Ciba-Geigy, 1973). O par de amostras 3 e 4 (sem FWA) e o par 9 e 10 (com FWA) apresentam a mesma diferença de grau de brancura sob “luz do dia média” e indicam uma diferença na quantidade de UV da iluminação, pois assim os dois pares não apresentam mais a mesma diferença visual.

- **Padrões plásticos F. Simon**

A empresa Frederick T. Simon, Inc., EUA, produz uma escala de 8 padrões plásticos brancos fluorescentes que reproduz a antiga escala de padrões plásticos da Ciba-Geigy.

Tanto Bristow (1994) quanto o Instituto Hohenstein recomendam que padrões plásticos sejam utilizados apenas para a checagem da validade da calibração, quando se pretende medir amostras de papel ou têxteis, e não para a calibração propriamente dita.

Quanto mais próximo os padrões de calibração às amostras a serem medidas posteriormente em termos de branco do fundo e de FWA, melhor a correlações entre instrumentos (Griesser, 1996). Duas amostras com brancos de fundo diferentes e quantidades de FWA diferentes podem ter o mesmo grau de brancura, mas mesmo com o simulador de luz do dia idealmente ajustado podem aparecer resultados divergentes devido a condições de iluminação específicas. Griesser chama isso de “metameria de brancura”. Ela pode resultar em uma correlação boa em alguns casos e menos adequada em outros casos com equipamentos utilizando parâmetros ajustados.

Bristow (1994) realizou um estudo para a definição de padrões de transferência para a indústria de papel e comprovou que a reprodutibilidade entre medições de papel feitas em diferentes instrumentos somente é alcançada com uma variação de 1.5 unidades W_{CIE} quando o padrão de transferência também é de papel.

Willis (2002) confirma também que os melhores resultados em termos de reprodutibilidade entre instrumentos e erro de medição em comparação com o valor do padrão são obtidos quando o instrumento é calibrado com o mesmo tipo de material que será medido posteriormente. Ele utilizou padrões plásticos e têxteis para o estudo. Um estudo feito por ele e descrito em 2.2.1.3. sugere que a calibração deve ser feita utilizando apenas 90% do valor de grau de brancura CIE e 85% do valor de grau de brancura Ganz-Griesser do certificado de calibração.

A estabilidade de todos os padrões fluorescentes existentes até hoje é limitada e Williams (1995) propõem uma validade de 1 ano, caso o padrão seja exposta à luz somente durante as medições e guardado em lugar escuro. 20 amostras brancas com FWA foram medidas, guardadas adequadamente por um ano e medidas novamente. A maior diferença encontrada foi de $\Delta E = 0.17$.

Mesmo quando a amostra foi exposta a 100 flashes de um espectrofotômetro foi causada uma diferença muito pequena.

2.1.4.6.

Estudos de avaliação instrumental de fluorescência

A norma ASTM E 991-98 se refere a trabalhos feitos por Billmeyer (1988) e Billmeyer e Alessi (1981) e descreve a repetitividade de medições a curto prazo. O desvio padrão dos valores triestímulos de 10 medições de amostras fluorescentes ficou muito maior do que de amostras não-fluorescentes medidas nas mesmas condições. A repetitividade em médio prazo (1 mês) foi expresso como MCDM (Mean Color Difference from the Mean – Diferença de cor média do valor médio) e é 2 – 3 vezes maior para amostras fluorescentes do que para amostras não-fluorescentes. A mesma relação foi encontrada em uma comparação interlaboratorial de 4 institutos.

Epps (2002) comparou medições de amostras têxteis fluorescentes feitas em um espectrofotômetro com um monocromador e geometria esférica com medições obtidas com um instrumento com dois monocromadores e geometria direcional. As comparações são feitas apenas em termos de curvas de refletância para o espectrofotômetro convencional e de curvas de TSRF, SRF refletido e SRF fluorescente. Observa-se nas Figuras 37 e 38 que os picos das curvas de refletância e de TSRF não apresentam a mesma altura nos dois instrumentos, os do espectrofotômetro convencional sempre apresentam um pico menor. Uma amostra aparentemente não apresentou fluorescência na medição convencional, pois os valores de refletância estavam abaixo de 100%, mas a separação da curva após a medição bi-espectral revelou fluorescência.

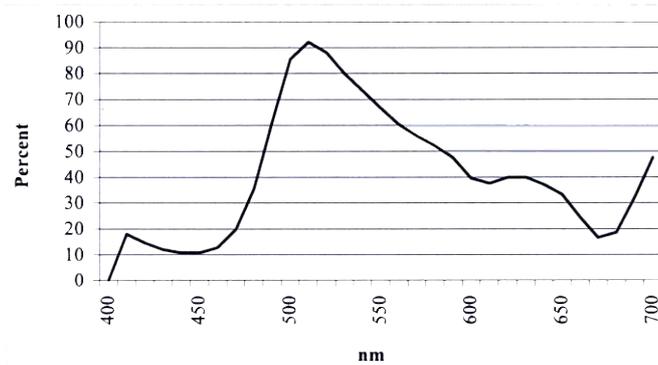


Figura 37: Curva de SRF obtida por espectrofotômetro convencional.

(Epps 2002)

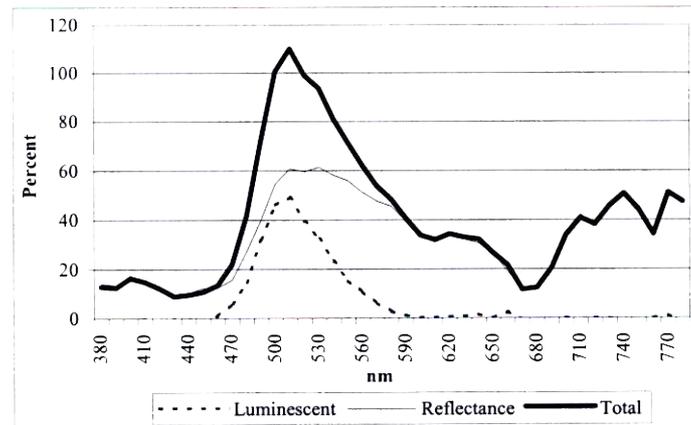


Figura 38: Curvas de SRF obtidas por espectrofotômetro bi-espectral.

(Epps 2002)

Gonzalez e Fairchild (2000) compararam medições feitas em amostras de papel com FWA impressas com diferentes pigmentos, alguns fluorescentes. As medições foram feitas em um espectrofotômetro bi-espectral BFC-450 e em um espectrofotômetro comum. O iluminante padrão utilizado na área de impressão é D_{50} , dificilmente reproduzido corretamente pela fonte de um espectrofotômetro ou até em uma cabine de avaliação visual. A função do estímulo de medições bi-espectrais, conforme descrito anteriormente, segue a seguinte forma:

$$\tau(\varpi) = \sum_{\mu} \Phi_{\lambda}^I(\mu, \varpi) \beta_T(\mu, \varpi) \quad (62)$$

Para medições feitas em espectrofotômetros comuns a emulação da radiância total é feita da seguinte forma:

$$\tau(\varpi) = \frac{\sum_{\mu} \Phi_{\lambda}^I(\mu, \varpi) \Phi_{\lambda}^{Instr}(\mu, \varpi) \beta_T(\mu, \varpi)}{\Phi_{\lambda}^{Instr}(\varpi)} \quad (63)$$

onde

Φ_{λ}^I é a SPD do iluminante para qual os cálculos devem ser feitos

Φ_{λ}^{Instr} é a SPD da fonte do instrumento de medição

Com as duas fórmulas $\tau(\infty)$ foi calculado tanto para as medições com o espectrofotômetro bi-espectral quanto para o espectrofotômetro comum e as coordenadas L^* , a^* , b^* foram determinadas para o iluminante D_{50} . A diferença de cor ΔE_{94} foi calculada para os diferentes pigmentos envolvidos. O valor médio encontrado foi de aproximadamente $\Delta E_{94} = 1.5$, enquanto para o branco do papel foi encontrado o valor de aproximadamente $\Delta E_{94} = 3.5$.

2.2. Avaliações de brancura

O branco ideal é definido através das coordenadas colorimétricas do sistema CIE como tendo um valor de croma = 0 e o de luminosidade = 100.

A brancura a ser avaliada, por exemplo de um tecido ou de papel, no entanto não é esse branco ideal mas é uma cor com uma luminosidade muito alta e um pouco de croma, porém uma cor quase acromática. A aprovação desse branco depende tanto de sua luminosidade quanto de sua tonalidade. De duas amostras com a mesma luminosidade e o mesmo croma mas com tonalidades diferentes, uma amarelada e outra azulada, a amostra azulada será considerada a mais branca, pois associamos amarelo = sujo e azul = limpo. Dentro de limites, o aumento de croma de uma tonalidade amarelada é considerado negativo para o grau de brancura e o aumento de croma de uma tonalidade azulada aumenta o grau de brancura. A definição da amostra mais branca entre duas amostras com a mesma luminosidade porém com tonalidades azul-avioletada, azulada ou azul-esverdeada dependerá de preferências pessoais e culturais.

A brancura é descrita por uma linha reta entre os comprimentos de onda de 580nm e 470nm no diagrama de cromaticidade (Figura 39).

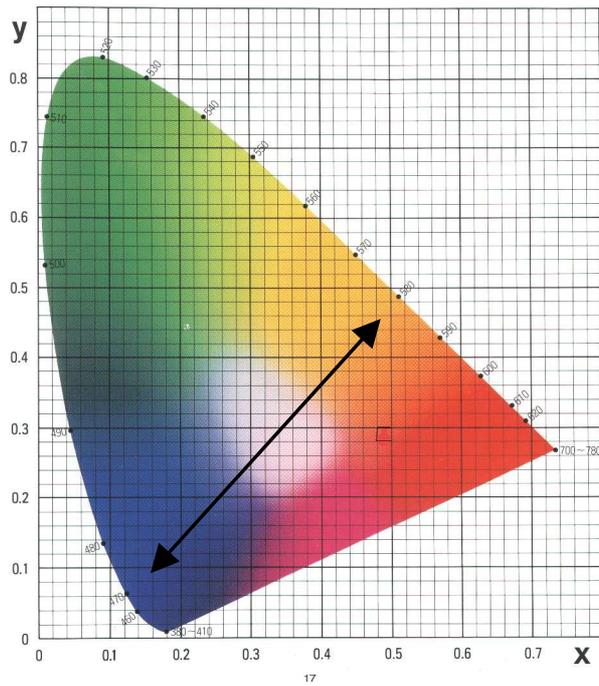


Figura 39: Diagrama de cromaticidade.
(Minolta 1993)

Para a fórmula Ganz-Griesser foi feita a seguinte definição de brancura (Griesser 1996) que é expressa também pela Figura 40 onde somente amostras localizadas dentro da cunha formada pelas duas linhas devem ser consideradas como brancas:

$$- 20 \leq W < (8Y - 490) \tag{64}$$

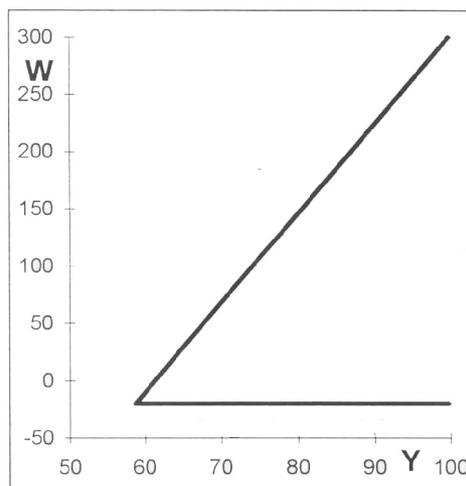


Figura 40: Definição de brancura Ganz-Griesser.
(Griesser 1996)

Amostras podem ser consideradas brancas dentro dos seguintes limites da fórmula CIE:

$$40 < W < (5Y - 280) \quad (65)$$

$$-3 < T < 3 \quad (66)$$

Conforme Wyszecki e Stiles (1982) ainda não se chegou a um consenso sobre a melhor forma de avaliar brancura “Despite many attempts, no general agreement has yet been reached on the most useful formula for specifying whiteness for practical purposes. Visual estimates of whiteness are highly subjective, and different observers disagree widely in their estimates; also a single observer may change an estimate on different occasions, quite frequently by large amounts. Different observers have, in addition, different ideas of the ideal white that should be taken as the standard for a particular product. The widespread use of blue fluorescent dyes has aggravated the practical problem” – “Apesar de muitas tentativas até agora nenhum consenso geral foi alcançado sobre a formula mais útil para especificar brancura para aplicações práticas. Estimativas visuais são altamente subjetivas e diferentes observadores discordam largamente em suas estimativas. Também um único observador pode alterar a estimativa em ocasiões diferentes, freqüentemente como alteração grande. Adicionalmente diferentes observadores têm diferentes idéias sobre o branco ideal que deve ser utilizado como padrão para um determinado produto. A aplicação comum de corantes azuis fluorescentes agravou o problema prático.”

2.2.1. Avaliações instrumentais

2.2.1.1. Avaliações espectrofotométricas

Os métodos fotométricos de avaliação de brancura caracterizam apenas o fenômeno físico e não avaliam os aspectos colorimétricos compostos de informações sobre objeto, iluminante e observador.

Existem alguns métodos de medição de remissão em apenas um comprimento de onda. Os métodos mais comuns são feitos pela TAPPI (Technical Association for the Pulp and Paper Industry) (norma TAPPI 452) utilizados principalmente na indústria de celulose e de papel que medem a remissão/emissão em apenas um comprimento de onda, 457nm, através de filtros especiais. A desvantagem desse método é que seus resultados são apenas significativos quando a comparação é feita com amostras tratadas com o mesmo FWA e o mesmo matiz, ou seja quando o pico de emissão está na mesma posição do espectro e somente varia sua altura entre amostras a serem comparadas. Na comparação de matizes diferentes esta medição é mais favorável a um branco mais esverdeado devido ao deslocamento do pico de fluorescência para comprimentos de onda maiores.

Devem ser mencionadas algumas fórmulas antigas de grau de brancura que se baseiam em valores de remissão específicos:

$$\text{Harrison} \quad W = 100 - (R_{670nm} - R_{430nm})$$

(67)

$$\text{Stephansen} \quad W = R_{430nm} - (R_{670nm} - R_{430nm})$$

(68)

$$\text{Eastman-Kodak} \quad W = a_0 + a_1R_{420nm} + a_2R_{435nm} + a_3R_{460nm} + a_4R_{550nm}$$

(69)

Sua validade e aplicabilidade seguem as mesmas restrições descritas no início do capítulo. Vale ressaltar que essas fórmulas foram desenvolvidas para amostras brancas sem o uso de FWA. Selling e Friele (1950) avaliaram essas fórmulas com 20 amostras de papel branco sem FWA que foram avaliados por 34 observadores e concluíram que sua correlação com avaliações visuais não é adequada.

2.2.1.2. Avaliações colorimétricas

2.2.1.2.1. Fórmulas unidimensionais

As avaliações colorimétricas levam em consideração os três componentes que interagem para provocar a sensação visual de cor, o iluminante, o objeto e o observador, e se propõem a expressar o mesmo em um sistema numérico, a ser uma avaliação psicométrica da sensação de brancura.

Logo no início do desenvolvimento de FWA consagrou-se a posição do branco com FWA na área azul do diagrama de cromaticidade e um comportamento linear seguindo o modelo básico abaixo:

$$W = aY + bx + cy + d \quad (70)$$

As mais importantes fórmulas unidimensionais foram listadas por Wyszecki e Stiles (1982) e algumas seguem abaixo:

- **Fórmula Berger**

A fórmula desenvolvida por Berger (1959) é muito utilizada para substratos têxteis e papel. Ela permite a avaliação de amostras com FWA e tem uma preferência para amostras esverdeadas. Para $C/2^\circ$:

$$W_{Berger} = 0.333Y + 1.060Z - 1.277X \quad (71)$$

- **Fórmula Stensby**

A fórmula foi desenvolvida por Stensby em 1968 e muito utilizada na área de detergentes. Ela tem uma preferência para amostras avermelhadas. Para o seu cálculo são utilizadas as coordenadas Hunter.

$$W_{Stensby} = L - 3b + 3a \quad (72)$$

ou

$$W_{Stensby} = \frac{20.83Z - 63.50Y + 55.12X}{\sqrt{Y}} \quad (73)$$

- **Fórmula Taube**

A fórmula Taube é a primeira versão da definição do grau de brancura pela norma ASTM E 313-98, hoje ela não é mais recomendada. A recomendação atual é o uso da fórmula CIE.

$$W_{Taube} = 3.388Z - 3Y \quad (74)$$

Hoje essas fórmulas unidimensionais caíram em desuso, principalmente por causa de sua “subjetividade” de avaliação e preferência por uma determinada tonalidade.

Turkalj e Jovanovic (1975) avaliaram as diferentes fórmulas através de uma simulação numérica onde conjuntos de valores triestímulos foram utilizados como amostras e seu grau de brancura foi calculado pelas diferentes fórmulas. Os valores triestímulos variaram entre 80 e 100, ou seja 20 unidades. Pela fórmula Taube os resultados variaram entre 80 unidades de grau de brancura, pela Hunter 45 unidades, pela Stensby 145 unidades e pela Berger 80 unidades. As “amostras” com o grau de brancura máximo variaram conforme fórmula utilizada, assim como as com o valor mínimo. Também se destacou o fato de que a amostra com os valores $X=Y=Z=100$ não foi a amostra com o grau de brancura mais alto. Conclui-se que o grau de brancura calculado por essas fórmulas não depende do valor absoluto, mas da relação entre os 3 valores.

2.2.1.2.2. Fórmulas bidimensionais

A introdução de uma segunda dimensão possibilita a quantificação da tonalidade. Dessa forma uma amostra é descrita através do grau de brancura e de seu desvio tintorial com as seguintes fórmulas básicas:

$$W = Y + P(x_0 - x) + Q(y_0 - y) \quad (75)$$

$$T = m(x_0 - x) - n(y_0 - y) \quad (76)$$

onde:

P, Q, m, n são parâmetros próprios da fórmula
 x_0, y_0 são as coordenadas de cromaticidade do ponto acromático do iluminante utilizado

A referência de um branco neutro é caracterizada pelo comprimento de onda dominante de 472nm, onde o valor de brancura é 100. O grau de brancura é a distância do ponto acromático em direção ao azul ao longo da linha de comprimento de onda dominante de 472nm. O desvio tintorial é a distância do eixo de brancos neutros definido pelo comprimento de onda dominante de 472nm, conforme ilustra a Figura 41.

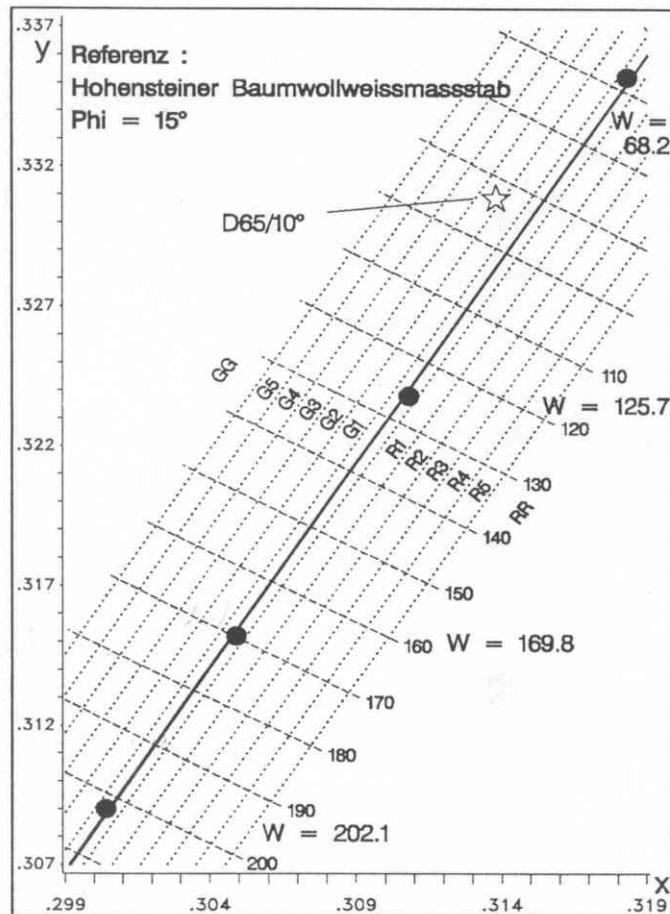


Figura 41: Linhas de desvio tintorial.

(Griesser 1996)

- **Fórmula Ganz-Griesser**

Ganz (1972) foi o pioneiro em desenvolver uma fórmula com um branco neutro como referência e uma segunda dimensão de desvio tintorial. No início era feita referência a essa fórmula como fórmula CIBA-GEIGY (Anders, 1974). A fórmula geral tem a seguinte forma:

$$W_{Ganz} = Y + Px + Qy + C \quad (77)$$

$$T_{Ganz-Griesser} = mx + ny + k \quad (78)$$

onde Y, x, y resultam da medição da amostra e os parâmetros nominais para $D_{65}/10^\circ$ são definidos como:

$$P = -1868.322 \quad Q = -3695.690 \quad C = 1809.441$$

$$m = -1001.223 \quad n = 748.366 \quad k = 68.261$$

As influências de tonalidade, saturação e luminosidade sobre o grau de brancura são definidas da seguinte forma:

$$\text{Tonalidade } \frac{\delta W}{\delta H} \quad \text{Saturação } \frac{\delta W}{\delta S} \quad \text{Luminosidade } \frac{\delta W}{\delta Y}$$

Os três atributos se referem ao espaço CIELUV. A saturação é definida como

$$s_{uv} = \frac{C_{uv}^*}{L^*} \quad (79)$$

Seus valores absolutos indicam em quantas unidades varia o numerador quando a unidade do denominador varia em uma unidade. A relação com os parâmetros da fórmula é definida da seguinte forma (Griesser, 1994):

$$D = \frac{\delta W}{\delta Y} \quad (80)$$

$$P = -\frac{\delta W}{\delta S} \frac{\cos(\phi + \eta)}{\cos\phi} \quad (81)$$

$$Q = -\frac{\delta W}{\delta S} \frac{\sin(\phi + \eta)}{\cos\phi} \quad (82)$$

$$C = \left[W_0 \left(1 - \frac{\delta W}{\delta Y} \right) \right] - Px_L - Qy_L \quad (83)$$

onde:

η é o ângulo entre o eixo x do diagrama de cromaticidade e a linha de referencia de comprimento de onda de tonalidade constante

(Figura 42), descrevendo um branco neutro em aproximadamente $\lambda_D = 470\text{nm}$. Este ângulo é definido como

$$\eta = \text{arctg} \left(\frac{y_L - y_D}{x_L - x_D} \right) \quad (84)$$

onde x_L e y_L são as coordenadas do ponto acromático, eles dependem do iluminante e observador. x_D e y_D são as coordenadas do ponto de encontro entre a linha de referência de comprimento de onda de tonalidade constante e a linha de cores espectrais, eles dependem apenas do observador. Para $D_{65}/10^\circ$ o ângulo é $\eta = 48.1662^\circ$.

ϕ é medido em referência à ortogonal da RWL (Figura 42) e determina a preferência de desvio tintorial. Este ângulo é definido como

ϕ

$$\phi = -\text{arctg} \left(\frac{\delta W / \delta H}{\delta W / \delta S} \right) \quad (85)$$

Um ângulo positivo significa uma preferência para vermelho, um ângulo negativo uma preferência para verde. Um ângulo $\phi = 15^\circ$, uma leve preferência para vermelho, corresponde ao gosto da maioria dos observadores.

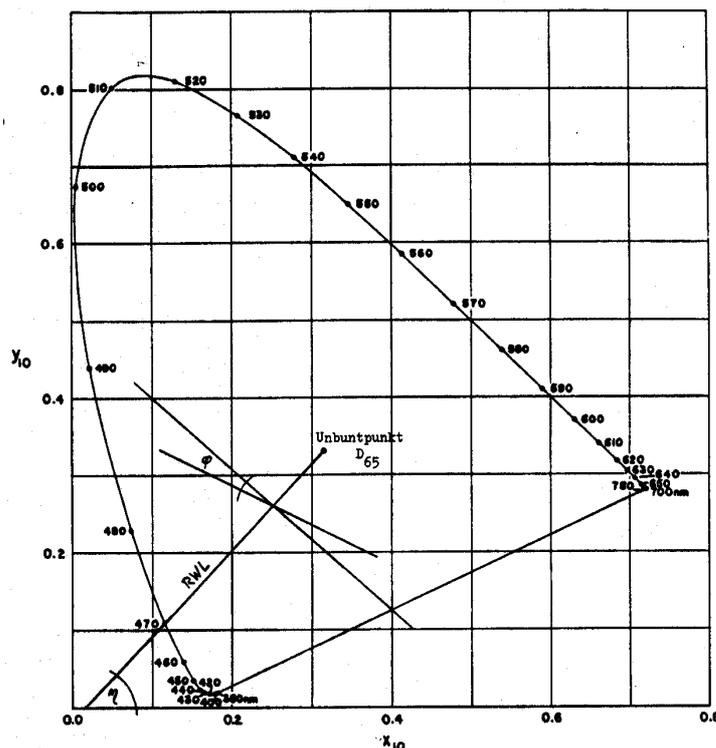


Figura 42: Definição dos ângulos ϕ e η no diagrama de cromaticidade.

(Griesser 198?)

O ângulo ϕ define a preferência de tonalidade e através da fórmula ela pode ser ajustada individualmente, levando assim em consideração a grande diferença em preferências encontradas (Anders, 1974). Essa definição não pode ser confundida com o desvio tintorial, que define a distância da linha do branco neutro. Ela define que uma determinada amostra branca avermelhada obterá um grau de brancura mais alto quanto mais positivo o ϕ , ou um grau de brancura mais baixo quanto mais negativo o ϕ , sempre em comparação com a escala de branco neutro e um valor de $\phi = 0$.

A determinação de ϕ confirma a preferência pela tonalidade esverdeada da fórmula Berger com $\phi \cong -30^\circ$ e a preferência pelo avermelhado da fórmula Stensby ($\phi \cong +55^\circ$).

A adaptação a tonalidades de preferência foi considerada uma das principais vantagens dessa fórmula, um pouco esquecido hoje, pois as seguintes “definições” permitem o cálculo dos parâmetros P, Q, C:

$$D = \frac{\delta W}{\delta Y} = 1 \quad \phi = 15^\circ \quad W_0 = 100 \quad \frac{\delta W}{\delta S} = 4000$$

O resultado para $D_{65}/10^\circ$, conforme acima citado é:

$$W = Y - 1868.322x - 3695.690y + 1809.441 \quad (86)$$

A linha de referencia de comprimento de onda de tonalidade constante define a direção das amostras no diagrama de cromaticidade com um aumento da concentração de FWA, o que significa um aumento da saturação – do ponto acromático para a linha de cores espectrais.

Devido a diferenças entre equipamentos de medição Griesser recomenda uma adequação dos parâmetros da fórmula através de uma regressão utilizando uma série de padrões fluorescentes. Para estabelecer uma referência com a escala de padrões e para levar em consideração a iluminação específica do instrumento deve ser feita a seguinte correção. Dessa forma se obtém uma boa correlação entre instrumentos.

Após a medição dos valores Y , x , y da escala de padrões os seguintes valores são calculados para todos os passos i da escala

$$S_i^* = pqx_i + y_i \quad (87)$$

$$W_i^* = W_i - DY_i \quad (88)$$

onde:

$$pq = (\operatorname{tg}(\varphi + \eta))^{-1}, = 0.5058 \text{ para } D_{65}/10^\circ \text{ e } \varphi = 15^\circ$$

Os dados de medição para um exemplo de cálculo feito durante a pesquisa seguem abaixo na Tabela 4. Dos valores medidos são calculados os valores de S_i^* e W_i^* . Os mesmos são marcados em um gráfico na Figura 43 e a linha de regressão é determinada.

Tabela 4: Dados para a determinação dos parâmetros Ganz-Griesser.

	Y	x	y	S_i^*	W_i^*
HOH1	93.33	0.3197	0.3372	0.499	-18.39
HOH2	94.67	0.3134	0.3284	0.487	30.96
HOH3	95.77	0.3064	0.3190	0.474	76.46
HOH4	97.21	0.2996	0.3101	0.462	128.30

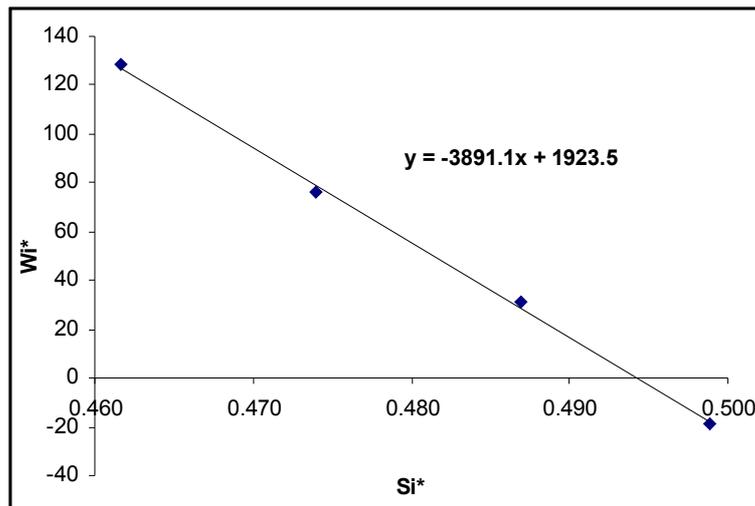


Figura 43: Definição gráfica dos parâmetros Q , P , C .

Dois pontos dessa linha são lidos e com seus valores são calculados os parâmetros específicos:

$$Q = (W_1^* - W_2^*) / (S_1^* - S_2^*) = -3891.10 \quad (89)$$

$$P = Qpq = -1968.12 \quad (90)$$

$$C = W_1^* - QS_1^* = 1923.50 \quad (91)$$

Conforme instruções dos fornecedores de padrões, a calibração UV e o ajuste dos parâmetros podem ser considerados satisfatórios quando

$$\frac{\delta W}{\delta S} = 4000 \pm 10 \quad (92)$$

Valores inferiores indicam um excesso de UV, enquanto que valores superiores resultam de uma falta de UV.

Além do grau de brancura W a informação do desvio tintorial da escala neutra é muito importante para a avaliação completa de uma amostra branca. Um desvio tintorial para o esverdeado é definido por valores $T > 0$, $T < 0$ define um desvio tintorial avermelhado. A tabela 5 define a codificação alfanumérica do valor de T .

Tabela 5: Classificação do desvio tintorial.

(Griesser 198?)

R1 -0.51 - -1.5	N -0.5 - 0.49	G1 0.5 - 1.49
R2 -1.51 - -2.5		G2 1.5 - 2.49
R3 -2.51 - -3.5		G3 2.5 - 3.49
R4 -3.51 - -4.5		G4 3.5 - 4.49
R5 -4.51 - -5.5		G5 4.5 - 5.49
RR < -5.5		GG > 5.5

Para a definição dos coeficientes para o cálculo do desvio tintorial são utilizados dados conforme Tabela 6.

Tabela 6: Dados para a definição da reta.

(Griesser 198?)

desvio tintorial	classe	média x_k	média y_k	a_k
-2	R2	0.3007	0.3085	-0.1183
-1	R1	0.3031	0.3125	-0.1176
0	N	0.3038	0.3146	-0.1166
1	G1	0.2956	0.3048	-0.1147
2	G2	0.2934	0.3034	-0.1130
3	G3	0.2921	0.3030	-0.1116
4	G4	0.2911	0.3028	-0.1103

Um gráfico dos valores de medição x e y da escala de padrões fornecidos pela literatura foi traçado durante a pesquisa e a reta de regressão foi calculada na Figura 44. A interseção a e a inclinação b foram determinadas:

$$a = -0.1166$$

$$b = 1.4192$$

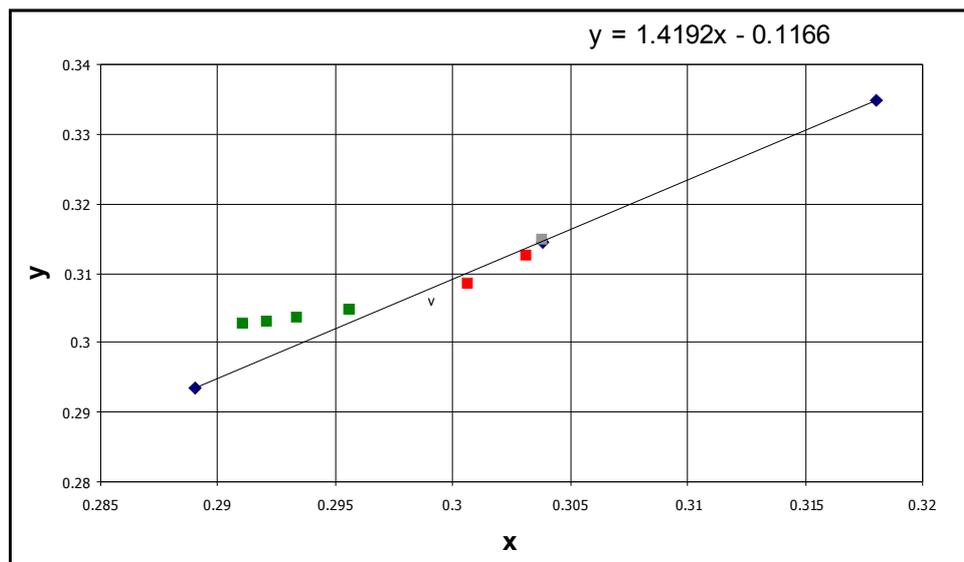


Figura 44: Definição dos parâmetros para o desvio tintorial.

No mesmo gráfico são marcados os valores médios \bar{x} e \bar{y} de amostras classificadas visualmente como R2 – G4. Linhas paralelas à reta da escala de padrões que passam pelos pontos de valores médios são traçadas e suas interseções são calculadas da seguinte forma:

$$a_k = \bar{y}_k - b\bar{x}_k \quad (93)$$

onde

a_k é a interseção das linhas referentes às diferentes classes de desvio tintorial.

\bar{y}_k e \bar{x}_k são as coordenadas colorimétricas médias das diferentes classes de desvio tintorial.

b é a inclinação da linha de regressão da escala de padrões.

As linhas paralelas à linha da escala de padrões não são equidistantes e a seguinte correção as transforma em equidistantes com a medida de δy como distância entre elas:

$$\delta y = \frac{(a_{G3} + a_{G4}) - (a_{R2} + a_{R1})}{(3 + 4) - ((-2) + (-1))} = 0.0014 \quad (94)$$

Agora é possível calcular a largura de banda BB (Figura 45). Essa grandeza define a diferença média em valores do diagrama de cromaticidade para a classificação visual em classes de desvio tintorial diferentes. Ela não é a medida para a perceptibilidade de desvios tintoriais diferentes. Do gráfico se abstraem as seguintes definições:

$$\alpha = \arctg b^{-1} = 35.17^\circ \quad (95)$$

$$BB = \delta y \sin \alpha = 0.0008 \quad (96)$$

$$\delta y = \frac{BB}{\sin \alpha} \quad (97)$$

$$\delta x = \frac{BB}{\cos \alpha} \quad (98)$$

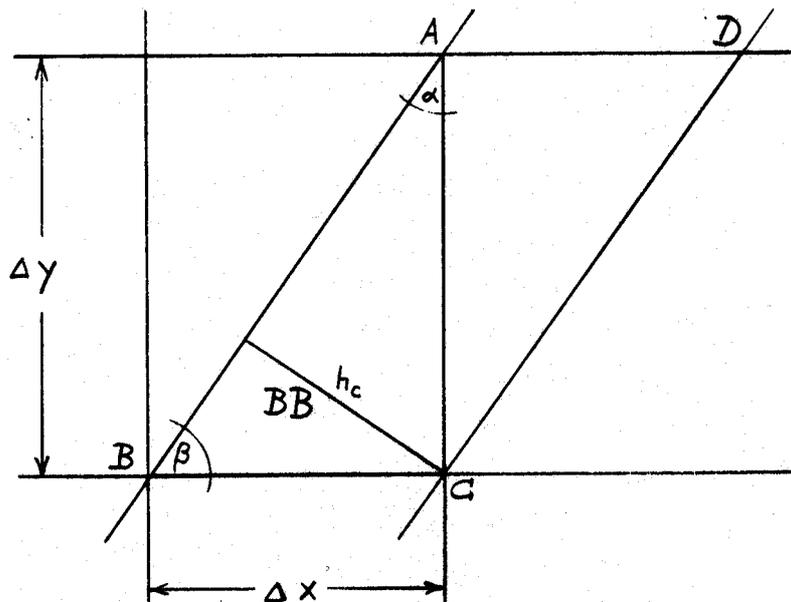


Figura 45: Definição da largura de banda BB .

(Griesser 198?)

Para determinar os coeficientes específicos para diferentes equipamentos de medição ou escalas de padrões precisa ser medida a escala de padrões e através do gráfico das coordenadas colorimétricas a inclinação b da linha de regressão é calculada. Com as fórmulas acima descritas α , δx e δy são calculados.

Agora então são calculados os parâmetros da fórmula de desvio tintorial:

$$m = \frac{-1}{\delta x} \quad (99)$$

$$n = \frac{-1}{\delta y} \quad (100)$$

$$k = -m\bar{x} - n\bar{y} \quad (101)$$

onde

\bar{x} e \bar{y} são as coordenadas colorimétricas médios de todas as amostras da escala de padrões.

O desvio tintorial finalmente se calcula da seguinte forma:

$$T_{Ganz-Griesser} = mx + ny + k \quad (102)$$

- **Fórmula CIE**

A CIE padronizou a seguinte fórmula em 1986:

$$W_{CIE} = Y + 800(x_0 - x) + 1700(y_0 - y) \quad (103)$$

$$T_{CIE} = 900(x_0 - x) - 650(y_0 - y) \quad (104)$$

onde x_0 e y_0 são as coordenadas colorimétricas do ponto acromático para o iluminante escolhido. Corretamente a fórmula é válida para D₆₅/10° onde

$$x_0 = 0.31382 \quad \text{e} \quad y_0 = 0.33100 \quad (105)$$

Assim é válida a seguinte fórmula:

$$W_{CIE} = Y - 800x - 1700y + 813.689 \quad (106)$$

$$T_{CIE} = -900x + 650y + 67.283 \quad (107)$$

Os coeficientes de adequação ao instrumento utilizado se tornaram constantes nessa fórmula. Conforme Griesser (1994) isso leva à restrição da mesma. Ela somente deve ser utilizada para comparações relativas feitas no

mesmo instrumento e aproximadamente no mesmo momento, conforme também descrito pela publicação CIE15.2 e norma ISO 11475. A mesma publicação também alerta que diferenças iguais em grau de brancura não necessariamente correspondem a diferenças percebidas iguais. Isso se aplica igualmente para o desvio tintorial.

A norma ASTM E 313 recomenda o uso da fórmula de grau de brancura CIE e apresenta uma tabela com os parâmetros para o uso do observador padrão 2° e de outros iluminantes. Desde 1987 a norma ISO 105 – J02 também recomenda o uso do grau de brancura e do desvio tintorial CIE. Em 1989 a fórmula de grau de brancura CIE foi incorporada na norma AATCC 110-2000.

A Figura 46 é o resultado de um estudo feito por Bristow, STFI, com 5 espectrofotômetros diferentes (Griesser, 1996). Os resultados para o grau de brancura são relativamente concordantes entre os instrumentos para ambas as fórmulas. Para o desvio tintorial porém há diferenças significativas entre os resultados obtidos de diferentes instrumentos para a fórmula CIE.

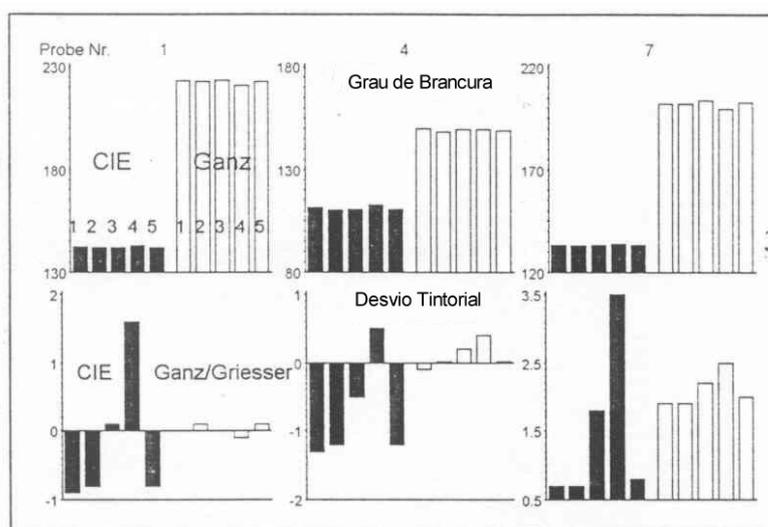


Figura 46: Comparação de fórmulas com 5 instrumentos diferentes.
(Griesser 1996)

Griesser sugere manter a escala da fórmula CIE e utilizar as vantagens da fórmula Ganz-Griesser. Devem ser utilizados:

$$\phi = 16.6^\circ$$

$$BB = 0.0009$$

$$\frac{\delta W}{\delta S} = -2.250 P = 1800 \pm 5$$

2.2.1.3.

Estudos de avaliação instrumental de brancura

Bristow (1994) compara medições de papel e de plástico feitas no STFI em equipamentos com um monocromador e geometria de medição d/0 e d/8 calibrados com padrões Hohenstein com medições das mesmas amostras feitas no BAM em um espectrofotômetro bi-espectral com geometria 45/0. As diferenças encontradas eram de aproximadamente 8 unidades W_{CIE} . Após a calibração dos equipamentos com padrões de transferência de papel calibrados pelo BAM os valores entre instrumentos se aproximaram sensivelmente para as medições de amostras de papel, mas continuaram distantes entre as outras amostras. Em geral as medições se aproximaram aos valores obtidos pelo BAM. Uma comparação de amostras de papel não-fluorescente entre o STFI e o BAM revelou uma diferença na escala fotométrica dos dois institutos. A correção dos valores de refletância obtidos no STFI resultou em uma diferença no valor W_{CIE} de 2.5 unidades, confirmando a influência do uso de uma escala fotométrica correta também sobre o grau de brancura.

Willis (2002) diz sobre a reprodutibilidade entre instrumentos nos resultados de medição de brancura “Typical results found in industry are discouraging. Perhaps it would be more accurate to describe them as frightening!” - “Resultados típicos encontrados na indústria são desanimadores. Talvez seria mais correto de descreve-los como assustadores”. Uma das causas é a diferença em SPD entre os instrumentos além do método/padrão diferente utilizado para a calibração. A segunda causa é um padrão excessivamente elevado em UV para a calibração instrumental que não corresponde à condição real de luz do dia. Isso foi concluído de avaliações visuais feitas sob luz do dia onde a metade da amostra foi coberta por um vidro filtro UV. Os observadores classificaram a diferença entre as duas partes da amostra através da Escala Cinza AATCC de Transferência de Cor. A nota média dos 3 observadores foi 4 enquanto a diferença determinada instrumentalmente entre uma medição com UV calibrado e sem UV resultou em uma classificação calculada pelo software de 3 – 3.5.

2.2.2. Avaliações visuais

2.2.2.1. Psicometria

A psicometria procura estabelecer uma escala para o estímulo de uma dimensão física desconhecida de acordo com a reação que este estímulo provoca em um ser humano. Ela se preocupa com a medição de diferenças de resposta. Isso significa que diferenças supra-limiare são avaliadas, que são formadas escalas. Stevens classificou em 1946 quatro tipos de escalas conforme detalhado na Figura 47:

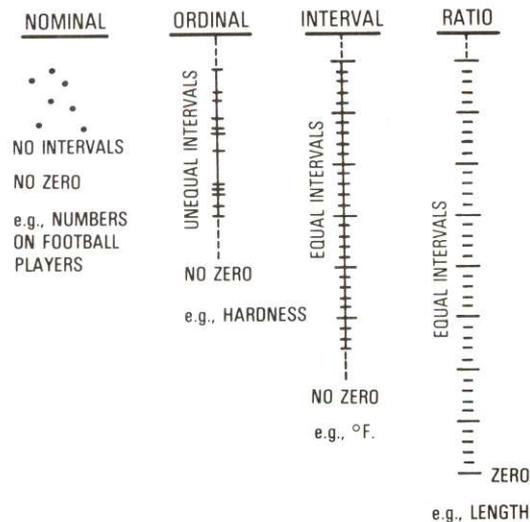


Figura 47: Classificação de escalas.
(Bartleson 1984)

Bartleson (1984) descreve diferentes formas de fazer os experimentos para a formação das escalas:

- **Ordem de posição (Rank order)**

Com um número reduzido de amostras esse método é a forma mais simples de determinar a seqüência das mesmas. Todas as amostras são apresentadas ao observador de forma randômica e ele é instruído de ordenar elas de acordo com o atributo a ser avaliado. Uma forma de apresentar os dados coletados é de formar uma tabela de acordo com a freqüência das posições em

qual a amostra foi colocada. Podem ser avaliados 3 tipos de informações: a simples seqüência, uma escala de intervalos de acordo com o método de julgamentos comparativos ou uma escala de intervalos de acordo com a seqüência normalizada.

Os dados coletados normalmente são apresentados em uma tabela com a posição em linhas e as amostras em colunas, onde é registrada a freqüência, uma matriz de dados de histograma (Engeldrum, 2000). A determinação da posição de uma amostra na seqüência é determinada através da posição média M_R . Isso é feito através da multiplicação das posições com a freqüência, a soma da coluna e a divisão pelo número de avaliações. Os valores M_R são ordenados e definem a seqüência das amostras.

Da seqüência elaborada pode ser desenvolvida uma escala de intervalos por método de julgamento comparativo. Esse método indireto parte do princípio de que o observador comparou diretamente ou indiretamente cada estímulo com os outros para definir a seqüência. Sendo assim os dados da tabela podem ser consideradas as proporções da escolha. Essa proporção p pode se calculada da seguinte forma:

$$p = \frac{M_R}{n-1} \quad (108)$$

O valor p pode ser convertido em o escore z padronizado. De acordo com Thurstone esse valor pode ser utilizado para uma escala de diferenças, pois se assume que as respostas a um certo estímulo seguem uma distribuição normal. Por diversas razões o observador varia sua avaliação e a dispersão de seus julgamentos deve seguir uma distribuição Gaussiana. Na comparação de dois estímulos de fato é avaliada a diferença entre os dois, que por sua vez seguem uma distribuição normal conforme descrito anteriormente, e se assume uma distribuição normal também para as diferenças. Como Thurstone expressou a escala em termos da função de densidade da probabilidade, o valor médio da função de probabilidade é considerado o valor da escala. A escala de diferenças iguais corresponde a uma escala de probabilidades iguais.

O segundo método para determinar uma escala de intervalos é pelo método de seqüência normalizada. Esse método também assume uma distribuição normal, essa vez para a amostragem. O método então é mais indicado para a área de biologia, por exemplo.

- **Comparação em pares (Paired Comparison)**

Essa técnica foi primeiramente descrita por Fechner em 1860, mas a lei de julgamentos comparativos foi definida por uma equação por Thurstone em 1927. Ela descreve a proporção de quantas vezes um estímulo, ou seja uma amostra, é julgada maior, de acordo com um determinado atributo, do que qualquer outro estímulo em termos de julgamento da diferença percebida entre os dois. A aplicação do método requer que todos os pares possíveis sejam apresentados aos observadores. Com o aumento de número de amostras a quantidade de pares a serem avaliadas cresce drasticamente. O volume de avaliações a serem feitas é considerado uma grande desvantagem do método, pois para n amostras precisam ser avaliados N pares.

$$N = \binom{n}{2}(n-1) \quad (109)$$

As avaliações são registradas em uma matriz de frequência com as colunas e linhas identificando as amostras. Após uma divisão dos valores pelo número de observadores é obtida uma matriz de proporções, onde somente a metade precisa ser calculada, pois na avaliação de um par formado por amostra A e amostra B

$$p_{A>B} + p_{B>A} = 1 \quad (110)$$

Os conceitos de Thurstone acima descritos são derivados deste modelo. A forma completa da lei de julgamentos comparativos de Thurstone está descrita abaixo:

$$S_A - S_B = z_{A-B} \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 - 2\rho\sigma_A\sigma_B} \quad (111)$$

onde

S_A e S_B são valores da escala

Para a sua aplicação são feitas algumas suposições e são definidos alguns casos. O caso mais comum é o caso V, onde se assume que não há correlação entre as respostas dos observadores e que as variâncias são iguais. A fórmula se reduz para

$$S_A - S_B = z_{A-B} \sigma \sqrt{2} \quad (112)$$

A diferença entre os valores da escala é igual ao valor z multiplicado por uma constante.

Para determinar o número de observadores J necessários na avaliação de n amostras para um certo intervalo de confiança nas diferenças da escala de um determinado valor ΔS a seguinte formula deve ser aplicada

$$J = \frac{2}{n} \left(\frac{z_{(1-\alpha)/2}}{\Delta S} \right)^2 \quad (113)$$

- **Escala de estimativa (Rating Scale)**

Esse método provavelmente é o método mais comum para determinar a relação entre estímulos. Determina-se a estimativa do observador da proporção da diferença entre o avaliado e o ponto superior da escala e da diferença entre o avaliado e o ponto inferior da escala. A estimativa é uma proporção de duas distâncias, um julgamento relativo. Existem basicamente três formas de escalas de estimativa: numérico, por exemplo 0 – 100, com adjetivos, por exemplo mais desagradável, desagradável, nem desagradável ou agradável, agradável, mais agradável, e gráfico, por exemplo uma linha entre dois pontos extremos onde o observador marca uma posição.

Uma das dificuldades desse método é a interpretação variada de palavras e números entre os observadores. Uma outra limitação é o receio de muitos observadores de utilizar os limites da escala e portanto a tendência de concentrar as respostas no meio da mesma.

A avaliação desse método é muito simples, de forma aritmética, onde valores são associados às palavras ou às distâncias e seu valor médio é considerado o resultado.

Todas as avaliações acima apresentadas se referem a escalas unidimensionais, ou seja o estímulo percebido pelo observador é associado a apenas uma grandeza, mas existe a técnica de formação de escalas multidimensionais (Multi dimensional scaling – MDS) que permite a associação da experiência psicológica do observador a diferentes atributos, por ele não claramente distinguido. O conceito básico é de formar um mapa de julgamentos

dos observadores em um espaço psicológico. Diversos softwares são disponíveis para a utilização da técnica, cujo objetivo principal é a minimização de critérios de distância entre os dados e sua representação no espaço. Uma das desvantagens mencionadas por Engeldrum (2000) é a falta de padronização entre os softwares na avaliação dos dados. A definição das dimensões a serem pesquisadas requer muita experiência, assim como a interpretação dos resultados. Gescheider (1997) também alerta para a complexidade da técnica e para estudos detalhados tanto para o planejamento do experimento quanto para a sua avaliação.

2.2.2.2.

Estudos de avaliação visual de brancura

Berger (1959) cita uma pesquisa de Selling e Friele publicada em 1950 da avaliação de 20 amostras de papel branco sem FWA por 34 observadores. A tarefa era de colocar as amostras em ordem de aumento de brancura. Em média a posição dada pelos observadores às amostras na seqüência variou em 12 posições. Dois exemplos podem ser vistos na Figura 48.

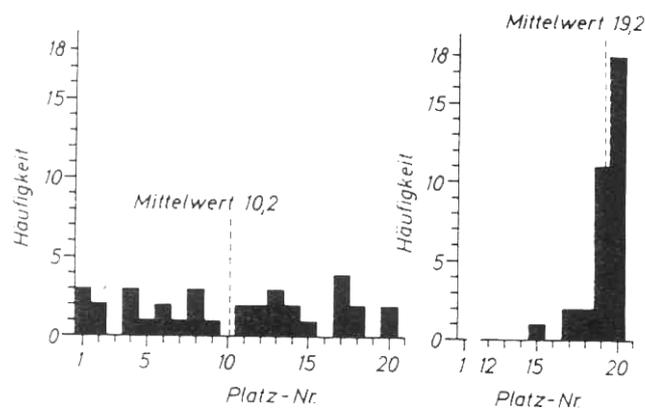


Figura 48: Dispersão das posições para duas amostras.
(Berger 1959)

Um estudo baseado no trabalho de Selling e Friele feito por Berger (1959) relata que as avaliações de amostras com características semelhantes às utilizadas por Selling e Friele feitas por 31 observadores (15 experientes em avaliações visuais e 16 com uma noção de avaliações visuais) também apresentam uma dispersão grande entre as posições na seqüência. Em média as amostras foram colocadas em 8 posições diferentes. Considerando apenas 80% das avaliações e descartando 20% como decisões incorretas Berger

obteve uma correlação boa com a fórmula por ela proposta (Figura 49), mas questiona se isso classifica a fórmula como útil, pois os observadores experientes posicionaram em média 3,4 amostras mais do que duas posições distantes da média das observações. No caso dos observadores apenas com uma noção em avaliações visuais em média 4,2 amostras foram posicionadas dessa forma. A Figura 49 mostra o grau de brancura calculado no eixo horizontal e o grau de brancura visual no eixo vertical.

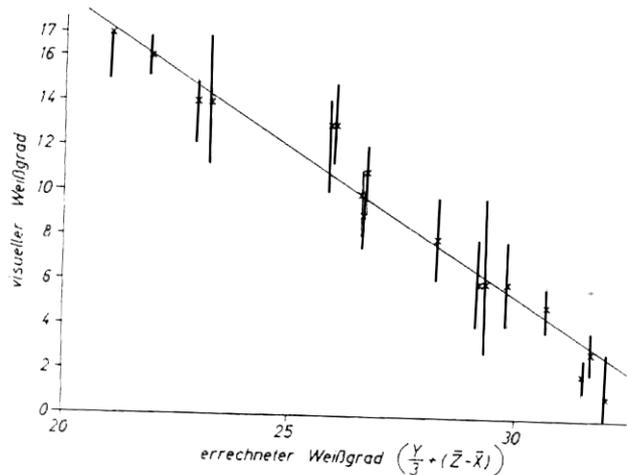


Figura 49: Dispersão das avaliações visuais.
(Berger 1959)

Berger conclui que é quase impossível definir um observador padrão para a avaliação de brancura porque não é uma questão de “igual” ou “diferente”, mas de “melhor” ou “pior” baseado em critérios subjetivos.

Em outro estudo Friele (1959) avaliou amostras fluorescentes visualmente e instrumentalmente e ele definiu a fonte para ambos os trabalhos através da SPD e temperatura de cor. Apesar de que serem semelhantes em SPD e temperatura de cor (5900K), as duas fontes apresentam menos radiação UV do que o iluminante padrão luz do dia C (6700K). As medições foram feitas em um Elrepho e Friele se preocupou em modificar os filtros triestímulos de modo a obter funções de observador padrão na cabine muito próximas às funções dos filtros com a lâmpada de Xenônio do instrumento. Sendo assim ele considerou ambos aptos para elaborar uma correlação. As 23 amostras avaliadas por 28 observadores inexperientes foram classificadas por ordem de posição formada por julgamentos comparativos. As avaliações de 7 observadores foram descartadas por não serem sistemáticas. As medições foram marcadas em um

gráfico de luminância – saturação e percebeu-se que um observador ordenou as amostras conforme a luminância enquanto outros três deram preferência para brancos azulados e colocaram a luminância em segundo lugar. Mais uma vez ficou claro que a diferença entre a relação luminância – saturação para a preferência de branco varia entre observadores, que a definição de “mais branco” não é igual para todos. Friele descreve o tamanho da amostra e condições de avaliação de seu experimento e alerta para a alteração dos resultados sob condições alteradas. Ele conclui também que as avaliações visuais dispersam muito entre observadores e provavelmente as fórmulas mais simples sejam mais adequadas por causa da baixa confiabilidade nas avaliações visuais. “..., the confusion with respect to this subject (whiteness evaluation) being already intolerable” – “... a confusão a respeito desse assunto (avaliação de brancura) já sendo intolerável”.

Sugiyama e Fukuda (1960) avaliaram a correlação entre a avaliação visual de 2 observadores sob iluminante C e 10 formas de avaliar brancura. As 20 amostras de papel não-fluorescente foram colocados em seqüência visualmente e instrumentalmente pelas 10 fórmulas e o coeficiente de correlação calculado por dois métodos diferentes foi determinado. Não houve nenhuma diferença significativa entre os coeficientes de correlação da seqüência calculados pelas fórmulas de Kendall ou de Spearman.

Turkalj e Jovanovic-Kolar (1975) também concluíram em seu estudo de avaliações de 4 x 20 amostras de séries de material de teste para a avaliação de detergentes feitos por 20 observadores que a seqüência determinada pelas avaliações visuais segue o aumento do valor Y . As avaliações foram feitas sob luz do dia, em posição horizontal e sob uma folha branca. Não é claro se as amostras continham FWA. Os valores triestímulos foram calculados para D_{60} . Seu grau de brancura em geral pode ser considerado baixo devido ao tipo de amostras avaliadas, amostras com uma “sujeira padrão” a ser removido pelo detergente ou através do processo de lavagem em teste. Uma comparação entre a seqüência visual e os diferentes graus de brancura não levou a nenhuma correlação. A fórmula proposta por eles, que apresentou uma concordância muito boa com as amostras em teste é

$$W = Y + \frac{X + Z}{3} \quad (114)$$

Os autores comentam que as fórmulas testadas se aplicam para amostras muito brancas e não para o tipo de amostras em teste. A fórmula proposta também deveria se aplicar para amostras muito brancas, com FWA, devido ao predomínio do valor Y .

Entre 1969 e 1975 o sub-comitê “brancura” do CIE TC-1.3 investigou a existência de uma fórmula de grau de brancura geral que pode ser especificada numericamente. Em 1972 Berger (1977) preparou 6 conjuntos de 56 amostras que foram distribuídas para alguns membros do comitê. Para a preparação das amostras foi levado em consideração que a diferença entre as amostras deve ser grande o suficiente para o observador poder perceber diferenças entre as amostras e pequena o suficiente para a preferência de brancura individual do observador poder ser notada. Esses critérios foram atingidos com amostras em 3 micro-espacos, um na região amarela do branco, outro na região neutra, incluindo o ponto acromático e o terceiro na região azulada. A distribuição das 20 amostras no micro-espaco é descrita na Figura 50.

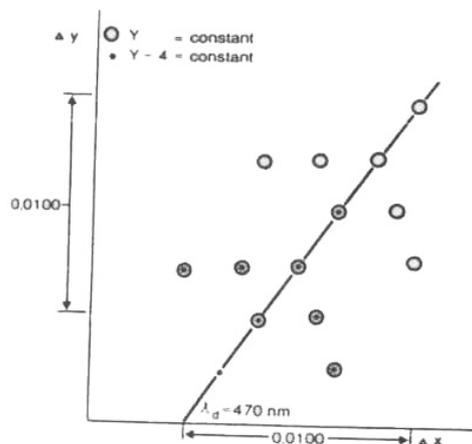


Figura 50: Distribuição ideal das 20 amostras no micro-espaco.
(Berger 1977)

As amostras foram preparadas com o uso de 7 corantes e 5 FWAs diferentes. O substrato utilizado foi papel e o tamanho das amostras foi de 6cm x 9cm. Para a avaliação nos 6 laboratórios foi recomendado o uso de luz natural através de vidro ou luz artificial próxima de D_{65} e um fundo com $Y \cong 60$ que foi distribuído junto com as amostras.

A proposta de Berglund e Stenius (1977) para a avaliação das amostras preparadas por Berger foi de utilizar os conceitos de psicometria para obter uma escala visual melhor e conseqüentemente obter através das medições uma escala numérica mais bem adequada. Um dos objetivos do trabalho foi de confirmar se a percepção de brancura deve ser considerada uma avaliação unidimensional ou multidimensional. As amostras de papel foram avaliadas por dois grupos de 30 cidadãos comuns em escalas baseado em julgamentos quantitativos. Cada observador fez 4 repetições das avaliações e os resultados obtidos foram analisados por sua consistência, concordância entre os dois experimentos e diferença individual de aceitação de tonalidade.

A consistência das avaliações foi analisada pela correlação de Pearson e as correlações das posições médias na seqüência entre indivíduos foram determinadas pelo método de Spearman. Abaixo segue a fórmula de Pearson que assume uma distribuição normal de dados:

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{N}}{\sqrt{\left(\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}\right)\left(\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N}\right)}} \quad (115)$$

onde:

X e Y são os dados dos pares

N é o número de pares

Para o uso da fórmula de cálculo do coeficiente de correlação de posição na seqüência por Spearman, a fórmula mais indicada para medir uma relação linear entre dois conjuntos de dados em ordem de posição, não é necessária assumir uma distribuição normal dos dados. Essa fórmula, que segue abaixo, deve ser utilizada com a maior freqüência (Crichton, 1999), pois ela fornece tanta informação quanto à fórmula Pearson e tem uma validade mais ampla.

$$R^2 = 1 - \frac{6 - \sum d^2}{n^3 - n} \quad (116)$$

onde:

d é a diferença entre as posições; os dois conjuntos de dados são ordenados onde o maior valor recebe o número 1, o segundo maior o número 2, etc.

n é o número de pares de dados

A significância da relação pode ser testada por consulta de gráfico ou tabela através do coeficiente de correlação e do grau de liberdade.

Ficou nítido no estudo feito por Berglund e Stenius que a concordância de um observador ao longo das sessões é muito maior do que entre observadores, o que deve resultar das diferenças individuais. A diferença entre o experimento I e II foi a condição da avaliação mais bem controlada durante o experimento II, o que refletiu em dados de correlação melhores para essa condição. A conclusão é que os observadores conseguem formar uma escala unidimensional de forma consistente.

A conclusão do estudo é que SPD da iluminação utilizada para as avaliações visuais precisa ser controlada rigorosamente e a reprodução de luz do dia natural é insuficiente. Quando os dados de avaliações visuais devem ser colocados em correlação com dados instrumentais a SPD para os dois experimentos deve ser a melhor possível. Uma unidade de medição deve ser conhecida para obter dados reprodutíveis de brancura. Como existe uma não-uniformidade na distribuição de brancura percebida no espaço de cores a técnica de formação de seqüência deve ser utilizada. Os observadores parecem julgar brancura em uma escala de intervalos em vez de uma escala de razão. A consistência desses julgamentos é tão boa quanto para o julgamento de luminosidade ou ruído. Para a avaliação de brancos neutros os observadores foram capazes de perceber diferenças da metade do tamanho do que para todos os brancos envolvidos no estudo. Uma análise multidimensional concluiu que brancura pode ser considerada unidimensional para brancos neutros. Essa avaliação revelou que a avaliação de brancura deve ser considerada multidimensional no sentido de que componentes de percepção independentes podem em diferentes combinações causar a mesma percepção de brancura. Destaca-se como conclusão geral a variação muito grande entre os observadores devido à diferença na percepção e também à diferença na aptidão de formar seqüências.

Mattiello e Lozano (1977) utilizaram 3 métodos psicométricos para as avaliações visuais: comparação em pares, formação de seqüências e formação

de escalas de magnitude e concluíram que o mais adequado e mais simples é a formação de seqüências.

Stenius (1977) relata e sumariza os resultados encontrados pelos participantes da comparação do sub-comitê “brancura” do CIE TC-1.3. No total foram feitos 579 comparações em pares e 240 formações de seqüências por 152 observadores. As avaliações foram feitas sob luz natural ou sob um simulador de luz do dia, todos utilizando o fundo em Munsell N8 entregue junto com as amostras. Foram detectadas algumas inconsistências nas avaliações visuais, tais como amostra 1 julgada mais branca do que amostra 2 e amostra 2 julgada mais branca do que amostra 3 mas contradizendo os dois julgamentos anteriores, amostra 3 foi julgada mais branca do que amostra 1. O número desses trios circulares pode ser calculado para um número par de amostras da seguinte forma:

$$d = \frac{n(n-1)(2n-1)}{12} - \frac{1}{2} \sum r^2 \quad (117)$$

onde:

n é o número de amostras

r é a ordem

r

o número máximo de trios é calculado

$$d_{\max} = \frac{n(n^2 - 4)}{24} \quad (118)$$

o coeficiente de consistência ξ é definido como

$$\xi = 1 - \frac{d}{d_{\max}} \quad (119)$$

A análise das 579 matrizes de dados revelou a partir de ξ que cada observador em média cometeu 5.5 erros circulares de trios sob luz natural e 5 sob luz artificial. Dos 120 erros circulares de trios possíveis para o conjunto de amostras quase todos foram cometidos e não foi detectada nenhuma freqüência

elevada para algum tipo deles. Os que não ocorreram incluíram amostras não-neutras.

Vaech (1979, 1980) sugere as seguintes “leis” sobre brancura, baseado no trabalho apresentado e em estudos anteriores, e diz que para um observador normal a sensação de maior brancura não corresponde ao ponto acromático, em qualquer nível de luminância. O ponto sempre está ao lado azulado ou avioletado do ponto acromático. Com um aumento do nível de luminância a cromaticidade do branco ótimo se desloca de perto do ponto acromático em direção à cor espectral de 470nm. O conjunto de pontos de branco ideal em diferentes níveis de luminância define a curva de branco ideal no espaço de cores (Figura 51). Embora existam diferenças entre observadores normais pode ser definida uma linha de branco ideal para um observador padrão. Essa linha pode ser deslocada em direção ao vermelho para os observadores com preferência para o avermelhado ou pode ser deslocada para o verde para os observadores com preferência para o esverdeado. No diagrama de cromaticidade a linha referida é entre perto do ponto acromático e o ponto de cor espectral de 470nm. Para valores de luminância altos ($Y > 90$) o branco mais alto que pode ser alcançado tem uma pureza de excitação de aproximadamente 14% sob iluminação de luz do dia.

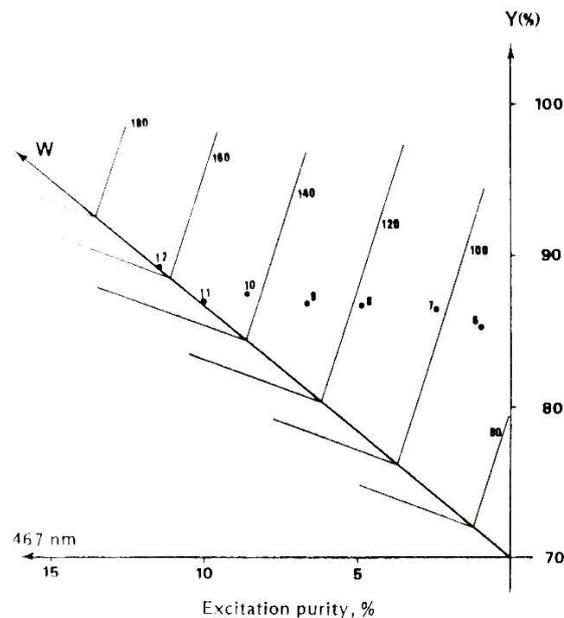


Figura 51: Curva de branco ideal (Y – pureza de excitação).
(Vaech 1979)

Perto do ponto de branco ótimo a percepção entre brancura e cor é um “evento catastrófico” onde os limites não são claramente definidos e ficam oscilando como demonstra a Figura 52. Entre os pontos A e B a percepção pode ser de brancura ótima ou de branco azulado de brancura menor. Conforme Vaeck isso talvez possa explicar algumas inconsistências em observações visuais relatadas na literatura.

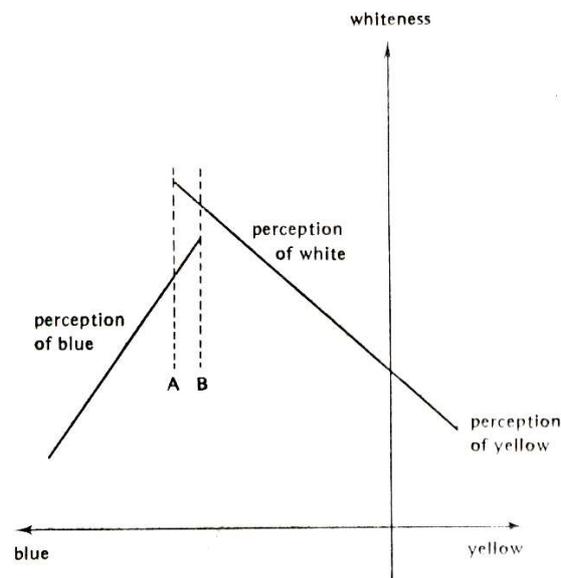


Figura 52: Brancura em função da saturação.
(Vaeck 1979)

Um pequeno desvio de cromaticidade de sua linha de brancura ideal, para o verde ou o vermelho, com uma luminância constante, diminui drasticamente a sensação de brancura. Isso levou a um diagrama com linhas de equi-brancura em forma de elipses alongadas (Figura 53).

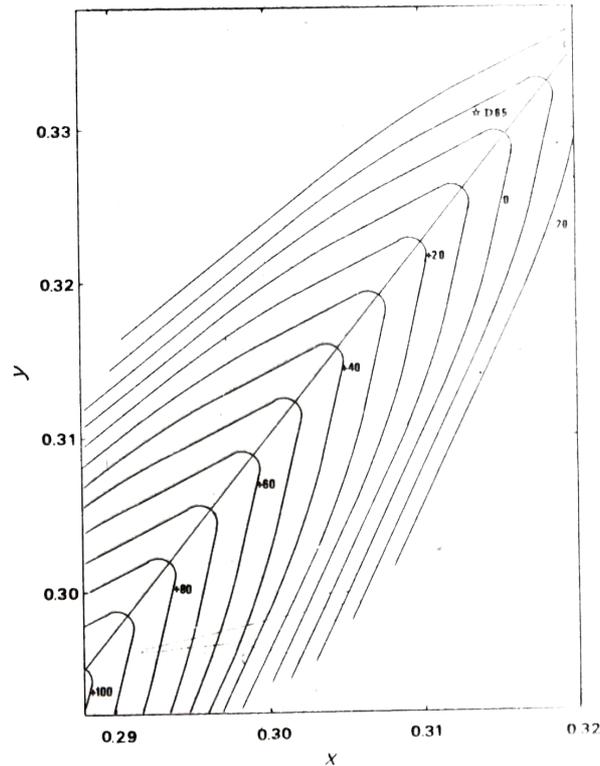


Figura 53: Linhas de equi-brancura.
(Vaeck 1979)

Para o estudo experimental apresentado foram utilizados um colorímetro Zeiss DFC5 e um espectrofotômetro Zeiss RFC3. Foi detectada uma diferença na leitura entre os dois instrumentos, associado à diferença na radiação UV dos dois aparelhos. As avaliações visuais foram feitas por 3 observadores com visão de cor normal, cada um deles com uma preferência para avermelhado, esverdeado ou azulado. Foi utilizada uma cabine com uma lâmpada de Xenônio. O fundo e o tamanho das amostras foram padronizados e a avaliação foi por comparação em pares com julgamento forçado. A avaliação de um conjunto de amostras, todas com valores de $Y = 94 \pm 1$ mas preparadas com FWAs diferentes confirmou o gráfico da figura acima. Isso confirma também os resultados apresentados por Berglund e Stenius (1977), embora as amostras utilizadas por eles não tiveram Y constantes. Os estudos com outros conjuntos de amostras com Y menor levaram à conclusão de que a linha preferência de brancura é deslocado para o vermelho em comparação com o ponto acromático. Para amostras tratadas com corantes matizadores o eixo de branco ótimo precisa ser definido. Caso esse ponto esteja acima do eixo ou no eixo

mencionado ($Y/P \geq 8.6$) o método apresentado pode ser utilizado, caso contrário as linhas de equi-brancura precisam ser encontradas.

Levene e Knoll (1978, 1980) fizeram um estudo de avaliações visuais feitas por um ou dois observadores em uma cabine com iluminação conhecida diferente de D_{60} . Avaliações adicionais foram feitas na janela sob luz natural e seus resultados apresentaram graus de brancura em média 3 unidades maiores, o que confirma a deficiência em UV da cabine utilizada. As amostras avaliadas foram tratadas com 9 FWAs diferentes e outras foram lavadas repetidamente com sabão em pó. Para a avaliação, as amostras foram comparadas com a escala de padrões plásticos da Ciba-Geigy e o grau de brancura por avaliação visual foi estimado por interpolação de até 5 unidades de grau de brancura. Depois as amostras foram medidas e a melhor fórmula linear de grau de brancura foi determinada, ou seja o ângulo ϕ da preferência de tonalidade com qual as diferenças entre as avaliações visuais e instrumentais foram menores foi determinado. A melhor correlação foi obtida com uma fórmula de grau de brancura com os parâmetros ajustados para o instrumento utilizado.

Na literatura podem ser encontradas diversas referências ao limiar para a determinação de diferenças de brancuras, mas nenhuma fonte relata como os valores foram obtidos. O limiar para a avaliação de brancura é definido por Griesser (1977) para a fórmula Ganz-Griesser como sendo 5 unidades de grau de brancura ou menos, quando avaliado por observadores experientes. Observadores inexperientes conseguem discriminar diferença de 10 unidades., de acordo com Griesser. Hayhurst e Smith (1995) mencionam que observadores experientes conseguem distinguir diferenças de aproximadamente 3 unidades de grau de brancura CIE.