

## 4 Trabalho experimental

O objetivo do trabalho foi de estudar o impacto da SPD real das fontes utilizadas durante as avaliações visuais e instrumentais sobre a avaliação de brancura de amostras têxteis através de uma abordagem metrológica, conhecendo e controlando todos os fatores influentes e de verificar se existe uma correlação alta entre os resultados.

As amostras utilizadas durante a pesquisa foram preparadas especificamente para o trabalho em um substrato têxtil, utilizando produtos comerciais e um processo de aplicação laboratorial encontrado na indústria. Dessa forma, as amostras podem ser consideradas representativas dos artigos produzidos e avaliados na indústria.

### 4.1. Preparação das amostras

As amostras utilizadas para as avaliações visuais e instrumentais foram preparadas em tecido plano (tafetá pré-alvejado, 100% CO, 115g/m<sup>2</sup>). Foram utilizados dois alvejantes ópticos diferentes, Leukophor BSBB2 e Leukophor BPF, ambos da Clariant S/A, cuja aplicação foi por processo de esgotamento conforme indicado pelo fornecedor. Os dois FWAs foram caracterizados através de dois exemplos de curvas de refletância apresentados na Figura 10.

O FWA Leukophor BSBB2 líq. é classificado pelo fornecedor como neutro-azulado. Foram preparadas amostras com a aplicação do mesmo nas concentrações de 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.7%, 1.0%, 1.5% e 2.0% sobre o peso do material, conforme indicação do fornecedor. Essa série de concentrações foi variada com o acréscimo de dois corantes. O corante direto Amarelo Solophenyl 5GL 182% foi adicionado aos alvejamentos da série descrita anteriormente em concentrações de 0.0005%, 0.0003%, 0.001% e 0.002% sobre o peso do material. As mesmas concentrações foram utilizadas em séries paralelas feitas acrescentando o corante direto Preto Solophenyl DD 200%. As Tabelas 7-9 mostram a seqüência e numeração das amostras preparadas com o FWA

Leukophor BSBB2 lq., assim como seu grau de brancura  $W_{CIE}$  e desvio tintorial  $T_{CIE}$  determinados em uma série de medições preliminares.

Tabela 7: Numeração das amostras preparadas com Leukophor BSBB2.

Leukophor BSBB2 (%)	2.00	28	21	14	109	7	116	48	49	41
	1.50	27	20	13	108	6	115	47	34	40
	1.00	26	19	12	107	5	114	46	33	39
	0.70	25	18	11	106	4	113	45	32	38
	0.40	24	17	10	105	3	112	44	31	37
	0.20	23	16	9	104	2	111	43	30	36
	0.10	22	15	8	103	1	110	42	29	35

0.0020	0.0010	0.0005	0.0003	0.0000	0.0003	0.0005	0.0010	0.0020
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

← Preto DD (%)
Amarelo 5GL (%) →

Tabela 8:  $W_{CIE}$  das amostras preparadas com Leukophor BSBB2.

Leukophor BSBB2 (%)	2.00	158.18	157.23	156.42	156.38	154.18	146.99	142.27	134.06	123.03
	1.50	160.67	157.97	157.49	159.10	155.42	150.16	145.63	133.62	120.11
	1.00	160.33	158.68	158.17	159.27	156.05	150.23	147.73	134.55	124.77
	0.70	158.41	157.85	156.38	158.21	155.83	148.78	144.01	132.05	121.17
	0.40	155.42	153.10	152.74	155.67	151.81	145.15	139.37	127.74	116.16
	0.20	146.88	146.74	145.86	148.12	141.56	138.19	130.77	116.64	103.34
	0.10	139.09	137.37	137.54	139.49	136.06	124.82	119.00	103.58	93.22

0.0020	0.0010	0.0005	0.0003	0.0000	0.0003	0.0005	0.0010	0.0020
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

← Preto DD (%)
Amarelo 5GL (%) →

Tabela 9:  $T_{CIE}$  das amostras preparadas com Leukophor BSBB2.

Leukophor BSBB2 (%)	2.00	6.16	4.69	3.58	3.35	2.22	2.67	3.12	2.58	3.8
	1.50	5.6	4.2	3.13	2.83	1.73	2.13	2.33	2.65	3.27
	1.00	4.98	3.35	2.53	2.1	1.25	1.48	1.53	1.55	2.51
	0.70	4.55	2.94	2.04	1.71	0.65	1.09	1.19	0.97	2.3
	0.40	4.1	2.51	1.34	1.3	0.11	0.55	0.7	1.04	1.75
	0.20	3.55	2.06	1.07	0.73	-0.3	0.15	0.32	0.56	1.68
	0.10	3.56	1.91	0.81	0.71	-0.65	-0.05	0.23	0.42	1.61

0.0020	0.0010	0.0005	0.0003	0.0000	0.0003	0.0005	0.0010	0.0020
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

← Preto DD (%)
Amarelo 5GL (%) →

O segundo FWA utilizado, Leukophor BPF líq., é classificado pelo fornecedor como levemente azulado-avioletado. Com ele foram preparadas amostras utilizando as concentrações 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.7%, 1.0% e 1.5% sobre o peso do material, conforme indicação do fornecedor. Essa série de concentrações foi variada com 2 corantes matizadores fornecidos pelo fabricante do FWA. O corante direto Violeta Pyrazol 3B foi utilizado nas concentrações de 0.25 g/kg, 0.5g/kg, 0.75g/kg, 1.0g/kg e 1.5g/kg de FWA. O segundo corante matizador ácido Sandolan Milling Blue N-6GS P 500 foi aplicado nas mesmas concentrações em séries paralelas. As Tabelas 10 - 12 mostram a seqüência e numeração das amostras preparadas com o FWA Leukophor BPF e os respectivos valores de  $W_{CIE}$  e  $T_{CIE}$ .

Tabela 10: Numeração das amostras preparadas com Leukophor BPF.

Leukophor BPF (%)	1.50	66	84	128	78	122	72	134	90	140	96	102
	1.00	65	83	127	77	121	71	133	89	139	95	101
	0.70	64	82	126	76	120	70	132	88	138	94	100
	0.40	63	81	125	75	119	69	131	87	137	93	99
	0.20	62	80	124	74	118	68	130	86	136	92	98
	0.10	61	79	123	73	117	67	129	85	135	91	97
		1.50	1.00	0.75	0.50	0.25	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
		Violeta 3B (g/kg)					Azul N-6GS (g/kg)					

Tabela 11:  $W_{CIE}$  das amostras preparadas com Leukophor BPF.

Leukophor BPF (%)	1.50	182.42	180.33	180.56	178.31	175.89	172.57	176.51	175.14	174.48	174.83	174.60
	1.00	176.62	175.70	173.90	174.97	171.55	168.33	171.70	169.67	170.36	171.08	171.59
	0.70	171.34	170.37	170.46	170.29	168.01	164.28	167.66	165.15	166.55	166.98	168.94
	0.40	162.79	163.89	162.89	161.63	160.22	157.37	159.82	159.26	159.96	158.14	159.39
	0.20	152.38	151.73	150.98	151.57	149.51	148.40	150.18	148.47	149.97	149.39	149.29
	0.10	141.34	141.23	139.57	141.87	138.83	140.26	139.20	135.52	139.92	138.26	137.49
		1.50	1.00	0.75	0.50	0.25	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
		Violeta 3B (g/kg)					Azul N-6GS (g/kg)					

Tabela 12:  $T_{CIE}$  das amostras preparadas com Leukophor BPF.

Leukophor BPF (%)	1.50	-2.16	-0.82	-0.66	-0.76	-0.08	0.19	1.11	0.82	1.89	1.7	2.16
	1.00	-1.89	-1.05	-0.66	-0.67	-0.21	-0.16	0.7	0.45	1.38	1.09	1.65
	0.70	-1.57	-0.8	-0.71	-0.75	-0.27	-0.33	0.45	0.15	1.04	0.85	1.46
	0.40	-1.4	-1.06	-0.44	-0.78	-0.42	-0.58	0.12	-0.07	0.59	0.35	0.65
	0.20	-1.25	-1.07	-0.75	-0.92	-0.67	-0.77	-0.29	-0.27	0.1	-0.12	0.14
	0.10	-1.03	-0.95	-0.78	-1.01	-0.77	-0.77	-0.46	-0.45	-0.29	-0.19	-0.12
		1.50	1.00	0.75	0.50	0.25	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
		Violeta 3B (g/kg)					Azul N-6GS (g/kg)					

Após o alvejamento, as amostras foram passadas a ferro, cortadas para o mesmo tamanho e dobradas em 4 camadas de tecido. Dessa forma a amostra de 10cm x 20cm utilizada para as avaliações visuais e instrumentais tem um tamanho de aproximadamente 10cm x 5cm.

A repetitividade do processo de alvejamento foi confirmada através de 6 repetições de uma das receitas. O desvio padrão entre as 7 amostras obtidas é 0.05 unidades de desvio tintorial CIE e 0.61 unidades de grau de brancura CIE, valores considerados aceitáveis.

Uma parte de cada amostra foi cortada e guardada separadamente sem ser manuseada durante as avaliações para poder verificar uma possível alteração das amostras durante os ensaios. Para minimizar a deterioração das amostras um contato direto com as mesmas foi evitado através do uso de luvas de látex durante todo o manuseio. Sempre quando as amostras não foram utilizadas, foram cobertas por uma folha plástica preta, assim evitando a exposição à luz.

## 4.2. Avaliações instrumentais

As amostras selecionadas foram medidas em 4 instrumentos industriais diferentes, todos eles com uma geometria esférica, iluminação policromática e detecção monocromática. Foram utilizados:

- Dois instrumentos do modelo Konica Minolta CM-3720d, com uma calibração UV feita por posicionamento de filtro e uma esfera de integração com 152mm de diâmetro. O flash do instrumento foi utilizado em sua potência “normal”, pois em um trabalho anterior

foram comparados os resultados de medições obtidos com os flashes “normal” e “soft” e não foi encontrado nenhuma diferença que indicasse um possível efeito tripleto.

- Um instrumento do modelo Konica Minolta CM-3600d, com uma calibração UV por método numérico e uma esfera de integração com 152mm de diâmetro.
- Um instrumento do modelo Konica Minolta CM-2600d, com uma calibração UV por método numérico e uma esfera de integração com 52mm de diâmetro.

Como instrumento de referência foi utilizado um espectrofotômetro bi-espectral

- modelo Minolta Nisshinbo CM-3800d com uma geometria de medição esférica utilizando uma esfera de integração com 152mm de diâmetro.

O ajuste da escala fotométrica de todos os 5 instrumentos foi feito com os próprios padrões dos instrumentos que foram re-calibrados com o padrão cerâmico branco brilhoso BQ01 com calibração feita pelo NPL em Junho de 2001, ou seja, todos os instrumentos utilizam uma escala fotométrica rastreável a mais recente escala fotométrica do NPL.

Todos os cálculos foram feitos para o observador padrão 10° e portanto todos os valores triestímulos e coordenadas de cromaticidade apresentados são referente a CIE 1964.

Tanto Grum (1980) quanto Shakespeare e Shakespeare (1999) mencionam o risco de termocromismo sobre amostras tratadas com FWA. Todas as medições foram feitas em um ambiente com temperatura controlada de 25°C ± 2°C, uma condição que evita a ocorrência do efeito. No caso dos instrumentos com uma irradiação da amostra por flash não ocorre aquecimento da amostra durante a medição, mas no caso do instrumento com irradiação contínua, como o CM-3800d, existe a possibilidade, embora essa iluminação seja monocromática e portanto menos energética. Como a temperatura dentro da esfera não é conhecida, assume-se que ela não seja maior do que 40°C. Para essa temperatura foi feito um estudo comparativo utilizando um espectrofotômetro com iluminação por flash. As amostras foram medidas a 25°C e a 39°C e

nenhuma diferença significativa foi detectada entre as duas medições. Dessa forma, mesmo com um aquecimento da amostra durante a medição com a iluminação contínua, não foi provocado nenhum efeito de termocromismo, no caso das amostras avaliadas.

Todas as medições foram feitas com a geometria de medição especular incluído, como medições múltiplas de 4 pontos e, quando não mencionado diferentemente, sempre com a maior abertura de medição disponível no respectivo equipamento de medição. Apesar da indicação de uso da menor área de medição para amostras fluorescentes por causa do erro da esfera integradora a maior abertura foi escolhida. A razão é de aumentar a reprodutibilidade das medições das amostras têxteis que apresentam uma superfície estruturada. Nas avaliações apresentadas nas próximas seções fica confirmado que a abertura grande não causou o erro da esfera integradora, que seria uma diminuição da fluorescência e conseqüentemente do grau de brancura com a maior abertura de medição. No caso dos instrumentos CM-3720d, CM-3600d e CM-2600d as aberturas são redondas e no CM-3800d ela é retangular. A relação entre o tamanho da esfera e as diferentes aberturas está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13: Relação entre os tamanhos da esfera e da abertura de medição.

instrumento	esfera		abertura de medição		relação entre abertura e esfera (%)
	diâmetro (mm)	área (mm <sup>2</sup> )	diâmetro (mm)	área (mm <sup>2</sup> )	
3600d	152	72583	25.4	1013	1.4
3720d			8	101	0.1
3800d	152	72583	20 x 10	200	0.3
2600d	52	8495	8	101	1.2

Com a metodologia de medição acima descrita a estimativa da incerteza de medição para os instrumentos industriais foi calculada como sendo  $\pm 0.68 W_{CIE}$  e de  $\pm 0.06 T_{CIE}$  ( $k = 2$ ), para o CM-3800d  $\pm 1.64 W_{CIE}$  e de  $\pm 0.38 T_{CIE}$  ( $k = 2$ ) com um nível de confiança de aproximadamente 95%. Como as medições são comparativas a incerteza da calibração dos padrões TITV utilizados para a calibração UV e Ganz-Griesser não foi considerada. A única fonte de incerteza significativa a ser considerada é o desvio padrão da média das 4 medições realizadas para obter a média.

A metodologia de medição foi validada através da determinação do erro normalizado conforme fórmula seguinte.

$$E_n = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{U_{inst}^2 + U_{CM-3800d}^2}} \quad (120)$$

Os valores de medição do substrato, sem FWA, foram utilizados para calcular o erro normalizado e os resultados encontrados (Tabela 14) atendem ao critério  $|E_n| \leq 1$  e podem ser considerados satisfatórios, conforme indicado pelo ISO Guia 43-1.

Tabela 14: Erro normalizado das medições do substrato ( $W_{CIE}$ ).

	3800 10x20mm	2600 8mm CIE	3600 25.4mm CIE	3600 8mm CIE	3720-1 25.4mm GG	3720-3 25.4mm GG	3720-1 8mm GG	3720-3 8mm GG	3720-1 25.4mm CIE	3720-3 25.4mm CIE	3720-1 8mm CIE	3720-3 8mm CIE
$E_n$	-0.68	0.31	0.66	0.07	0.39	0.26	0.61	-0.70	-0.05	0.01	-0.14	-0.50

A Figura 54 mostra os resultados de medição obtidos e suas respectivas incertezas. Da avaliação conclui-se que as medições feitas em amostras sem FWA nos diferentes instrumentos com as diversas configurações podem ser consideradas compatíveis.

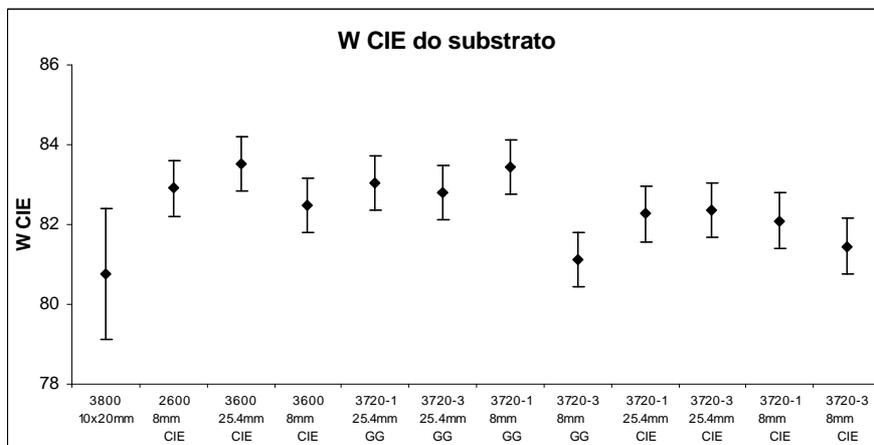


Figura 54: Comparação de medições do substrato ( $W_{CIE}$ ).

As medições das amostras no CM-3800d, onde tanto a iluminação quanto a detecção são feitas de forma monocromática, resultam nos dados da matriz de Donaldson que podem ser apresentados em forma de um gráfico chamado “mapa” como o apresentado nas Figuras 55 e 56. Para amostras não-fluorescentes o comprimento de onda de iluminação/excitação é o mesmo de reflexão. Na Figura 55 isso é apresentado pela linha diagonal. Teoricamente a

diagonal deveria ser uma linha fina, no caso apresentado abaixo de uma medição de um padrão cerâmico branco, em laranja ou vermelho, representando uma refletância entre 90% e 100%. Na prática pode ser vista uma aresta que resulta do transbordo de refletância. As manchas azuis ao longo dos comprimentos de onda de excitação de 300nm até aproximadamente 350nm devem ser consideradas como ruído, pois estão presentes em todas as medições.

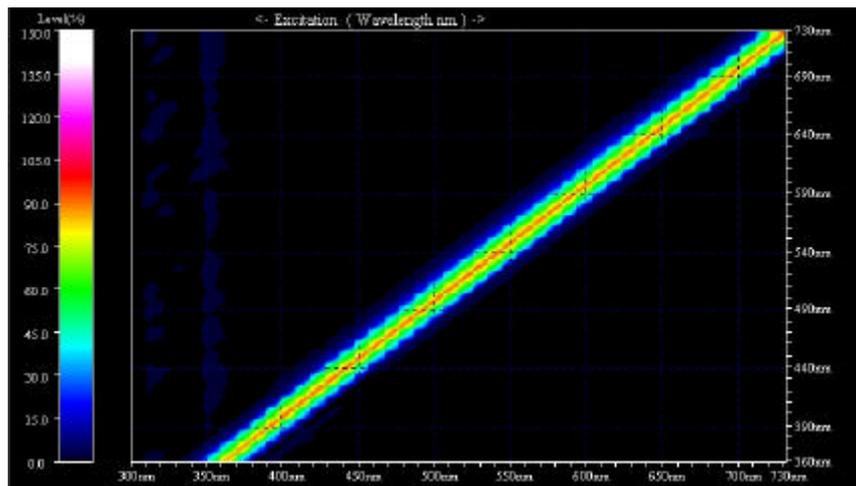


Figura 55: Mapa de refletância de amostra não-fluorescente.

O mapa de refletância apresentado na Figura 56 foi obtido da medição de uma amostra branca com FWA. A fluorescência pode ser percebida nitidamente como uma colina em azul e turquesa ao lado esquerdo da diagonal. Ela é mais elevada no comprimento de onda de reflexão de 440nm.

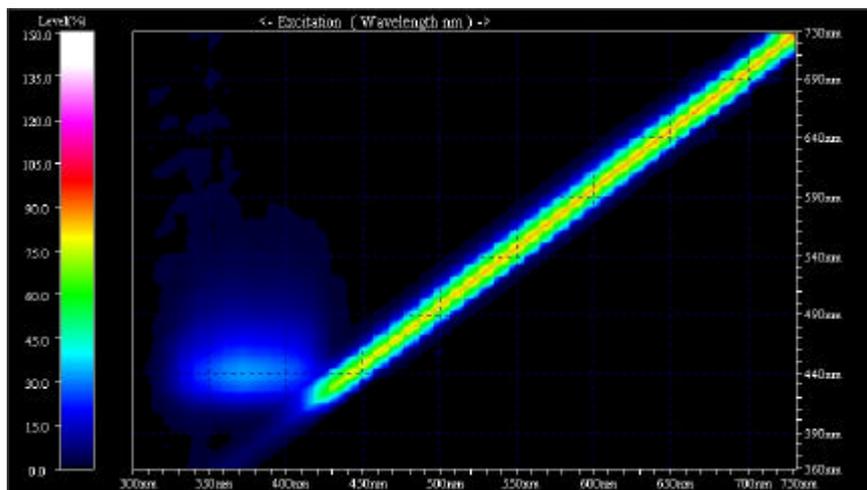


Figura 56: Mapa de refletância de uma amostra fluorescente.

Desse mapa podem ser calculadas as curvas de TSRF (Figura 57), somente da parte refletida (Figura 58) ou somente da parte fluorescente (Figura 59), conforme iluminante escolhido. Seguem nas três figuras seguintes as respectivas curvas da amostra com FWA medida para o mapa acima.



Figura 57: Curva de TSRF de uma amostra fluorescente.



Figura 58: Curva de somente refletância da mesma amostra fluorescente.

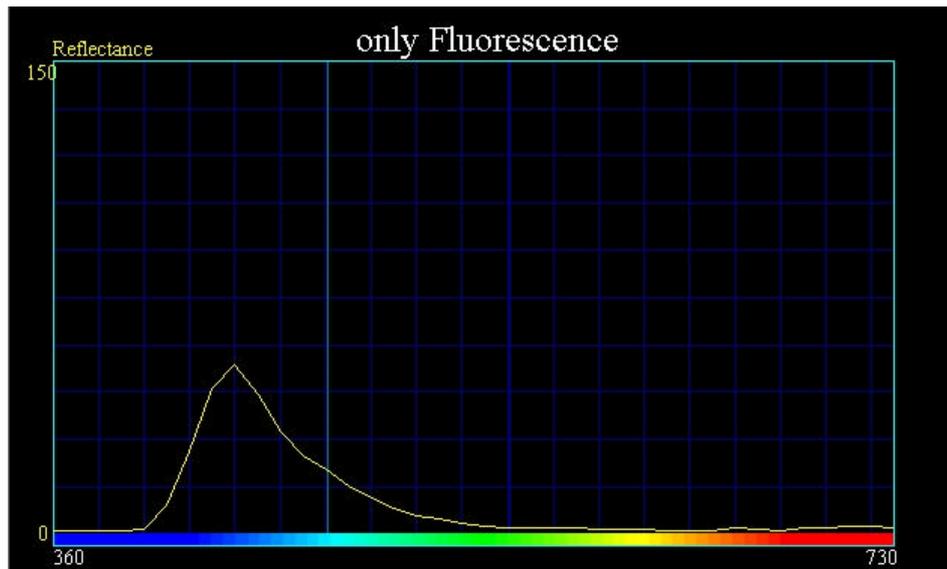


Figura 59: Curva de somente fluorescência da mesma amostra fluorescente.

#### 4.2.1. Calibração UV

As calibrações de UV foram feitas com uma escala de padrões de algodão do TITV.

O instrumento CM-3800d não necessita de calibração UV, pois sua medição independe da fonte e o resultado da medição pode ser calculado posteriormente para qualquer SPD.

Os instrumentos CM-3600d e CM-2600d podem ser calibrados por duas formas diferentes: “profile”, onde os valores de refletância do certificado de calibração do padrão são utilizados como referência pelo software ou “whiteness”, onde o grau de brancura do certificado de calibração do padrão é utilizado.

Para determinar se há uma diferença entre os resultados de medição obtidos pelos dois tipos de calibração diferentes os 5 padrões foram medidos duas vezes com a calibração “profile” e uma vez com a calibração “whiteness”. As Tabelas 15 e 16 mostram que não há diferença significativa entre os resultados obtidos por calibrações diferentes.

Tabela 15: Comparação de tipos de calibração UV – CM-3600d.

CM - 3600d						
W CIE	profile 1	profile 2	média profile	whiteness	$\Delta$ (profile1/profile2)	$\Delta$ (média profile/whiteness)
TITV CO 1	76.04	76.35	76.20	76.46	0.31	0.27
TITV CO 2	98.03	97.97	98.00	98.41	0.06	0.41
TITV CO 3	115.28	115.16	115.22	115.48	0.12	0.26
TITV CO 4	134.42	134.21	134.32	134.54	0.21	0.22
TITV CO 5	150.29	149.98	150.14	150.04	0.31	0.09
média					<b>0.20</b>	<b>0.25</b>

Tabela 16: Comparação de tipos de calibração UV – CM-2600d.

CM - 2600d						
W CIE	profile 1	profile 2	média profile	whiteness	$\Delta$ (profile1/profile2)	$\Delta$ (média profile/whiteness)
TITV CO 1	75.51	75.22	75.37	74.09	0.29	1.28
TITV CO 2	94.97	94.07	94.52	94.36	0.90	0.16
TITV CO 3	110.71	110.35	110.53	110.79	0.36	0.26
TITV CO 4	131.77	131.12	131.45	131.50	0.65	0.06
TITV CO 5	150.13	149.42	149.78	149.71	0.71	0.06
média					<b>0.58</b>	<b>0.36</b>

Baseado nessa conclusão todas as medições foram feitas com uma calibração “whiteness”, tanto nos instrumentos com ajuste de UV por filtro, onde isso é a única opção, quanto nos instrumentos que permitem um ajuste de UV de forma virtual. A tabela abaixo mostra as porcentagens de UV determinadas na calibração de UV feita com o padrão com o maior valor de brancura da escala de padrões do TITV. Pode ser notado que a porcentagem de UV% necessária com a abertura menor é menor do que com a abertura grande. Isso é de acordo com o descrito por Alman e Billmeyer (1976) sobre o erro da esfera integradora. Quanto menor a abertura, maior a fluorescência e, no caso da calibração UV, uma porcentagem menor de UV é necessária para alcançar o valor nominal do padrão.

Os padrões têm valores de calibração tanto em grau de brancura  $W_{CIE}$  quanto em  $W_{GG}$  conforme apresentados mais adiante na Tabela 18. Na calibração de UV por “whiteness” isso permite que o ajuste de UV possa ser feito pelo valor  $W_{CIE}$  ou pelo valor  $W_{GG}$  do mesmo padrão físico, resultando em porcentagens de UV diferentes, conforme Tabela 17.

Tabela 17: Posições do filtro UV.

% UV	25.4mm		8mm	
	CIE	GG	CIE	GG
CM 3720-1	99.9	84.5	78.4	70.3
CM 3720-3	99.9	83.4	77.0	70.8

A diferença entre as porcentagens de UV por tipo de calibração talvez possa ser explicada pelos resultados encontrados na avaliação dos padrões e de seu certificado. Os valores de grau de brancura foram calculados com os valores de refletância citados no certificado de calibração (na Tabela 18 identificados como “calculado por R”) e comparados com os valores apresentados no certificado (na Tabela 18 identificados como “do certificado”). Como mostra a Tabela 18, os resultados são compatíveis para os valores  $W_{CIE}$  mas há uma diferença entre os valores de brancura  $W_{GG}$ . Os cálculos foram feitos com os parâmetros padrão da fórmula Ganz-Griesser e observa-se que o valor obtido é maior do que o valor indicado no certificado. Os parâmetros utilizados pelo TITV para a obtenção dos valores indicados no certificado não são conhecidos. Quando é feita a calibração UV no instrumento a ser calibrado são utilizados os parâmetros padrão. O valor nominal informado no software é o valor do certificado, por exemplo  $W_{GG \text{ certificado}} = 213.64$ , e, utilizando os parâmetros padrão, é feito o ajuste de UV para esse valor e não para o valor obtido com os parâmetros padrão,  $W_{GG \text{ calculado}} = 216.87$ . Para obter o valor mais baixo do certificado é necessária uma porcentagem de UV menor. Nos dois instrumentos CM-3720d foi feita uma calibração UV utilizando como valor de referência o valor  $W_{GG \text{ calculado}} = 216.87$ . As porcentagens de UV determinadas através dessas calibrações foram mais altas do que as obtidas com o valor de  $W_{GG}$  do certificado, mas continuam mais baixas do que as obtidas com a calibração feita de acordo com o valor  $W_{CIE}$ .

Tabela 18: Comparação dos valores do certificado dos padrões.

	W CIE calculado por R	W CIE do certificado	W GG calculado por R	W GG do certificado
TITV1	77.99	78.16	62.46	59.17
TITV2	98.95	99.06	107.99	104.50
TITV3	117.19	117.37	147.30	143.90
TITV4	135.52	135.70	186.37	182.93
TITV5	149.90	150.20	216.87	213.64

Para uma estimativa da sensibilidade da calibração UV a porcentagem de UV determinada durante a calibração foi variada em intervalos de 0.1%. Uma

variação da porcentagem de UV em 1% teve um impacto sobre o grau de brancura da mesma amostra de 0.8 – 1.0 unidades de  $W_{GG}$ .

#### 4.2.2. Medições das amostras

As 38 amostras envolvidas nas avaliações visuais, o substrato utilizado para a preparação das amostras e os 5 padrões das escala de algodão do TITV foram medidas sob diferentes condições nos cinco instrumentos envolvidos no trabalho. Para a avaliação dos resultados em  $W_{CIE}$ , o valor médio das 44 amostras obtido sob as diversas condições foi comparado, conforme gráfico abaixo onde são indicados o instrumento, a abertura de medição e a forma de ajuste de UV. O ajuste de UV sempre foi feito com a amostra mais branca da escala de padrões TITV, conforme descrito anteriormente. A diferença é o valor utilizado como referência, uma vez seu valor de calibração e  $W_{CIE}$  e outra vez o valor  $W_{GG}$  de seu certificado.

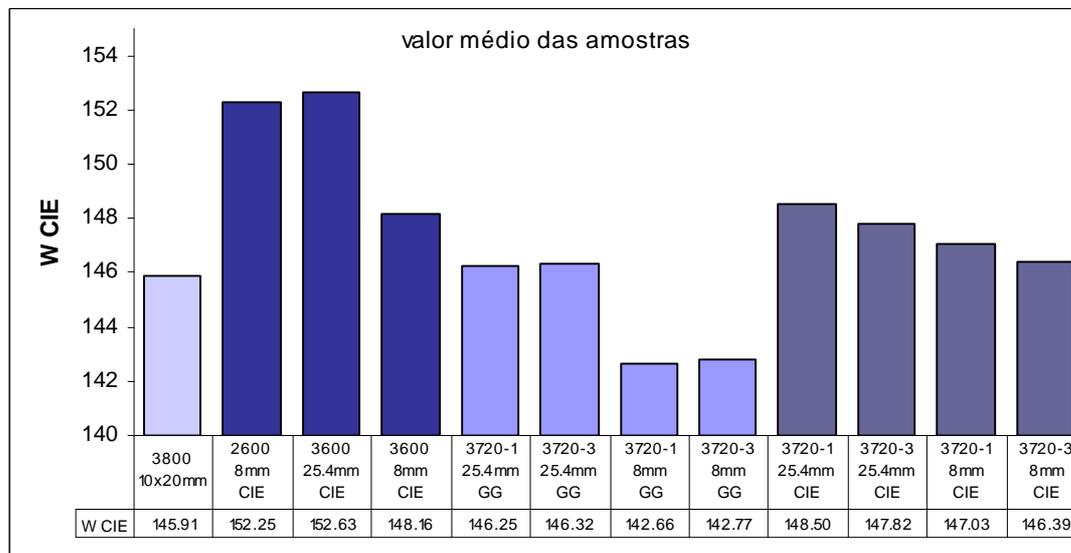


Figura 60: Comparação em  $W_{CIE}$  entre instrumentos e configurações.

Na avaliação dos resultados obtidos pelos 2 instrumentos CM-3720d, cuja calibração UV é feita por método tradicional de filtro, percebe-se uma pequena diferença entre os mesmos. As Tabelas 19 e 20 resumem as diferenças encontradas.

Tabela 18:  $\Delta W_{CIE}$  entre os 2 instrumentos (1 e 3).

	calib.GG	calib.CIE
8mm	0.11	0.64
25.4mm	0.07	0.68

Tabela 20:  $\Delta W_{CIE}$  entre os 2 tamanhos de abertura (8mm e 25.4mm).

	calib.GG	calib.CIE
1	3.59	1.47
3	3.55	1.43

A Tabela 19 mostra que com uma calibração feita por  $W_{GG}$  os dois instrumentos se aproximam quase perfeitamente, tanto para a abertura pequena quanto para a abertura grande. No caso da calibração feita por  $W_{CIE}$  a diferença entre instrumentos é um pouco maior.

A Tabela 20 compara os resultados obtidos com aberturas de medição diferentes. Quando a calibração é feita por  $W_{GG}$ , a diferença é maior do que quando a calibração é feita por  $W_{CIE}$ . Isso é válido para ambos os instrumentos.

Os dois instrumentos com calibração UV feita de forma numérica, CM-2600d e CM-3600d, apresentaram resultados com uma diferença de  $W_{CIE} = 0.38$ , resultados mais próximos do que os obtidos por calibração e ajuste de UV também feitos por  $W_{CIE}$  no dois equipamentos com calibração por posicionamento de filtro. Esses resultados foram obtidos por dois instrumentos com aberturas de medição e tamanhos de esfera integradora diferentes, mas a relação entre abertura e esfera ficou semelhante, 0.6% e 0.7% respectivamente. Em comparação com os outros instrumentos, os resultados obtidos por esses dois instrumentos utilizando sua maior abertura de medição são aproximadamente 6 pontos de  $W_{CIE}$  mais altos do que os resultados obtidos pelos outros instrumentos. Com a abertura menor os resultados do CM-3600d são em média 4.47 pontos de  $W_{CIE}$  menores e se aproximam aos valores obtidos com os outros instrumentos.

Os resultados médios obtidos pelo instrumento de referência CM-3800d são mais bem aproximados pelos dois instrumentos CM-3720 com a abertura grande e uma calibração UV feita por grau de brancura Ganz-Griesser. A diferença é apenas  $W_{CIE} = 0.34$  para o instrumento 1 e  $W_{CIE} = 0.41$  para o instrumento 3. Esses resultados podem ser considerados como muito bons, uma vez que os resultados do CM-3800d se referem ao iluminante  $D_{65}$  conforme os

valores tabelados e os resultados dos CM-3720d se referem ao simulador de luz do dia do instrumento ajustado por calibração.

As medições da escala de padrões feitas sob as diferentes condições foram comparadas com os respectivos valores do certificado de calibração e os resultados são apresentados na Figura 61 onde são indicados o equipamento, o tamanho da abertura de medição utilizado e a calibração de UV (ajuste feito pelo valor  $W_{CIE}$  ou  $W_{GG}$  do padrão).

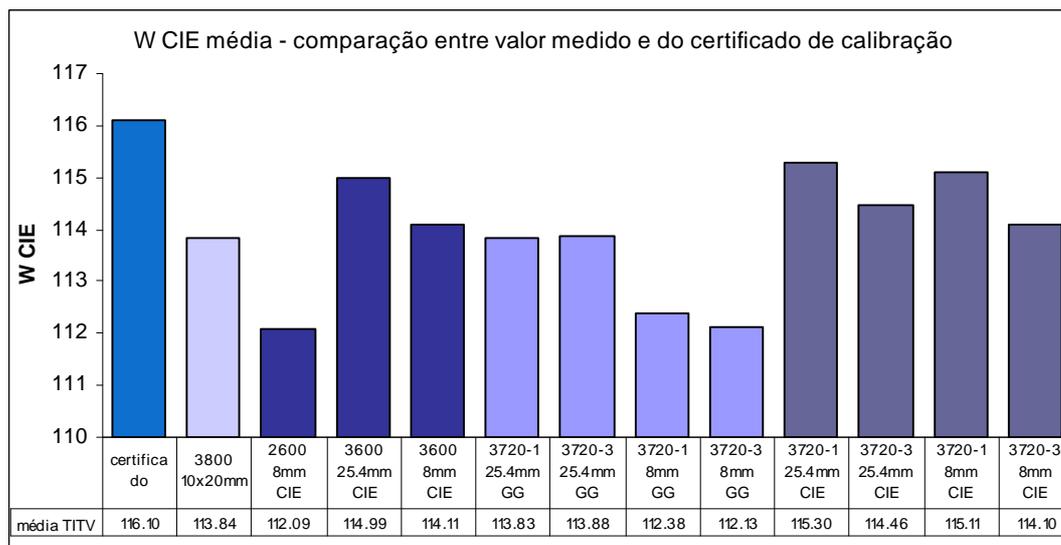


Figura 61: Comparação dos valores medidos com os do certificado.

Deve ser observado que além da média apresentada, a maioria dos valores individuais também são menores do que o valor do certificado, inclusive as medições feitas pelo instrumento de referência. Os resultados baixos obtidos pelo CM-3800d levaram inicialmente à suspeita de uma degradação dos padrões utilizados. Essa hipótese foi descartada após a avaliação das curvas de refletância do certificado de calibração e da própria medição. Um exemplo representativo das 5 comparações é apresentado na Figura 62.

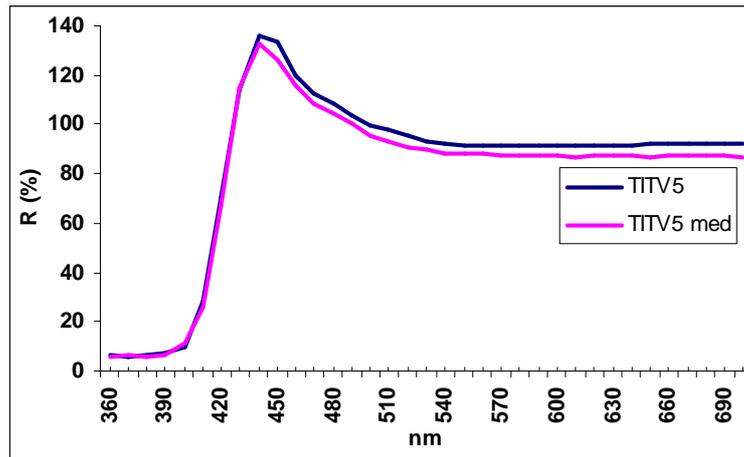


Figura 62: Comparação em R(%) entre valor medidos e de certificado.

Percebe-se uma superposição das curvas na faixa UV e no início da faixa visível (faixa azul). A partir do máximo do pico de refletância a curva formada pelos dados medidos é mais baixa do que a do certificado. Uma degradação dos padrões significaria um amarelamento dos mesmos devido à sujeira ou ao desgaste do FWA, ou que seria representado no gráfico por uma curva mais baixa na faixa azul do espectro visível, a faixa onde foi percebida nenhuma diferença significativa entre as curvas.

#### 4.2.3. Grau de brancura Ganz-Griesser

Todas as avaliações acima foram feitas em  $W_{CIE}$  e apenas o ajuste de UV em alguns casos foi feito baseado no valor de grau de brancura Ganz-Griesser do padrão. Para as mesmas medições avaliadas anteriormente, também foi calculado o grau de brancura Ganz-Griesser, esses valores  $W_{GG}$  serão avaliados agora.

Para cada configuração instrumento/abertura de medição foram determinados os parâmetros  $P$ ,  $Q$  e  $C$  específicos e o valor de controle  $dW/dS$  foi calculado. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Parâmetros  $P$ ,  $Q$ , e  $C$  para as diferentes configurações.

instrumento	abertura	P	Q	C	dW/dS
padrão		-1868.322	-3695.690	1809.441	4000
CM 2600	8 mm	-1734.919	-3431.840	1689.023	3699
CM 3600	25.4 mm	-1791.578	-3543.918	1735.724	3836
	8 mm	-1870.931	-3700.887	1806.654	4006
CM 3720-1	25.4 mm	-1900.514	-3759.405	1841.664	4069
	8 mm	-1868.322	-3695.690	1809.441	4219
CM 3720-3	25.4 mm	-1894.798	-3748.097	1833.977	4057
	8 mm	-1868.322	-3695.690	1809.441	4139

Considerando o critério dos fornecedores de padrões ( $dW/dS = 4000 \pm 10$ ), somente o valor obtido com uma configuração, CM-3600d/abertura 8mm, pode ser considerado aprovado. Se for levada em consideração a recomendação de um fornecedor de espectrofotômetros um valor  $dW/dS = 4000 \pm 100$  pode ser aceito, pois isso resultará em uma variação de no máximo 1 ponto de grau de brancura, além da configuração CM-3600d/abertura 8mm também a configuração CM-3720d/abertura 25.4mm pode ser aprovada. Isso se aplica para os dois instrumentos avaliados. Os parâmetros apresentados na tabela são os melhores possíveis após de diversas tentativas, no caso dos instrumentos com um ajuste mecânico de UV. Para os instrumentos com NUVC não existe a possibilidade de se fazer diferentes tentativas.

Os resultados obtidos com os parâmetros acima listados são apresentados na Figura 63, onde foram adotados os mesmos critérios do que para o gráfico equivalente em  $W_{CIE}$ . Pode ser observado que a diferença entre instrumentos é maior do que na avaliação em  $W_{CIE}$ . Vale lembrar que os dois valores  $W_{CIE}$  e  $W_{GG}$  foram calculados das mesmas medições feitas com as configurações de abertura de medição e calibração UV indicadas nos dois gráficos, sendo que a fórmula  $W_{CIE}$  utiliza parâmetros fixos, enquanto a fórmula  $W_{GG}$  aplica parâmetros individuais para cada instrumento.

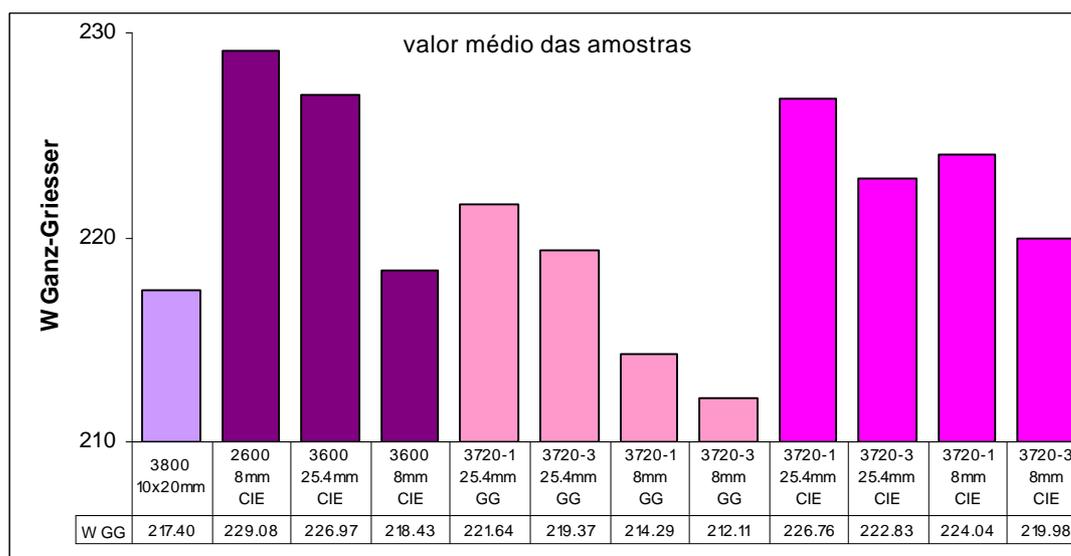


Figura 63: Comparação em  $W_{GG}$  entre instrumentos e configurações.

As escalas  $W_{CIE}$  e  $W_{GG}$  são diferentes e portanto as diferenças entre instrumentos a serem comparados nessa avaliação não podem ser comparadas diretamente. Em valores absolutos as diferenças em  $W_{GG}$  ficarão maiores do que em  $W_{CIE}$  porque uma unidade da escala  $W_{GG}$  é menor do que uma unidade da escala  $W_{CIE}$ . Uma tentativa de transformar os valores  $W_{CIE}$  em  $W_{GG}$  com o objetivo de transformar os valores das diferenças encontradas não foi bem sucedida e isso confirma novamente que não há uma correlação entre os valores obtidos por essas duas fórmulas diferentes, nem para um grupo de amostras restrito e conhecido. Foi calculada então a diferença relativa (%) em relação ao valor médio das duas condições comparadas. Os resultados são apresentados na Tabela 22. Mesmo na avaliação de diferenças relativas, os resultados médios são menos parecidos quando avaliados em  $W_{GG}$  do que em  $W_{CIE}$  mas os comentários feitos sobre semelhanças e a relação entre os instrumentos em  $W_{CIE}$  são válidos também para os resultados em  $W_{GG}$ .

Tabela 22: Comparação de valores médios em  $W_{CIE}$  e  $W_{GG}$ .

Diferença entre valores médios	$W_{GG}$		$W_{CIE}$	
	$\Delta$	$\Delta$ (%)	$\Delta$	$\Delta$ (%)
2600 8mm CIE - 3600 25.4mm CIE	2.11	0.93	0.43	0.28
3600 25.4mm CIE - 3600 8mm CIE	8.54	3.84	4.47	2.97
3720-1 25.4mm GG - 3720-3 25.4mm GG	2.28	1.03	0.07	0.05
3720-1 8mm GG - 3720-3 8mm GG	2.18	1.02	0.10	0.07
3720-1 25.4mm GG - 3720-1 8mm GG	7.35	3.37	3.59	2.48
3720-3 25.4mm GG - 3720-3 8mm GG	7.26	3.36	3.55	2.46
3720-1 25.4mm CIE - 3720-3 25.4mm CIE	3.93	1.75	0.68	0.46
3720-1 8mm CIE - 3720-3 8mm CIE	4.06	1.83	0.64	0.44
3720-1 25.4mm CIE - 3720-1 8mm CIE	2.73	1.21	1.46	0.99
3720-3 25.4mm CIE - 3720-3 8mm CIE	2.85	1.28	1.43	0.97

A Tabela 23 apresenta o erro normalizado para as medições do substrato, agora expressas em  $W_{GG}$ , onde 3 de 12 configurações não atendem ao critério  $|E_n| \leq 1$ . Como a comparação foi feita com medições de uma amostra sem FWA as diferenças encontradas não podem ser atribuídas à calibração UV e tampouco à metodologia de medição, pois as mesmas medições transformadas em  $W_{CIE}$  foram consideradas compatíveis anteriormente.

Tabela 23: Erro normalizado das medições do substrato ( $W_{GG}$ ).

	3800 10x20mm	2600 8mm CIE	3600 25.4mm CIE	3600 8mm CIE	3720-1 25.4mm GG	3720-1 8mm GG	3720-3 25.4mm GG	3720-3 8mm GG	3720-1 25.4mm CIE	3720-3 25.4mm CIE	3720-1 8mm CIE	3720-3 8mm CIE
$E_n$	-0.57	2.53	0.79	-1.30	0.54	0.69	-0.13	-1.15	0.11	-0.39	0.03	-0.98

A falta de reprodutibilidade dos resultados entre instrumentos e configurações também pode ser concluída da Figura 64.

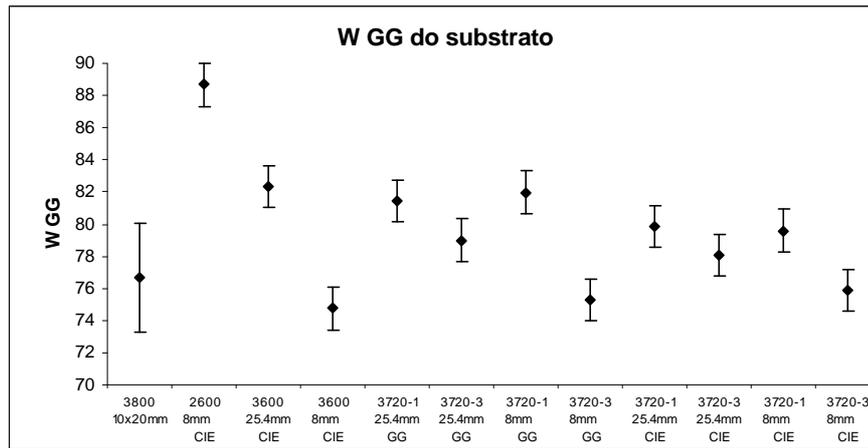


Figura 64: Comparação de medições do substrato ( $W_{GG}$ ).

De todas as avaliações acima em  $W_{CIE}$  e  $W_{GG}$  pode ser concluído que o ajuste de UV baseado em  $W_{GG}$  resulta nos resultados mais compatíveis entre instrumentos (vide Figuras 60 e 63), mas a avaliação do grau de brancura de amostras apresentou resultados com maior reprodutibilidade em  $W_{CIE}$  (vide Tabela 22). A causa talvez seja que os parâmetros em sua maioria não atenderam ao critério  $dW/dS = 4000 \pm 10$ . Deve ser feita uma nova tentativa com a escala de padrões em poliéster para tentar obter parâmetros mais próximos ao especificado, conforme mencionado por Mensak e Möhring (2002).

Um indício que os parâmetros estão contribuindo para a falta de uniformidade entre os instrumentos é a Tabela 24 onde as diferenças relativas entre instrumentos são maiores com os parâmetros ajustados do que com os parâmetros padrão.

Tabela 24: Comparação de valores médios em  $W_{GG}$ .

Diferença entre valores médios	W GG (ajustado)		W GG (padrão)	
	$\Delta$	$\Delta$ (%)	$\Delta$	$\Delta$ (%)
2600 8mm CIE - 3600 25.4mm CIE	2.11	0.93	1.84	0.79
3600 25.4mm CIE - 3600 8mm CIE	8.54	3.84	8.79	3.85
3720-1 25.4mm GG - 3720-3 25.4mm GG	2.28	1.03	0.27	0.12
3720-1 8mm GG - 3720-3 8mm GG	2.18	1.02	8.10	3.77
3720-1 25.4mm GG - 3720-1 8mm GG	7.35	3.37	7.24	3.37
3720-3 25.4mm GG - 3720-3 8mm GG	7.26	3.36	0.60	0.27
3720-1 25.4mm CIE - 3720-3 25.4mm CIE	3.93	1.75	1.35	0.61
3720-1 8mm CIE - 3720-3 8mm CIE	4.06	1.83	1.48	0.67
3720-1 25.4mm CIE - 3720-1 8mm CIE	2.73	1.21	2.69	1.21
3720-3 25.4mm CIE - 3720-3 8mm CIE	2.85	1.28	2.82	1.28

### 4.3.

#### Avaliações visuais

##### 4.3.1.

#### Classificação da cabine

As avaliações visuais foram feitas em uma cabine portátil The Judge II do fornecedor Gretag Macbeth. A mesma foi avaliada conforme a norma ASTM E 1729-96.

Conforme mostra a Tabela 25 a cor do interior da cabine atende à norma. A incerteza de medição similar nas medições da base e das outras partes da cabine indica um bom estado de conservação da cabine, pois um desgaste da base, a parte mais exposta a manuseio, sujeira, arranhões etc. durante a utilização da cabine, resultaria em um desvio padrão elevado entre os pontos de medição. Isso refletiria em uma incerteza maior para a base do que para as outras partes da cabine.

Tabela 25: Cor do interior da cabine.

Cor da cabine	Munsell			
	Value	$\pm U (k=2)$	Chroma	$\pm U (k=2)$
Base	7.0	0.02	0.1	0.08
Fundo	7.0	0.02	0.0	0.08
Lateral esquerda	7.0	0.03	0.1	0.10
Lateral direita	7.0	0.07	0.0	0.07

A cabine foi utilizada para as avaliações visuais em três condições de iluminação diferentes:

- com duas lâmpadas simuladoras de luz do dia  $D_{65}$  (Gretag Macbeth 6500, F20T12/65 20W Part No. 20115033)
- com duas lâmpadas simuladoras de luz do dia  $D_{65}$  (Gretag Macbeth) + uma lâmpada UV (Philips, F20T12/BLB 20W)
- com três lâmpadas simuladoras de luz do dia  $D_{65}$  (GTI ColorMatcher, 6500K Color Viewing Lamp, F20T12/CM65 20W)

As primeiras duas condições correspondem às condições originais da cabine onde as duas lâmpadas  $D_{65}$  ocupam o primeiro terço da cabine e a lâmpada UV se encontra na posição mais próxima de sua frente. Para a terceira condição foi preparada uma luminária especial que substitui a luminária original da cabine portátil. Essa nova luminária permite que sejam ligadas três lâmpadas ao mesmo tempo. As três lâmpadas  $D_{65}$  foram distribuídas de forma equidistante dentro da cabine. O critério para a escolha da lâmpada  $D_{65}$  GTI foi sua SPD na faixa UV onde a quantidade de radiação é maior do que a da lâmpada  $D_{65}$  Judge e menor do que a da condição  $D_{65}$  + UV Judge. Sua classificação para a faixa UV é D, enquanto a das outras duas condições é E, conforme Tabela 27.

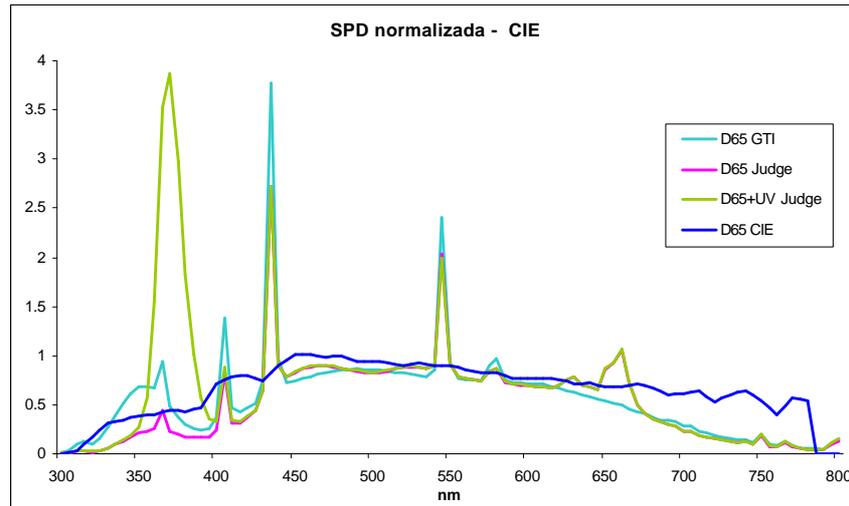


Figura 65: SPD normalizada de D<sub>65</sub> e das 3 condições de iluminação.

O desempenho da cabine foi avaliado nessas três condições. A uniformidade foi determinada através de medições em 9 pontos equidistantes na área central da cabine, definida como sendo de aproximadamente 15cm de sua lateral. Como nível de iluminância foi considerada a média dos valores dos 9 pontos. O nível de iluminância e a uniformidade da cabine foram determinados através de medições de irradiância feitas com o espectrorradiômetro de bancada, modelo OL750D, marca Optronic. Este equipamento é composto por um controlador; um detector de alta sensibilidade, modelo OL-750-HSD-301C; um monocromador duplo, modelo OL750; um receptor co-seno, o qual foi utilizado um cabo ótico e um telescópio, modelo OL 730-9. Os resultados em iluminância  $E_p$  foram obtidos das medições em irradiância através do seguinte cálculo:

$$E_p [lm/cm^2] = Y [W/cm^2] 683 [lm/W] \quad (121)$$

$$Y = \sum_{380}^{780} E_{e,\lambda} \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (122)$$

onde:

$E_{e,\lambda}$  é a irradiância espectral ( $W/cm^2nm$ )

$\bar{y}(\lambda)$  são os valores triestímulos espectrais - CIE 1931

$\Delta\lambda$  é o intervalo de comprimento de onda (nm)

$$E_p [lux] = E_p [lm/cm^2] * 1000 \quad (123)$$

Os resultados apresentados são a média das medições nos 9 pontos. A Tabela 26 mostra os resultados que aprovam a cabine nesse quesito para cores médias e uso geral, conforme a norma.

Tabela 26: Uniformidade e nível de iluminância da cabine.

ASTM E 1729	D65 Judge	D65+UV Judge	D65 GTI
Iluminância (lx)	996.0	845.8	1062.9
U ± (lx) k=2	3.4	2.9	3.9
Uniformidade (%)	5.4	6.1	7.0

Para a determinação da SPD das três condições de iluminação, também foi utilizado o espectrorradiômetro de bancada, modelo OL750D, marca Optronic com a mesma configuração acima descrita. As medições dos 9 pontos foram feitas dentro da cabine na área central, na condição real das posteriores avaliações visuais. Os valores de irradiância utilizados para a classificação são a média das medições nos 9 pontos. Os resultados da Tabela 27 mostram que em nenhuma condição a cabine atende ao requisito de classificação BC da norma. O índice  $MI_{UV}$  das fontes D<sub>65</sub> Judge e D<sub>65</sub>+UV Judge mostra que o acréscimo de UV resulta em uma condição de iluminação inferior e não deve ser feito. A melhor opção para amostras não-fluorescentes é a fonte D<sub>65</sub> Judge enquanto a fonte D<sub>65</sub> GTI é a mais indicada para a avaliação de amostras fluorescentes

Tabela 27: Classificação conforme CIE 51.2.

CIE 51.2	D65 Judge	D65+UV Judge	D65 GTI
$MI_{vis}$	0.61	0.62	1.07
$MI_{UV}$	3.91	6.98	1.37
Classificação	CE	CE	DD

#### 4.3.2.

##### Definição do painel de observadores

Para definir a composição do painel de observadores, diversos funcionários do SENAI/CETIQT e alguns outros membros, a maioria experientes e envolvidos em avaliações de cor durante seu trabalho, foram testados por sua aptidão visual. Alguns membros porém, não avaliam cores durante sua rotina diária e tem pouca experiência passada com o assunto.

Os testes de aptidão visual foram executados conforme norma ASTM E 1499-97 (Gomes, 2003). Todos os testados apresentaram uma visão de cor normal. O escore no teste de 100 tonalidades Farnsworth-Munsell foi utilizado como critério para a composição do painel de 14 observadores dos quais 43% foram classificados como tendo uma aptidão de visão de cor “superior” e 57% uma aptidão “média”. Esses resultados classificam o painel de observadores como todo como sendo acima da média, pois 16% da população (exceto os com deficiência de visão de cor) normalmente são classificados com “superior”, 68% como “médio” e 16% como “fraco” (Farnsworth, 1957). A Tabela 28 apresenta os resultados individuais dos observadores.

Tabela 28: Resultados do teste Farnsworth-Munsell.

Observador	Erros	Classificação
1	48	Média
2	0	Superior
3	8	Superior
4	8	Superior
5	8	Superior
6	12	Superior
7	12	Superior
8	20	Média
9	20	Média
10	20	Média
11	24	Média
12	32	Média
13	16	Média
14	20	Média

#### 4.3.3. Coleta de avaliações visuais

Os 14 observadores fizeram dois tipos de avaliações, primeiro uma formação de seqüência de amostras e segundo a escolha da amostra mais branca entre três. Todas as avaliações foram feitas na cabine acima descrita sob as três condições:  $D_{65}$  Judge,  $D_{65+UV}$  Judge e  $D_{65}$  GTI. Os observadores foram orientados para avaliar as amostras na região central da cabine. Todos os observadores fizeram os testes duas vezes em dias diferentes. Os testes foram feitos em duas etapas e as amostras foram apresentados para todos os observadores na mesma ordem, porém a definição dessa ordem foi aleatória e não seguiu os conceitos de escolha das amostras abaixo descritos.

Para o primeiro teste, duas seqüências de alvejamentos foram escolhidas, a primeira formada pelas amostras 1-7 preparadas com o FWA Leukophor BSBB2, a segunda formada pelas amostras 67-72 preparadas com o FWA Leukophor BPF. Em ambos os casos nenhum corante foi acrescentado. Foi solicitado aos observadores que ordenassem as amostras em ordem crescente de brancura. As Figuras 66 e 67 abaixo mostram a evolução do FWA em termos de  $W_{CIE}$  e  $T_{CIE}$  com o aumento de sua concentração. Os gráficos são apresentados sem escala, pois a mesma dependerá do iluminante.

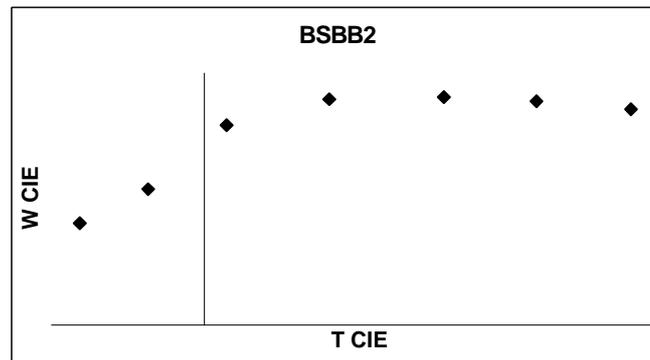


Figura 66: FWA BSBB2 em concentração crescente (0.1% – 2.0%).

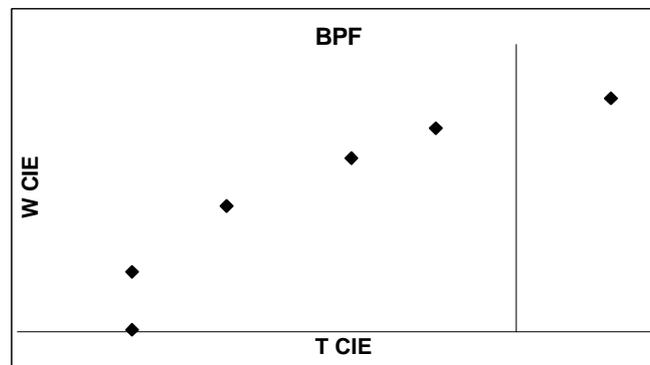


Figura 67: FWA BPF em concentração crescente (0.1% – 1.5%).

Para o segundo teste, diversos trios de amostras que seguem dois conceitos de escolha das amostras diferentes foram apresentados aos observadores com a pergunta “Qual é a amostra mais branca?”. Uma decisão foi forçada, ou seja a resposta que as amostras são iguais não foi aceita. As tabelas 29 - 33 apresentam partes das Tabelas 7 e 10 e mostram a posição das amostras escolhidas.

No primeiro conjunto foi aumentada a quantidade dos corantes matizadores utilizados nos diferentes trios. A quantidade de FWA foi mantida constante, como mostram as Tabelas 29 e 30:

Tabela 29: Trios do FWA BPF com aumento de matizadores.

trio 1		119	69	131			% de FWA fixa
trio 2	75		69		87		
trio 3	125		69			137	
	← Violeta 3B			Azul N-6GS →			

Tabela 30: Trios do FWA BSBB2 com aumento de matizadores.

trio 1		109	7	116		% de FWA fixa
trio 2	14		7		48	
	← Preto DD			Amarelo 5GL →		

No segundo conjunto, a quantidade de corantes matizadores foi mantida constante e a quantidade de FWA foi alterada, conforme Tabelas 31 e 32.

Tabela 31: Trios do FWA BPF com aumento do FWA.

trio 1	76		70		88	↑ Aumento de FWA
trio 2	75		69		87	
trio 3	74		68		86	

Tabela 32: Trios do FWA BSBB2 com aumento do FWA.

trio 1	12		5		46	↑ Aumento de FWA
trio 2	11		4		45	
trio 3	10		3		44	

Ainda foram avaliados dois trios onde em um trio uma amostra foi escolhida fora dos conceitos utilizados para a sua escolha (Tabela 33). O objetivo foi de verificar a capacidade dos observadores de detectar esse “outlier”.

Tabela 33: Dois trios incluindo um “outlier”.

trio 1		76		70		88	↑ Aumento de FWA
trio 2	80		76			88	
	← Violeta 3B			Azul N-6GS →			

As diferenças em  $W_{CIE}$  e  $T_{CIE}$  entre as amostras dos trios são acima dos limites de perceptibilidade de  $W_{CIE} = 3.0$  e  $T_{CIE} = 0.5$  em ambos os atributos ou em pelo menos um para todas as combinações de amostras avaliadas, exceto entre as amostras 70 e 88, ou seja os observadores deverão ser capazes de distinguir uma diferença e de julgar uma das três amostras como sendo a mais branca.

Para esse segundo conjunto de amostras, a repetitividade dos julgamentos de um mesmo observador entre a primeira e segunda sessão foi analisada. Foi confirmada a baixa reprodutibilidade de avaliações visuais mencionada em quase todos os trabalhos publicados. Sob D65 Judge 63% dos observadores repetiram sua avaliação, sob D65+UV Judge e sob D65 GTI a porcentagem foi de 52%.