



Introducción a xDNA

## Antecedentes

La interacción de la luz con el material presenta dos propiedades únicas que se pueden aprovechar en el proceso de medición para aprender y comprender mejor la estructura y la composición de un material o laca. La primera propiedad que podemos considerar es el hecho de que todos los materiales son dispersivos. Con ello nos referimos que la capacidad de un material para flexionar la luz (su coeficiente de refracción) es distinto para la luz azul (40 nm) que para la luz roja (700 nm). Este cambio en la capacidad de flexión existe independientemente del color aparente (propiedad absorbente) que tenga el material. Incluso un material que parezca negro o brillante (como un espejo) presenta dispersión debido al hecho de que la luz no sólo interactúa en la superficie, sino que penetra bajo la superficie mientras es reflejada o absorbida.<sup>1</sup> La segunda propiedad que cabe tener en cuenta es la dispersión de la luz dentro de un material. La dispersión de la luz dentro de un material se puede describir de distintas formas, pero en todos los casos la naturaleza de la dispersión también depende de la longitud de onda. La luz azul dispersa de una forma distinta a como lo hace la luz roja.

Todos los materiales dispersan luz en algún grado, incluso un cristal aparentemente transparente. Realizando mediciones espectrofotométricas sensibles de la luz que dispersa un material (o pintura) y comparando las minúsculas desviaciones en la dispersión de la luz azul frente a la luz roja, es posible determinar la composición física y la estructura del material. La energía debe mantenerse. Así, si comprendemos las características de la energía de la iluminación y medimos las características de la luz que devuelve un material,

podemos resolver modelos cada vez más complejos para determinar la composición y la estructura de materiales y lacas. La luz solamente se puede reflejar, refractar, dispersar o absorber, y la energía no se destruye.<sup>2</sup>

Quizás el modelo más sencillo que podemos aplicar es la Teoría del Medio Efectivo, que deriva de la teoría electromagnética. La Teoría del Medio Efectivo afirma que, independientemente de lo complejo que sea el material, podemos tratarlo como un solo material homogéneo. Una pintura con 3 capas y 9 ingredientes se trata como un solo material compuesto por la media ponderada de los ingredientes, tomando en consideración su distribución en las capas, el grosor de las capas, y la estructura del límite entre dos capas adyacentes. Una laca de una formulación concreta (receta de ingredientes y estructura de capas definida) se caracteriza por sus propiedades únicas de dispersión. Si algo cambia en la formulación, las propiedades también cambiarán. Aunque lo que cambie sea la distribución del tamaño medio de las partículas, las propiedades de dispersión cambiarán.

<sup>1</sup> En realidad, lo que nos interesa es la constante dieléctrica del material, que es dispersiva. El índice de refracción complejo (potencia de flexión + absorción) es proporcional a la raíz cuadrada de la constante dieléctrica.

<sup>2</sup> Existen muchas otras formas de interacción de la luz con el material, y otros temas como la polarización que podrían ser objeto de debate, pero por motivos de simplicidad los omitiremos en este documento. El caso especial de la interferencia se menciona más tarde, al tratar algunos pigmentos de efectos especiales.

Junto con la Teoría del Medio Efectivo, uno de los métodos más sencillos para caracterizar el comportamiento de dispersión de la luz es medir en un sistema de coordenadas los puntos en los que se dispersa la luz en comparación con los puntos donde emerge de la muestra. Podemos representarlo como una desviación, de frente/del revés y de lado a lado con la magnitud correspondiente a la energía de la luz que no se absorbe. Cuanta más luz se dispersa/refleja en una dirección determinada, mayor la magnitud. Si repetimos este proceso por cada longitud de onda, podemos analizar la naturaleza dispersiva del material. Partiendo de esta analogía, un material que sea uniformemente reflectivo a todas las longitudes de onda y disperse la luz en todas las direcciones no presentará desviaciones en ninguna dirección. Un material que tiene un comportamiento similar es el Spectralon™. Spectralon es uniformemente blanco difuso bajo todas las geometrías de iluminación y desde todos los ángulos de observación. El Spectralon bien preparado no presenta ningún tipo de brillo, incluso a ángulos de incidencia extremos. La forma más fácil de calcular la desviación de la energía es representar cada ángulo de observación en forma de vector fijo, dibujado desde el centro de la muestra hasta el centro de la pupila del espectrofotómetro. Se crea un vector por cada longitud de onda y ángulo de observación, siendo la magnitud la cantidad de energía medida. La desviación se deriva de una suma vectorial de todos los ángulos de observación, longitud de onda a longitud de onda, con lo que se obtiene un solo vector de desviación por cada longitud de onda. Este proceso de aplicación de un supuesto de la Teoría del Medio Efectivo junto con la computación de una suma vectorial es lo que nosotros llamamos Análisis Numérico Digital de X-Rite o xDNA™, y se describe en detalle en el presente documento.

## xDNA

xDNA es un método para resumir los datos espectrales multiángulo en una representación espectral bidimensional o tridimensional. xDNA es una suma ponderada de las direcciones de medición, siendo las ponderaciones los factores de reflectancia para cada dirección. El resultado de la suma es un espectro de puntos en un espacio 2D o 3D, un punto por cada longitud de onda medida.

La suma vectorial ponderada también se escala por la longitud de la suma vectorial de un reflector Lambertiano blanco ideal con el objetivo de lograr que los valores de xDNA sean comparables con los valores de reflectancia típicos. El sistema de coordenadas de xDNA consiste en la dirección especular (eje z), la proyección de la dirección de iluminación ortogonal a especular (eje y) y el producto de ambas direcciones (eje x).

Para describir una dirección de medición utilizamos:

- El ángulo de iluminación de la normal a la superficie;
- El ángulo aspecular de detección,  $y$ ;
- El ángulo azimut de detección de la dirección de iluminación.

Separamos los ángulos con el texto "as" y "az". Por ejemplo, la medición con una dirección de iluminación de 45°, ángulo aspecular de 25°, y azimut de detección de 90° se denota 45as25az90. Las coordenadas (x, y, z) de la dirección de medición  $\psi$  as  $\Phi$  az  $\theta$  son pues  $(\sin(\Phi)*\sin(\theta), \sin(\Phi)*\cos(\theta), \cos(\Phi))$ .

## Ejemplo de xDNA

La tabla 1 muestra los espectros y las coordenadas xDNA correspondientes para una muestra medida.

**Tabla 1. Datos espectrales de diez ángulos y coordenadas xDNA**

WL	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0	x	y	z
400	34.1	98.5	8.1	43.2	6.9	4.8	1.5	1.4	1.3	1	-0.08	5.62	24.89
410	28.6	75.9	5.4	40.9	4.8	6.5	1.5	1.4	1.5	1	-0.04	5.09	20.55
420	33.4	49.6	4	30.9	3.5	7.2	1.3	1.3	1.7	1	-0.03	3.52	16.28
430	49.1	31.3	3.5	21	3.2	6.6	1.1	1.1	1.8	1	-0.02	1.70	14.56
440	75.5	21.4	4.2	13.9	3.7	5.2	0.9	0.9	1.7	1	-0.03	-0.13	15.82
450	112.6	18.1	5.8	9.8	5.1	3.8	0.8	0.8	1.5	1	-0.04	-1.94	19.91
460	153.6	21.1	8.5	8.3	7.4	2.9	0.8	0.8	1.3	0.9	-0.06	-3.46	25.94
470	184.9	29.8	12.1	9	10.4	2.3	0.8	0.8	1.1	0.9	-0.10	-4.29	31.95
480	197	44.7	16	11.9	13.6	2	0.9	0.9	1	0.9	-0.14	-4.06	36.64
490	185.2	67.3	19.2	17.5	16.4	2.1	1	1	1	0.9	-0.16	-2.52	39.47
500	158.4	93.6	20.4	25.9	17.4	2.4	1.1	1.1	1.1	0.9	-0.17	-0.15	40.74
510	127.5	117.8	19.4	36.2	16.5	3.1	1.3	1.2	1.1	0.9	-0.17	2.43	40.98
520	99.4	132.8	17.1	46.6	14.5	4.2	1.5	1.4	1.2	0.9	-0.16	4.66	40.15
530	77.6	131.3	14.3	53.1	12.1	5.7	1.6	1.5	1.4	0.9	-0.13	5.91	37.46
540	60.6	119.5	11.6	54.3	9.8	7.1	1.6	1.5	1.5	0.9	-0.11	6.31	33.40
550	46.8	101.1	9.3	50.7	7.9	8.3	1.6	1.5	1.7	0.9	-0.09	6.08	28.41
560	37.4	82.6	7.5	44.1	6.4	8.7	1.4	1.4	1.9	0.9	-0.06	5.44	23.62
570	31.2	67	6.1	37	5.2	8.5	1.3	1.2	1.9	0.9	-0.06	4.67	19.58
580	27.8	53.8	5.1	30.5	4.4	7.7	1.1	1.1	1.8	0.9	-0.04	3.85	16.32
590	27	43.1	4.3	24.8	3.7	6.7	1	1	1.7	0.9	-0.03	3.07	13.85
600	29.2	34.8	3.8	20.2	3.3	5.8	0.9	0.9	1.6	0.9	-0.03	2.33	12.29
610	35.2	28.3	3.7	16.5	3.2	4.9	0.8	0.8	1.4	0.8	-0.03	1.55	11.65
620	44.9	23.8	3.7	13.7	3.3	4.2	0.7	0.7	1.3	0.8	-0.02	0.81	11.91
630	58.6	20.7	4.1	11.6	3.6	3.6	0.7	0.7	1.1	0.8	-0.03	0.02	13.05
640	76.1	18.4	4.8	9.8	4.2	3.1	0.7	0.7	1	0.8	-0.03	-0.83	14.90
650	98.5	18.5	6	8.8	5.2	2.7	0.7	0.7	1	0.8	-0.05	-1.70	17.93
660	124.1	20.2	7.5	8.4	6.6	2.4	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.05	-2.59	21.73
670	150.6	24	9.5	8.7	8.3	2.2	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.07	-3.38	26.12
680	175.1	29.6	11.7	9.6	10.2	2.1	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.08	-3.97	30.62
690	194.4	37.5	14.1	11.3	12.2	2	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.11	-4.28	34.88
700	213	47.5	17	13.7	14.6	2.1	0.9	0.9	0.9	0.9	-0.14	-4.42	39.54

## Ejemplo de xDNA

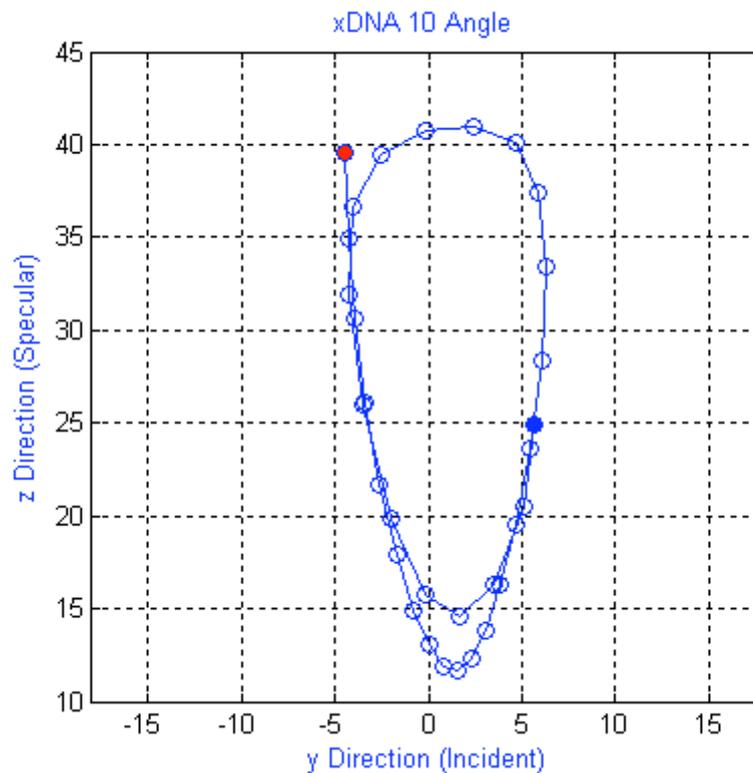
La tabla 1 muestra las coordenadas (x, y, z) de las direcciones de medición. Si se ponderan dichas coordenadas con las reflectancias a 700 nm del ejemplo anterior se obtiene  $x = 17*(-0,42) + 14,6*(0,42) + 0,9*(-0,71) + 0,9*(0,71) = -1,01$ , mientras que  $y = -32,94$ , y  $z = 294,99$ ; al dividir la longitud del vector suma del reflector blanco (7,46) se obtienen los valores de la tabla 1.

**Tabla 2. Coordenadas (x, y, z) de la dirección de medición**

	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0
x	0.00	0.00	-0.42	0.00	0.42	0.00	-0.71	0.71	0.00	0.00
y	-0.26	0.26	0.00	0.42	0.00	0.71	0.50	0.50	0.97	0.94
z	0.97	0.97	0.91	0.91	0.91	0.71	0.50	0.50	0.26	-0.34

La figura 1 es un gráfico de la proyección (y, z) del xDNA de la misma muestra.

**Figura 1. Gráfico xDNA**



## Geometrías

La metodología xDNA se aplica a cualquier geometría multiángulo. La geometría necesaria para medir una determinada clase de materiales dependerá de las propiedades físicas de las muestras objeto de la medición. Por ejemplo, los materiales difusos se pueden caracterizar con precisión mediante la medición de un solo ángulo. Tradicionalmente se consideraba suficiente utilizar tres ángulos especulares positivos para la caracterización de pinturas con pigmentos metálicos. La medición adecuada de lacas con pigmentos de efectos especiales y perlados exige ángulos adicionales más allá de las direcciones multiángulo tradicionales.

## Principios de xDNA

El espectro xDNA se rige por dos principios básicos, uno visual y uno estructural.

- Principio visual: El espectro xDNA representa la apariencia del color de la superficie medida.
- Principio estructural: La forma del espectro xDNA representa las propiedades ópticas de la superficie medida.

Otra forma de plantear el principio estructural es que la forma de los espectros xDNA representa la formulación. Conforme a estos principios, dos muestras cuyos espectros xDNA tengan la misma forma pero una posición y una orientación espacial distinta tendrán una apariencia de color distinta, siendo la diferencia en la posición y la orientación de su espectro xDNA un indicador de diferencias en el proceso.

## Transformaciones xDNA

La transformación de espectros xDNA tiene varios objetivos. Algunos de ellos son:

- Distinguir las diferencias de proceso de las de formulación;

- Controlar la estabilidad del proceso;
- Guiar los cambios de procesos para compensar la variación normal en la formulación de la laca.

La separación entre proceso y formulación no es exacta, y es importante tener en cuenta que lo que se mide es el resultado final de la relación entre ambas. Por ejemplo, los cambios en el tamaño de las partículas o escamas modificarán un proceso aunque los parámetros de la máquina no cambien. Además, algunos aditivos para pintura de automóviles, como sílice pirógena, pueden dificultar la distinción entre los cambios de formulación y de proceso. La sílice pirógena se emplea para controlar la orientación de las escamas metálicas en la pintura. El aditivo debe ser invisible y, como tal, su índice de refracción suele coincidir con el índice de refracción de los solventes comunes. Su impacto en la medición es invisible, a excepción de su efecto sobre la orientación de las escamas. En consecuencia, el personal que compare los perfiles xDNA de dos muestras de una pintura determinada deberá realizar una investigación más detallada para determinar si las diferencias se debían a las variables del proceso, como la velocidad de flujo y la atomización, o a la presencia de sílice pirógena.

El efecto de los parámetros de los equipos de aplicación es característico de cada equipo. En consecuencia, aunque dos muestras pueden tener el mismo espectro xDNA con la misma forma, y clasificarse como diferencias de proceso, no existe ningún criterio puramente óptico que pueda determinar si la diferencia se debe a distintos parámetros en el mismo equipo, distintos equipos de aplicación, aditivos para controlar la orientación de las escamas, diferencias de humedad u otras condiciones que afecten al proceso de aplicación.

## Traslación, rotación y escala

Para determinar la equivalencia de las formas de los espectros xDNA, X-Rite utiliza las operaciones lineales de traslación, rotación y escala. Todas las operaciones de transformación se realizan conforme a un estándar. El vector de traslación, la matriz de rotación y el factor de escala se calculan a la vez, utilizando un algoritmo de Procrustes para calcular una concordancia de mínimos cuadrados del espectro xDNA transformado con el espectro xDNA estándar. Para comparar con el estándar, los resultados intermedios de las operaciones de traslación y rotación también se trasladan para centrarlos en el centro del estándar.

La traslación de un espectro xDNA es el promedio de desviación 3D del estándar a todas las longitudes de onda. La magnitud de la traslación se indica como  $xT$ , y los componentes individuales  $xTx$ ,  $xTy$  y  $xTz$ . La traslación de un espectro xDNA para centrarlo en el centro del estándar se indica como  $xDNA_t$ . El factor dominante de las diferencias traslacionales entre dos muestras de la misma receta equivalente indica una diferencia de proceso. Por ejemplo, los cambios en el flujo y la atomización en el proceso de aplicación de la pintura modificarán el tamaño y la energía cinética de las gotas que se adhieren a la muestra y la forma en la que lo hacen.

La rotación del espectro trasladado  $xDNA_t$  con las dos primeras rotaciones se llama  $xDNA_a$ . La rotación suele ser una característica vinculada a los cambios de proceso y de distribución de la receta. Por ejemplo, el personal puede observar una diferencia en la rotación de un proceso de pintura debido a un cambio de proceso que provoca un cambio de distribución del tamaño de las partículas de la receta o bien un cambio en el tamaño y/o la orientación de las partículas que se adhieren a la muestra debido a dichos cambios.

La rotación se obtiene descomponiéndola en tres rotaciones realizadas en el siguiente orden:

1. Rotación en el plano xy (azimut  $xR$ )
2. Rotación en el plano xz (colatitud  $xR$ )
3. Rotación en el plano yz (alineación  $xA$ )

El resultado de la escala del espectro  $xDNA_a$  se indica como  $xDNA_s$ .

No siempre queda claro cuál de los valores del espectro alineado xDNA o del espectro escalado  $xDNA_s$  detecta mejor las diferencias de formulación. En algunos casos, dos muestras que solamente difieren en las condiciones del proceso presentan diferencias importantes en sus espectros alineados  $xDNA_a$ , por lo que es necesario examinar los espectros escalados  $xDNA_s$  para determinar si la diferencia entre las muestras se debe realmente a una diferencia de proceso y no a una diferencia de formulación. De otro lado, no resulta difícil toparse con casos en los que  $xDNA_s$  puede ser muy bajo para muestras con diferencias notables de formulación, como es el caso de distintos grises difusos.

Siguiendo con la analogía biológica, podemos considerar que la relación entre el espectro xDNA sin transformar y el espectro  $xDNA_s$  escalado sería similar a la relación entre el fenotipo y el genotipo de un ser vivo. Del mismo modo que el fenotipo de un organismo vivo no sólo se deriva de su composición genética sino también de su interacción con el entorno, el xDNA de una superficie es el resultado del material subyacente, caracterizado por  $xDNA_s$ , y su interacción con el entorno, representado por las condiciones del proceso de aplicación.

continúa...

## Translación, rotación y escala

continuación...

Al hablar de las transformaciones xDNA, debemos tener en cuenta los espectros transformados y los parámetros de transformación. Entre los valores colorimétricos que se utilizan actualmente en las mediciones multiángulo se incluyen los valores  $L^*a^*b^*$  por ángulo, y el Flop Index, una medición del cambio de luminosidad relativa entre los ángulos casi especulares y casi retro. Los parámetros xT, xA y xS están relacionados con la diferencia en la reflectancia a los distintos ángulos, pero proporcionan distintas vistas de la situación que el Flop Index.

En una situación hipotética, se podría reducir el Flop Index de una pintura que contenga escamas metálicas aplicándola en condiciones de secados o utilizando una escama más delgada. Estos cambios tendrían más probabilidad de ser detectados controlando los valores xT, xA y xS en lugar de sólo el Flop Index.

Eso no significa que el Flop Index no sea útil. Las mediciones multiángulo resultan útiles cuando se observan materiales cuyas reflectancias multiángulo tienen múltiples dimensiones. Ningún número único puede captar toda la información de interés en estas situaciones. Conviene recordar que el motivo de usar índices u otros valores como la fórmula de diferencia del color es que su simplicidad y la cantidad de información que proporcionan compensan la información que se pierde con un solo valor único.

## Fórmulas de diferencia

Describimos las fórmulas de diferencia que generalizan las funciones colorimétricas y las fórmulas de diferencia con datos de coordenadas xDNA. También se tienen en cuenta las fórmulas que utilizan directamente los datos sobre reflectancia, y las aplicaciones de todas estas fórmulas a los datos xDNA transformados espacialmente.

## La fórmula DF

Del mismo modo que los datos colorimétricos se derivan de los espectrales utilizando las funciones de ponderación del observador y el iluminante, las funciones CIELAB, y DE, DE94, DE2000 y otras, es posible derivar datos colorimétricos de los espectros xDNA tridimensionales. Entre las posibles aproximaciones para generalizar las fórmulas de diferencia del color con espectros dimensiones se cuentan las siguientes:

1. Calcular los datos colorimétricos como XYZ,  $L^*a^*b^*$  y fórmulas de diferencia en los distintos planos x, y, z. Combinar las fórmulas de diferencia calculadas en los distintos planos como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las fórmulas de diferencia de planos.
2. Calcular los datos XYZ en cada uno de los planos x, y, z. Utilizar estos valores como los componentes x, y, z de los datos de valores vectoriales X, Y, Z, y calcular la magnitud de los vectores X, Y, Z tridimensionales. Calcular los datos  $L^*a^*b^*$  y de diferencia de color utilizando las magnitudes unidimensionales X, Y, Z.

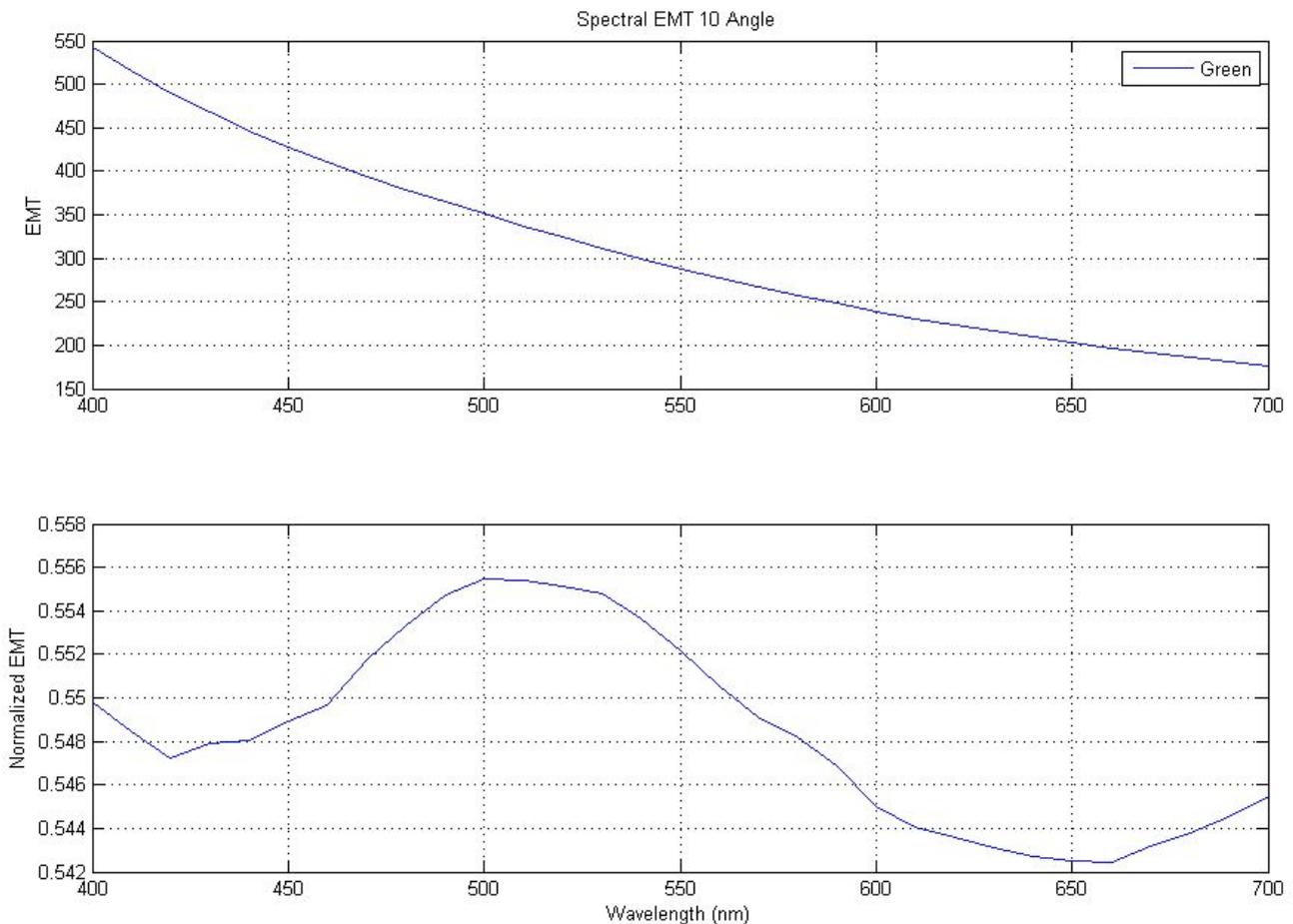
Utilizamos la notación DF para la fórmula de diferencia de color calculada generalizando el Delta E convencional con la aproximación 1.

Puesto que las funciones colorimétricas se crearon para aproximar las diferencias perceptuales humanas, probablemente no sean la mejor medida a aplicar a espectros xDNA transformados como xDNA<sub>t</sub>, xDNA<sub>a</sub> y xDNA<sub>s</sub>. Sin embargo, las aproximaciones anteriormente descritas para generalizar las fórmulas de diferencia funcionan tanto en los espectros transformados como xDNA no transformados.

La aplicación de Delta E a los espectros transformados se representa como DF<sub>t</sub>, DF<sub>a</sub>, y DF<sub>s</sub>, correspondientes a la designación de los espectros.

## EMT

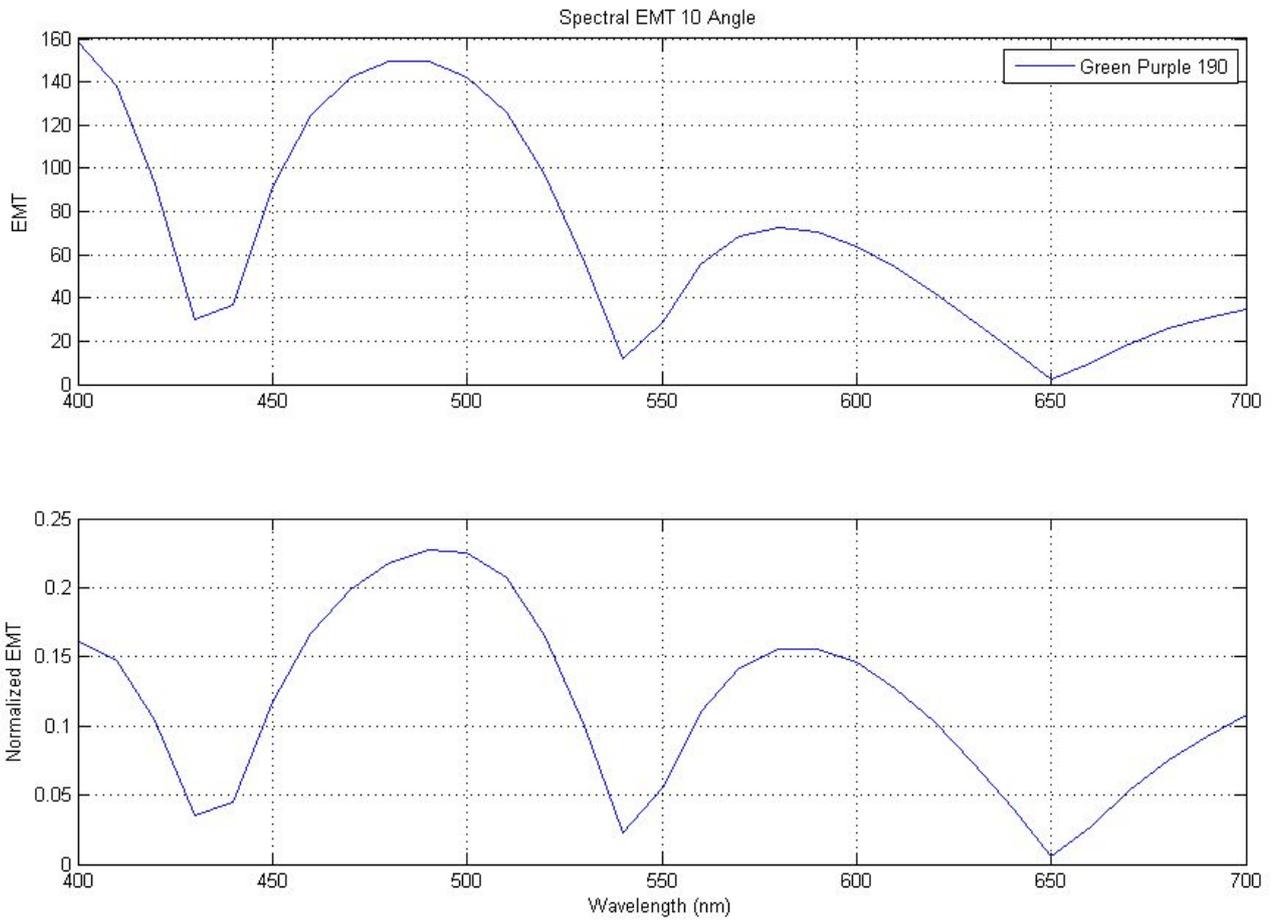
En ausencia de una limitación de la opacidad y partiendo de los principios de la Teoría del Medio Efectivo, es posible representar una pintura o material complejo como un material homogéneo con una constante dieléctrica distintiva con características de dispersión propias. Dado que el índice refractivo óptico complejo (capacidad de flexión + absorción) es proporcional a la constante dieléctrica, es posible formular los resultados de forma proporcional al índice de refracción y generar una curva de dispersión. A continuación se muestra una pintura absorbente homogénea sencilla.



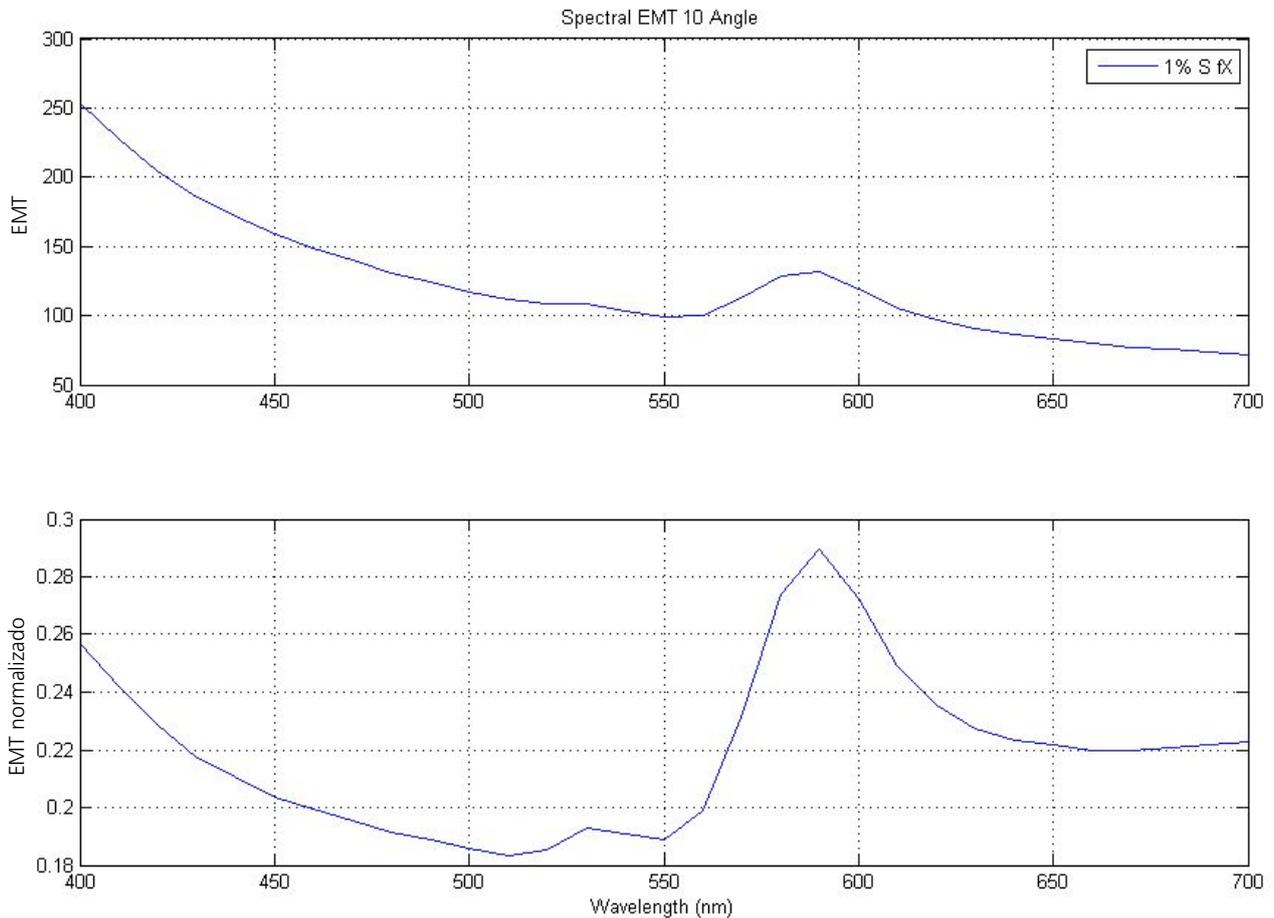
Resulta útil en la detección de determinados pigmentos, y para cambios en la concentración de pigmentos u otros materiales aditivos. En el caso de los pigmentos absorbentes, la "fuerza óptica" del pigmento se puede relacionar directamente con el tamaño de las partículas, puesto que la absorción se puede relacionar directamente la longitud del recorrido libre de interacción de la dispersión y el área de la superficie total, obteniendo un modelo EMT más "dispersivo". La ecuación se calcula de la siguiente manera:

$$\langle \text{EMT}_{ba} \rangle = (16\pi^2 / \lambda^4) \cos^2 \theta_i \Phi_{ba}(\varphi_s) R_a(\theta_i)$$

Para materiales más complejos como los pigmentos de efectos especiales, existe una interferencia de luz que produce un “fallo de concordancia” y las curvas de dispersión tienen el siguiente aspecto:



En el caso de una pintura que contenga una mezcla de efectos especiales y absorción, el EMT es la combinación de ambos, cuya forma depende de la ponderación de ambos materiales:



En nuestro caso, primero calculamos la magnitud proyectada en el plano x-y y la magnitud del vector de la reflectancia medida. A continuación, calculamos el coseno de la dirección en la dirección z de la magnitud y en el plano x-y. El EMT se calcula multiplicando los cosenos de dirección por  $\frac{16 \pi^2}{4}$  longitud de onda a longitud de onda.

### Colorimetría por ángulos

Al igual que en la colorimetría tradicional o en el espectrofotómetro multiángulo MA68 original, en ocasiones resulta útil comparar los valores colorimétricos como  $L^*a^*b^*$  por cada ángulo.

En este caso, la comparación de los ángulos fuera de plano puede revelar problemas asociados con diferencias de aspecto bajo otras condiciones de iluminación potenciales.

