



## Introdução ao xDNA

## Conhecimento

Duas propriedades exclusivas da interação entre a luz e o material podem ser exploradas no processo de medição para aprender e compreender mais sobre a estrutura e a composição de um material ou revestimento. A primeira propriedade que podemos considerar é o fato de que todos os materiais são dispersivos. Isso significa que a capacidade de um material de curvar a luz (seu índice refrativo) é diferente na luz azul (400 nm) em relação à luz vermelha (700 nm). Essa mudança no poder de inflexão existe independentemente da cor aparente (propriedade absorviva) do material. Mesmo um material com aparência preta ou brilhante (como um espelho) aparenta dispersão, pois a luz não interage simplesmente na superfície, mas penetra sob a superfície durante a reflexão ou absorção.<sup>1</sup> A segunda propriedade que podemos considerar é a dispersão da luz em um material. A dispersão da luz em um material pode ser descrita de várias maneiras diferentes, mas em todos os casos a natureza da dispersão também depende do comprimento de onda. A luz azul se dispersa de maneira diferente da luz vermelha.

Todos os materiais dispersam a luz em algum grau, até mesmo um vidro aparentemente transparente. Realizando medições espectrofotométricas sensíveis da luz dispersa por um material (ou revestimento) e comparando as pequenas inclinações de onde a luz azul é dispersa em relação luz vermelha, é possível determinar a constituição física e a estrutura do material. A energia deve ser conservada. Assim, compreendendo as características da energia luminosa e medindo as características da luz que retorna de um material, podemos solucionar modelos cada vez mais complexos para determinar a composição e a estrutura dos materiais e revestimentos. A luz só

pode ser refletida, refratada, dispersada ou absorvida, e a energia deve ser conservada.<sup>2</sup>

O modelo talvez mais simples que podemos empregar se chama Teoria do Meio Efetivo, derivada da teoria eletromagnética. A Teoria do Meio Efetivo afirma simplesmente que, independentemente da complexidade do revestimento ou material, podemos tratá-lo como um material único e homogêneo. Um revestimento com 3 camadas e 9 ingredientes é tratado como se fosse um único material que é a média ponderada dos ingredientes em relação à sua distribuição pelas camadas, a espessura das camadas e a estrutura do limite entre duas camadas adjacentes. Um revestimento de uma determinada fórmula (receita de ingredientes e estrutura de camadas definida) será caracterizado pelas suas propriedades dispersivas exclusivas. Se alguma coisa for alterada na fórmula, essas propriedades exclusivas também serão alteradas. Mesmo que a distribuição do tamanho médio das partículas mude, as propriedades exclusivas de dispersão serão alteradas.

<sup>1</sup> Na verdade, o que nos interessa é a constante dielétrica do material, que é dispersivo. O complexo índice de refração (poder de inflexão + absorção) é proporcional à raiz quadrada da constante dielétrica.

<sup>2</sup> Existem muitas outras formas pelas quais a luz pode interagir com os materiais, além de outros aspectos, tais como a polarização, que podem ser levados em conta e discutidos. Entretanto, para simplificar, deixaremos de lado esses aspectos nesta discussão. O caso especial de interferência realmente surge e será abordado posteriormente quando discutirmos alguns pigmentos de efeitos especiais.

Junto com a Teoria do Meio Eficaz, um dos métodos mais simples para caracterizar o comportamento dispersivo da luz é medir em algum sistema de coordenadas onde a luz está sendo dispersada em relação ao ponto de onde ela surge na amostra. Podemos representar isso como uma inclinação, para a frente/para trás e de um lado para o outro, com a magnitude correspondente à energia luminosa que não é absorvida. Quanto mais luz for dispersada / refletida em uma determinada direção, maior será a sua magnitude. Se fizermos isso em cada comprimento de onda, poderemos analisar a natureza dispersiva do material ou revestimento. Utilizando essa analogia, um material uniformemente refletivo em todos os comprimentos de onda e que se dispersa de maneira uniforme em todas as direções não apresentará nenhuma inclinação em nenhuma direção. Um material que se aproxima muito desse comportamento é o Spectralon™. O Spectralon tem aparência branca difusa de maneira uniforme em todas as geometrias de iluminação e de todos os ângulos de observação. Não há nenhum brilho ou lustro no Spectralon bem preparado, mesmo em ângulos de incidência extremamente agudos. A maneira mais fácil de calcular a inclinação da energia é representar cada ângulo de observação como um vetor fixo traçado do centro da amostra até o centro da pupila de entrada do espectrômetro. Um vetor é criado para cada comprimento de onda e cada ângulo de observação; a magnitude será a quantidade de energia medida. Então, a inclinação é derivada simplesmente por uma soma de vetores de todos os ângulos de observação, comprimento de onda por comprimento de onda, resultando em um único vetor de inclinação para cada comprimento de onda. Este processo de aplicação de um pressuposto da Teoria do Meio Eficaz junto com um cálculo de soma de vetores é o que chamamos de Análise Numérica Digital X-Rite, ou xDNA™, que será descrita com mais detalhes.

## xDNA

O xDNA é um método para resumir dados espectrais multiangulares em uma representação espectral bidimensional ou tridimensional. O xDNA é uma soma ponderada de vetores das direções de medição. Os pesos são os fatores de refletância de cada direção. O resultado dessa soma é um espectro de pontos em um espaço bidimensional ou tridimensional, um ponto para cada comprimento de onda medido.

A soma ponderada de vetores também é dimensionada pelo comprimento da soma vetorial de um refletor Lambertiano branco ideal, para tornar os valores do xDNA razoavelmente comparáveis com os valores típicos de refletância. O sistema de coordenadas do xDNA consiste na direção especular (eixo z), na projeção da direção da iluminação em ângulo reto com a especular (eixo y), e o produto cruzado dessas duas direções (eixo x).

Descrevemos uma direção de medição utilizando:

- O ângulo de iluminação a partir da superfície normal;
- O ângulo aspecular (não especular) de detecção, e;
- O ângulo do azimute de detecção a partir da direção da iluminação.

Separamos os ângulos com o texto "as" e "az". Por exemplo, a medição com direção de iluminação de 45°, ângulo de detecção aspecular (não especular) de 25°, e azimute de detecção de 90° é indicada por 45as25az90. As coordenadas (x, y, z) da direção da medição  $\psi$  as  $\Phi$  az  $\theta$  são, portanto,  $(\text{sen}(\Phi)*\text{sen}(\theta), \text{sen}(\Phi)*\text{cos}(\theta), \text{cos}(\Phi))$ .

## Exemplo do xDNA

A Tabela 1 mostra os espectros e as respectivas coordenadas do xDNA em uma amostra medida.

**Tabela 1. Dados espectrais em 10 ângulos e coordenadas do 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

## Exemplo do xDNA

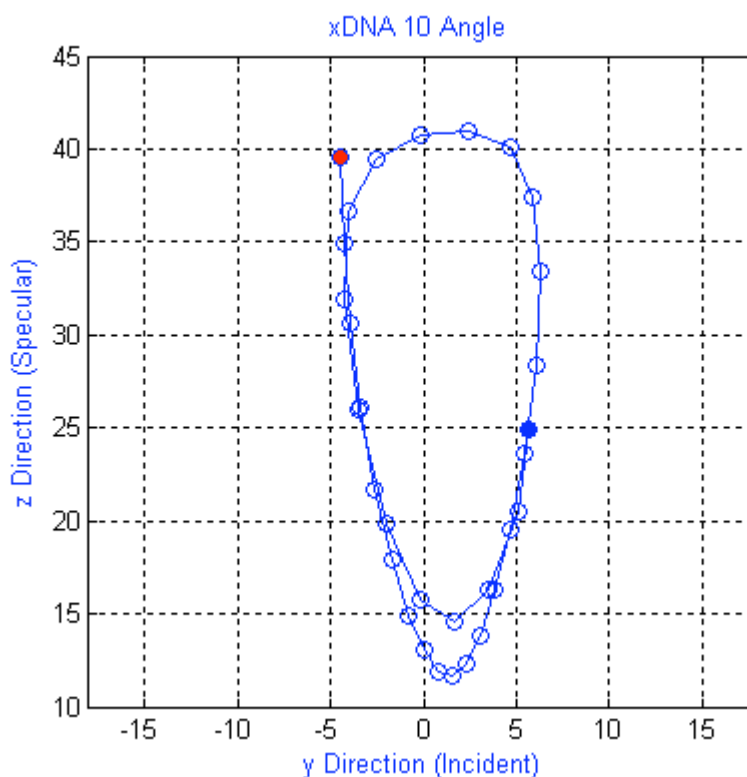
A Tabela 2 mostra as coordenadas (x, y, z) das direções de medição. A ponderação dessas coordenadas pelas refletâncias a 700 nm no exemplo anterior gera  $x = 17*(-0,42) + 14,6*(0,42) + 0,9*(-0,71) + 0,9*(0,71) = -1,01$ , e similarmente  $y = -32,94$ , e  $z = 294,99$ ; a divisão pelo comprimento da soma dos vetores do refletor branco perfeito (7,46) gera os valores apresentados na Tabela 1.

**Tabela 2. Coordenadas da direção de medição (x, y, z)**

	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

A Figura 1 é um gráfico da projeção (y, z) da mesma amostra pelo xDNA.

**Figura 1. Gráfico do xDNA**



## Geometrias

A metodologia do xDNA vale para qualquer geometria multiangular. A geometria necessária para medir uma determinada classe de materiais depende das propriedades físicas das amostras a serem medidas. Por exemplo, materiais difusos podem ser caracterizados com precisão através da medição em um único ângulo. Sempre se considerou que três ângulos aspeculares (não especulares) positivos bastavam para caracterizar os revestimentos com pigmentos metálicos. A medição adequada de revestimentos com pigmentos perolizados e de efeitos especiais exige mais ângulos, além das direções multiangulares tradicionais.

## Princípios do xDNA

Existem dois princípios principais em relação ao espectro do xDNA: um princípio visual e um princípio estrutural.

- Princípio visual: O espectro do xDNA representa a aparência de cor da superfície medida.
- Princípio estrutural: O formato do espectro do xDNA representa as propriedades ópticas da superfície medida.

Outra maneira de expor o princípio estrutural é que o formato dos espectros do xDNA representa a fórmula. De acordo com esses princípios, duas amostras cujos espectros no xDNA tenham o mesmo formato, mas posição e orientação diferentes no espaço terão uma aparência de cor diferente. A diferença de posição e orientação dos seus espectros no xDNA representam diferenças de processo.

## Transformações do xDNA

A transformação dos espectros do xDNA têm vários objetivos. Entre os objetivos estão os seguintes:

- Distinguir as diferenças de processo das diferenças de fórmula;
- Monitorar a estabilidade do processo;

- Orientar as mudanças de processo para compensar a variação normal das fórmulas dos revestimentos.

A separação entre o processo e a fórmula não é totalmente clara, e é importante ter em mente que o que está sendo medido é o resultado final da relação entre processo e fórmula. Por exemplo, as mudanças no tamanho médio das escamas ou das partículas alteram um processo mesmo que as configurações da máquina não mudem. Além disso, alguns aditivos de revestimentos de tintas automotivas, tal como sílica fumê, pode dificultar a distinção entre as alterações de fórmula e de processo. A sílica fumê é usada para controlar a orientação das escamas metálicas no revestimento. O aditivo deve ser invisível e, dessa forma, o índice de refração da sílica fumê guarda uma correspondência muito próxima com o índice de refração dos solventes comuns. Seu impacto sobre a medição é invisível, exceto quanto ao seu efeito sobre a orientação das escamas. Portanto, pode ser necessário que o pessoal responsável pela comparação dos perfis do xDNA de duas amostras de uma determinada tinta realize mais investigações para saber se as diferenças medidas são o resultado de variáveis de processo, tais como velocidade de escoamento e atomização, ou a presença de sílica fumê.

O efeito das configurações do equipamento de aplicação é, naturalmente, específico de cada equipamento de aplicação. Portanto, embora duas amostras possam ter espectros no xDNA com o mesmo formato e, portanto, ser classificadas como diferenças de processo, não existe nenhum critério exclusivamente óptico capaz de definir se a diferença se deve a diferenças de configuração no mesmo equipamento, a diferentes equipamentos de aplicação, a aditivos de controle de orientação das escamas, a diferenças de umidade, ou a outras condições que afetam o processo de aplicação.

## Translação, rotação e escala

Para determinar a equivalência dos formatos dos espectros no xDNA, a X-Rite utiliza as operações lineares de translação, rotação e escala. Todas as operações de transformação são realizadas em relação a um padrão. O vetor de translação, a matriz de rotação e o fator de escala são calculados juntos, utilizando um algoritmo de Procrustes para calcular um ajuste de mínimos quadrados da amostra transformada do espectro do xDNA ao espectro padrão do xDNA. Para fins de comparação com o padrão, os resultados intermediários das operações de translação e rotação são convertidos mais uma vez para que fiquem posicionados no centro do padrão.

A conversão de um espectro do xDNA é o desvio tridimensional médio em relação ao padrão em todos os comprimentos de onda. A magnitude da translação é indicada por  $xT$ , e os componentes individuais são indicados por  $xTx$ ,  $xTy$  e  $xTz$ . A translação de um espectro do xDNA a ser centralizado no padrão é indicada por  $xDNA_t$ . O contribuinte dominante das diferenças de translação entre duas amostras de receita equivalente indica uma diferença de processo. Por exemplo, mudanças no escoamento e na atomização de um processo de pintura alteram o tamanho e a energia cinética das gotículas que aderem à amostra, bem como a maneira como elas aderem à amostra.

A rotação do espectro do  $xDNA_t$  transladado com as duas primeiras rotações é indicada por  $xDNA_a$ . A rotação é, normalmente, uma característica ligada tanto a mudanças de processo como à distribuição da receita. Por exemplo, os profissionais podem observar uma diferença na rotação de um processo de pintura que se deve a uma mudança no processo que resulte em uma mudança de distribuição no tamanho das partículas em uma receita, ou em uma mudança de tamanho e/ou orientação das partículas que aderem à amostra em virtude dessas mudanças.

A rotação é indicada pela sua decomposição em três rotações realizadas na seguinte ordem:

1. Uma rotação no plano xy (azimute xR)
2. Uma rotação no plano xz (colatitude xR)
3. Uma rotação no plano yz (alinhamento xA)

O resultado da escala do espectro  $xDNA_a$  é indicado por  $xDNAs$ .

Nem sempre é óbvio qual valor detecta melhor as diferenças de fórmula: o espectro  $xDNA_a$  alinhado ou o espectro  $xDNAs$  em escala. Em algumas situações duas amostras que diferem apenas nas condições do processo apresentam diferenças consideráveis nos seus espectros  $xDNA_a$  alinhados. Portanto, é necessário examinar os espectros  $xDNAs$  em escala para saber se a diferença entre as amostras é, de fato, uma diferença de processo, e não uma diferença de fórmula. Por outro lado, não é comum surgirem casos em que o  $xDNAs$  seja muito pequeno para amostras com diferenças perceptíveis de fórmula, tais como cinzas difusos diferentes.

Continuando com a analogia biológica, podemos considerar a relação entre o espectro  $xDNA$  sem transformação e o espectro  $xDNAs$  em escala como algo semelhante à relação entre o fenótipo e o genótipo de um ser vivo. Assim como o fenótipo de um organismo vivo é o resultado não apenas da sua constituição genética, mas também da sua interação com o ambiente, o  $xDNA$  de uma superfície é o resultado do material subjacente, caracterizado pelo  $xDNAs$ , e da sua interação com o ambiente, representada pelas condições do processo de aplicação.

continua...

## Translação, rotação e escala

continuação

Levando em conta as transformações do xDNA, queremos manter em mente tanto os espectros transformados como os parâmetros de transformação. Entre os valores colorimétricos atuais em uso com medições multiangulares estão os valores  $L^*a^*b^*$  por ângulo, e o Índice Flop, que mede as mudanças relativas de claridade entre ângulos quase especulares e quase retro. Os parâmetros xT, xA e xS têm relação com a diferença de refletância nos diversos ângulos, mas geram visualizações diferentes da situação em relação ao índice Flop.

Em uma situação hipotética, é possível reduzir o Índice Flop de um revestimento que contém escamas metálicas, seja aplicando-o sob condições mais secas ou usando escamas mais finas no revestimento. Seria mais provável detectar essas diferentes mudanças através do monitoramento de xT, xA e xS do que simplesmente utilizando o Índice de Flop.

Isso não significa que o Índice Flop não seja útil. As medições multiangulares são úteis para observar materiais cujas refletâncias multiangulares tenham várias dimensões. Não há nenhum número capaz de capturar sozinho todas as informações de interesse nessas situações. Não se esqueça de que o motivo para usar índices ou outros valores únicos (tais como fórmulas de diferença de cor) é que a sua simplicidade e a quantidade de informações fornecidas compensam a informação perdida quando um valor único é utilizado.

## Fórmulas de diferença

Descrevemos fórmulas de diferença que generalizam funções colorimétricas e fórmulas de diferença para os dados coordenados do xDNA. Também são consideradas fórmulas que usam diretamente os dados de refletância, além de aplicações de todas essas fórmulas a dados xDNA transformados espacialmente.

## A fórmula DF

Assim como derivamos dados colorimétricos de dados espectrográficos com o uso de iluminantes e da ponderação de observadores, as funções CIELAB, DE,  $DE_{94}$ ,  $DE_{2000}$ , e outras funções de ponderação, é possível derivar dados colorimétricos de espectros tridimensionais do xDNA. Entre as possíveis abordagens de generalização das fórmulas de diferença de cor para espectros dimensionais mais genéricos estão as seguintes:

1. Calcular dados colorimétricos tais como XYZ,  $L^*a^*b^*$ , e fórmulas de diferença em cada um dos planos x, y e z. Combinar fórmulas de diferença calculadas nos diferentes planos como a raiz quadrada da soma dos quadrados das fórmulas de diferença em um único plano.
2. Calcular os dados XYZ em cada um dos planos x, y e z. Utilizar esses valores como os componentes x, y, z do vetor com valores dos dados X, Y e Z, depois, calcular a magnitude dos vetores tridimensionais X, Y e Z. Agora, calcular  $L^*a^*b^*$  e os dados de diferença de cor utilizando as magnitudes unidimensionais X, Y e Z.

Utilizamos a notação DF para a fórmula de diferença de cor calculada pela generalização do Delta E normal com a abordagem 1.

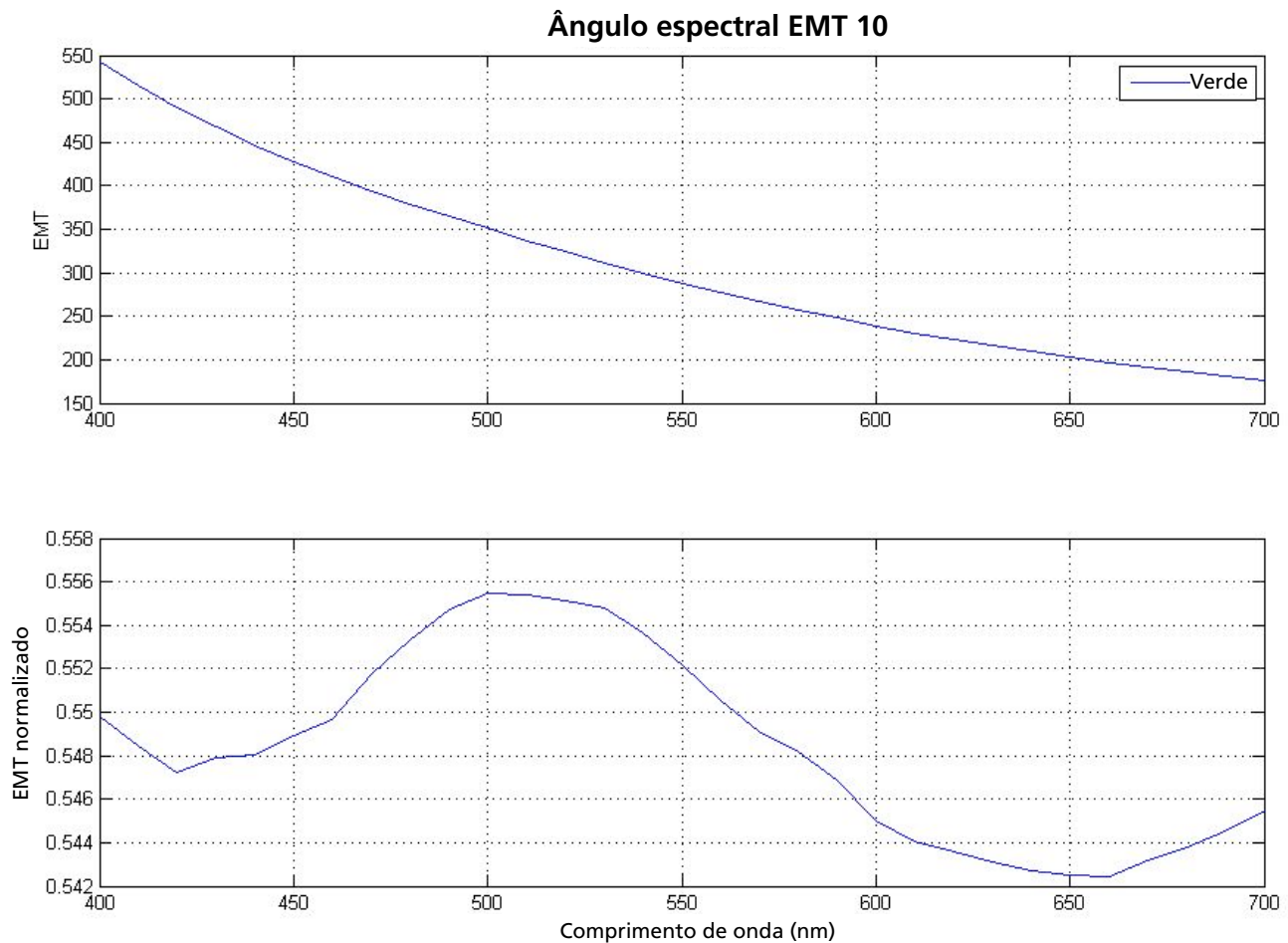
Como as funções colorimétricas foram construídas para aproximar as diferenças de percepção humanas, elas provavelmente não sejam a melhor medida para aplicação aos espectros xDNA transformados, tais como xDNA<sub>t</sub>, xDNA<sub>a</sub> e xDNA<sub>s</sub>. Mesmo assim, as abordagens de generalização de fórmulas de diferença acima funcionam tão bem nos espectros transformados quanto no xDNA sem transformação.

A aplicação do Delta E aos vários espectros transformados é indicada por DF<sub>t</sub>, DF<sub>a</sub> e DF<sub>s</sub>, correspondendo à designação dos espectros.



## EMT

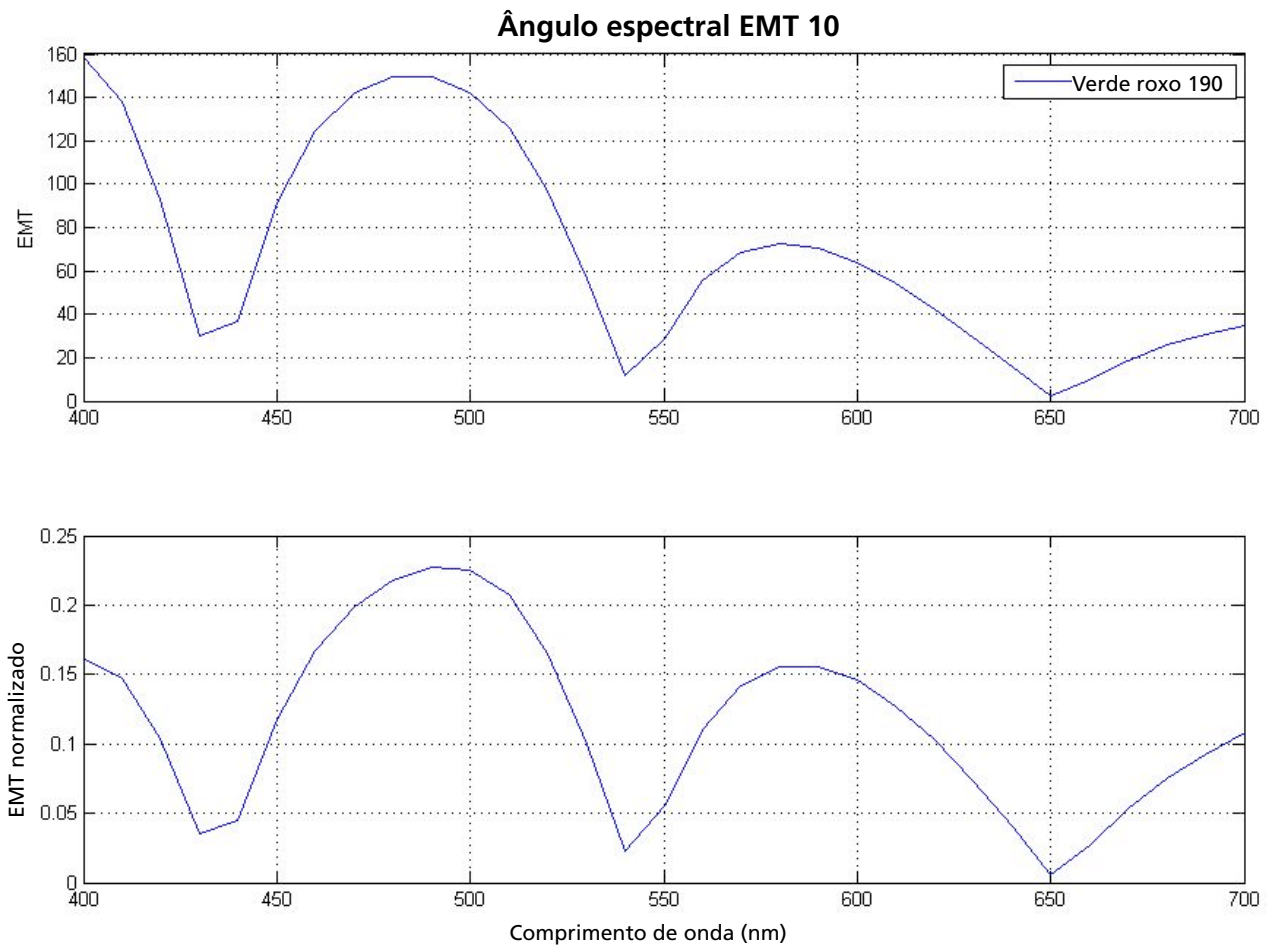
Na ausência de uma restrição de opacidade e com o uso dos princípios da Teoria do Meio Eficaz, é possível representar um revestimento ou material complexo como um único material homogêneo com uma constante dielétrica distinta cujas características dispersivas são exclusivas. Uma vez que o índice refrativo óptico complexo (poder de inflexão + absorção) é proporcional à constante dielétrica, é possível gerar os resultados em uma forma proporcional ao índice refrativo e gerar uma curva de dispersão. Um revestimento absorptivo homogêneo simples é apresentado abaixo.



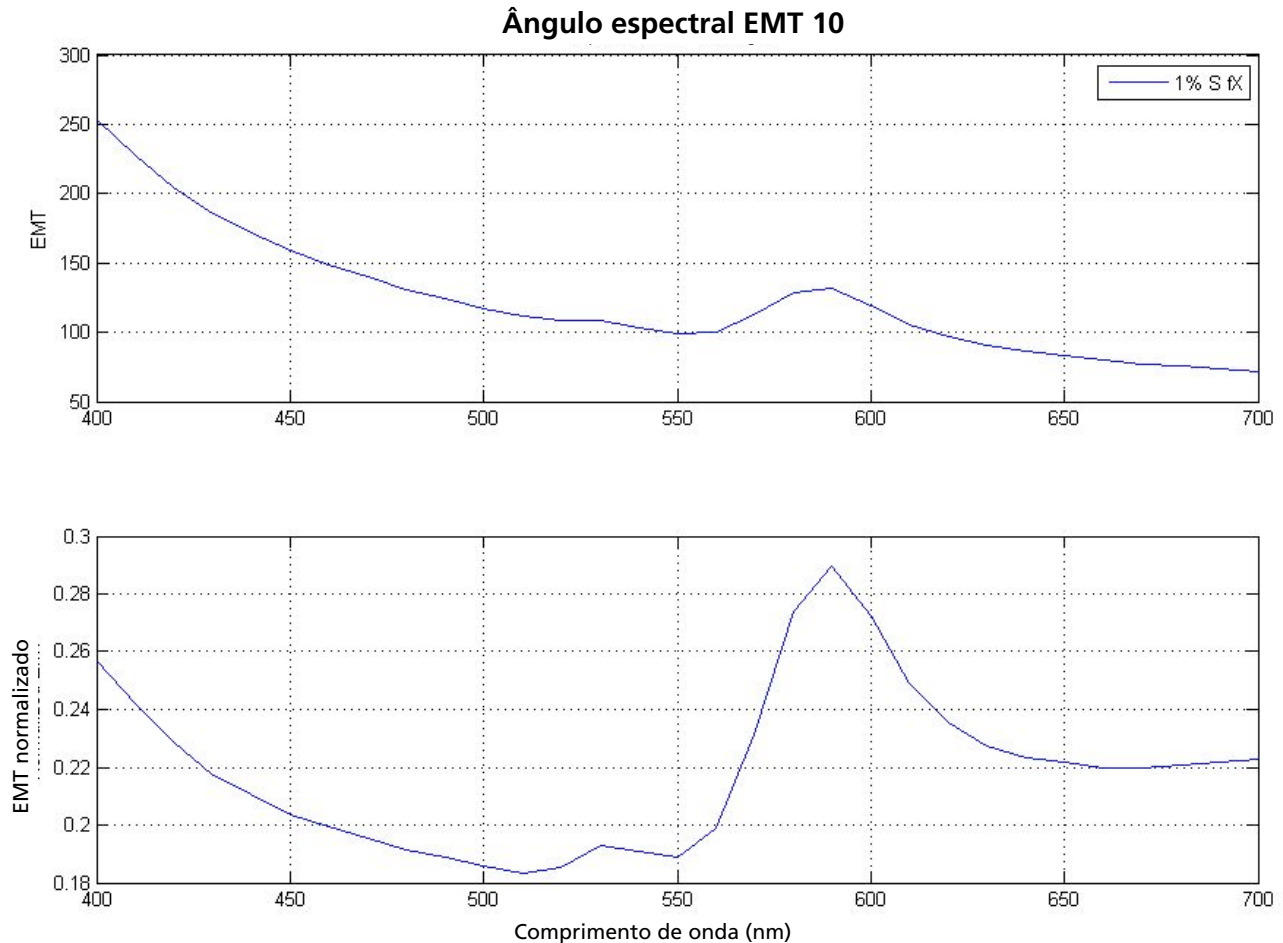
Isso é útil na detecção de determinados pigmentos e para mudanças de concentração de pigmentos ou outros aditivos. No caso dos pigmentos absorptivos, a "Potência Óptica" do pigmento pode ser diretamente relacionada ao tamanho das partículas, pois a absorção pode ser diretamente relacionada ao comprimento médio do caminho livre da interação de dispersão e à área superficial total, resultando, assim, em um modelo EMT mais "dispersivo". A equação é calculada da seguinte forma:

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

Para materiais mais complexos tais como pigmentos de efeitos especiais, há uma interferência de luz que gera uma “divergência de impedâncias”, e as curvas de dispersão têm o seguinte aspecto:



Para um revestimento que contém uma mistura de efeitos absorptivos e especiais, o EMT é uma combinação dos dois cuja forma é dependente dos pesos dos dois materiais:



Ou, no nosso caso, calculamos primeiro a magnitude projetada no plano x-y e a magnitude vetorial da refletância medida. Então, calculamos o cosseno da direção na direção z da magnitude e no plano x-y. O EMT é calculado pela multiplicação dos Cossenos de Direção por  $\frac{16\pi^2}{4}$  comprimento de onda por comprimento de onda.

### Colorimetria por ângulo

Assim como na colorimetria tradicional ou com o espectrofotômetro multiangular MA68 original, às vezes é útil comparar os valores colorimétricos tais como L\*a\*b\* ângulo por ângulo.

Nesse caso, a comparação de ângulos extraplanares pode revelar problemas associados às diferenças de aparência sob outras possíveis condições de iluminação.

