



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MEXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“PROPIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS  
APLICADAS A PINTURAS DECORATIVAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

ANA CAROLINA KEIMAN FREIRE

DIRECTOR DE TESIS: Dr. RUBEN G. BARRERA PEREZ

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. AUGUSTO GARCIA VALENZUELA

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. J. ADRIÁN REYES CERVANTES



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México DF a 05 de diciembre de 2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*“Árbol sin raíces no aguanta parado ningún temporal”*

*Larbanois & Carrero*

*A mi familia, a mis padres por su incondicional ayuda, apoyo y por mostrarme lo importante de la vida, a mi hermano, y a mi sobrino por las alegrías que me regala y por enseñarme a redescubrir el mundo.*

## ***RESUMEN***

En el presente trabajo se analizó la relevancia de considerar la interfaz aire-pintura en el proceso de igualación del color de una pintura muestra. En general, el procedimiento de igualación del color en pinturas se basa en la teoría de Kubelka-Munk, la cual presupone que el medio incidente es el mismo que el polímero de la pintura. El objetivo de ésta tesis fue investigar las variaciones del color entre diversas mezclas de pinturas de formulación conocida, es decir, que se conocen las propiedades de los pigmentos (índice de refracción, tamaño, cantidad, etc.), al calcular sus coordenadas de color empleando la reflectancia de Kubelka-Munk y la reflectancia modificada que considera el efecto de la reflectancia interna ocurrida en la interfaz aire-pintura. Los cálculos se realizaron con ayuda del software Matemática 5.0. Teniendo en cuenta que en el campo de las pinturas decorativas el límite aceptable de variación del color debe estar entre 0 y 1.5, se encontró que las variaciones de color de las pinturas en cuestión excedían dicho límite. Por lo tanto, se concluyó que las coordenadas de color son sensibles a la consideración o no de la interfaz aire-pintura, haciendo relevante su consideración en el proceso de igualación del color. Adicionalmente, se estudió, en forma preliminar y como ilustración, las dificultades que surgen cuando se ataca el problema de la igualación del color en pinturas cuya formulación es desconocida, destacando la importancia de tener una mejor caracterización de las pinturas que conforman la base de datos empleada para reproducir el color de cualquier pintura.

## ***ABSTRACT***

This paper analyzed the relevance of considering the air-paint interphase on the color matching process on a paint sample. In general, the color matching procedure in paintings is based on the Kubelka-Munk theory, which assumes that the incident medium is the same as in the paint. The aim of this work was to investigate the color variations between different known formulations of paint mixes, meaning that we know the properties of the pigments (refractive index, size, quantity, etc.), when calculating their color coordinates using the Kubelka-Munk reflectance and modified reflectance considering the effect of the internal reflectance occurred in the air-painting. Calculations were performed using the software Mathematica 5.0. Considering that in the field of decorative paints the acceptable limit of variation in color should be between 0 and 1.5, it was found that the color variations of the paintings in question exceeded this limits. It is therefore concluded that the color coordinates are sensitive to the consideration or not of the air-painting interphase, making it relevant to consider in the process of color matching. Additionally, we studied in a preliminary form and as a sample for illustration, the difficulties that arise when attacking the problem of color matching in paint where said formulation is unknown, highlighting the importance of having a better characterization of the paintings that form the basis of data used to reproduce the color of any paint.

# ÍNDICE

<i>INTRODUCCIÓN</i> .....	<i>1</i>
<i>CAPÍTULO 1. Descripción del Sistema Físico a estudiar</i> .....	<i>6</i>
<i>CAPÍTULO 2. Interacción de la Luz con la Materia</i> .....	<i>13</i>
<i>CAPÍTULO 3. Introducción a la Colorimetría</i> .....	<i>39</i>
<i>CAPÍTULO 4. Pinturas negras</i> .....	<i>70</i>
<i>CAPÍTULO 5. Las bases</i> .....	<i>97</i>
<i>CAPÍTULO 6. Mezcla de pinturas de colores</i> .....	<i>115</i>
<i>CONCLUSIÓN</i> .....	<i>134</i>
<i>REFERENCIAS</i> .....	<i>135</i>

## INTRODUCCIÓN

Los colores de la naturaleza, percibidos por el hombre desde épocas remotas, han sido siempre objeto de gran admiración. La búsqueda y manipulación de colorantes naturales y/o artificiales se convirtió en un elemento fundamental en el desarrollo de las diferentes culturas. Su utilización en el colorido de diversos ornamentos (textiles, tatuajes, maquillajes, vasijas, etc.) considerados como indicadores de estatus, pertenencia étnica, profesión, sexo y edad, y su empleo en actividades religiosas han permitido a antropólogos e historiadores establecer vínculos entre la organización social propia de cada grupo y sus relaciones con culturas vecinas. Por otro lado, el desarrollo de las diversas técnicas empleadas para crear pinturas, murales y adornos en las edificaciones demuestra que las mezclas de colores fueron empleadas como método de comunicación, transmitiendo sensaciones, sentimientos, actividades de la vida cotidiana y la historia misma, dejando una reliquia sobre el desarrollo de las sociedades de la humanidad. [Nassau, 1998; Sánchez, 1983]

El empleo de colorantes, hoy en día, sigue siendo un rasgo característico de las culturas reflejándose en las diversas actividades de la vida cotidiana. Son empleados para transmitir ideas o conceptos de manera simbólica o para provocar y alterar estados de ánimos, entre muchas otras cosas, en pintura, fotografía, dibujos, cine, publicidad. También el estudio del color sirve para caracterizar e identificar el origen de productos como la miel, los vinos, etc. [Nassau, 1998; Salamanca, (nd)]

Era de esperarse que la influencia del color en la vida del hombre lo condujera a estudiarlo para entender como se origina y así facilitar su manipulación. Uno de los personajes interesados en este tema fue el filósofo Aristóteles (384-322 AC) quien definió que todos los colores se conformaban mezclando cuatro básicos nombrados como tierra, fuego, agua y cielo. Además resaltó la importancia de la incidencia de luz y la sombra sobre los mismos. Siglos después, Leonardo Da Vinci (1452-1519) quien también consideraba al color como propio de la materia, modificó la nomenclatura de los colores básicos definidos por Aristóteles, a la tierra la llamó amarillo, al agua verde, al fuego rojo y al cielo azul. Además agregó el blanco, a quien consideró el color principal por su característica de recibir a los demás, y al negro, color denominado de la oscuridad, por ser el que nos priva de todos los demás.

Fue hasta en 1665 que Isaac Newton (1642-1727) descubrió que la luz del sol, al pasar a través de un prisma, se dividía en varios colores formando un espectro y explicó que el color de las cosas se produce porque al incidir luz en ellas, una parte es absorbida y otra reflejada, estableciendo el principio que dice que *“todos los cuerpos opacos al ser iluminados reflejan todas o parte de las componentes de la luz que reciben”*. Años después, Johann Goethe (1749-1832) analizó las modificaciones fisiológicas y psicológicas que el ser humano sufre ante la exposición a los diferentes colores. Para Goethe era muy importante comprender la reacción humana a los colores, y su investigación fue la piedra angular de la actual psicología del color. [Nassau, 1998]

El desarrollo de modelos para entender y explicar los mecanismos producidos al interaccionar la luz con la materia, que provocan la sensación de color, enfatizaron su análisis en el transporte de la energía radiante dentro de un medio, desarrollándose dos teorías, la *“Teoría Analítica”* más conocida como *“Teoría de Esparcimiento Múltiple”*, que describe la interacción a partir del comportamiento de las amplitudes del

campo electromagnético resolviendo directamente las ecuaciones de Maxwell, lo que la hace matemáticamente rigurosa, pero poco práctica al momento de extraer información sobre los sistemas estudiados. Y la “*Teoría de Transporte*” también llamada “*Teoría de Transferencia Radiativa*” que explica el fenómeno mediante el estudio del balance energético en la propagación de las intensidades del campo electromagnético, más útil para modelar y predecir las propiedades ópticas de sistemas como pinturas, sangre, atmósferas, tintas, etc. aunque se pierde información sobre las fases del campo. [Guérin, et-al, 2006; Ishimaru, 1977, Ishimaru, 1989, Liu, et-al, 2005]

La “*Teoría de Transporte*” resulta útil para describir la interacción de la luz con medios homogéneos que poseen inhomogeneidades definiendo a los flujos de energía (incidente y esparcido) mediante “*canales*” que establecen las direcciones de los flujos. Según la cantidad de canales es el número de ecuaciones diferenciales de transporte que hay que resolver. [Mudgett, et-al, 1971; Richards, 1970]

La aproximación a dos flujos, uno entrante y otro saliente, conocida como “*Teoría de Kubelka-Munk*”, en honor a sus autores Paul Kubelka y Franz Munk, proporciona información sobre la absorción y el esparcimiento del medio homogéneo con inhomogeneidades incrustadas mediante los coeficientes de absorción ( $K$ ) y de esparcimiento ( $S$ ) suponiendo que el medio incidente y el sistema son el mismo, y por lo tanto no existe ninguna frontera entre ellos. [Edström, 2007; Kubelka, et-al, 1931] Conociendo estos coeficientes, asociados a los coeficientes de absorción y esparcimiento intrínsecos del sistema, puede calcularse la reflectancia debida solo a la presencia de las inhomogeneidades incrustadas en la película.

Muchos de los sistemas que poseen color se modelan como medios homogéneos que presentan inhomogeneidades causantes de la absorción y del esparcimiento selectivo. Todos los objetos coloreados pueden caracterizarse calculando sus coordenadas de color, las cuales se determinan midiendo las componentes espectrales de la cantidad de energía emitida por un objeto iluminado que serían detectadas por un observador. El control o reproducción del color en estos sistemas resulta un tema muy importante en la actualidad para industrias como la de pinturas, textil, dental, tintas para impresoras, entre muchas otras, ya que continuamente los clientes suelen exigir, entre otras cosas, que el producto tenga un color específico. [Artigas et-al, 2002; Nassau, 1998; Wyszzecki, et-al, 1982]

En el caso particular de las pinturas de colores aplicadas como recubrimientos decorativos, objeto principal de estudio de esta tesis, los formuladores deben optimizar los procedimientos de igualación del color para crear pinturas tales que coincidan con el color de una muestra de formulación desconocida, solicitada por el cliente, quien reclama la coincidencia entre el color deseado y la pintura solicitada. [Wicks et-al, 1999]

El procedimiento regular para reproducir el color de una pintura consiste en medir con un espectrofotómetro la reflectancia de la pintura aplicada y seca sobre una superficie blanca conocida, y con ese valor obtener las coordenadas de color para situar a la muestra en un espacio de color definido por cierto número de colorantes estándar. Posteriormente, se puede obtener la mejor combinación lineal de los colorantes tal que se reproduzca más eficientemente el color deseado.

Los algoritmos empleados por los espectrofotómetros para realizar procesos de igualación del color utilizan como base la “*Teoría de Kubelka-Munk*”, por lo que la reflectancia empleada en los cálculos no toma en cuenta las reflexiones externas e internas que se llevan a cabo en la interfaz que separa al medio incidente de la pintura.

Diversos estudios sobre propiedades ópticas de pinturas demuestran que los valores de la reflectancia están ligados a la naturaleza de los pigmentos utilizados (tipo, tamaño, forma del pigmento, índice de refracción) y a la consideración o no de la interfaz aire-pintura, [Curiel et-al, 2002; Gunde, et-al, 2000; Perera, 2005; Liu et-al, 2005] por lo que parece lógico preguntarse si estas variaciones son relevantes o no al calcular las coordenadas de color de la pintura que se desea igualar y la que se formule para reproducirla.

Dado que aparentemente éste no es un problema considerado en ninguna de las áreas en las que interesa igualar el color de un producto, [Bondioli et-al, 2006; Ishikawa-Nagai et-al, 2005; Karbasi et-al, 2008] fue motivación de esta tesis analizar hasta que punto las diferencias entre la reflectancia de Kubelka-Munk y la corregida (considerando la interfase aire-pintura) son o no despreciables en el proceso de reproducción del color de una pintura.

Para realizar dicho análisis se modela a las pinturas tal que su espesor puede considerarse infinito, de manera que los efectos del sustrato no influyen en el valor de la reflectancia (cubrimiento total). Se trata a la resina como un medio homogéneo transparente a la cual se le agregan pigmentos esféricos y coloreados, con una absorción alta, considerados como las inhomogeneidades. La elección de la geometría esférica para los pigmentos permite utilizar los resultados del “*Esparcimiento de Mie*”, para calcular los coeficientes  $K$  y  $S$ .

El estudio se realizó desde dos perspectivas diferentes para resaltar la importancia de conocer con mayor precisión las características de los pigmentos empleados en las pinturas. Una, creando mezclas de pinturas empleando pigmentos caracterizados, con lo cual las reflectancias de Kubelka-Munk y la corregida se obtienen después de calcular los coeficientes  $K$  y  $S$ . Y la otra, mezclando pinturas de formulación desconocida, lo que significa que el cociente  $K/S$  de las pinturas desconocidas se consigue mediante la medición de la reflectancia. La determinación de las diferencias de color se obtienen en términos de las coordenadas de color en el espacio  $(L, a, b)$ , [Wyszecki, et-al, 1982] considerando que en el campo de las pinturas decorativas el límite aceptable de variación debe estar entre 0 y 1.5. [Bondioli et-al, 2006]

El estudio se aprovecha además para destacar la importancia de conocer las características fundamentales de los pigmentos, en especial el índice de refracción, así como para resaltar el cambio del color de una pintura según la cantidad de pigmentos que se incorpore a la resina.

Se pretende también dejar un antecedente que sirva para determinar si los resultados presentados en ésta tesis pueden considerarse una buena aproximación o no comparándolos con los que pudieran obtenerse al realizar un análisis similar pero aplicando el modelo mas completo de la “*Teoría de Transporte*” conocido como de “*N-Flujos*”.



---

La estructura de la tesis, dividida en 6 capítulos, se planteó de tal forma que cualquier persona que se introduzca por primera vez en el tema del control del color en pinturas pueda utilizarla como punto de partida antes de realizar cualquier investigación en torno al tema.

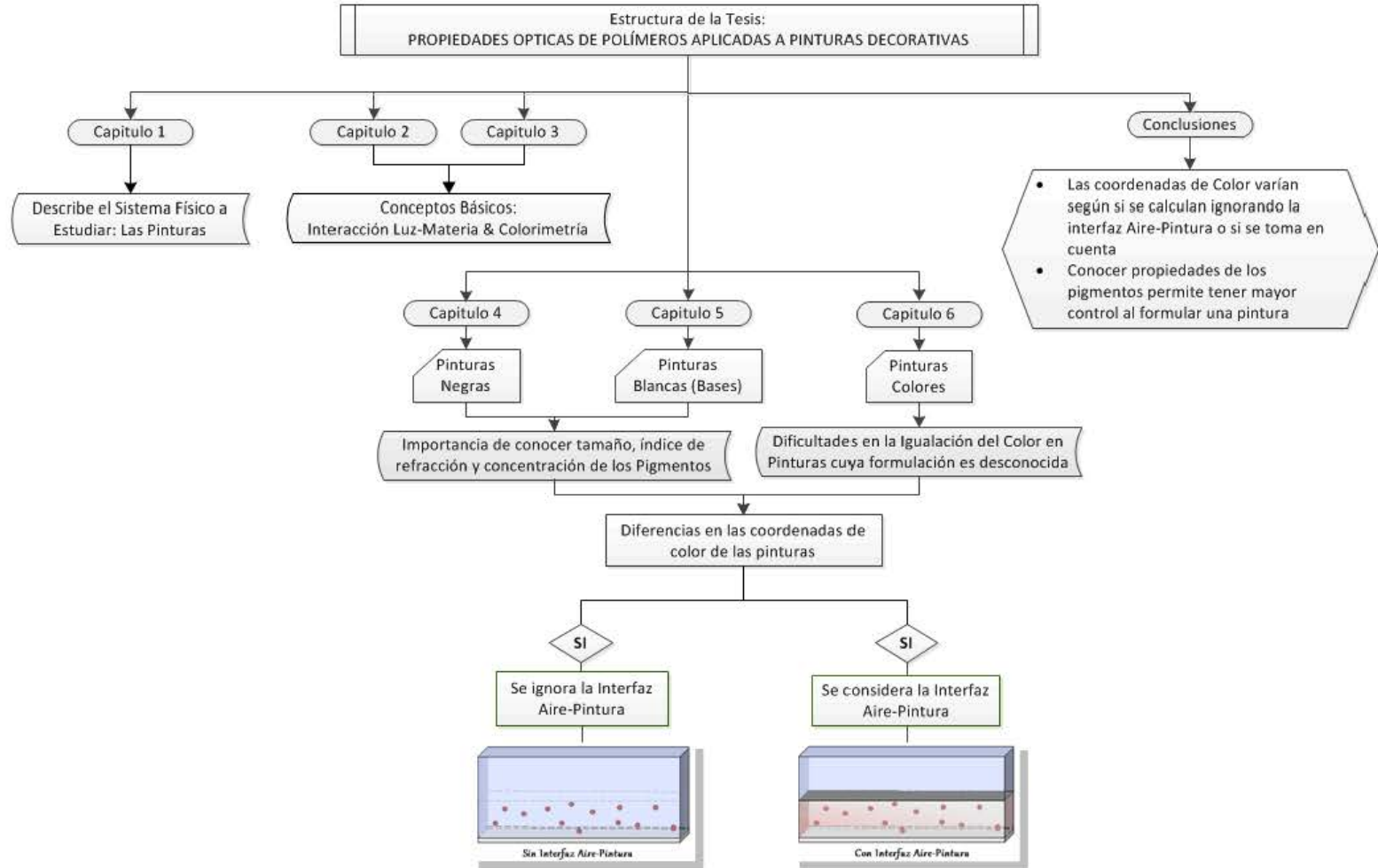
En el Capítulo 1 se exponen las características fundamentales del sistema físico a estudiar, así como una pequeña explicación sobre lo que es la formulación de una pintura; y la descripción del modelo de pintura empleado en el estudio.

En los Capítulos 2 y 3 se desarrollan los conceptos básicos sobre la interacción de la luz con la materia necesarios para entender los mecanismos que se llevan a cabo dentro de la pintura, responsables de su apariencia, y los fundamentos de la colorimetría que permitirán caracterizar a las pinturas con respecto a su color, realizar las mezclas y determinar las diferencias entre ellas.

En los tres últimos capítulos (4, 5 y 6) se analizan las diferencias en las coordenadas de color de las pinturas involucradas cuando se ignora la existencia de la interfaz aire-pintura y cuando en el cálculo se toma en cuenta su presencia. De los resultados se concluye que el considerar o no dicha interfaz es un factor muy importante al momento de caracterizar una pintura, ya que las variaciones en las coordenadas de color distan de estar dentro del límite aceptable de variación para pinturas.

Particularmente, el Capítulo 4 trata sobre las pinturas de color negro, en donde se determina la estructura del índice de refracción que debería tener un pigmento para proporcionar un “*buen negro*” y se exponen las diferencias de color que presentan las pinturas cuando los pigmentos negros empleados tienen diferentes tamaños, índices de refracción y cuando se utilizan diferentes concentraciones de ellos. El Capítulo 5 habla sobre las bases, que son pinturas blancas con diferentes concentraciones de blanco, aparentemente iguales al ojo, pero que al agregarles una gotita de pintura negra, se vuelven diferentes a simple vista. Este estudio tiene como objetivo resaltar como pueden variar las pinturas al cambiar ligeramente su formulación. Y finalmente, el Capítulo 6 estudia en forma preliminar y como ilustración, las dificultades que surgen cuando se ataca el problema de la igualación del color en pinturas cuya formulación es desconocida.

En resumen el presente trabajo se demuestra que, aún sin analizar el problema con gran rigurosidad, esto es empleando la “*Teoría de N-flujos*”, se hace evidente que se debe tener cuidado al momento de decidir como se obtendrán las coordenadas de color cuando se desea caracterizar una pintura, ya que estas varían considerablemente si se ignora la interfaz aire-pintura o si se toma en cuenta. Además queda claro que el tener un conocimiento exhaustivo de los pigmentos que se emplean permite tener mayor control en las propiedades de una pintura al realizar la formulación.



# ***CAPÍTULO 1. Descripción del Sistema Físico a estudiar***

## **1.1. Sistemas Coloidales**

Los sistemas coloidales, también conocidos como medios turbios, son sistemas heterogéneos formados por una o varias fases dispersas o discontinuas suspendidas en una fase dispersante o continua. Tienen una sedimentación lenta y son capaces de producir esparcimiento múltiple de la luz y de absorber grandes cantidades de luz debido a que los haces luminosos generalmente recorren largas trayectorias dentro de ellos. Además el movimiento de sus partículas es browniano y se necesitan membranas semipermeables para filtrarlos. [Rodríguez, 2006]

La palabra coloide, conjunción de las palabras griegas *κολλα* (cola o pegamento) y *οειδες* (similar), fue introducida en 1861 por el químico Thomas Graham<sup>1</sup> para referirse a sustancias que se difunden con lentitud y no pasan los filtros habituales. La diferencia de comportamiento con respecto a las soluciones y las suspensiones es consecuencia del tamaño de las partículas que conforman la fase dispersante. En una solución éstas partículas tienen un tamaño menor a 1nm, en una suspensión miden más que 1μm, siendo así los coloides el sistema intermedio, cuyas partículas pueden medir de 1nm a 1μm. Sin embargo, para los propósitos de este trabajo vamos a extender la definición "*clásica*" de coloide y vamos a entender por este vocablo: cualquier tipo de sistema constituido por una fase dispersa (partículas coloidales) en una fase continua (matriz)

La manera en que se comportan los sistemas coloidales al interactuar con la luz está ligada a la geometría de las partículas de la fase dispersante. Debido a que en la mayoría de los casos suele ser muy compleja, se deben hacer aproximaciones a figuras relativamente sencillas. El caso más simple es suponer que las partículas son esféricas, apariencia que poseen muchos de los pigmentos negros formados con carbón, o ciertas partículas esencialmente fluidas como las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Para conservar dicha geometría es común estabilizar a los coloides, lo que significa "hacer algo" para evitar que las partículas se peguen y formen agregados de formas extrañas.

Los sistemas coloidales se pueden clasificar en:

- **Sistemas Coloidales Simples.**

Son sistemas en los que es posible hacer una clara distinción entre la fase dispersa y la dispersante. Estos sistemas se clasifican en 8 tipos según el estado de agregación de las fases. (Ver Tabla 1.1.1)

---

<sup>1</sup> Thomas Graham (Glasgow, Gran Bretaña, 1805-1869) es conocido por demostrar que la velocidad de difusión de un gas se rige según la Ley de Graham  $v_1/v_2 = \sqrt{\delta_1/\delta_2}$  donde  $v$  son las velocidades y  $\delta$  las densidades de los gases. Y por ser el primero en distinguir a los coloides como una disolución con características especiales.

- **Sistemas Coloidales Complejos o Reticulares.**

Son sistemas en los que la distinción entre la fase dispersa y la dispersante es casi imposible, ya que ambas están constituidas por redes entrelazadas. Como ejemplos se pueden mencionar a algunos sólidos porosos, vidrios compuestos y muchos geles y cremas.

- **Sistemas Coloidales Múltiples.**

Son sistemas en los que pueden coexistir tres o más fases. Una de las fases suele ser la dispersante y las otras dos son fases dispersas finamente divididas. Ejemplos de estos son los conocidos como biocoloides, como la sangre, tejido óseo, tejido muscular, cartílago etc.

*Tabla 1.1.1. Tipos de Sistemas Coloidales Simples*

FASE DISPERSANTE o FASE CONTINUA	FASE DISPERSA o FASE DISCONTINUA	NOMBRE	EJEMPLOS
Sólido	Sólido	Emulsión Sólida	Vidrios, Cerámicas, Aleaciones, Piedras preciosas coloreadas (rubí)
Sólido	Líquido	Gel	Jaleas, Queso, Gelatinas
Sólido	Gas	Espuma Sólida	Piedra Pómez, Lava
Líquido	Sólido	Dispersión Coloidal	Pinturas, Suspensiones de almidón, Tinta
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, Mayonesa, Crema de mano
Líquido	Gas	Espuma	Espumas, Natas batidas
Gas	Sólido	Aerosol Sólido	Humo, Polvo en suspensión
Gas	Líquido	Aerosol Líquido	Niebla, Nubes
Gas	Gas	NO EXISTE	NO pueden existir dos gases juntos sin que se mezclen

## 1.2. Definición de Pintura

Las pinturas pueden definirse por su funcionalidad como sistemas coloidales simples que se transforman en películas sólidas que se adhieren a una superficie para recubrirla con el fin de protegerla y/o decorarla. Están compuestas por una mezcla compleja de sustancias químicas pertenecientes a alguna de las siguientes categorías [Wicks, et-al. 1999]:

- **Matriz Orgánica o Resina.**

Son los materiales que permiten que todos los componentes de las pinturas se mantengan unidos formándose una película continua capaz de adherirse a una superficie. En las pinturas tratadas en esta tesis la matriz orgánica esta compuesta por polímeros orgánicos ópticamente homogéneos y transparentes o con muy poca absorción.

- **Componentes Volátiles.**

Son líquidos que hacen a la película lo suficientemente fluida para facilitar su aplicación y se evaporan durante y después de esta.

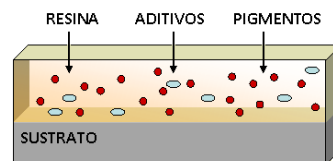
Generalmente a la combinación de la materia orgánica y los componentes volátiles se le conoce como Vehículo.

- **Pigmentos.**

Son partículas sólidas, con forma de polvo muy fino insoluble, dispersadas en el vehículo que permanecen suspendidas en la materia orgánica después de que los componentes volátiles se evaporan. Su principal función consiste en proveer de color y poder cubriente a la pintura.

- **Aditivos.**

Son materiales que se añaden en pequeñas cantidades y sirven para modificar algunas propiedades de la pintura como mejorar la calidad en lo que respecta a la adherencia, a la apariencia, en acelerar el endurecimiento, etc.



*Figura 1.2.1. Componentes de una Pintura*

### 1.3. Generalidades sobre la formulación de una Pintura

Al proceso de diseñar y crear una pintura se le denomina formulación y a la persona que la diseña se le conoce como formulador. El objetivo principal del formulador consiste en seleccionar los componentes necesarios para crear una pintura, que cumpla con ciertas especificaciones según el objetivo final para el cual es requerida.

Algunas de las características que un formulador debe controlar en relación con la apariencia de una pintura son el brillo, la manera en que se dispersa la luz, el color que adquiere, la facilidad con la que éste mantiene sus características al mezclarse con otros colores, su luminosidad, el poder cubriente, etc. Pero en muchos casos, además de una aplicación decorativa se requiere que la pintura cumpla una función protectora, como por ejemplo, una buena resistencia al calor, es decir que el grado de degradación sea mínimo al someterse a altas temperaturas o que resistan a cambios climáticos como viento, lluvia, sol, sequedad, etc, sin deteriorarse, como es el caso de pinturas de la industria automovilística, impermeabilizantes, etc.

Existen estudios que han demostrado que las características de los pigmentos tales como la naturaleza química, el tamaño, la forma, el estado de dispersión, la morfología y la cantidad de ellos dentro del vehículo, determinan muchas de las propiedades de las pinturas en estado líquido y sólido [Barnett, 1949; O'Hanlon, 2004a; O'Hanlon, 2004b; Perera, 2004; Reichman, 1973]. A continuación se mencionan algunos de esos resultados, los cuales nos serán útiles en el estudio de películas coloreadas.

- **Naturaleza Química.**

La naturaleza química determina el comportamiento del pigmento al mezclarse con los demás componentes de la pintura, definiendo los rangos de absorción de luz particulares del pigmento así como otras propiedades. Los pigmentos pueden ser orgánicos, inorgánicos, activos, inertes, etc. [Nassau, 1998; Weininger, et-al, 1988; Christie, 2003]

- **Índice de Refracción.**

El índice de refracción es el responsable del contraste entre el pigmento y vehículo. Su valor es indispensable para el cálculo de la reflectividad de la película

- **Concentración Volumétrica de Pigmento**

El PVC (PVC, por sus siglas en ingles, Pigment Volume Concentration) se define como el porcentaje volumétrico que ocupan los pigmentos del total de sólidos presentes en la pintura excluyendo a todos los elementos volátiles del cálculo [Asbeck, et-al, 1949]. En otras palabras es el volumen de pigmento que tendrá una pintura ya seca, por lo que este término no debe usarse jamás para especificar el volumen de pigmentos en una pintura húmeda [Wicks, et-al. 1999].

Este concepto se ha utilizado desde la segunda década del siglo XX gracias a que la industria pinturera reconoció que la mejor manera de formular una pintura es determinando la cantidad de pigmentos por medio de relaciones que involucran volumen y no pesos, porque se logra predecir mejor el comportamiento final que tendrá la pintura [Asbeck, et-al, 1949]. (Figura 1.3.1)

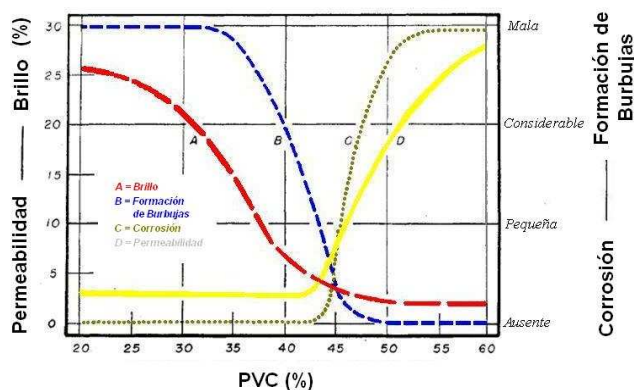


Figura 1.3.1. Efecto del PVC en las características de la pintura. [Asbeck, et-al, 1949]

La ecuación utilizada para calcular el PVC suponiendo que la pintura posee un solo tipo de pigmento, según Asbeck y Perera es: [Asbeck, et-al, 1949, Perera, 2004]

$$\begin{aligned}
 PVC(\%) &= \frac{V_{\text{pigmentos}}}{V_{\text{pigmentos}} + V_{\text{solidosNoVolatiles}}} \times 100 = & (1.3.1) \\
 &= \frac{W_{\text{pigmentos}} / \rho_{\text{pigmentos}}}{(W_{\text{pigmentos}} / \rho_{\text{pigmentos}}) + (W_{\text{solidosNoVolatiles}} / \rho_{\text{solidosNoVolatiles}})} \times 100 =
 \end{aligned}$$

Donde  $W_{\text{pigmento}}$ ,  $\rho_{\text{pigmentos}}$ ,  $V_{\text{pigmentos}}$  y  $W_{\text{solidosNoVolatiles}}$ ,  $\rho_{\text{solidosNoVolatiles}}$ ,  $V_{\text{solidosNoVolatiles}}$  son los pesos, las densidades y el volumen del tipo de pigmento y de todos los componentes de la pintura diferentes a los pigmentos (elementos no volátiles) respectivamente.

Pero si se conoce el volumen individual de un tipo de pigmento ( $v_{\text{pigmento}}$ ) y el número de ellos ( $N$ ) que se introducen a la pintura, la ecuación (1.3.1) puede modificarse en:

$$PVC(\%) = \frac{N \cdot v_{\text{pigmentos}}}{V_{\text{pigmentos}} + V_{\text{solidosNoVolatiles}}} \times 100 \quad (1.3.2)$$

Muchas propiedades de las pinturas cambian abruptamente cuando se aumenta el PVC hasta llegar al valor conocido como “*Concentración Volumétrica de Pigmento Crítica*” (CPVC, por sus siglas en ingles, Critical Pigment Volume Concentration)

El CPVC se define como el punto de transición en el cual la apariencia y el comportamiento de una pintura cambian considerablemente. Su valor es influenciado por las características propias del pigmento o conjunto de pigmentos, de la matriz, de los tipos y la cantidad de agentes sólidos introducidos, así como de la fineza de la molienda utilizada. También está determinado por el grado de dispersión del pigmento dentro de la matriz. Por ejemplo, un sistema que tiene cierto porcentaje de pigmentos posee un CPVC bajo, si los pigmentos se encuentran aglomerados, es decir todos juntos, y un CPVC alto si los pigmentos se encuentran dispersos, es decir bien distribuidos en la matriz [Asbeck, et-al, 1949].

- **Forma y Tamaño.**

La forma y el tamaño de los pigmentos establecen la manera en que la luz es esparcida al incidir sobre ellos y por lo tanto determinan el modelo con que debe explicarse el fenómeno. Por ejemplo, si los pigmentos son de forma esférica y el tamaño de las partículas es mayor a la longitud de onda de la luz incidente ( $\rho_{\text{particula}} > \lambda_{\text{LuzInc}}$ ) se utiliza el modelo de Mie, el cual se describirá en el Capítulo 2. Sin embargo, si la dimensión de las partículas son menores que la longitud de onda incidente ( $\rho_{\text{particula}} < \lambda_{\text{LuzInc}}$ ) se recurre al esparcimiento explicado por Rayleigh, el cual establece que la intensidad de la luz esparcida es proporcional al inverso de la cuarta potencia de la longitud de onda incidente ( $I_{\text{scat}} / I_{\text{inc}} \sim \lambda^{-4}$ ) y puede obtenerse como caso límite de la “*Teoría de Mie*”. [Barnett, 1949; Hulst, 1981; Malacara, 2004]

Pero para el caso de partículas de forma arbitraria no existen expresiones analíticas con las cuales calcular el campo electromagnético esparcido, aunque es posible obtener soluciones numéricas resolviendo directamente las ecuaciones de Maxwell o utilizando modelos o procedimientos que ahorren tiempo de cálculo (ver por ejemplo Draine, et-al, 1994). Cuando las propiedades ópticas de las partículas son semejantes a las del medio que las rodea y su tamaño es del orden de  $\lambda$ , se puede utilizar una aproximación muy útil conocida bajo el nombre de “Teoría de Rayleigh-Debye-Gans”. [Ver Bohren, et-al, 1983]

Gracias al uso de microscopios electrónicos se ha visto que los pigmentos pueden adquirir formas esféricas, nodulares, cúbicas, etc. En la Tabla 1.3.1 se muestran algunos valores típicos de tamaños de algunas partículas empleadas como pigmentos en la industria de las pinturas. [SpecialChem: innovation & solution in Coating & ink. (nd\_b)]

**Tabla 1.3.1. Rangos más típicos de tamaño de partículas**

<b>Tipos de Pigmentos</b>	<b>Tamaños (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Negro Carbón	0.01 a 0.08
Bióxido de Titanio	0.22 a 0.24
Pigmentos Orgánicos	0.01 a 1.00
Pigmentos Inorgánicos	0.10 a 5.00

#### **1.4. Modelado de una Pintura**

El trabajo presentado en esta tesis tiene como principal objetivo analizar las variaciones de la apariencia del color en pinturas, en las cuales los pigmentos son los componentes indispensables, cuando interactúan con la luz.

El punto de partida para este análisis es determinar un modelo de pintura con el cual sea posible utilizar algunas de las teorías ya conocidas. Las características del modelo elegido se describen a continuación:

- **La Pintura en su conjunto:**

Se considera como un medio homogéneo con inhomogeneidades distribuido sobre un sustrato con las siguientes características:

- Es iluminado con luz difusa.
- Es de extensión infinita de manera que se puede despreciar el efecto de los bordes.



- Es tal que la cantidad de pintura que se deposita sobre el sustrato genera un grado de opacidad alto, lo que significa que no se ve el fondo y por lo tanto se le puede considerar como una pintura con espesor infinito. (Opacidad total)

- **Medio Homogéneo**

Es representado por la resina y las otras partículas que se agregan en la formulación de la pintura (aditivos y elementos volátiles) que poseen un índice de refracción muy parecido al de la resina.

La resina utilizada presenta una pequeña absorción, la cual proviene únicamente de la materia orgánica, ya que el resto de los constituyentes de la pintura son “transparentes” o sea ni absorben ni esparcen,

- **Medio Absorbente o Inhomogeneidades:**

Son representadas por los pigmentos.

Tiene dimensiones mucho menores que el espesor de la película, con lo cual se asegura la existencia de esparcimiento.

Se consideran, por simplicidad, de forma esférica, ya que la mayoría de los pigmentos negros y blancos con los que se trabajará se asemejan a esta forma según se observa de las fotografías obtenidas con microscopio electrónico. Además, ésta suposición facilita los cálculos.

El PVC de los pigmentos es tal que el sistema completo es considerado como diluido, lo cual permite considerar el esparcimiento de una partícula independiente al de las demás, es decir, que el esparcimiento de cada partícula sólo depende del campo electromagnético total que incide sobre ella, el cual es producido por el esparcimiento de todas las demás partículas. Y la sección transversal de esparcimiento no depende de la localización y/o concentración de las demás partículas.

## CAPÍTULO 2. Interacción de la Luz con la Materia

### 2.1. Tratamiento general de la interacción de la Luz con la Materia.

La luz (blanca), de naturaleza electromagnética con longitud de onda dentro del intervalo de 380 a 780nm (Figura 2.1.1), interactúa con la materia cuando entra en contacto con un objeto generando una transferencia de energía radiante. La manera en que se lleva a cabo esta transferencia depende de las características particulares del objeto en cuestión provocando que la luz se refleje, transmita, absorba y/o esparza.

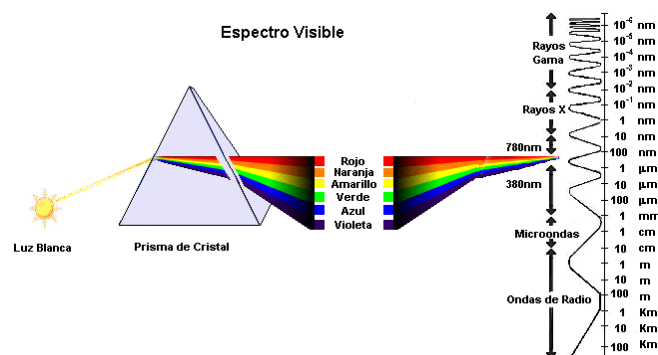


Figura 2.1.1. Descomposición de la Luz Blanca

Las diferencias entre estos fenómenos se mencionan a continuación: [Billmeyer, 2000; Drancourt, 1996; Hecht, 2000] (Figura 2.1.2)

- **Reflexión**

Se produce cuando la luz que llega a la superficie (externa o interna) de un objeto "rebota" cambiando de dirección. Si el cambio de dirección obedece la "ley de reflexión" ( $\theta_{inc} = \theta_{ref}$ ), se dice que la reflexión es especular, pero si se da en todas direcciones, debido, por ejemplo, a la rugosidad de la superficie, se denomina entonces reflexión difusa. La reflexión interna se origina cuando el "rebote" se lleva a cabo en la superficie interna del material.

- **Transmisión**

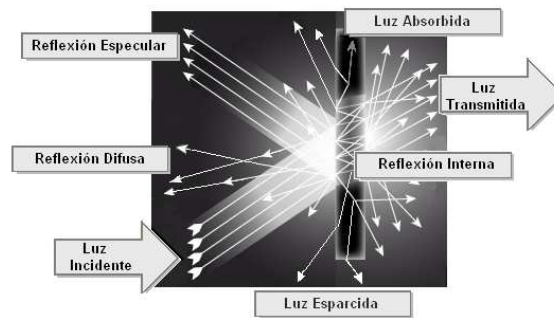
Se origina cuando la luz atraviesa el material aparentemente sin cambios o alteraciones.

- **Absorción**

Se obtiene cuando la luz que entra al material se transforma en otro tipo de energía, por ejemplo en calor. Si la absorción es parcial el material se ve coloreado y si es total se ve opaco (negro).

- **Dispersión o esparcimiento**

Se produce cuando la luz que entra a un material compuesto por un medio con partículas de índice de refracción diferente, es reflejada (dispersada) en todas direcciones. La cantidad de luz dispersada depende principalmente del tamaño, la forma y del índice de refracción de las partículas dispersoras.



**Figura 2.1.2. Fenómenos ocurridos como consecuencia de la Interacción Luz-Materia**

Para explicar cómo se llevan a cabo los fenómenos aquí descritos se analiza el problema de la interacción Luz-Materia desde dos puntos de vista, que se llamarán “*Análisis Macroscópico*” y “*Análisis Microscópico*”. En ambas descripciones se emplean los fundamentos de la electrodinámica clásica, y difieren entre sí en el enfoque empleado para explicar los efectos producidos por la onda electromagnética que incide en la materia. En el análisis microscópico se considera la interacción de la luz con los átomos y moléculas que componen el material mientras que en el caso macroscópico la caracterización de la respuesta electromagnética del material está determinada por las funciones conocidas como “*permitividad eléctrica*” ( $\epsilon$ ) y “*permeabilidad magnética*” ( $\mu$ ); la primera asociada al proceso de polarización de la materia y la segunda relacionada con la magnetización. Estas funciones son funciones continuas del espacio y se determinan experimentalmente o se calculan utilizando el “*Análisis Microscópico*”.

Las funciones  $\epsilon$  y  $\mu$  dependen de la frecuencia ( $\omega$ ) de la excitación electromagnética y como están relacionadas funcionalmente con el índice de refracción ( $n$ ), entonces  $n$  también depende de la frecuencia. A esta dependencia con la frecuencia se le llama “*dispersión*”, y queda expresada por la Ecuación (2.1.1) en el Sistema Internacional de Unidades (SI-mks), en donde también se expresa la dependencia funcional del índice de refracción con la permitividad eléctrica y con la permeabilidad magnética. Para algunos, ésta es una de las ecuaciones más importantes de la física, porque unifica, con unas cuantas letras, la óptica con la electricidad y el magnetismo. En esta ecuación  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  son constantes universales llamadas “*permitividad*” y “*permeabilidad del vacío*”, respectivamente, y sus valores numéricos se determinan experimentalmente. [Born, 1975; Hecht, 2000; Ishimaru, 1991, Jackson, 1998; Landau, et-al, 1984]

$$n(\omega) = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}{\epsilon_0(\omega)\mu_0(\omega)}} \quad (2.1.1)$$

### 2.1.1. Análisis Macroscópico

En el análisis macroscópico los fenómenos de reflexión, transmisión, esparcimiento, absorción, etc. se explican pensando que la luz, en forma de onda electromagnética, se propaga por un medio continuo caracterizado por  $\epsilon$  y  $\mu$ , donde éstas son funciones continuas del espacio. Por esta razón a la “*Electrodinámica Macroscópica*” también se le llama “*Electrodinámica del medio continuo*”. Uno de los resultados que se obtienen de este tratamiento son las llamadas “*Relaciones de Fresnel*”. (Ecuaciones (2.1.2), (2.1.3), (2.1.4), (2.1.5)) con las cuales se calculan las amplitudes de los campos reflejados  $\vec{E}_{ref}$  y transmitidos  $\vec{E}_{tra}$  polarizados paralela ( $\parallel$ ) y perpendicularmente ( $\perp$ ) al plano de incidencia, cuando dos medios isótropos y homogéneos (llamados 1 y 2) separados por una interfaz plana, son iluminados con una onda plana monocromática  $\vec{E}_{inc}$ . Para obtenerlas basta con imponer condiciones de contorno sobre los campos de ambos lados de la interfaz y conocer tanto el ángulo con que incide el vector de onda al medio 2 ( $\theta$ ), como los índices de refracción del medio 2 ( $n_2$ ) y del medio 1 ( $n_1$ ), correspondientes a la frecuencia de la onda incidente. Hay que hacer notar que estas relaciones son válidas únicamente cuando el material no tiene respuesta magnética ( $\mu = \mu_o$ ), lo cual es generalmente cierto en el intervalo óptico de frecuencias. [Born, 1975; Hecht, 2000; Ishimaru, 1991; Landau, et-al, 1984; Reitz, 1986] En el caso más general (cuando hay respuesta magnética) las amplitudes de reflexión dependerán del índice de reflexión de los medios a cada lado de la interfaz y de las correspondientes  $\epsilon$  y  $\mu$ .

$$r_{12\parallel} = \left( \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \right)_{\parallel} = \frac{n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta} - n_2 \cos \theta}{n_2 \cos \theta + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.1.2)$$

$$t_{12\parallel} = \left( \frac{E_{tra}}{E_{inc}} \right)_{\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_2 \cos \theta + n_1 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.1.3)$$

$$r_{12\perp} = \left( \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \right)_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta - \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}}{n_1 \cos \theta + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.1.4)$$

$$t_{12\perp} = \left( \frac{E_{tra}}{E_{inc}} \right)_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_1 \cos \theta + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.1.5)$$

También es posible calcular la potencia reflejada o transmitida por un material en una dirección dada, llamada “*Irradiancia*” (Ecuación (2.1.6)). Esta cantidad se define como el promedio temporal del “*vector de Poynting*” (Ecuación (2.1.7)), y corresponde a la potencia que recibiría un detector colocado en la dirección normal a la superficie y promediada durante un intervalo de tiempo, mucho mayor al periodo de oscilación del campo (Ecuación (2.1.6)). Este intervalo de tiempo, sobre el que se promedia, representa el tiempo de respuesta de los detectores, ya que son nuestros instrumentos de medición los que “realmente” promedian el valor de los campos medidos.

$$I = \langle |\vec{S}| \rangle_T = \langle |\vec{E} \times \vec{H}| \rangle_T = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \right) |\vec{E}|^2 \quad [\text{Watt}/\text{m}^2] \quad (2.1.6)$$

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad [\text{Watt}] \quad (2.1.7)$$

Tomando en cuenta esto se define a la “*Reflectancia (R)*” (Ecuación (2.1.8)) y a la “*Transmitancia (T)*” (Ecuación (2.1.9)) como las fracciones reflejada y transmitida, respectivamente, polarizadas paralela o perpendicularmente de la componente normal ( $\vec{u}_n$ ) del promedio temporal del vector de Poynting incidente. Ambas cantidades cumplen con el principio de conservación de la energía asegurando así que la potencia no se acumula ni desaparece en la interfaz entre los medios 1 y 2 (Ecuación (2.1.10)).

Para el caso de luz no polarizada la reflectancia se obtiene mediante la ecuación (2.1.11). [Hecht, 2000; Ishimaru, 1991] que es un promedio de las dos polarizaciones posibles consideradas estadísticamente independientes.

$$R_{\parallel,\perp} = \frac{\vec{u}_n \cdot \vec{S}_{ref}}{\vec{u}_n \cdot \vec{S}_{inc}} = \frac{I_{ref}}{I_{inc}} = \left| \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \right|^2 = |r_{\parallel,\perp}|^2 \quad (2.1.8)$$

$$T_{\parallel,\perp} = \frac{\vec{u}_n \cdot \vec{S}_{tra}}{\vec{u}_n \cdot \vec{S}_{inc}} = \frac{I_{tra}}{I_{inc}} = \left| \frac{E_{tra}}{E_{inc}} \right|^2 = \frac{\sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}}{n_1 \cos \theta} |t_{\parallel,\perp}|^2 \quad (2.1.9)$$

$$R + T = 1 \quad (2.1.10)$$

$$R_{\text{NoPolarizada}} = \frac{1}{2} (R_{\parallel} + R_{\perp}) \quad (2.1.11)$$

### 2.1.2. Análisis Microscópico

El análisis microscópico considera los mecanismos atómicos y moleculares que se llevan a cabo dentro de la materia cuando ésta es interceptada por una onda electromagnética, los cuales no son considerados por el análisis macroscópico. Lo que este análisis nos brinda son expresiones explícitas para la dependencia con la frecuencia del índice de refracción, que después se pueden utilizar en el análisis macroscópico.

Toda la luz que llega a nuestros ojos cuando vemos a los objetos es consecuencia de las “*vibraciones*” que sufren los átomos que los conforman. Cada átomo absorbe la energía proveniente de la luz cuando su frecuencia es tal que cuando se multiplica por la constante de Planck ( $h$ ), ésta resulta ser igual a la diferencia en energía entre dos niveles cuánticos del átomo, entonces se dice que la luz está en “*resonancia*” con el átomo o que la frecuencia de la luz es la “*frecuencia resonante*” [Hecht, 2000; Weisskopf, 1968]. Aquí usamos, para ilustrar, la palabra: átomo, pero este argumento sigue siendo válido cuando en vez de átomo nos referimos, en general, al sistema cuántico correspondiente a la distribución de cargas en un material cualquiera, por complejo que esta pudiera ser.

Una manera muy simple e ilustrativa de explicar la interacción Luz-Materia es considerar a los átomos como “osciladores electrónicos”, o sea como un sistema en el cual el electrón vibra con cierta frecuencia “natural” de resonancia  $\omega_0$  que corresponde a la frecuencia necesaria para que se lleven a cabo las transiciones entre los niveles de energía. Estos osciladores se caracterizan por tener una contribución con un “peso” proporcional a la probabilidad de que la transición se lleve a cabo. En este análisis se introduce, de manera enteramente fenomenológica, un coeficiente de fricción que considera la pérdida de energía en la oscilación debido a la interacción con otros electrones o con las vibraciones de la red cristalina. [Mickelson, 1992; Weisskopf, 1968] En un análisis más consistente, estas pérdidas deberían ser tomadas en consideración a través de un hamiltoniano de interacción con un baño térmico, sin embargo un análisis de este tipo es tan complicado, que un enfoque fenomenológico es ampliamente aceptado.

La ventaja de considerar el comportamiento de los electrones como osciladores es que permite usar la “Teoría Electromagnética clásica” para estudiar la interacción Luz-Materia sin perder información atómica. Cabe señalar que aunque esta visión de los “osciladores” electrónicos es demasiado simplificada puede justificarse mediante cálculos más precisos de mecánica cuántica, (que se excluyen por no ser necesarios para esta tesis) con excepción del factor de fricción, el cual se introduce siempre como un parámetro fenomenológico. [Billmeyer, 2000]

Según la naturaleza de los materiales a estudiar se ha vuelto tradicional representar a estos “osciladores” electrónicos mediante dos modelos conocidos como el “Modelo de Lorentz” y el “Modelo de Drude”. [Bohren, et-al; 1983; Hulst, 1981; Malacara, 2004; Möller, 1988]

- **Modelo de Lorentz**

Se aplica para materiales no magnéticos ( $\mu = \mu_0$ ) que tienen la particularidad de estar compuestos por moléculas en donde los electrones están ligados al núcleo, generando una respuesta a la acción de un campo eléctrico semejante a la de un resorte, lo cual hace posible describir su movimiento como el de osciladores armónicos amortiguados. Dicho en otras palabras, los electrones son considerados como partículas de masa  $m$  y carga  $e$  que se desplazan una distancia  $z$  de la posición de equilibrio debido a la acción de una fuerza externa debida al campo eléctrico de la onda incidente, y a una fuerza lineal restauradora junto con una fuerza proporcional a la velocidad que toma en cuenta los efectos disipativos, impidiendo así que la amplitud de oscilación en resonancia se haga infinita. Cuando la onda incidente es monocromática la fuerza externa debida al campo eléctrico es de la forma  $(e/m)E_0 e^{-i\omega t}$ , entonces la ecuación (2.1.12) describe el movimiento mencionado, donde  $\gamma$  es el coeficiente de amortiguamiento (fricción),  $\omega_0$  la frecuencia de resonancia,  $\omega$  la frecuencia de la luz incidente. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991; Reitz, 1986.; Möller, 1988]

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 z(t) = \frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.12)$$

El desplazamiento resultante del oscilador, expresado en la ecuación (2.2.13), se obtiene mediante el método de sustitución suponiendo que las soluciones son de la forma  $z(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ . Este desplazamiento

es proporcional a la polarización eléctrica del medio ( $P$ ), la cual se define como el número  $N$  de dipolos eléctricos por unidad de volumen, siendo  $ez(t)$  el momento eléctrico inducido (Ecuación (2.1.14)). Pero a su vez se sabe que la polarización eléctrica es proporcional al campo eléctrico siendo la susceptibilidad eléctrica ( $\chi$ ) la constante de proporcionalidad, quien a su vez se puede relacionar con la permitividad del medio mediante la ecuación (2.1.15). [Bohren, et-al 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991; Möller, 1988]

$$z(t) = \frac{e/m}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_o \quad (2.1.13)$$

$$P = Ne \cdot z(t) \quad (2.1.14)$$

$$P = \chi E_o = (\epsilon - \epsilon_o) E_o \quad (2.1.15)$$

Ahora, si se sustituye la ecuación (2.1.13) en la ecuación (2.1.14), luego se igualan las ecuaciones (2.1.14) y (2.1.15) y se recuerda que la frecuencia de plasma es  $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m\epsilon_o}$  se obtiene una fórmula para la dependencia de la frecuencia (dispersión) del índice de refracción según el “Modelo de Lorentz” (Ecuación (2.1.16)). A esta función compleja de la frecuencia de le llama "lorentziana" y aunque este modelo es demasiado simplificado, ha resultado útil ajustar los resultados experimentales como una suma de lorentzianas.

$$n_{Lorentz}^2(\omega) = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (2.1.16)$$

- **Modelo de Drude**

Se aplica para materiales no magnéticos ( $\mu = \mu_o$ ) que poseen electrones libres, como es el caso de los metales y los plasmas. La ecuación de movimiento (2.1.17) describe el desplazamiento de carga o corriente microscópica generada por la acción de un campo eléctrico sobre los electrones libres. Nótese que es la misma que en el modelo de Lorentz (Ecuación (2.1.12)) sin considerar a la fuerza restauradora con frecuencia natural  $\omega_o$ . [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991; Reitz, 1986]

$$\frac{d^2z(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dz(t)}{dt} = \frac{e}{m} E_o e^{-i\omega t} \quad (2.1.17)$$

Igualmente que como se hizo para la ecuación (2.1.12) la solución (2.1.18) se encuentra sustituyendo  $z(t) = E_o e^{-i\omega t}$  en la ecuación de movimiento (2.1.17). En este caso la solución representa la velocidad con que se mueven los electrones libres por efecto de la fuerza externa. Su efecto corresponde a la densidad de corriente ( $J$ ) definida como el número  $N$  de portadores de carga por unidad de volumen, multiplicada por  $e \frac{dz(t)}{dt}$  la velocidad promedio de cada portador (Ecuación (2.1.19)). A su vez la densidad de

corriente resulta ser proporcional al campo eléctrico siendo la conductividad ( $\sigma$ ) la constante de proporcionalidad, dando origen a la conocida “Ley de Ohm” (Ecuación (2.1.20)). [Möller, 1988]

$$\frac{dz(t)}{dt} = \frac{e/m}{-i\omega + \gamma} E_o \quad (2.1.18)$$

$$J = Ne \cdot \frac{dz(t)}{dt} \quad (2.1.19)$$

$$J = \sigma E_o \quad (2.1.20)$$

Si se sustituye la ecuación (2.1.18) en la ecuación (2.1.19), luego se igualan las ecuaciones (2.1.19) y (2.1.20), se utiliza la relación entre la conductividad y la permitividad (Ecuación (2.1.22)) que se obtiene de la ecuación de Maxwell (2.1.21) que relaciona al campo magnético  $\vec{H}$  con el campo eléctrico  $\vec{E}$  y se recuerda que la frecuencia de plasma es  $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m\epsilon_o}$  se obtiene una fórmula para la dependencia de la frecuencia (dispersión) del índice de refracción según el “Modelo de Drude” (Ecuación (2.1.23)).

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial(\epsilon \vec{E})}{\partial t} + \sigma \vec{E} \quad (2.1.21)$$

$$\epsilon = \epsilon_o + i \cdot \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (2.1.22)$$

$$n_{Drude}^2(\omega) = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.1.23)$$

Nótese que en ambas ecuaciones de dispersión (Ecuaciones (2.1.16) y (2.1.23)), la permitividad ( $\epsilon$ ) es una cantidad compleja que depende de la frecuencia  $\omega$  (Ecuación (2.1.24)), y por ende el índice de refracción también es complejo (Ecuación (2.1.25)).

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Re}(\omega) + i\epsilon_{Im}(\omega) \quad (2.1.24)$$

$$n(\omega) = n_{Re}(\omega) + in_{Im}(\omega) \quad (2.1.25)$$

La parte real ( $\epsilon_{Re}(\omega)$ ) nos habla de cómo oscila el campo al atravesar el material. Sin embargo, el factor imaginario ( $\epsilon_{Im}(\omega)$ ) conocido como “índice de atenuación”, se asocia con la absorción y disipación de energía contenida en el parámetro  $\gamma$ , lo que da como resultado el decaimiento exponencial que sufre el campo eléctrico al penetrar el material. Estos comportamientos se ven claramente al analizar la solución  $E(t) = E_o e^{i(\kappa r - \omega t)}$  de la ecuación de onda del campo eléctrico  $\Delta^2 E + \kappa^2 E = 0$  considerando que el índice de refracción del material sea de la forma  $n(\omega) = n_{Re}(\omega)$  o  $n(\omega) = n_{Re}(\omega) + in_{Im}(\omega)$  y recordando que el vector de onda se define como  $\kappa = n\omega/c = 2\pi n/\lambda$ .



- **Medio No Absorbente:**  $n(\omega) = n_{Re}(\omega)$

Considérese primero un medio cuyo índice de refracción es real de la forma  $n(\omega) = n_{Re}(\omega)$ . Al sustituirlo en la solución  $E(t) = E_o e^{i(kr - \omega t)}$  se ve que el campo eléctrico asociado oscila según  $e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)}$  por todo el material sin desvanecerse (Ecuación (2.1.26)), manteniendo la intensidad del campo constante como indica la ecuación (2.1.27). A los medios que tienen esta característica se les conoce como “No Absorbentes”. [Reitz, et-al, 1986]

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_o e^{i(kr - \omega t)} \\
 &= E_o e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)} \\
 &= E_o e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)} \\
 &= E_o e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)} \\
 &= E_o e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)} \\
 &= E_o e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)}
 \end{aligned} \tag{2.1.26}$$

$$I = |E(t)|^2 = E_o^2 \tag{2.1.27}$$

- **Medio Absorbente:**  $n(\omega) = n_{Re}(\omega) + i n_{Im}(\omega)$

Ahora, si consideramos que el medio tiene una permitividad eléctrica compleja que da lugar a un índice de refracción, de la forma  $n(\omega) = n_{Re}(\omega) + i n_{Im}(\omega)$ , el campo eléctrico asociado estará dado por la ecuación (2.1.28) y su intensidad en la ecuación (2.1.29), de lo cual se concluye que si el índice de refracción es complejo el campo oscila dentro del material según  $e^{i\omega\left(\frac{n_{Re}r}{c} - t\right)}$ , pero decae como  $e^{-\frac{r}{\delta}}$ , lo que genera una disminución de la intensidad del campo al atravesar el material. A estos medios se les conoce como “Absorbentes”. [Reitz, et-al, 1986]

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_o e^{i(\kappa r - \omega t)} \\
 &= E_o e^{i\kappa r - i\omega t} \\
 &= E_o e^{\frac{i n \omega}{c} r - i\omega t} \\
 &= E_o e^{\frac{i(n_{Re} + i n_{Im}) \omega}{c} r - i\omega t} \\
 &= E_o e^{\frac{i n_{Re} \omega}{c} r - \frac{n_{Im} \omega}{c} r - i\omega t} \\
 &= E_o e^{-\left(\frac{n_{Im} \omega}{c} r\right)} e^{i\omega \left(\frac{n_{Re}}{c} r - t\right)} \\
 &= E_o e^{-\frac{r}{\delta}} e^{i\omega \left(\frac{n_{Re}}{c} r - t\right)}
 \end{aligned} \tag{2.1.28}$$

$$\begin{aligned}
 I &= |E(t)|^2 = \\
 &= E_o e^{\frac{2 n_{Im} r}{c}} = \\
 &= E_o e^{\frac{r}{\delta}}
 \end{aligned} \tag{2.1.29}$$

El coeficiente de absorción, que determina la rapidez de amortiguamiento de la onda a medida que se propaga se define según la relación (2.1.30) donde  $\delta$  es la “*distancia de penetración*” que atraviesa la onda antes de desvanecerse y  $n_{Im}$  es la parte imaginaria del índice de refracción y se relaciona con la absorción del material.

$$\frac{1}{\delta} = \frac{2\omega n_{Im}}{c} \tag{2.1.30}$$

Analizando el coeficiente de absorción se pueden observar los siguientes casos extremos:

- Si  $n_{Im}$  es pequeño, la distancia de penetración  $\delta$  es muy grande y la onda puede atravesar todo el material antes de desvanecerse.
- Si  $n_{Im}$  es muy grande, la distancia de penetración  $\delta$  es tan pequeña que la onda no puede transportarse dentro del material (porque no puede oscilar) de manera que se refleja completamente en la superficie del material.

## 2.2. Tratamiento de la interacción de la luz con una película pigmentada.

Una película pigmentada, como se mencionó en la sección 1.4, puede modelarse como un medio homogéneo distribuido sobre un sustrato, que posee inhomogeneidades. Generalmente, el haz que ilumina a la pintura es reflejado y transmitido al interceptar la frontera Aire-Pintura, según lo explicado en la sección 2.1. Si la pintura estuviera compuesta únicamente por la parte homogénea el haz transmitido seguiría su camino hasta llegar al sustrato, donde nuevamente una parte es reflejada y otra transmitida. Pero si la pintura contiene inhomogeneidades ocurriría exactamente lo mismo si el haz no encontrara en su

camino alguna inhomogeneidad, pero si se topa con alguna, el haz será esparcido en todas direcciones en la frontera del elemento inhomogéneo. [Bohren, et-al, 1983]

En esta sección se verá que la interacción de la luz con los sistemas Aire-Pintura-Sustrato y Resina-Pigmento-Resina pueden entenderse tratándolos de manera efectiva como medios isotropos y homogéneos de superficies planas y paralelas de extensión infinita, donde el Medio\_1 es el medio incidente, el Medio\_2 es el medio intermedio y el Medio\_3 es el último medio (Figura 2.2.1), y donde los rayos reflejados, transmitidos y refractados del sistema Aire-Pintura-Sustrato son análogos a los rayos esparcidos por el sistema Resina-Pigmento-Resina como se muestra en la Tabla 2.2.1 y en la Figura 2.2.2, aunque existen obviamente características en del fenómeno de esparcimiento por partículas, que lo hacen muy diferente al de superficies planas y paralelas, como se verá mas adelante.

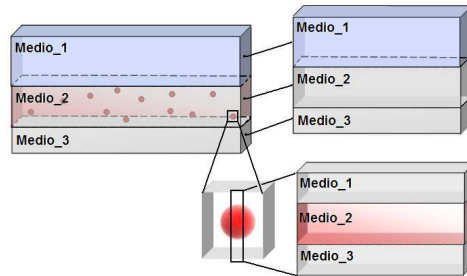


Figura 2.2.1. Sistemas Medio\_1, Medio\_2, Medio\_3

Tabla 2.2.1. Similitudes entre la interacción de la luz con una partícula y una superficie de 3 medios planos y paralelos

Superficie Plana		Partícula
Onda Incidente	<i>Equivale a la</i>	Onda Incidente
Onda Reflejada + Onda transmitida	<i>Equivalen a la</i>	Onda Esparcida
Onda Refractada	<i>Equivale al</i>	Campo Interno

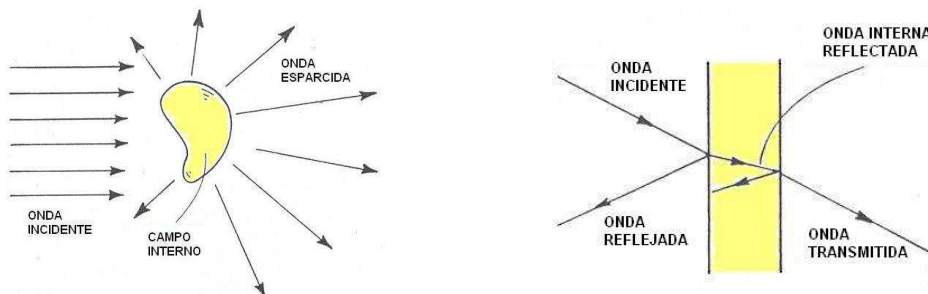


Figura 2.2.2. Incidencia de la luz en una partícula y en tres medios de superficies planas

### 2.2.1. Reflectancia debida a tres Medios Isótropos y Homogéneos de Superficies Planas y Paralelas.

La reflectancia producida al iluminar dos medios isótropos y homogéneos de superficies planas y paralelas de extensión infinita se puede calcular mediante los coeficientes de Fresnel vistos en la sección 2.1.1 (Ecuaciones (2.1.2), (2.1.3), (2.1.4), (2.1.5)). Sin embargo, si tenemos tres medios isótropos y homogéneos de superficies planas y paralelas el cálculo de la reflectancia debe realizarse mediante la ecuación (2.2.1), la cual involucra al coeficientes de Fresnel  $r_{12}$  que relaciona al Medio\_1 con el Medio\_2 y al coeficiente  $r_{23}$  que relaciona al Medio\_2 con el Medio\_3 para polarización paralela o perpendicular, así como el cambio de fase  $\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2 \sin^2 \theta}$  que ocurre debido al espesor finito  $d$  de la capa intermedia. [Born, et-al, 1975; Landau, et-al, 1984]

$$R_{\parallel, \perp} = \left| \frac{r_{12 \parallel, \perp} + r_{23 \parallel, \perp} e^{2ih\phi}}{1 + r_{12 \parallel, \perp} r_{23 \parallel, \perp} e^{2ih\phi}} \right|^2 \quad (2.2.1)$$

En una situación real y cotidiana la iluminación que recibe la frontera entre el Medio\_1 y el Medio\_2 en una pintura es no polarizada y difusa y por lo tanto la fracción de radiación incidente que “rebota” en esta frontera también lo es. A esta fracción de luz que se refleja en todas direcciones se le conoce como “reflectancia externa” ( $R_{ext}$ ) y se calcula mediante la ecuación (2.2.2), integrando sobre todas las direcciones  $\theta$  a la reflectancia no polarizada en la dirección  $\theta$ , obtenida mediante la ecuación (2.1.11). [Liu, et-al, 2005; Molenaar et-al, 1999]

$$R_{ext} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} [ |r_{\parallel}|^2 + |r_{\perp}|^2 ] \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta} = \frac{1}{2} + \frac{(n_2 - 1)(3n_2 - 1)}{6(n_2 + 1)^2} + \frac{n_2^2 (n_2 - 1)^2}{(n_2 + 1)^3} \ln \frac{(n_2 - 1)}{(n_2 + 1)} - 2n_2^3 \frac{(n_2^2 + 2n_2 - 1)}{(n_2^2 + 1)(n_2^4 - 1)} + \frac{8n_2^4 (n_2^4 + 1)}{(n_2^2 + 1)(n_2^4 - 1)^2} \ln(n_2) \quad (2.2.2)$$

[Liu, et-al, 2005; Molenaar et-al, 1999]

Aplicando lo estudiado en la sección (2.1.2) se sabe también que existe una fracción de luz que penetra al material ( $T = 1 - R_{ext}$ ). Este haz transmitido es esparcido muchas veces al encontrarse con las inhomogeneidades o al llegar al Medio\_3, regresando nuevamente hacia la interfaz entre el Medio\_1 y el Medio\_2. En esta frontera una fracción del haz sufre lo que se conoce como “reflexión interna” ( $R_{int}$ ) regresando nuevamente al Medio\_2 donde vuelve a ser esparcida, y otra fracción ( $R_p$ ) logra salir del material sumándose a la reflectancia externa definida por la ecuación (2.2.2).

La energía radiante que llega a la cara interna de la frontera entre el Medio\_1 y el Medio\_2 es completamente reflejada hacia el Medio\_2 si incide a ángulos mayores que el crítico y regresa al Medio\_1 para contribuir a  $R_p$ , sólo si incide a ángulos menores que el crítico. Entonces considerando estos dos

casos e integrando para todas direcciones es posible demostrar que en ausencia de absorción existe una relación entre la reflectancia interna ( $R_{int}$ ) y la reflectancia externa ( $R_{ext}$ ) dada por la ecuación (2.2.3).

Por otro lado, si  $R_p = 1 - R_{int}$  representa la fracción de luz que logra escapar del Medio\_2 en cada orden de reflexión y  $R_v$  corresponde a la llamada “reflectancia volumétrica”, debida a la reflexión que tendría el sistema en ausencia de interfaz y producida únicamente por el esparcimiento debido a la presencia de las inhomogeneidades, la reflectancia  $R_p$  se calcula entonces mediante la ecuación (2.2.4), conocida como corrección de Saunderson, [Saunderson, 1942] donde la sumatoria corresponde a la reflexión total interna producto de la luz que es devuelta al Medio\_2 y que vuelve a reflejarse en el la interfaz interna una infinidad de veces.

$$R_{int} = 1 - \frac{1 - R_{ext}}{n_2^2} \tag{2.2.3}$$

$$R_p = (1 - R_{ext})(1 - R_{int}) \sum_{v=0}^{\infty} r_i^v R_b^{v+1} = \frac{(1 - R_{ext})(1 - R_{int}) R_v}{1 - R_{int} R_v} \tag{2.2.4}$$

Entonces la “reflectancia difusa total” de la pintura debe considerar a la reflectancia externa ( $R_{ext}$ ) y a la fracción de radiación  $R_p$  que logra salir después de haber penetrado al interior del Medio\_2, según la ecuación (2.2.5).

$$\begin{aligned} R_{difusa} &= R_{ext} + R_p = \\ &= R_{ext} + \frac{(1 - R_{ext})(1 - R_{int}) R_v}{1 - R_{int} R_v} \end{aligned} \tag{2.2.5}$$

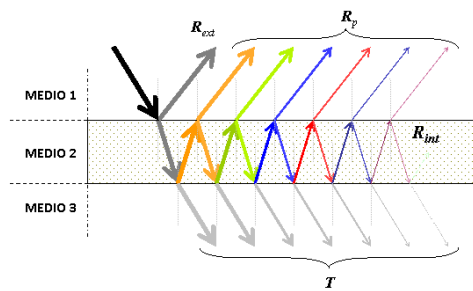


Figura 2.2.3. Diagrama de Reflectancia Externa, Interna y la  $R_p$

### 2.2.2. Esparcimiento, Absorción y Extinción producidos por una partícula arbitraria

Cuando un obstáculo (material de dimensiones finitas) es iluminado por una onda electromagnética con una frecuencia dada se induce un movimiento oscilatorio en las cargas eléctricas que lo conforman, de manera que éstas al ser aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones, conocida como radiación esparcida, o también puede suceder que parte de la energía incidente sea absorbida, transformándose en otro tipo de energía.

La distribución angular y la cantidad de energía esparcida y/o absorbida dependerán de la naturaleza particular del obstáculo (tamaño, forma, material, etc), pero la física que explica el fenómeno es la misma para todos.

Al producirse los fenómenos de esparcimiento y de absorción el haz incidente se atenúa, es decir sufre una disminución en su flujo de energía. Esta atenuación se conoce como “*extinción*” y se observa cuando se ve directamente a la fuente luminosa (Figura 2.2.4). Como ejemplo para esclarecer el efecto de la extinción se menciona la variación en la iluminación solar durante el transcurso del día. Cuando el sol se encuentra en el horizonte (al amanecer o atardecer) la extinción es mayor que cuando se localiza en el zenit (al medio día) debido a que cerca del horizonte los rayos deben atravesar un camino mas largo y por lo tanto se encuentran con más partículas esparcidoras que cuando está en el zenit. Además la extinción es mayor para el azul que para el rojo porque el azul sufre mayor esparcimiento. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991]

Entonces,

ESPARCIMIENTO = EXCITACIÓN + RADIACIÓN en TODAS DIRECCIONES

EXTINCIÓN = ESPARCIMIENTO + ABSORCIÓN

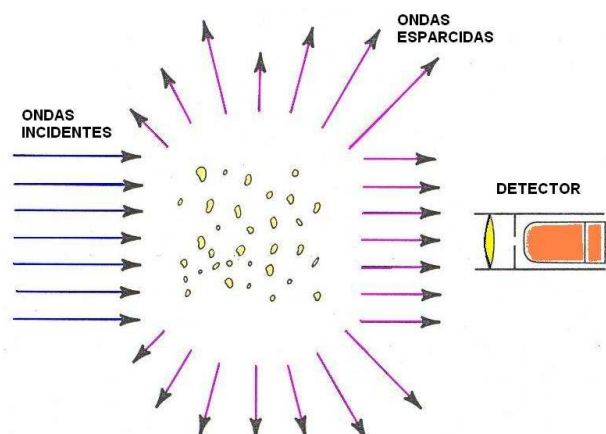


Figura 2.2.4. Extinción, Esparcimiento, Absorción

Para estudiar los fenómenos de esparcimiento y absorción ocurridos en un sistema con las características de las pinturas tratadas en esta tesis, (ver Capítulo 1) a primera aproximación, se supone que: [Hulst, 1981]

- La frecuencia ( $\omega$ ) o longitud de onda ( $\lambda$ ) del flujo esparcido por las inhomogeneidades es la misma que la incidente.
- La separación entre las inhomogeneidades es suficientemente grande.

Esto permite considerar al esparcimiento como independiente, siendo la distancia típica permisible entre las inhomogeneidades al menos tres veces mayor a su radio ( $D_{p\_esparcidor} = 3r$ ).

La consecuencia de considerar estas suposiciones se refleja en el hecho de que el campo total esparcido por todas las inhomogeneidades es justo la suma de los campos esparcidos por las partículas individuales. Si además se considera que la separación de las partículas es azarosa y se iluminan con luz incoherente el esparcimiento también es incoherente, ya que las diferencias de fase entre los haces esparcidos nos sería constante, y por ende el esparcimiento total se podría calcular sumando únicamente las irradiancias del campo esparcido.

El problema de la interacción de una onda electromagnética con una partícula pequeña puede verse de dos maneras distintas. [Hulst, 1981]

**a.** Problema Directo. Conociendo el tamaño, la forma y la composición de la partícula y la irradiancia, polarización y frecuencia con que es iluminada se determina el campo esparcido.

**b.** Problema Inverso. Mediante un análisis del campo esparcido se tratan de encontrar las características geométricas y electromagnéticas de las partículas responsables del fenómeno.

Desafortunadamente en la mayoría de los casos el problema que hay que tratar es el inverso, ya que generalmente las características particulares de las partículas esparcidoras se desconocen. Sin embargo, en principio es posible determinar el campo electromagnético en todos los puntos del espacio fuera y dentro de una partícula arbitraria, utilizando la teoría electromagnética.

Para esto, supóngase que una partícula inmersa en un medio homogéneo no absorbente es iluminada por una onda electromagnética arbitraria, monocromática y polarizada descrita por la ecuación (2.2.6) donde  $E_{inc} = \|\vec{E}_{inc}\|$  es la amplitud del campo,  $\kappa = 2\pi n/\lambda$  es el número de onda,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\hat{\kappa}$  es un vector unitario en la dirección de propagación de la onda y  $\hat{u}_i$  es un vector unitario en cierta dirección de polarización. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1977; Ishimaru, 1991]

Dado que cualquier campo arbitrario puede construirse como una superposición de ondas planas, tomando en cuenta las condiciones de frontera entre el medio incidente y la partícula, necesarias por la discontinuidad en las constantes de permitividad ( $\epsilon$ ) y permeabilidad ( $\mu$ ), lo más simple es considerar al campo incidente como una onda electromagnética plana y armónica tal que satisfaga las ecuaciones de

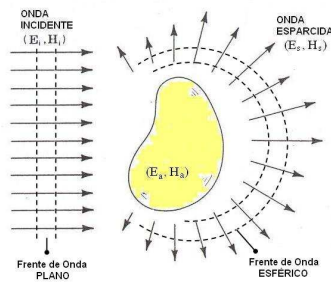
Maxwell, y que su flujo de energía por unidad de área por unidad de tiempo venga dado por la ecuación (2.1.6) expresado por la ecuación (2.2.7) (Figura 2.2.5).

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}, \omega) = \hat{u}_i E_{inc}(\omega) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (2.2.6)$$

$$I_{inc} = \langle |\vec{S}_{inc}| \rangle_T = \langle |\vec{E}_{inc} \times \vec{H}_{inc}| \rangle_T = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_o}{\mu_o}} \right) |\vec{E}_{inc}|^2 \quad (2.2.7)$$

Ahora si se mide el campo dispersado a una distancia  $r$  lejos del centro de la partícula se puede suponer que su frente de onda es esférico, pudiéndose describir por la ecuación (2.2.8) (Figura 2.2.5).

$$\vec{E}_{sca}(\vec{r}) = \frac{A(\theta, \varphi) e^{ikr}}{-ikr} \quad (2.2.8)$$



**Figura 2.2.5. Esparcimiento producido por un obstáculo**

Dado el comportamiento de los campos incidentes y esparcidos definidos resulta necesario trabajar con coordenadas esféricas, por lo que es conveniente hacer una transformación de coordenadas del sistema rectangular  $(x, y, z)$ , cuyos ejes están definidos por los vectores unitarios  $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ , a uno esférico  $(r, \theta, \varphi)$ , en cual cada eje se define por los vectores unitarios  $(\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\varphi})$ , que dependen de la posición, siendo el origen común de los dos sistemas de coordenadas cualquier punto dentro de la partícula (Figura 2.2.6).



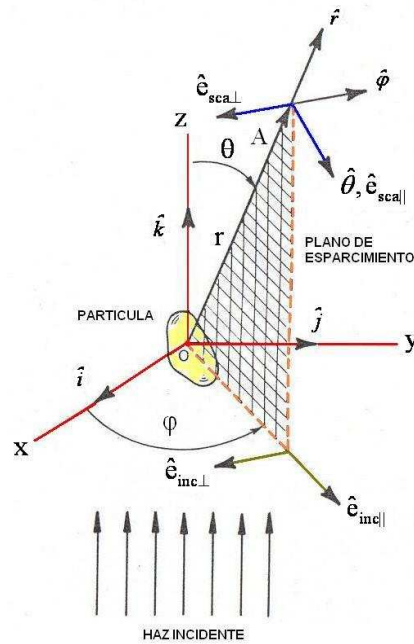


Figura 2.2.6. Sistema Coordenado rectangular y esférico

En la Figura 2.2.6 el “plano de esparcimiento”, análogo al “plano de incidencia” en problemas de reflexión sobre interfaces paralelas (Sección 2.2), se define como el plano formado por la dirección de esparcimiento  $\hat{r}$ , y la de incidencia  $\hat{k}$  y queda completamente definido por el ángulo azimutal  $\varphi$  excepto cuando la dirección de esparcimiento es paralela a la dirección de incidencia, caso en que cualquier plano que contenga al eje  $z$  es el plano de esparcimiento ( $\hat{r} = \pm \hat{i}$ ). Por otro lado, el ángulo  $\theta$ , conocido como “ángulo de esparcimiento”, formado entre la dirección incidente y la de esparcimiento, es el que determina la dirección del flujo de energía del campo esparcido por la partícula.

Entonces con este cambio de coordenadas y utilizando el campo esparcido definido por la ecuación (2.2.8), el flujo de energía promedio esparcido por la partícula en cualquier punto queda determinado por la ecuación (2.2.9), donde la función  $A(\theta, \varphi)$ , conocida como “amplitud de esparcimiento” contiene la información de la intensidad, fase y polarización del campo esparcido y determina como se redistribuye la energía en todo el espacio.

$$I_{sca} = \langle \vec{S}_{sca} \rangle_T = \langle \vec{E}_{sca} \times \vec{H}_{sca} \rangle_T = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \right) |E_{sca}|^2 = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \right) \frac{A^2(\theta, \varphi)}{k^2} \quad (2.2.9)$$

Integrando ahora sobre todo los ángulos sólidos se puede mostrar que la potencia total esparcida en todas direcciones es igual al flujo de la onda incidente que cae sobre un área  $\sigma_{sca}$ , (Ecuación (2.2.10)) [Bohren, et-al, 1983]

$$W_{sca} = I_{inc} \sigma_{sca} \quad (2.2.10)$$

Esta área  $\sigma_{sca}$ , se conoce como “sección eficaz de esparcimiento” y corresponde al área equivalente que ocuparía el flujo incidente que ha sido esparcido en distintas direcciones. (Ecuación (2.2.11)) De igual manera se pueden definir a la “sección eficaz de absorción” ( $\sigma_{abs}$ ) como el área equivalente que ocuparía el flujo incidente que será absorbido y a la “sección eficaz de extinción” ( $\sigma_{ext}$ ) como el área equivalente que ocuparía el flujo incidente que no ha sido ni esparcido ni absorbido en la dirección hacia delante, es decir cuando  $\theta = 0$  (Ecuación (2.2.12)). Estas secciones eficaces se relacionan entre sí para cumplir con la “conservación de la energía” según la ecuación (2.2.13). [Bohren, et-al; 1983, Hulst, 1981]

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{inc}} = \int_{4\pi} \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{\kappa^2} d\Omega \quad (2.2.11)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \int_{4\pi} \frac{|A(0, \varphi)|^2}{\kappa^2} d\Omega \quad (2.2.12)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \quad (2.2.13)$$

Cuando la onda electromagnética incide sobre la superficie de una partícula se ejerce una fuerza sobre ella y por lo tanto se puede decir que la onda lleva un momento en la dirección en que se propaga la onda incidente. Dicha fuerza es conocida como “presión de radiación” y fue definida por Maxwell en 1887. [Hecht, 2000] Entonces el momento asociado a la radiación esparcida corresponde a la componente del momento total paralela a la dirección de propagación del campo original la cual es proporcional a  $\sigma_{sca}$ . (Ecuación (2.2.14)) [Hulst, 1981].

$$p_{sca} = g \sigma_{sca} = \int_{4\pi} \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{\kappa^2} \cos \theta d\Omega \quad (2.2.14)$$

$$\begin{aligned} g &= \langle \cos \theta \rangle \\ &= \int_{4\pi} \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{\kappa^2} \sigma_{sca} \cos \theta d\Omega \\ &= \int_{4\pi} \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{\kappa^2} \left( \int_{4\pi} \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{\kappa^2} d\Omega \right) \cos \theta d\Omega \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

Al promedio del coseno del ángulo de esparcimiento definido en la ecuación (2.2.15) se le conoce como “parámetro de asimetría”. Si  $g = 0$  el esparcimiento es isotrópico, es decir simétrico con respecto al ángulo de esparcimiento de  $\theta = 90^\circ$ . Si  $g > 0$  el esparcimiento es mayor hacia la dirección frontal es decir cuando  $\theta = 0^\circ$  y si  $g < 0$  se esparce mayoritariamente hacia la dirección posterior o sea cuando  $\theta = 180^\circ$  [Bohren, et-al, 1983]

Por razones de simplicidad generalmente se trabaja con las “eficiencias” de esparcimiento, (Ecuación (2.2.16)), de extinción (Ecuación (2.2.17)), y absorción (Ecuación (2.2.18)), porque son cantidades unidimensionales donde  $G$  es el área geométrica de la partícula proyectada en el plano perpendicular al haz incidente. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991]

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{G} \quad (2.2.16)$$

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{G} \quad (2.2.17)$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{G} \quad (2.2.18)$$

### 2.2.3. Teoría de Mie

La “Teoría de Mie”, propuesta por Gustav Mie en 1908 y también conocida como “Teoría de Lorenz-Mie” o “Teoría Lorenz-Mie-Debye”, expone la solución exacta al problema de la absorción y esparcimiento de partículas con simetría esférica inmersas en un medio lineal, no absorbente, isótropo y homogéneo. A pesar de ser una teoría para partículas con una forma específica proporciona una descripción a primer orden de los efectos de esparcimiento de partículas no esféricas que no son intuitivamente obvios. [Maheu, et-al, 1984]

A continuación se expone brevemente la metodología utilizada para encontrar la solución de las secciones eficaces de absorción y de extinción. Para mayor detalle en el desarrollo pueden verse las referencias Bohren et-al, 1983; Hulst, 1981.

Por la simetría de las partículas y por el comportamiento de los campos incidentes y esparcidos se trabaja con coordenadas esféricas, por lo que se utiliza la transformación de coordenadas rectangulares a esféricas mencionada en la sección 2.2.2 (Figura 2.2.6).

La ventaja del sistema coordenado esférico es que permite expresar a cualquier campo electromagnético con divergencia cero en términos de dos funciones vectoriales  $\vec{M}$  y  $\vec{N}$ , conocidos como armónicos esféricos vectoriales, las cuales: (Arfken, 1970)

- No son independientes entre sí,

$$\nabla \times \vec{N} = \kappa \vec{M} \quad (2.2.19)$$

- Tienen divergencia cero,

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0 \quad \text{y} \quad \nabla \cdot \vec{N} = 0 \quad (2.2.20)$$

- Satisfacen la ecuación de onda, donde  $\kappa = n\omega/c$ .

$$\nabla^2 \vec{M} + \kappa^2 \vec{M} = 0 \quad \text{y} \quad \nabla^2 \vec{N} + \kappa^2 \vec{N} = 0 \quad (2.2.21)$$

Sin embargo, la ecuación de onda vectorial (2.2.21) se puede resolver encontrando la solución de una ecuación de onda escalar (Ecuación (2.1.23)) si el vector  $\vec{M}$  se construye en términos de un vector guía  $\vec{r}$  y una función escalar  $\psi$  conocida como la “función generadora” (Ecuación (2.2.24)).

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi) = \vec{r} \times \nabla \psi \quad (2.2.22)$$

$$\nabla^2 \psi + \kappa^2 \psi = 0 \quad (2.2.23)$$

Dada la simetría del sistema se puede proponer una solución con la forma  $\psi(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  y haciendo un poco de algebra se obtiene que la función  $\mathfrak{R}(r)$  corresponde a las “funciones de Bessel esféricas” de 1° y 2° orden, la función  $\Theta(\theta)$  son “polinomios de Legendre” y  $\Phi(\phi)$  son las funciones  $\Phi_e(\phi) = \cos(\ell\phi)$  y  $\Phi_o(\phi) = \sin(\ell\phi)$ , donde  $e$  se refiere a la solución par y  $o$  a la impar. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981]

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi) = \vec{r} \times \nabla \psi \quad (2.2.24)$$

$$\nabla^2 \psi + \kappa^2 \psi = 0 \quad (2.2.25)$$

El campo eléctrico  $\vec{E}$  se obtiene al desarrollar en armónicos esféricos la expresión del campo incidente que se propaga en la dirección  $z$  y está polarizada en la dirección del eje  $x$ . El campo de magnético  $\vec{H}$  se obtiene a partir del campo eléctrico utilizando la “Ley de Faraday”. Entonces se encuentra que las expresiones que determinan completamente a los campos incidente, esparcidos y dentro de la partícula vienen dadas por las ecuaciones (2.2.26), (2.2.27), (2.2.28), (2.2.29), (2.2.30) y (2.2.31), donde los coeficientes  $a_v, b_v, c_v, d_v$  se establecen a partir de las condiciones de frontera que demandan la continuidad de las componentes tangenciales de los campos eléctrico ( $\vec{E}$ ) y magnético ( $\vec{H}$ ) en  $r = R$ . Estos coeficientes se expresan comúnmente en términos de las “funciones de Riccati-Bessel”  $\varphi_v = \rho j_v(\rho)$  y  $\xi_v = \rho h_v^{(1)}(\rho)$  evaluadas en la frontera de la esfera, donde  $h_v^{(1)}(\rho) = j_v(\rho) + iy_v(\rho)$  se conoce como “función esférica de Hankel” y  $j_v = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{v+1/2}(\rho)$  y  $y_v = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{v+1/2}(\rho)$  como “funciones esféricas de Bessel”. (Ecuaciones (2.2.32), (2.2.33), (2.2.34), (2.2.35)) En estas ecuaciones  $\rho = \kappa r$  es una variable adimensional,  $x = \kappa R = 2\pi nR/\lambda$  es el parámetro de tamaño,  $\eta = n_{particula}/n_{medio}$  es el índice de refracción relativo entre la partícula y el medio incidente y las variables primadas indican diferenciación con respecto al argumento.

$$\vec{E}_{inc} = \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (\bar{M}_{o\ell\nu}^{(1)} - i\bar{N}_{e\ell\nu}^{(1)}) \quad (2.2.26)$$

$$\vec{H}_{inc} = \frac{-\kappa}{\omega\mu} \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (\bar{M}_{e\ell\nu}^{(1)} + i\bar{N}_{o\ell\nu}^{(1)}) \quad (2.2.27)$$

$$\vec{E}_{particula} = \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (c_{\nu}\bar{M}_{o\ell\nu}^{(1)} - id_{\nu}\bar{N}_{e\ell\nu}^{(1)}) \quad (2.2.28)$$

$$\vec{H}_{particula} = \frac{-\kappa_{particula}}{\omega\mu_{particula}} \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (d_{\nu}\bar{M}_{e\ell\nu}^{(1)} + ic_{\nu}\bar{N}_{o\ell\nu}^{(1)}) \quad (2.2.29)$$

$$\vec{E}_{sca} = \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (-b_{\nu}\bar{M}_{e\ell\nu}^{(3)} + ia_{\nu}\bar{N}_{o\ell\nu}^{(3)}) \quad (2.2.30)$$

$$\vec{H}_{sca} = \frac{-\kappa}{\omega\mu} \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} E_o \frac{2\nu+1}{\nu(\nu+1)} (a_{\nu}\bar{M}_{e\ell\nu}^{(1)} + ib_{\nu}\bar{N}_{o\ell\nu}^{(1)}) \quad (2.2.31)$$

$$a_{\nu} = \frac{\eta\varphi_{\nu}(\eta x)\varphi'_{\nu}(x) - \varphi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)}{\eta\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)} \quad (2.2.32)$$

$$b_{\nu} = \frac{\varphi_{\nu}(\eta x)\varphi'_{\nu}(x) - \eta\varphi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)}{\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \eta\xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)} \quad (2.2.33)$$

$$c_{\nu} = \frac{\eta\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \eta\xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)}{\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \eta\xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)} \quad (2.2.34)$$

$$d_{\nu} = \frac{\eta\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \eta\xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)}{\eta\varphi_{\nu}(\eta x)\xi'_{\nu}(x) - \xi_{\nu}(x)\varphi'_{\nu}(\eta x)} \quad (2.2.35)$$

Finalmente, las secciones eficaces de esparcimiento y de extinción (Ecuaciones (2.2.36) y (2.2.37)) se obtienen utilizando las definiciones (2.2.11) y (2.2.12) las cuales se calculan utilizando las expresiones para el campo eléctrico esparcido (2.2.30) con el que se calcula la potencia total esparcida  $Q_{sca}$  requerida en la ecuación (2.2.11) en las ecuaciones (2.2.7) y (2.2.9). La sección eficaz de absorción se obtiene de manera análoga empleando la ecuación (2.2.12) y (2.2.13). Nuevamente en estas ecuaciones  $\kappa = 2\pi n/\lambda$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{\kappa^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} (2\nu+1) (|a_{\nu}|^2 + |b_{\nu}|^2) \quad (2.2.36)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{\kappa^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} (2\nu+1) Re(a_{\nu} + b_{\nu}) \quad (2.2.37)$$

Una de las ventajas de la “Teoría de Mie” es que permite calcular el campo electromagnético esparcido para partículas esféricas de cualquier tamaño (Figura 2.2.7). Haciendo las aproximaciones adecuadas en las funciones Riccati-Bessel se pueden obtener expresiones más simples dependiendo del tamaño relativo de las partículas esféricas en relación con la longitud de onda de la radiación incidente y la distancia del centro de la esfera al punto de observación. [Bohren, et-al, 1983; Hulst, 1981; Ishimaru, 1991]

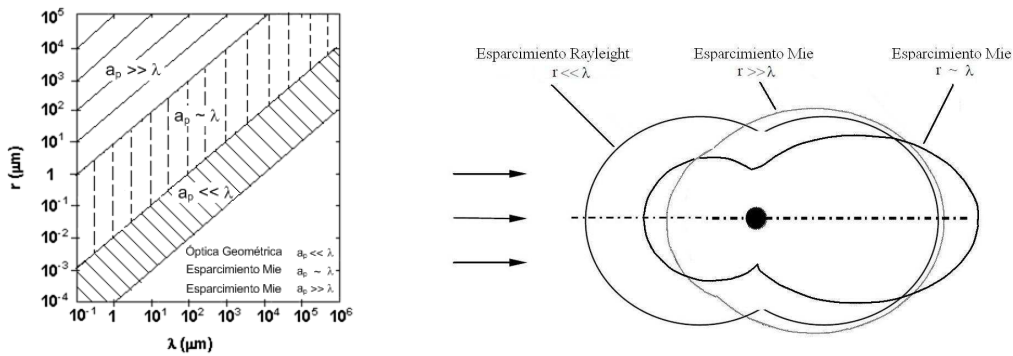


Figura 2.2.7. Zonas de Esparcimiento en función del tamaño de partículas.

2.2.4. Teoría de Kubelka-Munk

La descripción del comportamiento de la luz al incidir en un medio homogéneo que posee inhomogeneidades se realiza basándose esencialmente en dos enfoques, en la “Teoría Analítica” más conocida como “Teoría de Esparcimiento Múltiple” o en la “Teoría de Transporte” también llamada “Teoría de Transferencia Radiativa”. [Ishimaru, 1977; Ishimaru, 1989]

La “Teoría de Transferencia Radiativa” suele ser la más utilizada en el tratamiento de las propiedades ópticas de pinturas, ya que se desarrolla a partir de una ecuación diferencial conocida como “Ecuación de Transferencia” (Ecuación (2.2.38)) que involucra las intensidades de los campos (medibles empíricamente) y no de sus amplitudes. En esta teoría la cantidad fundamental, conocida como “Intensidad Específica  $I(\hat{r}, \hat{\phi})$ ”, (Ecuación (2.1.6)) se define como la irradiancia que atraviesa en dirección  $\hat{\phi}$  un ángulo sólido  $d\Omega$  medida en un punto  $\hat{r}$ . (Ver Figura 2.2.9)

En la ecuación (2.2.38),  $\sigma_{ext}$  es el coeficiente de extinción definido por la ecuación (2.2.12),  $A(\theta, \varphi)$  es la amplitud de esparcimiento de la que se habló en la sección 2.2.2,  $\kappa = 2\pi n/\lambda$  es el número de onda y  $f$  es el número de partículas por unidad de volumen. [Ishimaru, 1989; Vargas, 1998; Vargas, 1999b]

$$dI(\hat{r}, \hat{\theta}) = -f\sigma_{ext}I(\hat{r}, \hat{\theta})d\theta + \frac{f\sigma_{ext}}{4\pi} \int_{4\pi} \frac{A^2(\theta, \varphi)}{\kappa^2} I(\hat{r}, \hat{\theta})d\Omega \tag{2.2.38}$$

La “Teoría de Kubelka-Munk” representa la aproximación más simple a la “ecuación de transferencia radiativa” [Ishimaru, 1977; Kubelka, et-al, 1931; Vargas, 1999a] y se utiliza para describir las propiedades ópticas de materiales con inhomogeneidades, en donde el esparcimiento domina sobre la absorción, por lo que se aplica a sistemas con un campo de aplicación muy amplio. Ha servido para analizar las propiedades ópticas de recubrimientos protectores [Rich, 1995], pinturas [Krewinghaus, 1969], papel [Rennel, et-al, 1994], polímeros pigmentados [Beppu, 1972], fibras y lanas [Thiébaud, et-al, 1983], y para estudiar materiales para aislamiento térmico [Kuhn, et-al, 1993], sistemas biológicos

[Fukshansk, et-al, 1991; Yamada, et-al, 1991], algunos aspectos de física médica [Anderson, et-al, 1981] y de física atmosférica [Lindberg, et-al, 1994].

La teoría original, presentada en 1931 por Paul Kubelka y Franz Munk, consistió en un tratamiento teórico para explicar como cambiaba el color de un sustrato al aplicarle una capa de pintura de composición y espesor específico, así como para determinar el espesor necesario con el cual fuera posible conseguir que dicho sustrato se viera opaco, ya que hasta ese momento todos los estudios existentes trataban solamente de los efectos en vidrios coloreados y pese a la analogía entre los dos problemas los resultados no eran aplicables al caso de pinturas. [Kubelka, et-al, 1931]

Para explicar la propagación de la luz en estos sistemas, Kubelka y Munk supusieron que:

- El material estaba acotado por un par de capas paralelas con espesor  $z$  finito y extensión  $xy$  infinita, de manera que los efectos de los bordes fueran despreciables.
- El material fuera homogéneo pero que contuviera inhomogeneidades cuyo tamaño fuera mucho menor que el espesor de la película para asegurar la existencia de esparcimiento. [Kubelka, et-al, 1931]
- El medio incidente y la película pigmentada fueran iguales, despreciando así la interfaz entre ellos y por lo tanto también las reflexiones externas (Ecuación (2.2.2)) e internas (Ecuación (2.2.5)) que se producen en la frontera entre ambos medios, [Molenaar, et-al, 1999] las cuales ya fueron tratadas arriba.

A partir de estas suposiciones definieron un solo flujo entrante  $I_{\downarrow}$  en dirección  $-z$ , y un solo flujo saliente  $J_{\uparrow}$  en dirección  $+z$  que representan el promedio de la intensidad específica que penetra al material (Flujo en dirección hacia delante) y que sale de él (Flujo en dirección hacia atrás) respectivamente, ambos de manera perpendicular a la superficie. (Figura 2.2.8)

La propagación de estos dos flujos se determina mediante las ecuaciones diferenciales (2.2.39) y (2.2.40). En estas ecuaciones  $K$  y  $S$  son los “coeficientes de absorción y esparcimiento de Kubelka-Munk” y representan la fracción de la intensidad específica de la luz absorbida y esparcida por unidad vertical de longitud ( $dz$ ), es decir nos proporcionan toda la cantidad de luz que es absorbida y esparcida a lo largo de todo el espesor del material. [Ishimaru, 1977; Edström, 2007; Kubelka, et-al, 1931; Kubelka, 1948; Kubelka, 1954; Maheu, et-al, 1984; Molenaar, et-al, 1999; Yang, et-al, 2004a; Yang, et-al, 2004b]

$$dI_{\downarrow} = -(K + S)I_{\downarrow}dz + SJ_{\uparrow}dz \quad (2.2.39)$$

$$dJ_{\uparrow} = (K + S)J_{\uparrow}dz - SI_{\downarrow}dz \quad (2.2.40)$$

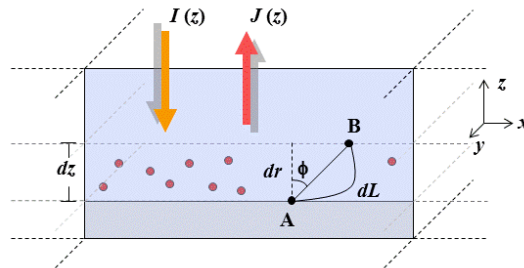
Para deducir las ecuaciones (2.2.39) y (2.2.40) se considera un flujo de energía que parte de un punto  $A$  hacia un punto  $B$  a lo largo del camino  $dL$  atravesando una capa delgada de espesor  $dz$  que contiene un cierto número de agentes esparcidos (Figura 2.2.8). La línea recta que une los puntos  $A$  y  $B$  tiene longitud  $dr$  y hace un ángulo  $\phi$  con la superficie normal de la capa. La longitud real del camino que

recorre el la intensidad específica para atravesar esta capa es  $dL = dr = dz/\cos \phi$ , ya que viendo el diagrama y usando trigonometría se encuentra que  $dz = \cos \phi dr$ .

La longitud promedio del camino que recorre el rayo al atravesar la capa en la dirección hacia abajo ( $I_{\downarrow}$ ) y en la dirección hacia arriba ( $J_{\uparrow}$ ), en términos de las intensidades de luz  $I_{\downarrow}$  y  $J_{\uparrow}$  se obtiene mediante las ecuaciones (2.2.41) y (2.2.42), en donde  $I_{\downarrow}$  es la intensidad específica de la luz,  $\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi}$  es la distribución angular de la intensidad de luz en el medio y  $\alpha_{I_{\downarrow}}$  está relacionada con la distribución de intensidad del flujo entrante al medio. [ Kubelka, 1948; Yang, et-al, 2004a; Yang, et-al, 2004b]

$$\langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos \phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_{\downarrow}} \frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = \alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (2.2.41)$$

$$\langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos \phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{J_{\uparrow}} \frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = \alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (2.2.42)$$



**Figura 2.2.8. Representación esquemática de un medio que absorbe y esparce luz.**

Las variaciones de las intensidades al pasar a través de la capa infinitesimal  $dz$  para cada dirección están dadas por las ecuaciones (2.2.43) y (2.2.44). [Yang, et-al, 2004a; Yang, et-al, 2004b]

$$(k+s)I_{\downarrow} \langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = (k+s)I_{\downarrow} \alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (2.2.43)$$

$$(k+s)J_{\uparrow} \langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = (k+s)J_{\uparrow} \alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (2.2.44)$$

Donde  $k$  y  $s$  son las probabilidades de que la luz sea absorbida o esparcida por cada unidad de longitud del camino medio libre y las variables  $I_{\downarrow} \alpha$  y  $J_{\uparrow} \alpha$  están relacionadas con las distribuciones de intensidad de flujo en las direcciones hacia abajo y hacia arriba respectivamente.

Cuando ambos flujos existen simultáneamente la disminución de la intensidad de los flujos entrantes y salientes al atravesar una distancia infinitesimal  $dz$  de la capa esta dada por las ecuaciones (2.2.45) y (2.2.46).



$$\frac{dI_{\downarrow}}{dz} = -(k+s)\alpha_{I_{\downarrow}}I_{\downarrow} + s\alpha_{J_{\uparrow}}J_{\uparrow} \quad (2.2.45)$$

$$\frac{dJ_{\uparrow}}{dz} = (k+s)\alpha_{J_{\uparrow}}J_{\uparrow} - s\alpha_{I_{\downarrow}}I_{\downarrow} \quad (2.2.46)$$

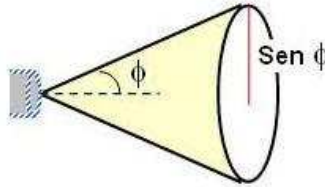
Donde los signos tienen que ver con la direcciones. Por convención se considera positiva la dirección de  $I_{\downarrow}$ , cuando se va del medio incidente hacia la capa pigmentada y negativa la dirección de  $J_{\uparrow}$ , cuando se dirige de la capa pigmentada hacia el medio incidente.

Comparando las ecuaciones (2.2.45) con (2.2.39) y (2.2.46) con (2.2.40) se encuentra que si  $\alpha_{I_{\downarrow}} = \alpha_{J_{\uparrow}} = \alpha = cte$ , los coeficientes de Kubelka-Munk están dados por  $K = \alpha k$  y  $S = \alpha s$ .

Para iluminación difusa las distribuciones angulares de la intensidad de luz  $I_{\downarrow}$  y  $J_{\uparrow}$  en el medio están dadas por las ecuaciones (2.2.47) y (2.2.48), siempre y cuando se suponga que al entrar al medio la distribución no cambia. [Kubelka, 1948]

$$\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} = I_{\downarrow} 2 \text{sen} \phi \cos \phi = I_{\downarrow} \text{sen} 2\phi \quad (2.2.47)$$

$$\frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} = J_{\uparrow} 2 \text{sen} \phi \cos \phi = J_{\uparrow} \text{sen} 2\phi \quad (2.2.48)$$



**Figura 2.2.9. Distribución angular de la intensidad de luz**

Sustituyendo (2.2.47) en (2.2.41) o (2.2.48) en (2.2.42) se obtiene para luz difusa  $\alpha = 2$ . Entonces tomando encuentra estos valores e igualando las ecuaciones (2.2.39) con (2.2.47) y (2.2.40) y (2.2.46) y considerando que para el caso en que el esparcimiento es isotrópico (independiente de la dirección) hay que considerar solo la mitad de  $S$  para no contar doble, ya que en la “Teoría de Kubelka-Munk” los dispersores esparcen luz solo en dos direcciones (hacia arriba y hacia abajo) se encuentra que: [Mudgett, et-al, 1971; Yang, et-al, 2004a; Yang, et-al, 2004b]

$$S = s \quad (2.2.49)$$

$$K = 2k \quad (2.2.50)$$

Aunque la “Teoría de Kubelka-Munk” no considera la existencia de interfaz entre el medio incidente y la película es posible obtener una ecuación para la reflectancia debida solo a la presencia de las inhomogeneidades incrustadas en la película. Resolviendo las ecuaciones (2.2.39) y (2.2.40) para los flujos entrantes y salientes y usando la definición expresada en la ecuación (2.1.8) es posible calcular dicha reflectancia asociada a estos flujos, expresada en la ecuación (2.2.51) a la cual comúnmente se le denomina “reflectancia de Kubelka-Munk”, donde  $z$  es el espesor de la película pigmentada  $a = \frac{S+K}{S}$ ,

$b = (a^2 - 1)^2$  y  $R_{Sus}$  es la reflectancia difusa del sustrato, que puede ser  $R_{Sus} = 0$  si el sustrato es negro o  $R_{Sus} = 1$  si el sustrato es blanco. [Curiel, et-al, 2002; Vargas, et-al, 1997]

$$R_{KM} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} = \frac{1 - R_{Sus} [a - b \coth(bSz)]}{a + b \coth(bSz) - R_{Sus}} \quad (2.2.51)$$

Esta reflectancia  $R_{KM}$  es la reflectancia volumétrica  $R_V$  a la que se hace referencia en la ecuación (2.2.5) y adquiere su forma más simple, expresada en la ecuación (2.2.52), cuando el espesor de la película es infinito, con lo cual el coseno hiperbólico es igual a 1 y el efecto de la reflectancia del sustrato es despreciable porque la luz reflejada por éste no alcanza a salir, es decir no se ve el fondo.

$$R_{KM} \Big|_{z \rightarrow \infty} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} \Big|_{z \rightarrow \infty} = \frac{1}{a+b} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1} \quad (2.2.52)$$

A pesar de que la “Teoría de Kubelka-Munk” supone que la distribución angular de las intensidades de los campos entrante y saliente son isotrópicas en cada hemisferio, pero se requiere de una ligera anisotropía en el flujo total para que pueda existir transporte de energía en una dirección. Esta anisotropía puede provenir naturalmente del proceso de absorción, el flujo de luz que regresa es menor al que va en la dirección de incidencia ( $J_{\uparrow} < I_{\downarrow}$ ). Pero a diferencia del problema resuelto con la “Teoría de Transferencia Radiativa” completa, que considera N-Flujos en vez de dos, la “Teoría de Kubelka-Munk” tiene que presentar necesariamente una discontinuidad sin sentido físico para  $\theta = \pi/2$ , ya que solo así se puede tener una isotropía en la distribución angular de los flujos para arriba y para abajo, y al mismo tiempo, una anisotropía. La limitación de ésta teoría se observa en los casos en que la absorción es significativa, ya que la discontinuidad en  $\theta = \pi/2$  aumenta, perdiendo el significado físico del problema, según se reporta en la referencia Curiel, et-al, 2004, donde se analiza dicho fenómeno para pinturas blancas y rojas. (Figura 2.2.10)

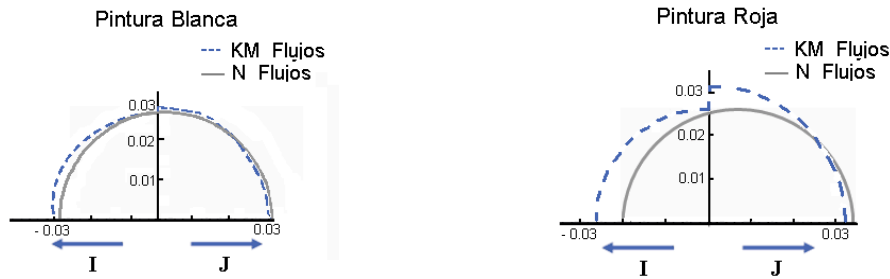


Figura 2.2.10. Discontinuidad  $\theta=\pi/2$  presentada por la Teoría de Kubelka-Munk para una pintura blanca y una roja. [Curiel, 2004]

### 2.2.5. Relación entre la Teoría de Kubelka Munk y la Teoría de Mie

Inicialmente los coeficientes  $K$  y  $S$  definidos por Kubelka y Munk [Kubelka, et-al, 1931] fueron considerados como fenomenológicos, por lo tanto sus valores debían determinarse experimentalmente. Posteriormente, varios estudios encontraron que estos coeficientes podían relacionarse con los coeficientes de absorción y esparcimiento intrínsecos de las partículas del sistema (Ecuaciones (2.2.51) y (2.2.52)). En particular analizando el caso de partículas con simetría esférica se encontró que los valores obtenidos utilizando la “Teoría de Mie” y los encontrados mediante experimentos hacían posible calcular matemáticamente a  $K$  y  $S$  mediante las ecuaciones (2.2.53) y (2.2.54) siempre y cuando en el sistema las partículas estuvieran suficientemente diluidas. En estas ecuaciones  $r$  representa el radio de las partículas,  $f$  la concentración volumétrica de partículas inmersas en el medio,  $g$  el parámetro de asimetría definido por la ecuación (2.2.14) y  $\sigma_{sca}$  y  $\sigma_{abs}$  las secciones eficaces de esparcimiento y de absorción respectivamente definidas por las ecuaciones (2.2.36) y (2.2.37). [Gunde, et-al, 2000; Liu, et-al, 2005; Maheu, et-al, 1984; Mudgett, et-al, 1971; Richards, 1970]

En algunos casos resulta más práctico trabajar con los coeficientes  $K$  y  $S$  independientes de  $f$  para lo cual basta con dividir las ecuaciones (2.2.53) y (2.2.54) entre  $f$ .

$$K = \frac{3f}{4\pi r^3} \sigma_{abs} \quad (2.2.53)$$

$$S = \frac{3f}{4\pi r^3} (1-g) \sigma_{sca} \quad (2.2.54)$$

## ***CAPÍTULO 3. Introducción a la Colorimetría***

### **3.1. Definición de Color**

El “*Color*” es un término que se utiliza para describir: [Brou, et-al, 1986; Nassau, 1998; Wyszecki, 1982]

- Una sensación, percibida a través del órgano receptor del sentido de la vista e interpretada por el cerebro. [Reyes, de los, 1978]
- Una característica de la luz, que especifica cierto rango de longitud de onda del espectro electromagnético (380-780nm).
- Una propiedad de un objeto, producto de la respuesta al interactuar con la luz.

No existe una definición única del color, ya que según el punto de vista con el que se interpreta es el significado que adopta. Por ejemplo, en física se aplica a las variaciones en las distribuciones espectrales de luces, tanto si son emitidas directamente por fuentes como si lo son reflejadas o transmitidas por objetos. En química se utiliza para referirse a diferencias espectrales debidas a variaciones en la composición molecular o en las configuraciones de los compuestos químicos, etc.

### **3.2. Causas que originan el “Color”**

Para estudiar y caracterizar un objeto colorido hay que conocer la luz con que se ilumina, la naturaleza del objeto y al observador que interpreta el fenómeno. [Wyszecki, 1982] Es decir, para que exista el color se necesitan tres factores: fuente luminosa, observador, objeto. Si falta alguno el “*color*” no existe.

#### **3.2.6. Fuente Luminosa**

Es la energía radiante que al llegar al objeto desencadena una serie de mecanismos (absorción, dispersión, etc.) generando una respuesta detectada por los ojos del observador, quien la interpreta como “*color*”.

Según el tipo de fuente es la respuesta del objeto y por lo tanto la percepción del observador. Por ejemplo, un mismo objeto puede proyectar colores diferentes si es iluminado con luz artificial o luz solar. Y en el caso de la luz solar el objeto también puede variar su color debido a las diferentes posiciones del sol a lo largo del día y de las estaciones. En general, los objetos cambian de color cuando son iluminados en forma diferente, sin embargo cuando éste cambio es muy notorio se dice que los objetos carecen de “*constancia del color*”.

### 3.2.7. Observador

El observador es el individuo o ente que recibe e interpreta una señal luminosa.

Si el observador es humano la señal luminosa atraviesa todo el globo ocular hasta la retina donde es transformada en un estímulo nervioso, el cual al llegar al cerebro es interpretado como la sensación visual conocida como “color”.

La retina cuenta con unas células fotosensibles, conocidas como conos y bastones, encargadas de realizar la transformación de señal luminosa a señal nerviosa. Estas células contienen pigmentos visuales que tienen la particularidad de liberar señales eléctricas que llegan al cerebro mediante el sistema nervioso al absorber la energía electromagnética proveniente de la luz.

Los conos son las células que proporcionan la visión fotópica o color, dividiéndose en tres clases, cada una con pigmentos fotosensibles distintos, con capacidad máxima de absorción hacia los 430nm, 530nm y 560nm de longitud de onda. Los bastones son los encargados de la visión escotópica que corresponde a la percepción visual producida cuando los niveles de iluminación son muy bajos. El pigmento que los conforma tiene un máximo de sensibilidad en la zona de los 510nm, y por lo tanto no es posible una discriminación del color. (Figura 3.2.2) [Anderson, et-al, 1981]

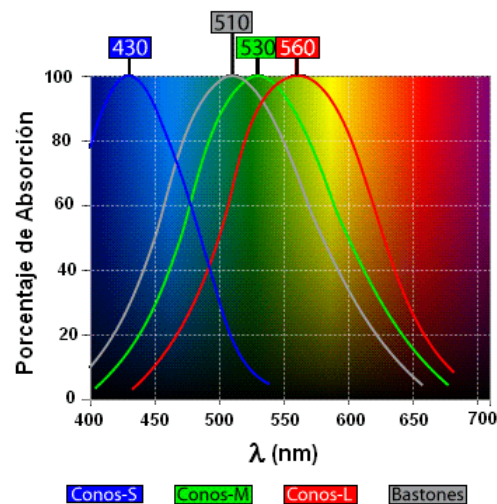


Figura 3.2.1. Absorción óptica de conos y bastones por longitud de Onda

Dado que no todos los humanos somos iguales los picos de absorción de los conos y bastones puede variar ligeramente de las frecuencias mencionadas, produciendo que la señal nerviosa transmitida al cerebro no sea interpretada de igual manera para dos observadores y por lo tanto vean colores diferentes. Además la visión humana no tiene la misma sensibilidad para todas las longitudes de onda del espectro visible.

### 3.2.8. Objeto

Un objeto visible es cualquier cuerpo que al ser iluminado responde emitiendo, reflejando y/o transmitiendo luz.

Los colores adquiridos por los objetos son la respuesta de los mecanismos desencadenados debido a los diversos fenómenos físicos y químicos que pueden llevarse a cabo en la estructura molecular de los objetos cuando interactúan con la luz. En la Tabla 3.2.1 se identifican 15 mecanismos, que producen el fenómeno “color”, clasificados en cinco grupos, según la naturaleza del fenómeno que lo ocasiona. [Brou, et-al, 1986; Nassau, 1980, Nassau, 1983, Nassau, 1998]

**Tabla 3.2.1. Mecanismos que generan el color de un objeto**

Fenómeno Físicos		Fenómenos Químicos		Fenómenos Físicos y Químicos
Grupo 1: Excitaciones simples y Vibraciones	Grupo 2 Transiciones entre bandas de energía	Grupo 3 Óptica geométrica y Óptica física	Grupo 4 Transiciones entre orbitas moleculares	Grupo 5 Transiciones que envuelven efectos de ligadura química
1. Incandescencia <i>Ejemplo:</i> El sol, Flamas	4. Metales o Aleaciones <i>Ejemplo:</i> Oro, Cobre	8. Dispersión, polarización, etc <i>Ejemplo:</i> Arco iris, Halos	12. Componentes orgánicos <i>Ejemplo:</i> Tintes, coloraciones biológicas	14. Compuestos de metales de transición <i>Ejemplo:</i> Esmalte
2. Excitaciones de gases <i>Ejemplo:</i> Señales de neón, Auroras	5. Semiconductores puros <i>Ejemplo:</i> Silicón, Diamantes sin color	9. Esparcimiento <i>Ejemplo:</i> Cielo azul, Luna azul	13. Transferencia de carga <i>Ejemplo:</i> Zafiro azul	15. Impurezas de metales de transición <i>Ejemplo:</i> Aguamarina, Rubí
3. Vibraciones y rotaciones moleculares <i>Ejemplo:</i> Agua	6. Semiconductores dopados <i>Ejemplo:</i> Diamantes amarillos y azules	10. Interferencia <i>Ejemplo:</i> Colores en las burbujas de manchas de aceite		
	7. Centros de color <i>Ejemplo:</i> Amatista	11. Difracción <i>Ejemplo:</i> Aureola		

### 3.3. Mezclas de Colores

Los colores se pueden clasificar en “*Colores Puros*” (monocromáticos) si el campo electromagnético que los produce tiene una longitud de onda característica o “*Colores Mezclas*” si se originan por la superposición de dos o más colores puros. La única manera de distinguir con precisión entre ambos casos es mediante un análisis espectral, ya que nuestro ojo y nuestro cerebro sólo son capaces de discriminar la claridad, el tono y la saturación del color y no puede decir nada acerca de la composición espectral del estímulo, a diferencia del sistema auditivo, quien si puede distinguir cuando el sonido, procedente de los instrumentos en la ejecución de una partitura musical, es producto de la fusión de dos frecuencias o de una frecuencia característica.

Los colores mezclas a su vez pueden diferenciarse en “*Colores Luz*” cuando la mezcla es aditiva y “*Colores Pigmento*” cuando la mezcla es sustractiva. En ambos casos toda la gama de sensación de colores en los humanos se consigue mezclando únicamente tres colores conocidos como primarios, cuya elección no es única. Por esta razón a la percepción del color en los humanos se le denomina tricromática. [Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

#### 3.3.1. Mezcla Aditiva

Es la mezcla que se obtiene al sumar las distribuciones espectrales de dos o más colores puros. Se consigue cuando son superpuestas dos o más fuentes luminosas. La luz blanca se puede obtener mediante la suma de sólo tres colores, a los que se denomina primarios. Los colores primarios que comúnmente se emplean para este tipo de mezclas son el azul, el rojo y el verde (Figura 3.3.1). Hay que hacer notar que la misma sensación de luz blanca se obtiene mezclando luz con todos los colores del arco iris, como se puede constatar fácilmente descomponiendo la luz blanca con un prisma [exp. de Newton]. Nuestro cerebro no es capaz de distinguir si la luz blanca proviene de la mezcla de sólo tres colores primarios o de un conjunto continuo de luces con todos los colores del arco iris.

El principio de la mezcla aditiva se aplica en los televisores, monitores, proyectores, en manejo de luces utilizadas para escenografía, decorados de interiores, etc.

#### 3.3.2. Mezcla Sustractiva

Es la mezcla que se obtiene multiplicando las distribuciones espectrales de los colores puros en cuestión. En estos casos se dice que un objeto tiene cierto color cuando éste es reflejado (o transmitido, en el caso de filtros o líquidos coloreados) y el resto del espectro de luz es absorbido, es decir, el objeto sustrae todos los colores menos el que refleja (o transmite). En este tipo de mezcla se eligen como colores primarios al cian, al magenta y al amarillo, los cuales corresponden a los colores complementarios de los primarios de la mezcla aditiva. Se dice que un color es complementario de otro si al sumar dos luces de los colores correspondientes el resultado es blanco, pensando al blanco como la suma de tres luces: roja, verde y azul.

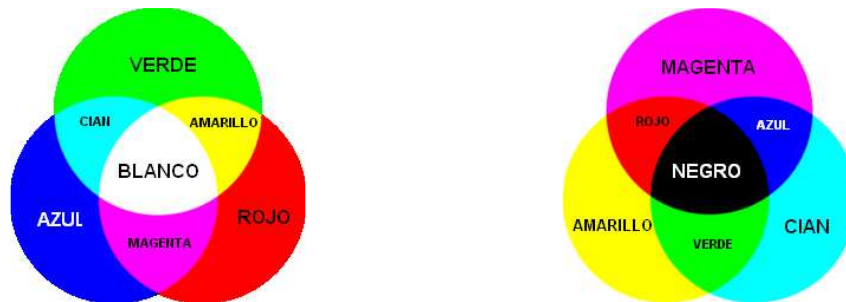
Entonces, cuando un objeto es iluminado con luz blanca y se ve color cian significa que el objeto sustrae sólo el rojo, si se ve magenta sustrae sólo el verde y si se ve amarillo sustrae el sólo azul (Ver Tabla 3.3.1). Si el objeto se observa de color negro, quiere decir que el objeto sustrae todos los colores (Figura 3.3.1).

El principio de la mezcla sustractiva se aplica en lápices de colores, en pinturas, impresoras, etc.

**Tabla 3.3.1. Colores Primarios de la Mezcla Sustractiva**

Colores Complementarios			Objeto Color
Rojo y Cian	<i>porque</i>	Blanco = Rojo + Cian	⇒ Cian = Blanco – Rojo
Verde y Magenta	<i>porque</i>	Blanco = Verde + Magenta	⇒ Magenta = Blanco – Verde
Azul y Amarillo	<i>porque</i>	Blanco = Azul + Amarillo	⇒ Amarillo = Blanco – Azul

Nótese que la formación del blanco y el negro es distinta para cada tipo de mezcla. La razón de ello es que estrictamente hablando no son colores sino que son la representación de la ausencia de color, en el caso del negro, y la mezcla aditiva de las longitudes de onda de los tres colores primarios, en el caso del blanco.



**Figura 3.3.1. Mezcla Aditiva y Mezcla Sustractiva**

### 3.4. Metamerismo

El metamerismo se define como la situación en la cual dos muestras de color coinciden bajo ciertas condiciones de fuente de luz, observador o geometría, pero difieren bajo situaciones diferentes. Se produce únicamente cuando las muestras de color no tienen un espectro de reflectancia idéntico, y por lo tanto carecen de “constancia del color”. Existen tres tipos de metamerismo. (Figura 3.4.1) [Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

#### 3.4.1. Metamerismo del Iluminante

Es la forma de metamerismo más común. Se da cuando dos muestras coinciden al ser vistas bajo un tipo de iluminante, pero difieren cuando se iluminan con otra fuente diferente.



### 3.4.2. Metamerismo Geométrico

Se da cuando dos muestras coinciden vistas bajo un determinado ángulo de visión, pero al variar este ángulo cambian de color.

### 3.4.3. Metamerismo de Observador

Ocurre debido a las diferencias de la visión en color entre varios observadores. A menudo estas diferencias tienen un origen biológico, como por ejemplo, que dos personas tengan diferentes proporciones de conos sensibles a la radiación de longitud de onda larga y de conos sensibles a radiaciones de longitud de onda más corta. Por esto, dos muestras con espectros diferentes pueden ser percibidas como la misma por un observador bajo unas ciertas condiciones de iluminación pero otro observador no ve que coincidan.

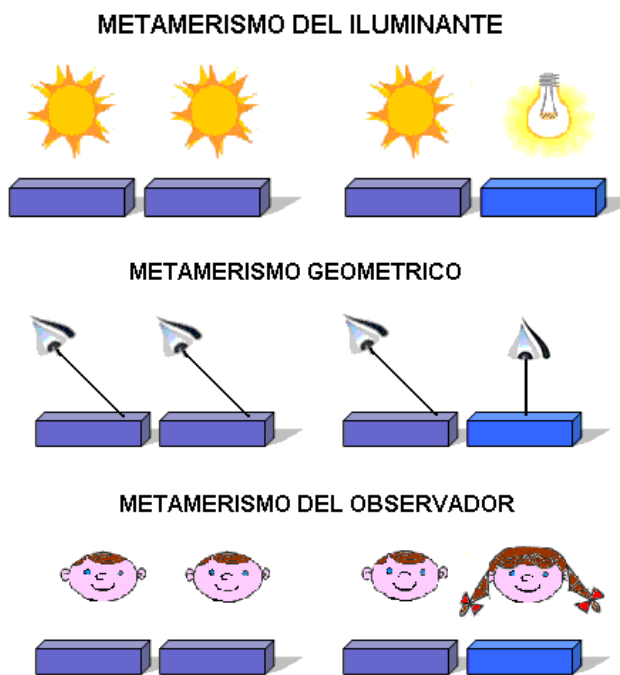


Figura 3.4.1. Tipos de Metamerismos

### 3.5. Atributos Preceptuales del Color

En la observación de un color el cerebro humano es capaz de determinar si es rojo, azul, etc, si es mas claro o mas oscuro y si es mas brillante o no. Estas cualidades son conocidas como atributos preceptuales y se clasifican en tono, luminosidad y saturación. (Figura 3.5.1) [Billmeyer, 2000; Lozano, 1978; Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

**3.5.1. Tono (Hue)**

Es el atributo que especifica la percepción de la longitud de onda del color, llamándolos a cada uno por un nombre determinado como azul, rojo, etc.

En términos de tono (hue) se dice que un color es puro si contiene un único tono (hue). Que es cromático si posee tono (hue) y acromático si no.

**3.5.2. Luminosidad (Value)**

Es el atributo que se emplea para describir que tan claro u oscuro es un color en términos de la cantidad de luz percibida. Entonces el color tiene una luminosidad alta si se observa muy claro (blanco), o luminosidad baja si adquiere la apariencia negra (oscuro).

**3.5.3. Saturación (Chroma)**

Es el atributo relacionado con la intensidad que posee un color, designando niveles de un color para un tono (hue) y una luminosidad (value) específica. Describe lo llamativo (vivo) o lo apagado (pálido) de un color.

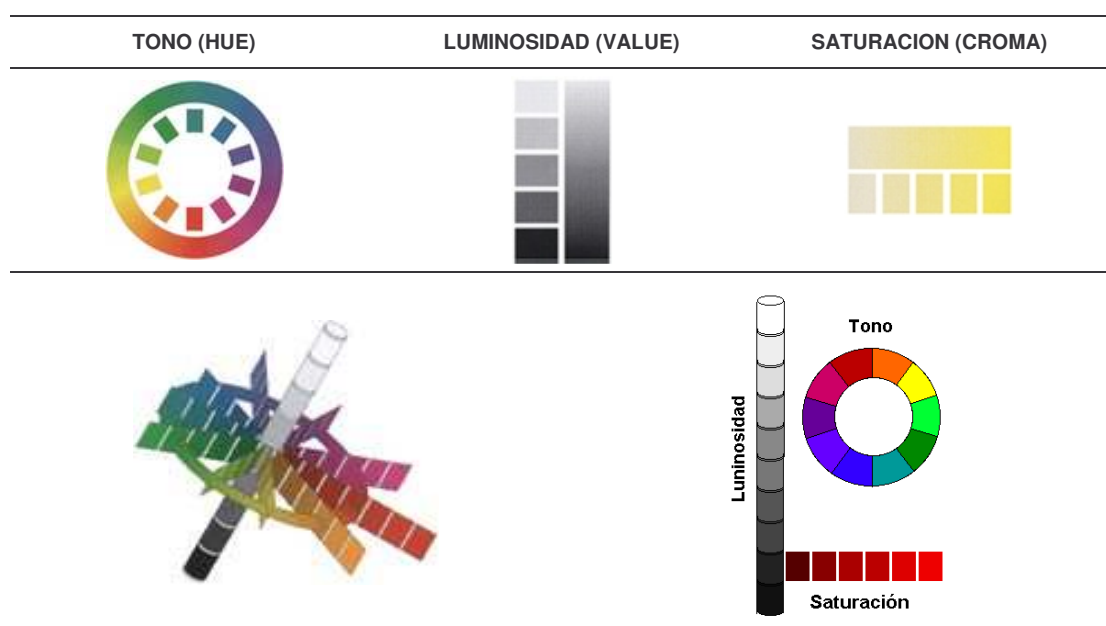


Figura 3.5.1. Atributos perceptuales

### 3.6. Primeros Sistemas de ordenamiento del Color

Un sistema de ordenamiento del color tiene como objetivo organizar el inmenso conjunto de colores que el hombre es capaz de distinguir previendo una posición específica para cada color proponiendo alguna lógica que determine la organización total. Los intentos de ordenación del color se remontan a la antigüedad y a lo largo de la historia han existido varios modelos que se han sido adoptados por distintos autores y que varían en sus formas y en el método de clasificación. Algunos ejemplos son los círculos cromáticos, las escalas lineales, los triángulos de color, los sólidos de color, etc.

La lógica organizativa suele darse utilizando los atributos preceptuales descritos en la sección 3.5 como variables o parámetros de análisis del color. De manera general dichos sistemas pueden clasificarse en tres grandes grupos. [Billmeyer, et-al 2000]

#### 3.6.1. GRUPO 1

Se basa principalmente en la mezcla aditiva del color. Como ejemplo se puede mencionar el “*Sistema de Color de Ostwald*”, el cual describe a los colores según el contenido de blanco y negro que poseen en términos de una curva espectro-fotométrica idealizada. La organización de este sistema consiste en escalas de colores tales que tengan un tono constante y un blanco y negro constante (Figura 3.6.1).

Aunque este sistema tiene como ventaja su simplicidad y su fácil método de determinación, a veces no resulta útil porque los colores originales elegidos para el sistema fueron dispuestos de tal manera que su arreglo no puede modificarse o ampliarse para adaptarlo con el fin de incluir nuevos pigmentos y tintes de mayor saturación. Actualmente este sistema es empleado principalmente por los artistas.

#### 3.6.2. GRUPO 2

Los sistemas pertenecientes a este grupo se basan en los principios de la mezcla sustractiva. Como ejemplo se puede mencionar el “*Sistema de Color de Plochere*”, el cual cuenta con 1456 colores derivados de 26 colores básicos seleccionados de tal manera se aproximen a la gama de colores del espectro solar. Las muestras de colores se crean pintando con pinturas de aceite y acabado mate tarjetas de papel mediante la técnica de serigrafía. Cada color es identificado por un código que especifica el nombre y la fórmula empleada para obtener el color. En la actualidad este sistema se emplea principalmente en decoración de interiores. (Figura 3.6.1)

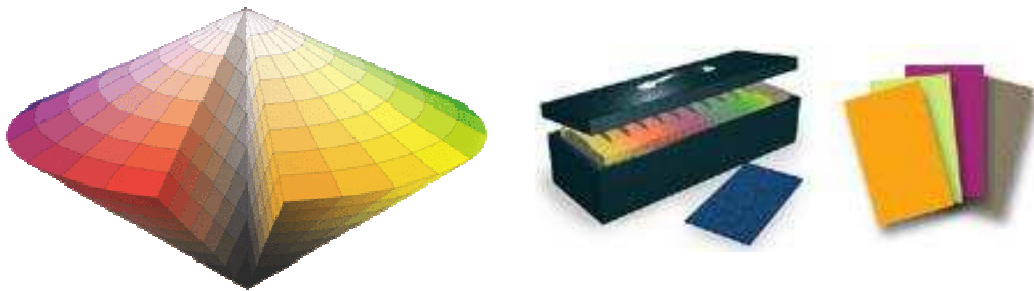


Figura 3.6.1. Sistema de Color de Ostwald y Sistema de Color de Plochere

### 3.6.3. GRUPO 3

Esta basado en los atributos de percepción y funcionan seleccionando materiales estándares para representar escalas de tono (hue), luminosidad (value) y saturación (croma) constantes, cada uno espaciado de manera uniforme según la percepción de un observador de visión normal.

A los sistemas de este grupo se les conoce también como “Sistemas de Apariencia del Color”. Entre los más destacados están el “Sistema DIN” que corresponde al sistema Alemán estándar empleado principalmente en la zona central de Europa y el “Sistema Munsell” que es el más conocido.

El “Sistema Munsell”, creado por Albert Munsell (1858-1918), se basa en considerar pequeñas diferencias en los colores debido a la percepción visual combinando los tres atributos psicológicos en un espacio tridimensional tal que su coordenada  $x$  corresponde a la saturación (croma) y  $y$  a la luminosidad (value). El tono (hue) forma un círculo en el cual cada rayo es una saturación (croma), y la luminosidad (value) es perpendicular al plano del círculo. Entonces el diagrama del espacio Munsell se asemeja a un tronco representado por la luminosidad (value) cuyas ramas son la saturación (croma) y el área foreal el tono (hue). (Figura 3.6.2)

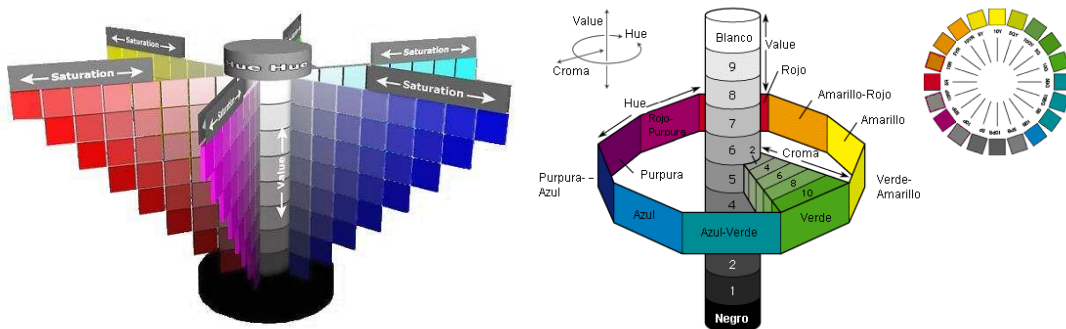


Figura 3.6.2. Sistema de Munsell

En este sistema cada muestra tiene asociada una notación que consiste en tres símbolos denotando así su posición en el espacio de Munsell. Para denotar el tono (hue) se utiliza la letra inicial del color correspondiente (Tabla 3.6.1) antecedida por un número que indica la tonalidad del color. Para la

luminosidad (value) se emplea únicamente un número del uno al diez, siendo el 1 el que representa al negro y el 10 al blanco. Y para la saturación (croma) se usa un número ascendente partiendo del cero que corresponde al punto en que el color tiene apariencia gris. Por ejemplo, para denotar un púrpura bastante saturado de luminosidad media se escribiría:



Tabla 3.6.1. Nomenclatura utilizada en el Sistema Munsell para el Hue

Tono (hue),	Símbolo	Tono (hue),	Símbolo
Rojo (Red)	R	Azul-Verde (Blue-Green)	C
Amarillo- Rojo (Yellow-Red)	YR	Azul (Blue)	BG
Amarillo (Yellow)	Y	Púrpura-Azul (Purple-Blue)	PB
Verde-Amarillo (Green-Yellow)	GY	Púrpura (Purple)	P
Verde (Green)	G	Rojo-Púrpura (Red-Purple)	RP

Los sistemas de caracterización mencionados tienen grandes defectos en sus notaciones, ya que para algunos colores originados con diferentes colorantes sus denominaciones son idénticas, lo cuál resulta impráctico en muchas industrias como de pinturas, textil, etc., por lo tanto se planteó la necesidad de desarrollar métodos de caracterización más eficientes, surgiendo así la Colorimetría.

### 3.7. Colorimetría

La Colorimetría es la ciencia que estudia la medida del color y desarrolla métodos para caracterizarlo numéricamente con el objetivo lograr su reproducción.

La Comisión Internacional de la Iluminación, CIE por sus siglas en francés, (*Commission Internationale de l'Eclairage*), es un organismo encargado de establecer los procesos de medición estándar que simulan de manera matemática un proceso con el cual se mide y cuantifica la percepción del color. [Gilabert, 1998; Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

La caracterización propuesta por la CIE se lleva a cabo mediante las componentes de un vector que vive en un espacio vectorial conocido como “*Espacio de Representación del Color*” construido a partir de la elección de tres colores primarios (considerados haces luminosos y por lo tanto las mezclas de colores involucradas son aditivas) y un blanco de referencia. Dicha metodología se fundamenta en un principio

enunciado por Newton (1672) y reafirmado por Young (1802) que manifiesta que cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores primarios convenientemente elegidos. [Artigas, et-al, 2002]

### 3.7.1. Definición del “Espacio de Representación del Color”

Si se eligen tres “Estímulos de Color Primarios”  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  correspondientes a tres haces luminosos monocromáticos, entonces cualquier estímulo de color arbitrario  $Q$  se genera al mezclar aditivamente las cantidades  $V_{t_{1Q}}$ ,  $V_{t_{2Q}}$  y  $V_{t_{3Q}}$  necesarias de cada uno de los estímulos primarios. A las cantidades  $V_{t_{1Q}}$ ,  $V_{t_{2Q}}$  y  $V_{t_{3Q}}$  se les conoce con el nombre de “Valores Triestímulo” del color  $Q$ .

Si los estímulos de color primario ( $C_1, C_2, C_3$ ) se eligen tales que al sumar sus distribuciones espectrales dan como resultado un estímulo de distribución espectral uniforme (Ecuación (3.7.1)) es posible construir un espacio tridimensional, conocido como “Espacio de Representación del Color”, cuyos ejes corresponden a  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ . (Figura 3.7.1) Entonces cualquier estímulo de color  $Q$  es representado por un vector, definido por la ecuación (3.7.2), que vive en dicho espacio. [Artigas, et-al, 2002; Wyszecki, 1982]

$$\bar{I} = \bar{C}_1 + \bar{C}_2 + \bar{C}_3 \quad (3.7.1)$$

$$\bar{Q} = V_{t_{1Q}}\bar{C}_1 + V_{t_{2Q}}\bar{C}_2 + V_{t_{3Q}}\bar{C}_3 \quad (3.7.2)$$

La representación vectorial del estímulo de color  $Q$  es informativa y en la práctica se emplea mas una representación bidimensional. Esta nueva representación, conocida como “Diagrama de Cromaticidad”, se obtiene al elegir como ejes del nuevo sistema coordenado a las líneas generadas por la intersección de los planos formados por cada pareja de vectores  $\bar{C}_i$  y  $\bar{C}_j$  (tal que  $i \neq j$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ ) con el plano unitario  $V_{t_{C_1}} + V_{t_{C_2}} + V_{t_{C_3}} = 1$  como se muestra en la Figura 3.7.1. La forma que adquiere dicho diagrama de cromaticidad es la de un triangulo equilátero llamado a veces “Triángulo de Color de Maxwell”. Los nuevos ejes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$ , se definen como valores normalizados de los valores triestímulo ( $V_{t_{1Q}}, V_{t_{2Q}}, V_{t_{3Q}}$ ) (Ecuaciones (3.7.3), (3.7.4), (3.7.5)). La ventaja de esta definición es que las coordenadas de color se convierten en cantidades adimensionales que representan el color de un objeto coloreado, siendo la misma para dos objetos del mismo color independientemente su luminosidad. Además, únicamente es necesario conocer dos, ya que la tercera queda siempre determinada por la relación

$$c_1 = \frac{V_{t_{C_1}}}{V_{t_{C_1}} + V_{t_{C_2}} + V_{t_{C_3}}} \quad (3.7.3)$$

$$c_2 = \frac{V_{t_{C_2}}}{V_{t_{C_1}} + V_{t_{C_2}} + V_{t_{C_3}}} \quad (3.7.4)$$

$$c_3 = \frac{Vt_{C3}}{Vt_{C1} + Vt_{C2} + Vt_{C3}} \quad (3.7.5)$$

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1 \quad (3.7.6)$$

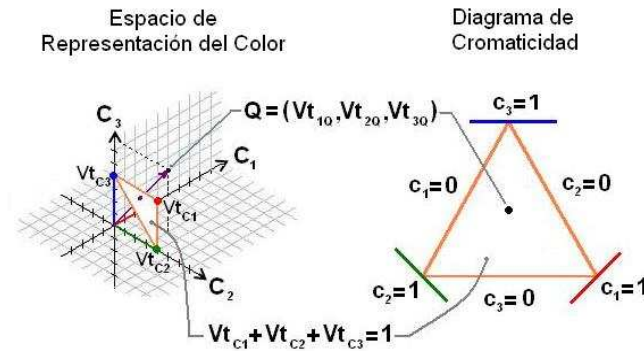


Figura 3.7.1. Espacio de Representación del color

Si se conoce la distribución espectral  $P_Q(\lambda)d\lambda$  de un estímulo de color  $Q$  se pueden obtener sus valores triestímulo  $(Vt_{C1}, Vt_{C2}, Vt_{C3})$ . En particular, si la distribución espectral es tal que  $P_Q(\lambda)d\lambda = 1$  para toda  $\lambda$  se dice que el estímulo de color es equienergético y se le llama estímulo de color  $E$  entonces  $E(\lambda)d\lambda = 1$ . Por otro lado, los valores triestímulos  $(Vt_{1E}, Vt_{2E}, Vt_{3E})$  del estímulo de color  $E$  son renombrados como “Funciones de Igualación del Color” cuando coinciden con la observación de los ojos estandarizada, expuesta en la sección 3.7.3. Entonces, en general, si las funciones de igualación del color son conocidas cualquier estímulo de color  $Q$  monocromático definido por la distribución espectral  $P_Q(\lambda)d\lambda$  se obtiene mediante la ecuación (3.7.7), y si la distribución de potencia es continua dentro del intervalo  $[\lambda_a, \lambda_b]$  [el estímulo de color  $Q$  viene dado por (3.7.8)]. (Ver Figura 3.7.2)

$$\begin{aligned} \bar{Q}(\lambda) &= \{P_Q(\lambda)d\lambda\} \bar{E}(\lambda) \\ &= \{P_Q(\lambda)d\lambda\} \{Vt_{C1}(\lambda)\bar{C}_1 + Vt_{C2}(\lambda)\bar{C}_2 + Vt_{C3}(\lambda)\bar{C}_3\} \\ &= \{P_Q(\lambda)Vt_{C1}(\lambda)d\lambda\} \bar{C}_1 + \{P_Q(\lambda)Vt_{C2}(\lambda)d\lambda\} \bar{C}_2 + \{P_Q(\lambda)Vt_{C3}(\lambda)d\lambda\} \bar{C}_3 \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}(\lambda) &= \left\{ \int_a^b P_Q(\lambda)Vt_{C1}(\lambda)d\lambda \right\} \bar{C}_1 + \left\{ \int_a^b P_Q(\lambda)Vt_{C2}(\lambda)d\lambda \right\} \bar{C}_2 + \left\{ \int_a^b P_Q(\lambda)Vt_{C3}(\lambda)d\lambda \right\} \bar{C}_3 \\ &= Vt_{1Q}\bar{C}_1 + Vt_{2Q}\bar{C}_2 + Vt_{3Q}\bar{C}_3 \end{aligned} \quad (3.7.8)$$

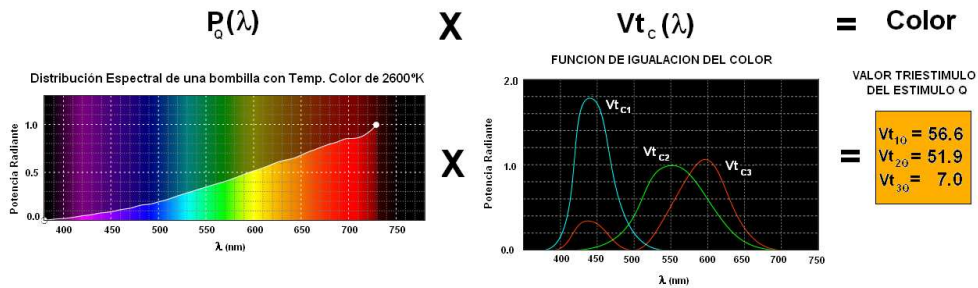


Figura 3.7.2. Obtención de los Valores Triestímulo de un estímulo de color Q tipo Fuente Luminosa

Estas ecuaciones siguen siendo válidas cuando se requiere determinar el color de un estímulo-objeto ( $Q_o$ ). Únicamente hay que considerar que en el caso de superficies que reflejan (o transmiten) selectivamente luz, la energía radiada dependerá de la distribución espectral de la luz incidente ( $S(\lambda)$ ) y de la distribución espectral de reflexión o transmisión (Reflectancia o Transmitancia,  $\vartheta_{R,T}(\lambda)$ ) del objeto bajo ciertas condiciones geométricas de iluminación y observación.

Entonces la distribución espectral monocromática  $P_{Q_o}(\lambda)d\lambda$  se modifica según la ecuación (3.7.9), y la ecuación (3.7.8) se transforma en ecuación (3.7.10) para el estímulo-objeto  $Q_o$  si la distribución espectral es constante en el intervalo  $[\lambda_a, \lambda_b]$ . (Ver Figura 3.7.3)

$$P_{Q_o}(\lambda)d\lambda = \vartheta_{R,T}(\lambda)S(\lambda)d\lambda \tag{3.7.9}$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_o(\lambda) &= \left\{ \int_a^b P_{Q_o}(\lambda) V_{t_{C1}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_1 + \left\{ \int_a^b P_{Q_o}(\lambda) V_{t_{C2}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_2 + \left\{ \int_a^b P_{Q_o}(\lambda) V_{t_{C3}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_3 \\ &= \left\{ \int_a^b \vartheta(\lambda) S(\lambda) V_{t_{C1}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_1 + \left\{ \int_a^b \vartheta(\lambda) S(\lambda) V_{t_{C2}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_2 + \left\{ \int_a^b \vartheta(\lambda) S(\lambda) V_{t_{C3}}(\lambda) d\lambda \right\} \bar{C}_3 \tag{3.7.10} \\ &= V_{t_{1Q_o}} \bar{C}_1 + V_{t_{2Q_o}} \bar{C}_2 + V_{t_{3Q_o}} \bar{C}_3 \end{aligned}$$

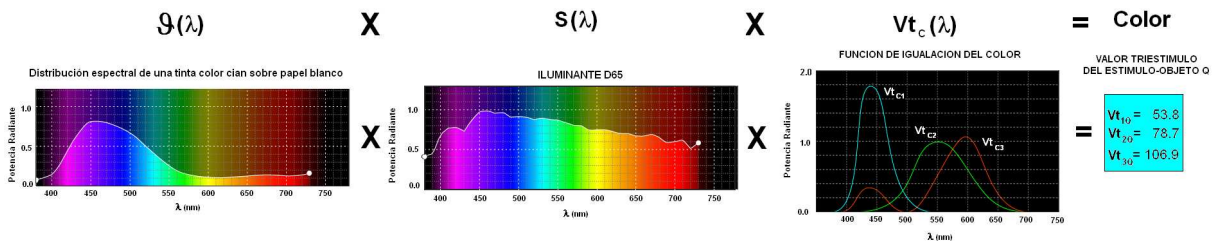


Figura 3.7.3. Obtención de los Valores Triestímulo de un estímulo de color Q tipo estímulo-Objeto



A partir de las consecuencias de fenómenos como el metamerismo se concluyó que para determinar el color, es decir los valores triestímulo de varias muestras, de tal manera que la medición fuera reproducible, era necesario caracterizarlas bajo las mismas condiciones de observación. Por esta razón la CIE desarrolló un sistema de especificación de estímulos cromáticos basándose en la definición de iluminantes y observadores estándares.

### 3.7.2. Iluminante Estándar CIE

Debido a la enorme variedad de fuentes luminosas que existe, la CIE efectuó, en 1931, una estandarización diferenciando entre los iluminantes y las fuentes luminosas. Los primeros son definidos a partir de su distribución espectral de energía y los segundos por ser las productoras efectivas de la luz en el mundo físico. [Wyszecki, et-al 1982]

Dado que un iluminante es una descripción matemática de una fuente de luz se pueden definir distribuciones espectrales de fuentes ficticias para simular las existentes. A continuación se mencionan los iluminantes estándares recomendados por la CIE, los cuales se encuentran normalizados con un valor máximo de potencia radiante igual a 1.0. (Figura 3.7.4)

#### a. Iluminante A

Se basa en la fuente más usual de luz artificial, la bombilla incandescente de filamento de tungsteno. Su distribución espectral o temperatura de color corresponde a la de un cuerpo negro a 2856°K.

#### b. Iluminante B

Simula la luz del sol al medio día, con una temperatura de color correspondiente a la de un cuerpo negro a 4874°K. Su distribución espectral se obtiene colocando un filtro líquido Davis-Gibson frente al iluminante A.

Los filtros líquidos Davis-Gibson tienen una absorbancia alta en el extremo rojo del espectro. Cada filtro se consigue utilizando un par de soluciones de agua destilada mezclada con otras sustancias, como puede ser el sulfato de cobre, el ácido sulfúrico, separadas por una lámina de vidrio incoloro. La obtención de cierta temperatura de color depende de las cantidades de dichos ingredientes.

La distribución espectral de este iluminante no representa adecuadamente la de la luz del día, particularmente en la región del ultravioleta, razón por la cual en ciertas aplicaciones no se emplea.

#### c. Iluminante C

Representa a la luz del día con una temperatura de color correspondiente a la de un cuerpo negro a 6774°K. Al igual que el iluminante B su distribución espectral se consigue colocando un filtro líquido Davis-Gibson frente al iluminante A. La distribución espectral de este iluminante tampoco representa adecuadamente la de la luz del día, particularmente en la región del ultravioleta, lo que hace que se emplee poco.

**d. Iluminante D**

Corresponden a una serie de luz de día, difíciles de reproducir artificialmente pero fáciles de caracterizar matemáticamente, que comienzan con la letra D mayúscula y dos cifras que indican la temperatura de color correspondiente a la radiación de cuerpo negro. Por ejemplo, el Iluminante D50 tiene una temperatura de color equivalente a la radiación de un cuerpo negro a 5000°K, la cual simula la temperatura de color del sol del mediodía. El iluminante D65 tiene temperatura de 6500°K y representa a la luz del sol cuando hay nubes en el cielo. Y el iluminante D75 representa a la luz del día a la sombra con temperatura de 7500°K.

**e. Iluminante E**

Es un iluminante equienergético, es decir, tiene la misma potencia en todas las longitudes de onda del espectro luminoso y es usado para cálculos colorimétricos por ser muy teórico.

**f. Iluminante F**

La serie F de iluminantes estándares (de F1 a F12) sirven estandarizan lámparas y tubos fluorescentes.

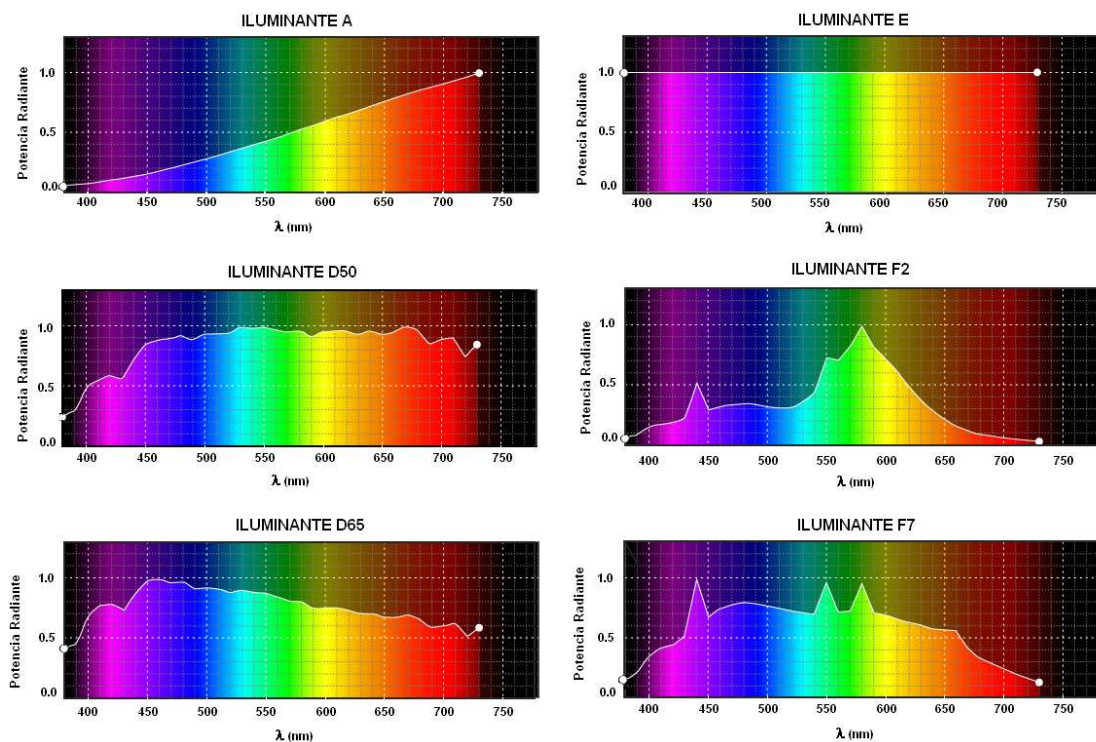


Figura 3.7.4. Algunos Iluminantes Estándares definidos por la CIE

**3.7.3. Observador Estándar CIE**

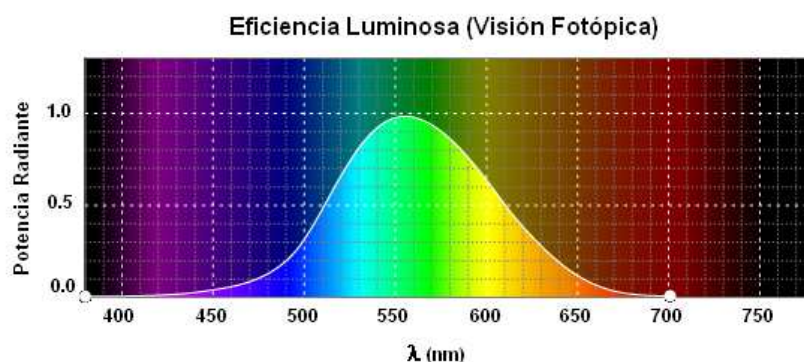
Al definir el espacio de representación del color se dijo que cualquier estímulo cromático puede especificarse mediante la combinación de tres colores primarios. Además en la sección 3.2.7 se vio que la teoría tricromática de la visión en color dice que un observador humano es capaz de igualar un estímulo de color mediante la mezcla aditiva de tres primarios correspondientes a los colores rojo, verde y azul.

Basado en estos hechos la CIE, en 1931, definió por primera vez al “*Observador Estándar*” en términos de un espacio llamado RGB, del que se hablará en la siguiente sección, mediante la asignación de funciones de igualación de color ( $\bar{r}(\lambda)$ ,  $\bar{g}(\lambda)$ ,  $\bar{b}(\lambda)$ ) y coordenadas de color ( $r(\lambda)$ ,  $g(\lambda)$ ,  $b(\lambda)$ ) empleando los estímulos primarios monocromáticos  $\bar{R}$  para  $\lambda=700.0\text{nm}$ ,  $\bar{G}$  para  $\lambda=546.1\text{nm}$  y  $\bar{B}$  para  $\lambda=435.8\text{nm}$  con las unidades tales que las coordenadas de cromaticidad del estímulo equienergético  $E$  ( $E(\lambda)d\lambda=1$ ) fueran todas iguales es decir que  $r_E(\lambda) = g_E(\lambda) = b_E(\lambda) = 1/3$ . Estos valores, mostrados en la Tabla 3.7.1, son tales que toman en cuenta la sensibilidad del ojo a ciertas longitudes de onda empleando la “*Función de Eficiencia Luminosa  $V(\lambda)$* ” definida por la CIE en 1924. (Figura 3.7.5)

**Tabla 3.7.1. Radiancias e iluminancias de las unidades de los estímulos primarios talque**

$$r_E(\lambda) = g_E(\lambda) = b_E(\lambda) = 1/3$$

Funciones de Igualación del Color monocromáticas		Valor triestímulo según observador. Estándar	
Nombre, Símbolo	$\lambda(\text{nm})$	Potencia ( $\mu\text{W}$ )	Lumenes (Lm)
Rojo, $\bar{R}$	700.0	$P_R=1.000$	$L_R=1.0000$
Verde, $\bar{G}$	546.1	$P_G=0.019$	$L_G=4.5907$
Azul, $\bar{B}$	435.8	$P_B=0.014$	$L_B=0.0601$



**Figura 3.7.5. Función de Eficiencia Luminosa  $V(\lambda)$**

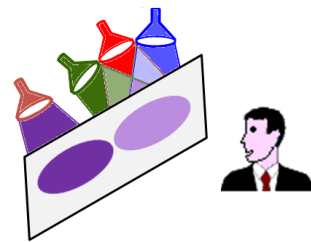
Los valores de las funciones de igualación y las coordenadas de cromaticidad se obtuvieron a partir de una serie de experimentos en los que se pedía que varias personas, elegidas al azar, igualaran el color monocromático de una luz proyectada, en una pantalla mezclando aditivamente las cantidades necesarias

de luces de color rojo, azul y verde, con un ángulo visual de  $2^\circ$ , equivalente a observar una moneda ubicada al final del brazo extendido. La asignación de este ángulo visual difiere del ángulo ( $\sim 10^\circ$ ) que usualmente se utiliza en la industria del color, razón por la cual la CIE, en 1964, definió un segundo conjunto de funciones de igualación del color  $\bar{r}_{10}(\lambda)$ ,  $\bar{g}_{10}(\lambda)$ ,  $\bar{b}_{10}(\lambda)$  basados en experimentos cuyo ángulo de observación correspondía a  $10^\circ$ . (Figura 3.7.7)



*Figura 3.7.6. Ángulo de visión  $2^\circ$  y  $10^\circ$*

En la práctica existen colores que no son posible igualar sumando los tres haces mencionados, sino que hay que iluminar la muestra con uno de ellos. Por ejemplo, si la muestra a igualar se ve menos rojiza que nuestra mezcla y ya no es posible reducir el rojo, se procede a añadirle rojo a la muestra. Esto produce que las funciones de igualación de color tengan valores negativos. Este fenómeno y otros relacionados con los usos de la colorimetría motivaron a la CIE a definir otros espacios de representación que se detallaran en la siguiente sección. (Figura 3.7.7) [Wyszecki, et-al 1982]



*Figura 3.7.7. Experimento para definir un observador estándar*

#### 3.7.4. Tipos de Espacio de Representación

Los primeros espacios definidos por la CIE, conocidos como psicofísicos, tienen la propiedad de caracterizar a cualquier color mediante una mezcla aditiva lineal, pero presentan el gran inconveniente de que la distribución de los colores es no uniforme. Es decir, que aunque una pareja de colores se encuentra a la misma distancia que otra pareja de colores los atributos preceptuales de dichas parejas son diferentes.

Dado que una especificación numérica de las diferencias entre dos colores es muy útil en la práctica, en los años 70 del siglo XX, la CIE se vio en la obligación de construir nuevos espacios que cumplieran con el requisito de la uniformidad, asegurando así que todas las diferencias de color igualmente percibidas serían representadas por las mismas distancias.

A continuación se hablarán de los aspectos mas relevantes de dichos espacios. Para mayores detalles de las hipótesis y metodologías empleadas para sus definiciones se recomiendan las referencias Nassau, 1998; y Wyszecki, et-al 1982.

- **Espacios de representación del color psicofísicos**

- a. Espacio Representación del Color CIE-RGB**

La definición del espacio de representación CIE-RGB (Figura 3.7.8) surgió naturalmente al definir al espacio de representación de color y al observador estándar. Por esta razón los vectores unitarios, las funciones de igualación del color y las coordenadas deromaticidad coinciden con las definidas en la sección 3.7.1 para el observador estándar con ángulo de visión de 2° o de 10°. (Ver Tabla 3.7.3)

Para especificar un color cualquiera  $Q$ , con una distribución espectral  $P_Q(\lambda)d\lambda$  continua en el intervalo de longitud de onda  $[\lambda_a, \lambda_b]$  en este espacio se emplea la ecuación (3.7.8), adaptándola a las definiciones de las variables involucradas como se muestra en la ecuación (3.7.11), donde  $R(\lambda)$ ,  $G(\lambda)$  y  $B(\lambda)$  son los valores triestímulos de  $Q$  determinados por las ecuaciones (3.7.12), (3.7.13) y (3.7.14). En el caso en que el estímulo  $Q$  sea un objeto la distribución espectral  $P_Q(\lambda)d\lambda$  se modifica según la ecuación (3.7.9) donde  $S(\lambda)$  corresponde a alguno de los iluminantes definidos por la CIE. (Ver sección 3.7.2)

$$\bar{Q}(\lambda) = R\bar{R} + G\bar{G} + B\bar{B} \tag{3.7.11}$$

$$R_{CIE1931} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad R_{CIE1964} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{r}_{10}(\lambda) d\lambda \tag{3.7.12}$$

$$G_{CIE1931} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{g}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad G_{CIE1964} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{g}_{10}(\lambda) d\lambda \tag{3.7.13}$$

$$B_{CIE1931} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{b}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad B_{CIE1964} = \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{b}_{10}(\lambda) d\lambda \tag{3.7.14}$$

Una vez obtenidos los valores triestímulos se pueden calcular las coordenadas deromaticidad en el diagrama  $r-g$  mediante las ecuaciones (3.7.15), (3.7.16), (3.7.17) según las definiciones (3.7.3), (3.7.4) y (3.7.5).

$$r_{CIE1931} = \frac{R}{R + G + B} \quad \circ \quad r_{CIE1964} = \frac{R_{10}}{R_{10} + G_{10} + B_{10}} \tag{3.7.15}$$

$$g_{CIE1931} = \frac{G}{R + G + B} \quad \circ \quad g_{CIE1964} = \frac{G_{10}}{R_{10} + G_{10} + B_{10}} \tag{3.7.16}$$

$$b_{CIE1931} = \frac{B}{R + G + B} \quad \circ \quad b_{CIE1964} = \frac{B_{10}}{R_{10} + G_{10} + B_{10}} \tag{3.7.17}$$

$$r + g + b = 1 \quad \circ \quad r_{10} + g_{10} + b_{10} = 1 \tag{3.7.18}$$

El inconveniente de este espacio son los valores negativos de las funciones de igualación del color del observador estándar. Para eliminarlos la CIE propuso una modificación al espacio creando así el “Espacio de representación CIE-XYZ”

**b. Espacio Representación del Color CIE-XYZ**

El espacio CIE-XYZ (Figura 3.7.8) se define en términos de tres estímulos ficticios nombrados como  $\bar{X}$ ,  $\bar{Y}$  y  $\bar{Z}$  tiene la ventaja de no producir valores triestímulos negativos como es el caso del espacio CIE-RGB. Para construirlo se hace coincidir la recta  $\bar{XZ}$  del diagrama de cromaticidad CIE-XYZ con una línea conocida como “Alychne” la cual corresponde al lugar geométrico con luminancia cero. Dicha línea, en el diagrama de cromaticidad  $r-g$  esta dada por la ecuación (3.7.19), donde  $L_R$ ,  $L_G$  y  $L_B$  vienen dados por los valores de la Tabla 3.7.1. Esta elección hace que las eficiencias luminosas  $L_X$  y  $L_Y$  sean cero y por lo tanto  $L_Y = 1$ , lo que implica que  $\bar{y}(\lambda) = V(\lambda)$ , facilitando los cálculos de fotométricos. Además se garantiza que la posición del estímulo equienergético  $E$  en el diagrama de cromaticidad se localice en el centroide del triángulo, es decir, con coordenadas de cromaticidad  $x_E = y_E = 1/3$ .

En la Tabla 3.7.2 se muestran los valores que adquieren las coordenadas  $(x, y, z)$  correspondientes a los valores triestímulos  $R(\lambda)$ ,  $G(\lambda)$  y  $B(\lambda)$  del espacio de representación CIE-RGB. Las ecuaciones empleadas para la transformación entre ambos espacios pueden consultarse en la referencia Wyszecki, et-al 1982.

$$L_R r + L_G g + L_B b = 0 \tag{3.7.19}$$

**Tabla 3.7.2. Relación entre los espacios de representación psicofísicos CIE-RGB y CIE-XYZ**

Estímulo	Coordenadas Cromaticidad					
	Espacio de representación CIE-RGB			Espacio de representación CIE-XYZ*		
	r	g	b	x	y	z
<b>R</b>	1	0	0	0.73467	0.26533	0.00000
<b>G</b>	0	1	0	0.27376	0.71741	0.00883
<b>B</b>	0	0	1	0.16658	0.00886	0.82456
<b>E</b>	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3

\* Las ecuaciones para la transformación entre los espacios con las cuales se determinan estos valores pueden consultarse en la referencia Wyszecki, et-al 1982.

Nuevamente para definir un color cualquiera  $Q$ , con una distribución espectral  $P_Q(\lambda)d\lambda$  continua en el intervalo de longitud de onda  $[\lambda_a, \lambda_b]$  en este espacio se emplea la ecuación (3.7.8), adaptándola a las definiciones de las variables específicas de este espacio como se muestra en la ecuación (3.7.20), donde  $X(\lambda)$ ,  $Y(\lambda)$  y  $Z(\lambda)$  son los valores triestímulos de  $Q$  determinados por las ecuaciones (3.7.21), (3.7.22), (3.7.23). En el caso en que el estímulo  $Q$  corresponda a un objeto la distribución espectral

$P_Q(\lambda)d\lambda$  se modifica según la ecuación (3.7.9) donde  $S(\lambda)$  es la distribución espectral de alguno de los iluminantes definidos por la CIE. (Ver sección 3.7.2) Nótese que en estas ecuaciones se agrega el factor de normalización  $k$ . El valor de este factor se elige de tal forma que hace que el valor triestímulo  $Y(\lambda)$  de un objeto coloreado coincida con el valor triestímulo de un “*Difusor de Reflexión (o transmisión) Perfecto*<sup>2</sup> ( $R=1$ )”. Las ventajas de esta normalización se ven en la aplicación fotométrica, en donde  $Y(\lambda)$  define el “*Factor de Luminancia*<sup>3</sup>” de un estímulo-objeto.

$$\bar{Q}(\lambda) = X\bar{X} + Y\bar{Y} + Z\bar{Z} \quad (3.7.20)$$

$$X_{CIE1931} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad X_{CIE1964} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) d\lambda \quad (3.7.21)$$

$$Y_{CIE1931} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad Y_{CIE1964} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d\lambda \quad (3.7.22)$$

$$Z_{CIE1931} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad \circ \quad Z_{CIE1964} = k \int_a^b P_Q(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) d\lambda \quad (3.7.23)$$

$$k_{CIE1931} = \frac{100}{\int_a^b S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad \circ \quad k_{CIE1964} = \frac{100}{\int_a^b S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d\lambda} \quad (3.7.24)$$

Una vez obtenidos los valores triestímulos se pueden calcular las coordenadas de cromaticidad en el diagrama  $x-y$  mediante las ecuaciones (3.7.25), (3.7.26), (3.7.27) según las definiciones (3.7.3), (3.7.4) y (3.7.5).

$$x_{CIE1931} = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \circ \quad x_{CIE1964} = \frac{X_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}} \quad (3.7.25)$$

$$y_{CIE1931} = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad \circ \quad y_{CIE1964} = \frac{Y_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}} \quad (3.7.26)$$

$$z_{CIE1931} = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \circ \quad z_{CIE1964} = \frac{Z_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}} \quad (3.7.27)$$

$$x+y+z=1 \quad \circ \quad x_{10}+y_{10}+z_{10}=1 \quad (3.7.28)$$

<sup>2</sup> *Difusor Perfecto de reflexión (o transmisión)*: se define como un difusor ideal uniforme con reflectancia igual a 1. En la práctica se emplean “blancos de referencia” cuya reflectancia es ~1.

<sup>3</sup> *Luminancia*: magnitud fotométrica correspondiente a la *radiancia* en radiometría. Se define como la intensidad luminosa emitida por unidad de superficie en una dirección dada. Sus unidades son las candelas [por metro cuadrado ( $cd/m^2$ )].

Tabla 3.7.3. Nomenclaturas para los espacios de representación psicofísicos

Espacios	Estímulo de Color Primario			Valor Triestímulo o Función de Igualación del Color*			Coordenada de Cromaticidad*		
	<b>Definición</b>	$\bar{C}_1$	$\bar{C}_2$	$\bar{C}_3$	$V_{t_{C1}}(\lambda)$	$V_{t_{C2}}(\lambda)$	$V_{t_{C3}}(\lambda)$	$c_1(\lambda)$	$c_2(\lambda)$
<b>RGB</b>	$\bar{R}_{\lambda=700.0}$	$\bar{G}_{\lambda=546.1}$	$\bar{B}_{\lambda=435.8}$	$\bar{r}(\lambda)$	$\bar{g}(\lambda)$	$\bar{b}(\lambda)$	$r(\lambda)$	$g(\lambda)$	$b(\lambda)$
<b>XYZ</b>	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$	$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$
<b>Estímulo Q (luminoso u objeto)</b>									
<b>Definición</b>	$\bar{C}_1$	$\bar{C}_2$	$\bar{C}_3$	$V_{t_{1Q}}(\lambda)$	$V_{t_{2Q}}(\lambda)$	$V_{t_{3Q}}(\lambda)$	$c_{1Q}(\lambda)$	$c_{2Q}(\lambda)$	$c_{3Q}(\lambda)$
<b>RGB</b>	$\bar{R}_{\lambda=700.0}$	$\bar{G}_{\lambda=546.1}$	$\bar{B}_{\lambda=435.8}$	$R(\lambda)$	$G(\lambda)$	$B(\lambda)$	$r(\lambda)$	$g(\lambda)$	$b(\lambda)$
<b>XYZ</b>	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	$X(\lambda)$	$Y(\lambda)$	$Z(\lambda)$	$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$

\* Si el ángulo de visión corresponde al de 10° (CIE1964) se coloca el subíndice 10 a los valores triestímulos y a las coordenadas de cromaticidad.

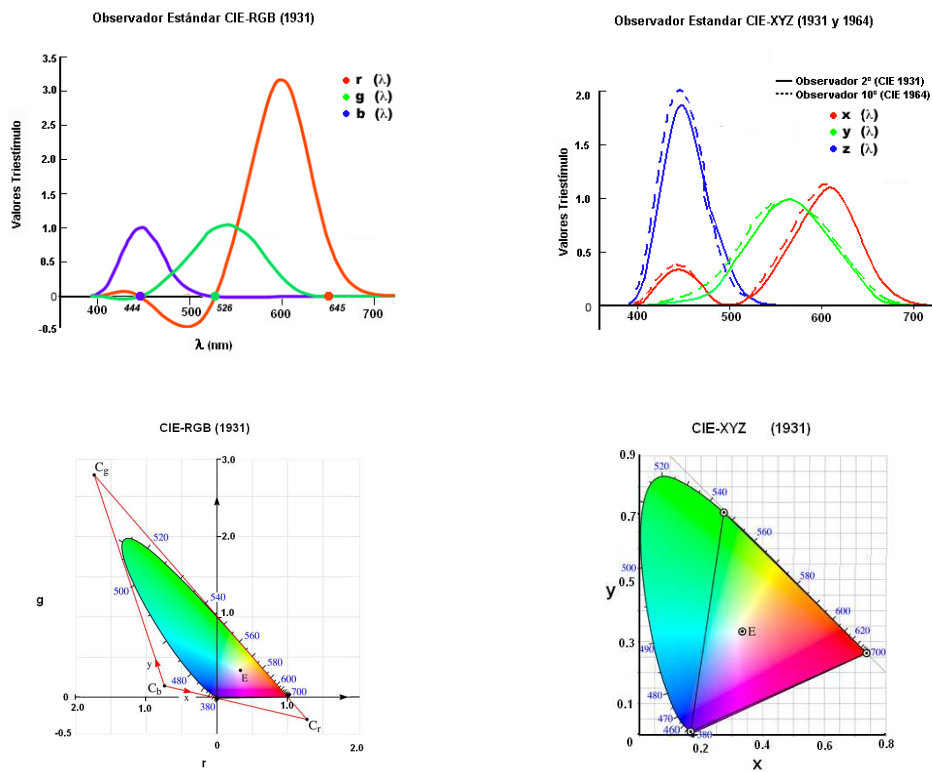


Figura 3.7.8. Funciones de Igualación y Diagramas de Color CIE 1931 y 1964



• **Espacios de representación del color perceptuales**

Las industrias que involucran productos de colores requieren determinar la diferencia de color existente entre dos muestras, ya que generalmente se requiere reproducir algún color patrón. Con los espacios CIE-RGB y CIE-XYZ, definidos anteriormente, la diferencia cuantitativa entre dos colores semejantes no es uniforme en el espacio de color, por lo que la CIE propuso el uso de nuevos espacios de representación, conocidos como perceptuales, con los cuales se pudiera simular el proceso visual. En estos espacios, definidos como uniformes, se garantiza que la diferencia perceptual de dos colores, o sea que tan distinto se ve un color respecto del otro, queda definida como la distancia que existe entre las ubicaciones de ambos colores en dichos espacios mediante la ecuación (3.7.29).

$$\Delta d = \sqrt{(a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - c_1)^2} \tag{3.7.29}$$

En particular, la CIE recomienda emplear los sistemas CIE-Luv y CIE-Lab, de los que se hablará a continuación, los cuales tienen en común la coordenada  $L$ , definida por la CIE 1976, (Figura 3.7.9) que relaciona el factor de luminancia<sup>3</sup> con la luminosidad<sup>4</sup> mediante una relación que involucra al valor triestímulo  $Y$  del color en consideración con el valor triestímulo  $Y_B$  de un difusor perfecto mediante la ecuación (3.7.30) si la muestra es muy clara o (3.7.31) si la muestra es muy oscura. La importancia de este valor se refleja en las aplicaciones fotométricas, definiendo al “*Difusor Perfecto*” cuando  $L_{CIE} = 100$  y al “*Absorbente Perfecto*” cuando  $L_{CIE} = 0$ .

$$L_{CIE} = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \tag{3.7.30}$$

$$L_{CIE}^* = 903.3 \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \leq 0.008856 \tag{3.7.31}$$

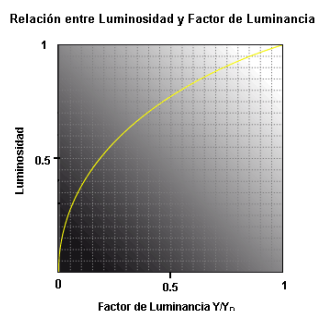


Figura 3.7.9. Relación entre Luminancia y Luminosidad

<sup>4</sup> *Luminosidad*: se define como la sensación que produce el brillo de un área determinada de un objeto blanco. A diferencia de la luminancia mide la respuesta perceptual a ese brillo.

### a. Espacio Representación del Color Luv

El espacio CIE-Luv, (Figura 3.7.10) empleado principalmente en la industrias televisivas y de video, se definió en 1976 por la CIE como un espacio uniforme tal que las ecuaciones de transformación entre las coordenadas del espacio  $XYZ$  y las de este espacio  $(L_{CIE}, u, v)$  quedaron determinadas por las ecuaciones (3.7.30) o (3.7.31) para  $L_{CIE}$ , (3.7.32) para  $u$  y (3.7.33) para  $v$ , donde  $u'$  y  $v'$  se calculan con las ecuaciones (3.7.34) y (3.7.35) y el subíndice  $n$  se refiere a las coordenadas calculadas empleando los valores triestímulos de un difusor perfecto.

$$u = 13L_{CIE}(u' - u'_n) \quad (3.7.32)$$

$$v = 13L_{CIE}(v' - v'_n) \quad (3.7.33)$$

$$u' = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \quad \text{Y} \quad u'_n = \frac{4X_n}{X_n + 15Y_n + 3Z_n} \quad (3.7.34)$$

$$v' = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z} \quad \text{Y} \quad v'_n = \frac{9Y_n}{X_n + 15Y_n + 3Z_n} \quad (3.7.35)$$

### b. Espacio Representación del Color CIE-Lab

El espacio CIE-Lab, (Figura 3.7.10) utilizado en industrias de pinturas, textil, plástico fue definido también en 1976. Sus ejes coordenados se definen mediante las coordenadas  $(L_{CIE}, a, b)$  cuya obtención varía si la muestra a caracterizar es muy clara,  $(Y/Y_B > 0.008856)$  o si es muy oscura  $(Y/Y_B < 0.008856)$ .

La coordenada  $L_{CIE}$ , al igual que en el espacio CIE-Luv corresponde a la luminosidad definida en la ecuación (3.7.30) o (3.7.31) y define el eje  $z$  del espacio conocido como “luminosidad” adquiriendo valores entre 0 y 100. Las coordenadas  $a$  y  $b$  reciben el nombre de “Cromaticidad” y definen el color de un estímulo de tal manera que  $a$  determina la desviación de un punto sobre el eje de luminosidad hacia el rojo si  $a > 0$  y hacia el verde si  $a < 0$ . Y  $b$  determina la desviación hacia el amarillo si  $b > 0$  y hacia el azul si  $b < 0$ . Ambas se obtienen mediante las ecuaciones (3.7.36) o (3.7.38) para  $a$  y (3.7.37) o (3.7.39) para  $b$ .

$$a = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \quad (3.7.36)$$

$$b = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \quad (3.7.37)$$

$$a^* = 500(7.787) \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right) - \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \right] \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \quad (3.7.38)$$

$$b^* = 200(7.787) \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right) - \left( \frac{Z}{Z_n} \right) \right] \quad \forall \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856 \quad (3.7.39)$$

La ventaja de emplear el sistema CIE-Lab consiste en que el cálculo de las coordenadas es simple y las unidades de las escalas entre las magnitudes ( $L_{CIE}, a, b$ ) son casi iguales.

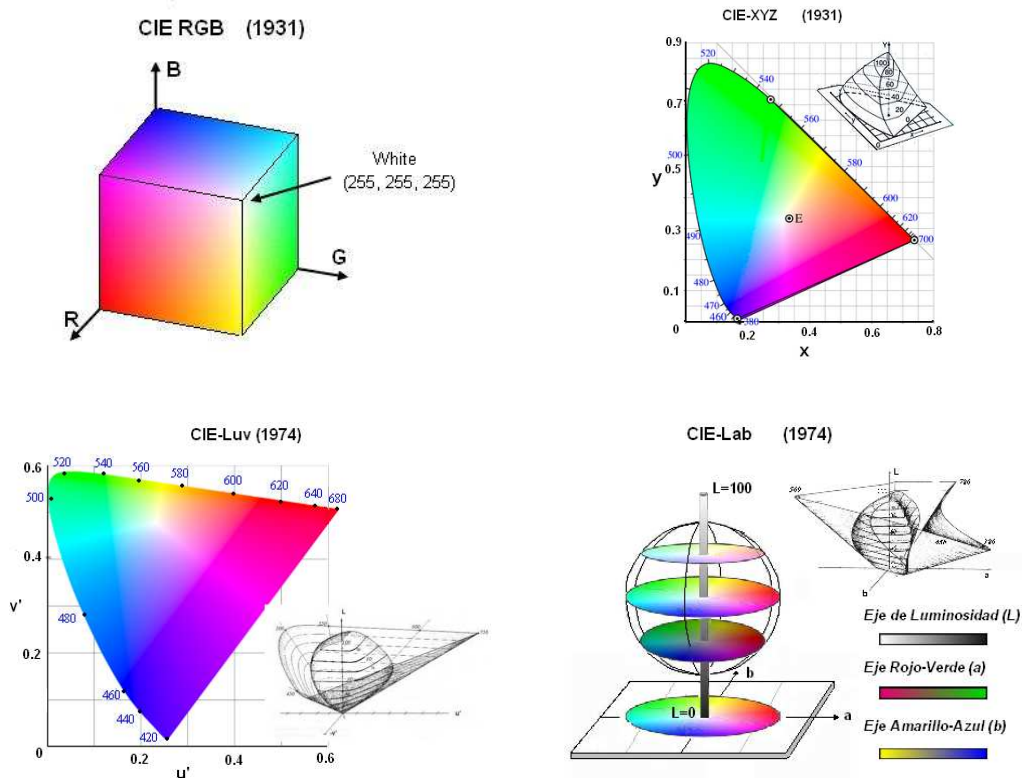


Figura 3.7.10. Tipos de Espacios de Representación

### 3.7.5. Diferencias de Color y Tolerancias

Las comparaciones de color generalmente se realizan entre un color “patrón” y el color “muestra”, para lo cual, es necesario distinguir entre percepción y la aceptabilidad. La percepción corresponde a la mínima diferencia de color que es capaz de detectar un observador normal, sin embargo, la aceptabilidad determina la tolerancia que debemos tener al comparar la muestra con el patrón, o lo que es lo mismo limita la mínima diferencia que puede haber entre el color del patrón y el color de la muestra.

Los sistemas de denotación del color CIE-Luv y CIE-Lab resultan muy prácticos para determinar la diferencia de color, ya que en ambos casos esta diferencia corresponde a la distancia de separación entre las ubicaciones de ambos colores en dichos espacios y viene dada por la ecuación (3.7.40).

$$\Delta E_{Luv,Lab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta u)^2 + (\Delta v)^2} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.7.40)$$

Además de saber que tan diferentes son dos colores, a menudo también interesa determinar la correlación entre luminosidad, tono y saturación existentes entre los colores en cuestión para lo cual se emplean las ecuaciones (3.7.30) o (3.7.31) para la luminosidad, (3.7.41) para el tono y (3.7.42) para la saturación.

$$h_{Luv,Lab} = \arctan\left(\frac{v}{u}\right) = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.7.41)$$

$$C_{Luv,Lab} = [u^2 + v^2]^{1/2} = [a^2 + b^2]^{1/2} \quad (3.7.42)$$

La determinación de la tolerancia varía según las necesidades de la industria y los consumidores y está determinado por las capacidades de los procesos para generar el color. Según el producto hay mayor o menor aceptabilidad a las variaciones de color, por ejemplo si un consumidor identifica pequeñas variaciones en el color de un puré de tomate acepta el producto, sin embargo si las variaciones se dan en el tono (verde, amarillo etc.) el producto es rechazado. [Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

### 3.7.6. Condiciones Estándares de Medición del Color

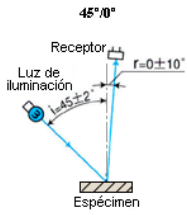
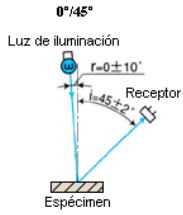
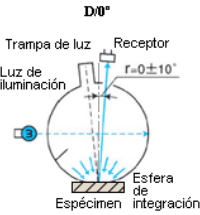
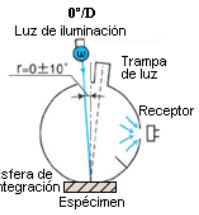
#### a. Factor de Reflectancia Estándar

Es el factor de referencia para medir reflectancias. La CIE define, como ya se comentó, al “*Difusor de Reflectancia Perfecto*” como un difusor ideal cuya reflectancia es uniforme e igual a uno. Como en la naturaleza no existe material que cumpla con tales características, se definen los “*Blancos Estándares Secundarios*” los cuales se utilizan para calibrar los equipos con los que se mide el color.

#### b. Condiciones de Iluminación y Observación

La CIE recomienda el uso de diferentes geometrías para medir la reflectancia de una muestra. Estas consisten en colocar a la fuente y al detector a diferentes ángulos con respecto a la normal de la muestra. Las cuatro geometrías estándares establecidas por la CIE se describen en la Tabla 3.7.4.

Tabla 3.7.4. Geometrías de Medición del Color

	45°/0°	0°/45°	D0°	0°/D
<b>Condición</b>				
<b>Angulo de Incidencia</b>	45°±5°	0°	Luz Difusa	0°
	Con respecto a la normal	No debe exceder de 10°	En todas direcciones	No debe exceder de 10°
<b>Angulo de Recolectión</b>	0°	45°±5°	0°	Luz Difusa
	No debe exceder de 10°	Con respecto a la normal	No debe exceder de 10°	En todas direcciones

### 3.7.7. Dispositivos para Medir el Color

La medición del color de cualquier muestra actualmente se obtiene mediante la utilización de dispositivos capaces de evaluar la reflectancia, transmitancia o la luz emitida por algún objeto. La luz percibida por estos dispositivos posteriormente es procesada por un software que calcula las coordenadas de color en cualquiera de los espacios mencionados en la sección 3.7.4. [Nassau, 1998; Wyszecki, et-al 1982]

Los dispositivos utilizados comúnmente son los “colorímetros” y los “espectrofotómetros” distintos entre sí básicamente en la manera en que miden la luz, puesto que los primeros proporcionan los valores triestímulos y los segundos proveen las distribuciones espectrales. (Figura 3.7.11)

- **Colorímetro**

Los colorímetros son dispositivos que asemejan la visión humana utilizando el método triestímulo para medir el color de un objeto. Para ello, cuentan con tres sensores que poseen la misma sensibilidad  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  que el ojo humano y un software que calcula las coordenadas de color en el espacio de representación que uno desee.

Debido al método utilizado, los colorímetros no necesariamente son capaces de medir el metamerismo del iluminante, ya que el software no posee en su memoria todos los iluminantes y por lo tanto puede suceder que el objeto estudiado sea metamérico en los casos analizados.

El mayor uso de los colorímetros en la industria se da en los procesos de control de calidad en textiles, alimentos, petróleo, etc, debido a que generalmente son dispositivos pequeños y prácticos de manejar.

- **Espectrofotómetro de Reflectancia**

Un espectrofotómetro de reflectancia mide la cantidad proporcional de luz reflejada por una superficie como función de las longitudes de onda para producir el espectro de reflectancia propio la muestra. Este espectro se utiliza junto con las funciones de igualación  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  del observador estándar y la

distribución relativa de energía espectral de un iluminante para calcular los valores triestímulos de la superficie en cuestión como se vio en la sección 3.7.4-b. .

Los espectrofotómetros modernos tratan de reproducir de manera confiable la geometría que se presenta cuando se observa y se juzga la apariencia de la superficie en observación. Para lograrlo se utiliza lo que se conoce como esfera integradora, la cual permite iluminar a la muestra, ya sea de forma difusa o colimada, y recolectar toda la luz que refleja.

La esfera integradora consiste en una superficie rugosa recubierta de un material blanco de gran pureza ( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ) que refleja y esparce la luz de la fuente muy eficientemente. En ella hay presentes cuatro orificios, en uno se coloca la muestra a analizar, en otro la fuente que la iluminará, en un tercero se sitúa el detector que recolectará la luz reflejada y en el cuarto orificio se tiene una trampa de luz que coincide con la dirección del haz reflejado de manera especular.

Las geometrías empleadas para medir son las recomendadas por la CIE. (Tabla 3.7.4) Cabe mencionar que a la geometría  $D/0^\circ$  a veces se le denomina  $D/8^\circ$ , ya que el detector nunca puede colocarse exactamente a  $0^\circ$  porque no es posible poner la trampa del especular y el detector en el mismo lugar. La restricción para respetar esta geometría es que se coloque en un intervalo de  $0^\circ$  a  $10^\circ$ .

La existencia de la trampa de luz nos permite optar por considerar o no el reflejo especular en la reflectancia recolectada por el detector. Cuando la trampa está abierta se dice que se mide con el “*Especular Excluido (EE)*” con lo que se evita que en el detector incida radiación proveniente de los reflejos especulares. Y cuando está cerrada se mide con el “*Especular Incluido (EI)*” por lo que en el detector incide la fracción de luz derivada de la reflectancia especular.

Medir en la geometría con el especular excluido (EE) simula adecuadamente la situación en la que un observador humano evalúa la apariencia de un objeto inclinando la muestra respecto a sus ojos hasta lograr deshacerse del reflejo especular. La ecuación (3.7.43), describe esta configuración y se obtiene haciendo  $R_{ext} = 0$  en la ecuación (2.2.5). [Bohren, et-al, 1983; Saunderson, 1942]

$$R_{EE} = \frac{(1 - R_{int})R_V}{1 - R_{int}R_V} \quad (3.7.43)$$

En la sección 2.2.4 del Capítulo 2 se vio que la reflectancia volumétrica ( $R_V$ ) se puede aproximar a la reflectancia de Kubelka-Munk, ( $R_{KM}$ ) por lo tanto la reflectancia con especular excluido ( $R_{EE}$ ) medida por un espectrofotómetro de esfera integradora puede calcularse mediante la ecuación (3.7.44) donde  $R_{int}$  se calcula mediante la ecuación (2.2.3) y  $R_{KM}$  se obtiene utilizando las ecuaciones (2.2.54) o (2.2.55), según si el espesor de la pintura es considerado finito o infinito.

$$R_{EE} = \frac{(1 - R_{int})R_{KM}}{1 - R_{int}R_{KM}} \quad (3.7.44)$$



### 3.8. Igualación del Color mediante Pigmentos

La “*igualación del color*” es cualquier proceso que intenta determinar los pigmentos y las proporciones de cada uno de ellos para que al mezclarse reproduzcan un color muestra. Predecir los pigmentos particulares y las cantidades necesarias para igualar el color de una muestra resulta un problema complejo y con gran importancia en la industria de pinturas, tintas, textil, dental, así como para la restauración de lienzos, etc. [Allen, 1966; allen, 1974; Bondioli, et-al, 2005; Ishikawa-Nagai, et-al, 2005; Karbasi, et-al, 2008; Levinson, et-al, 2005a; Levinson, et-al, 2005b; Mohammadi, 2004; Moreno, 2005 ; Yang, et-al, 2004a; Yang, et-al, 2004b; Yang, et-al, 2005; Yang, et-al, 2007]

D. R. Duncan, [Duncan, 1940] confirmó experimentalmente que el color producido por una mezcla de pigmentos, en cualquier medio puede deducirse a partir del conocimiento de las constantes ópticas de los pigmentos, haciendo notar que este tipo de mezcla es sustractiva, (Sección 3.3.2) empleando la “*Función de Reflectividad*” definida como el cociente entre los coeficientes de extinción ( $\kappa$ ) y de esparcimiento ( $\sigma$ ) de la mezcla. (Ecuación (3.8.1)) Esta función es producto de una simplificación de las ecuaciones presentadas por Amy, Sannié and Sarraf.

$$\Phi = \frac{\kappa_M}{\sigma_M} = \frac{(1 - R_M)^2}{2R_M} \quad (3.8.1)$$

Suponiendo que la mezcla, formada por  $n$  pigmentos, contiene  $C_A$  cantidad de pigmento  $A$ ,  $C_B$  cantidad de pigmento  $B$ , etc, entonces la “*Función de Reflectividad*”, regida por la ley de aditividad de los coeficientes  $\kappa$  y  $\sigma$  (Ecuaciones (3.8.2), (3.8.3)) queda expresada por la ecuación (3.8.4).

$$\kappa_M = \sum_n C_n \kappa_n \quad (3.8.2)$$

$$\sigma_M = \sum_n C_n \sigma_n \quad (3.8.3)$$

$$\Phi = \frac{\kappa_M}{\sigma_M} = \frac{\sum_n C_n \kappa_n}{\sum_n C_n \sigma_n} \quad (3.8.4)$$

En el estudio, Duncan hace referencia al caso particular de una mezcla binaria entre un pigmento blanco y uno de color. Dado que el pigmento blanco no absorbe la ecuación (3.8.4) adquiere la forma de una función lineal, (Ecuación (3.8.5)) donde la ordenada al origen provee el valor de la función de reflectividad del pigmento de color sin diluir, y la pendiente establece la proporción de  $\kappa_A/\sigma_B$ . Aplicando esto para varios pigmentos concluye que los valores relativos de  $\kappa$  y  $\sigma$  de cualquier pigmento pueden deducirse mediante su reflectividad característica y de la mezcla de cada pigmento con un pigmento blanco. Finalmente, menciona que se puede demostrar matemáticamente que el procedimiento empleado reproduce los mismos valores de reflectancia para películas pigmentadas como las propuestas por Kubelka-Munk, (Sección 2.2.4) con la cual es posible generalizar las ecuaciones (3.8.2) y (3.8.3) para



tenerlas en términos de los coeficientes  $K$  y  $S$  (Ecuaciones (3.8.6) y (3.8.7), así como la función de Reflectividad que quedaría expresada por la ecuación (3.8.8). Nótese que en estas ecuaciones se cambio el parámetro  $C$  por  $f$ , ya que la cantidad de pigmentos de la que habla Duncan corresponde a la concentración volumétrica definida en el Capítulo 1.

$$\Phi_{Mezcla} = \left( \frac{C_{Blanco}}{C_{Color}} \right) \frac{\kappa_{Blanco}}{\sigma_{Color}} + \Phi_{Color} \quad (3.8.5)$$

$$K_f = \sum_i f_i K_i \quad (3.8.6)$$

$$S_f = \sum_i f_i S_i \quad (3.8.7)$$

$$\Phi_{KM} = \frac{K_f}{S_f} = \frac{\sum_i f_i K_i}{\sum_i f_i S_i} \quad (3.8.8)$$

Los resultados expuestos por Duncan fueron utilizados por E. W. Billmeyer para establecer una serie de procedimientos para predecir el color de pinturas coloreadas. En su análisis propone dos soluciones, la “*Solución de Constante Simple*” y la “*Solución de Dos Constantes*”, ambas considerando pinturas con “*cubriente total*” y con la restricción de que uno de los pigmentos mezclados fuera blanco.

Con la solución de “*Constante Simple*” es posible obtener el cociente  $(K/S)_i$  del  $i$ -ésimo pigmento, si se conocen los valores  $K/S$  de la mezcla y de los demás pigmentos involucrados, y además supone que el coeficiente de esparcimiento del pigmento blanco es mucho mayor que el de los demás pigmentos ( $S_{Blanco} \gg S_i$ ) y por lo tanto el cociente  $(K/S)_{Blanco} = 0$ . (Ecuación (3.8.9)) Con la solución “*de Dos Constantes*” se considera a una pintura formulada únicamente con pigmento blanco y otro pigmento y se obtienen los valores  $K_p$  y  $S_p$  (Ecuaciones (3.8.11) y (3.8.12)) del pigmento específico resolviendo el sistema de ecuaciones que resulta de considerar a la ecuación (3.8.10) para dos concentraciones diferentes del pigmento coloreado en cuestión y de establecer que  $S_{Blanco} = 1$  y  $(K/S)_{Blanco} = K_{Blanco}$ . [Billmeyer, et-al, 1973a, Billmeyer, et-al, 1973b, Billmeyer, et-al, 1974, Billmeyer, et-al, 1976]

$$\left( \frac{K}{S} \right)_i = \left( \frac{K}{S} \right)_{Mezcla} - \left[ \frac{C_1}{C_i C_B} \left( \frac{K}{S} \right)_1 + \dots + \frac{C_n}{C_i C_B} \left( \frac{K}{S} \right)_n \right] \quad (3.8.9)$$

$$\left( \frac{K}{S} \right)_{Mezcla} = \sum_i C_i \left( \frac{K}{S} \right)_i \quad (3.8.10)$$

$$K_i = \left( \frac{K}{S} \right)_B + \frac{1/C_1 - 1/C_2}{\frac{1}{(K/S)_1} - \frac{1}{(K/S)_2}} - \left( \frac{K}{S} \right)_B \frac{\frac{1}{C_1 (K/S)_1} - \frac{1}{C_2 (K/S)_2}}{\frac{1}{(K/S)_1} - \frac{1}{(K/S)_2}} \quad (3.8.11)$$

$$S_i = 1 - \frac{\frac{(K/S)_1 - (K/S)_2}{C_1} - \frac{(K/S)_1 - (K/S)_2}{C_2}}{(K/S)_1 - (K/S)_2} + \left(\frac{K}{S}\right)_B \frac{\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_2}}{(K/S)_1 - (K/S)_2} \quad (3.8.12)$$

Los valores de  $K/S$  de la mezcla y del pigmento blanco se obtienen sustituyendo el espectro de reflectancia medido, en la ecuación (3.8.13), resultado de despejar  $K/S$  de la ecuación (2.2.49).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.8.13)$$

Actualmente, la igualación del color de una pintura depende del conocimiento o no de los pigmentos que conforman la pintura muestra. En todos los casos se parte de la determinación de una base de datos de pigmentos caracterizados, con los cuales se realizaran las mezclas para igualar el color de la pintura muestra, lo que implica conocer sus espectros de reflectancia para diversas concentraciones. [Artigas, et al, 2002]

El caso más simple de igualación de color, es cuando se conocen los pigmentos utilizados para formular la pintura muestra, ya que lo único que hay que determinar es la concentración de pigmentos utilizada para reproducir el color deseado.

La cosa se complica si la reproducción de color se lleva a cabo con colorantes distintos a los originales, ya que los espectros de reflectancia suelen ser diferentes a los de la base de datos. En estos casos se puede utilizar el siguiente procedimiento:

1. Calcular los valores triestímulo de la pintura muestra,
2. Elegir tres pigmentos de la base de datos,
3. Realizar varias mezclas con ellos hasta encontrar la concentración adecuada de éstos tal que se reproduzcan los valores triestímulo de la pintura muestra.

La dificultad en este procedimiento radica en el hecho de que generalmente los espectro de reflectancia medidos de la pintura muestra y el de mezcla no son iguales, lo que se traduce a una posible existencia de metamerismo de iluminante, es decir, que el color de la pintura igualada coincide con el de la pintura muestra solo para ciertos iluminantes. Por otro lado, este procedimiento puede llegar a ser sumamente complicado ya que se basa en un método de prueba y error hasta que se consiguen las concentraciones adecuada para reproducir el color deseado.

## ***CAPÍTULO 4. Pinturas negras***

### **4.1. Pintura negra**

Los pigmentos, de naturaleza orgánica o inorgánica, como el grafito, el hollín, el carbón negro, etc. se han utilizado desde hace más de 27,000 años para formar pinturas negras empleadas en pinturas rupestres, procesos de impresión en la Edad Media, como tintas para escribir sobre pergaminos, etc. Actualmente, estos pigmentos se emplean en industrias como la del caucho, pinturas, textil, automotriz, entre otras. [Perera, 2004; Sánchez, 1983; Tscharnuer, et-al, 2001]. (Figura 4.1.1)



***Figura 4.1.1. Pigmento Negro***

Estrictamente hablando el negro no es un color, ya que no es producto de la absorción específica de una longitud de onda del visible y la reflexión de las longitudes complementarias, sino que consiste en la absorción completa de los rayos luminosos, pero esta condición nunca se satisface completamente por lo que el negro puro no existe, aunque ante los ojos humanos lo parezca. [Sánchez, 1983] Es por esto que en la industria de pinturas se define a las pinturas negras como cualquier película pigmentada que refleja menos del 1% de la luz que incide sobre ella. [Stroh, 2002]

La formulación de muchas de las pinturas decorativas se realiza todavía hoy en día, de manera empírica. En particular, en el caso de las pinturas negras los formuladores preparan mezclas de pigmentos negros con pigmentos de colores para garantizar su “*negrura*”, ya que al agregar únicamente pigmentos negros a una resina, la pintura resultante puede adquirir tonalidades hacia otros colores o la aparición de un halo blanco sobre la superficie. En estos procesos generalmente el control del color resulta difícil siendo el cálculo de las coordenadas de color el medio utilizado en la actualidad, para regular la pintura.

Obviamente controlar el efecto final de una pintura calculando únicamente las coordenadas de color no resulta muy práctico, ya que sería hasta el final del proceso que se determinaría si la pintura cumple o no con la especificación deseada. Una manera más efectiva de control es conociendo las propiedades ópticas de las partículas dispersas en la resina, [Guérin, et-al, 2006; Vargas, 1998; Vargas, 1999a; Vargas 1999b] como se ha demostrado para las pinturas blancas formuladas con  $\text{TiO}_2$ . [Barnett, 1948; Billmeyer, et-al, 1973a; Billmeyer, et-al, 1973b; Billmeyer, et-al, 1974; Billmeyer, et-al, 1976; Curiel, et-al, 2002; Curiel, 2004]

Las aplicaciones más referenciadas de partículas altamente absorbentes inmersas en una resina se relacionan con esmaltes cerámicos, [Schabbach, et-al, 2009] y pinturas de absorción solar selectiva empleadas en el aprovechamiento y almacenamiento de energía solar. [Gunde, et-al, 2000; Meinel, et-al 1982; Tesfamichael, et-al, 2000; Tesfamichael, et-al, 2001]

Para estos casos el modelo más recurrido para calcular los coeficientes de esparcimiento ( $S$ ) y absorción ( $K$ ) de los pigmentos absorbentes es el modelo “*Transferencia Radiativa de dos Flujos*” conocido como de Kubelka-Munk, expuesto en detalle en el Capítulo 2. Su utilización está condicionada por el análisis de aplicabilidad reportado por W. E. Vargas en el artículo “*Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory*”, [Vargas, et-al, 1997a] en donde se concluye que dicho modelo, y su versión extendida, [Maheu, et-al, 1984] es válido para pinturas que poseen partículas no absorbentes o con una absorción débil, aunque se menciona que puede proveer resultados útiles en casos particulares, como es el caso de las pinturas de absorción solar selectiva, en que las partículas son altamente absorbentes, si las diferencias entre las reflectancias de dicho modelo son menores a la incertidumbre típica de cualquier equipo de medición espectroscópica. [Gunde, et-al, 1996] Además se debe tener presente que para medios absorbentes el flujo de energía total presenta una anisotropía significativa como se mostró en la Figura 2.2.10. [Curiel, 2004]

La obtención de los coeficientes  $K$  y  $S$  empleados en la teoría de Kubelka-Munk (Capítulo 2) requiere conocer propiedades de las partículas tales como el tamaño, la forma y el índice de refracción, las cuales en su mayoría son desconocidas para la gran variedad de pigmentos utilizados en la industria pinturera, incluyendo a los pigmentos negros. [Tesfamichael, et-al, 2001]

Por esta razón, en este capítulo se pretende resaltar la importancia de caracterizar a los pigmentos para predecir el resultado final de una pintura, observar el comportamiento de éstos para después usarlas en la realización de mezclas, y dejar un precedente para comparar los resultados con estudios futuros en los que se analicen a las mismas pinturas con la teoría de N-Flujos para determinar si la aproximación obtenida con la teoría de Kubelka-Munk es suficiente para la práctica o no.

Dicho análisis se realiza variando propiedades como tamaño, concentración volumétrica e índice de refracción para comparar aspectos de luminosidad y color obtenidos a partir de la reflectancia calculada mediante los coeficientes  $K$  y  $S$  de Kubelka-Munk y la reflectancia modificada en la que se toma en cuenta la interfaz Aire-Pintura ambas considerando que el espesor de la pintura es infinito ( $z \rightarrow \infty$ ).

#### 4.2. Metodología

En el Capítulo 2 se mostró que para calcular los coeficientes  $K$  y  $S$  definidos por la teoría de Kubelka-Munk es necesario conocer el índice de refracción, tamaño y forma de los pigmentos. Conversando con gente del Centro de Investigación en Polímeros del grupo COMEX (CIP-COMEX) se vio que en lo que respecta a las pinturas negras no se tenía conocimiento de los valores precisos de estas propiedades.

En los artículos relacionados con pinturas negras consultados se encontró que, aunque existen estudios sobre las propiedades ópticas de dichas pinturas, en donde los coeficientes  $K$  y  $S$  son calculados a partir de mediciones de la reflectancia, [Gunde, et-al, 2000; Mansour, et-al, 1992] no se le da mucha importancia a la determinación del índice de refracción de dichos pigmentos. Por esta razón, la primera pregunta a contestar fue ¿cuál debe de ser el índice de refracción de un pigmento negro? Como consecuencia, se comenzó a indagar en los valores que debería tener dicho índice de refracción para distintas longitudes de onda del espectro visible.

Las primeras conclusiones determinaron que la parte real del índice de refracción, debería ser del mismo valor que el de la resina para evitar la existencia de contraste, entendiéndose como contraste que una onda electromagnética que intercepta a una partícula se da cuenta de su existencia, y por lo tanto la refracción que se produce en la frontera es grande, dando origen al proceso de esparcimiento (Figura 4.2.1), fenómeno que no queremos que aparezca en un pigmento negro.

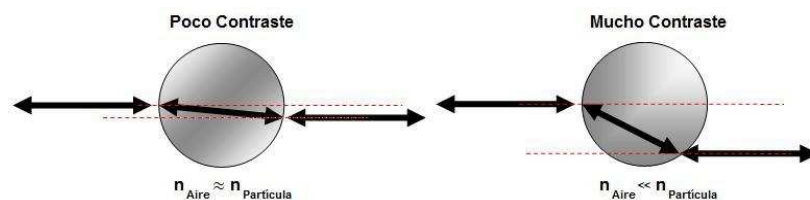


Figura 4.2.1. Contraste

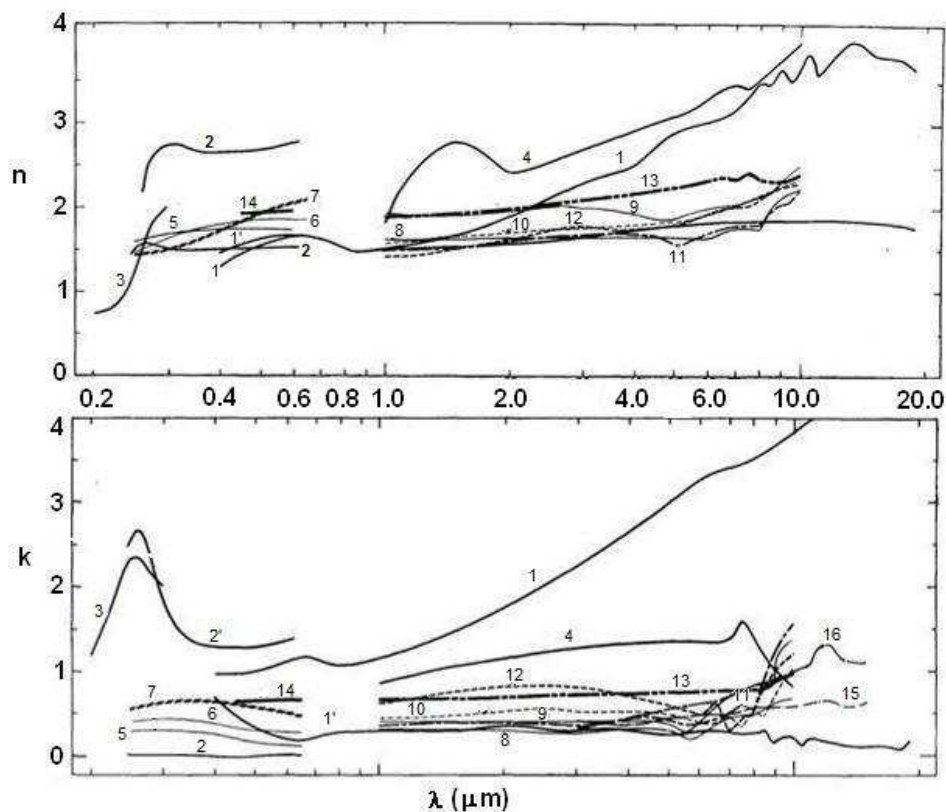
Por otro lado, la parte imaginaria no podía ser muy pequeña ya que, en ese caso, la distancia de penetración sería muy grande y entonces la luz que entrara a la partícula podría atravesarla toda sin ser absorbida, como ocurre cuando el índice de refracción es real. Tampoco debía ser muy grande, puesto que al aumentar la distancia de penetración sería casi nula, es decir la luz no entraría a la partícula y por lo tanto se reflejaría completamente en la superficie dando una apariencia brillante. (Ecuaciones 2.1.26, 2.1.27, 2.1.28, 2.1.29, 2.1.30).

Utilizando estos razonamientos se hicieron varias pruebas, mostradas en la sección 4.3.8 con el fin de determinar un valor adecuado para el índice de refracción de nuestro negro ideal, siendo  $1.55 + 0.1i$  el valor elegido.

No quedando satisfechos y conociendo el origen de los pigmentos utilizados para formular pinturas negras, se decidió investigar más acerca de la existencia de mediciones del índice de refracción de partículas de ésta naturaleza en otras áreas de estudio. Esta búsqueda fue exitosa en estudios sobre aerosoles atmosféricos, en donde se encontró, que el índice de refracción varía según el tipo de material carbonoso, o bien, según el proceso de combustión al cual es sometido el carbón. [Batten, 1985; Bergstrom, et-al, 2002; Marley, et-al, 2001; Toon, et-al, 1981a; Toon, et-al, 1981b; Twitty, et-al, 1971; Vergaz, 2001] (Figura 4.2.2)

Estas variaciones se atribuyen a la cantidad de hidrocarburos contenidos en las partículas. Algunos estudios muestran, que la parte real del índice de refracción puede ser influenciada por las características de la superficie de la muestra, y por lo tanto mas sensible a los efectos de su preparación. Sin embargo la

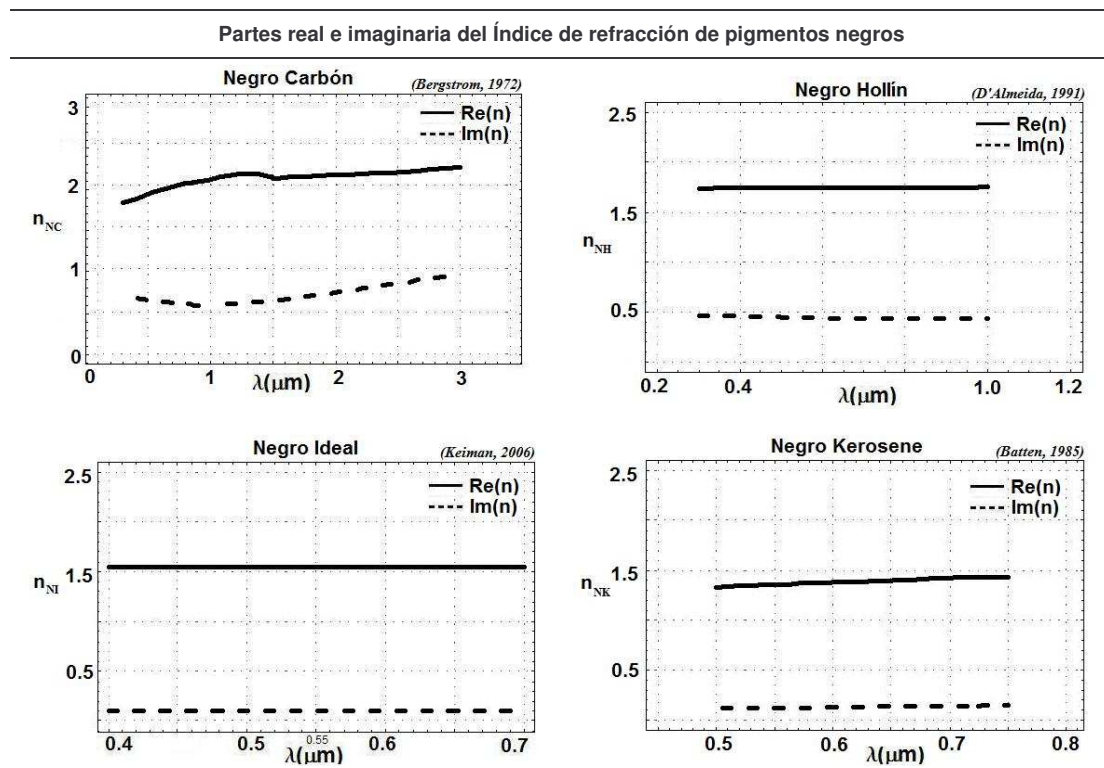
parte imaginaria es más sensible a las diferencias en la composición del carbón teniendo una dependencia inversamente proporcional al cociente Hidrógeno/Carbón de la partícula. Por ejemplo, para las partículas del carbón negro la razón  $H/C$  es pequeña y por lo tanto la parte imaginaria tiene valores grandes. [Batten, 1985]



**Figura 4.2.2. Índice de Refracción de diversos materiales carbonosos como función de la longitud de onda. Curvas: 1 a 4-Grafito, 5 a 9-Carbón, 10 a 11-Hollín de carbón, 12-Hollín de aceite quemado en horno, 13- Hollín de gas natural, 14- Carbon negro, 15- Hollín de chimenea, 16-Carboncillo. [Twitty, et-al, 1971]**

Para mostrar la dependencia de la apariencia de una pintura negra al variar el índice de refracción de los pigmentos se propuso considerar tres índices de refracción aparte del “*Negro ideal*”, ( $NI=1.55+0.1i$ ) mencionado al inicio de esta sección. Estos fueron el “*Negro Carbón*” (NC) reportado por Bergstrom, [Bergstrom, et-al, 2002] el “*Negro Hollín*” (NH) de D’Almeida [Vergaz, 2001] y el “*Negro Kerosene*” (NK) calculado por Batten. [Batten, 1985] (Tabla 4.2.1)

Tabla 4.2.1. Índices de refracción utilizados en este capítulo.



Ya definido el índice de refracción el estudio se enfocó a investigar la forma y tamaño de los pigmentos negros. Según estudios realizados en aerosoles atmosféricos las partículas de carbón tienen la particularidad de que su forma natural es casi esférica, según se aprecia al observarlas con un microscopio electrónico, (Figura 4.2.3) lo cual es favorable para nuestro estudio, ya que los resultados que se obtienen con la teoría de Mie resultan ser una buena aproximación, como se demuestra en estudios sobre tintas negras. [Gunde, et-al, 2000; Mansour, et-al, 1992; Mitsubishi Chemical, (nd); Tesfamichael, et-al, 2000; Tesfamichael, et-al, 2001; Toon, et-al, 1981a; Toon, et-al, 1981b]

Por otro lado, el tamaño de las partículas varía según su origen. Según Tscharnuer [Tscharnuter, et-al, 2001] el rango típico de partículas de carbón negro no aglomeradas es de 0.01 $\mu\text{m}$  a 0.5 $\mu\text{m}$ . Sin embargo, según datos reportados por J. T. Twitty [Twitty, et-al, 1971] y en el Handbook the Special Chemical Coatings [SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink. (nd\_b)], las partículas pueden presentar tamaños de 0.01 $\mu\text{m}$  a 0.08 $\mu\text{m}$ , el cual coincide con el rango de 0.03 $\mu\text{m}$  a 0.05 $\mu\text{m}$  expuesto por Bergstrom. [Bergstrom, et-al, 2002]

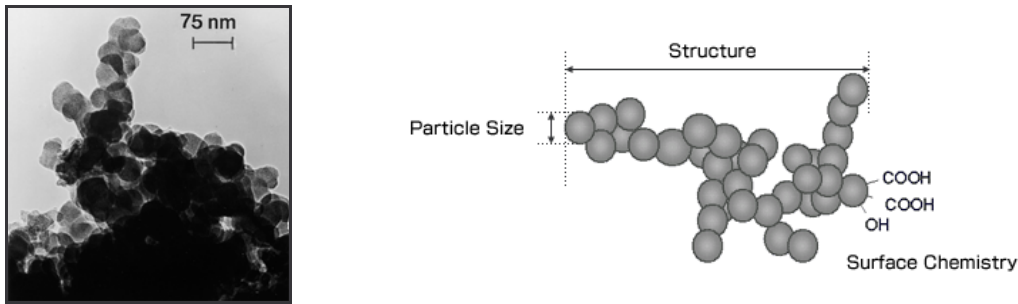


Figura 4.2.3. Partículas y Estructura de Negro Carbón [Mitsubishi Chemical, (nd)]

Como se ve, las dimensiones de las partículas de carbón varían y como lo que nos interesa es ver el efecto de estas variaciones en la apariencia de la pintura, se decidió formular cuatro tipos de pinturas, tres en las que las partículas pigmentadas tuvieran los tamaños  $r=0.03\mu\text{m}$  para el Caso 1,  $r=0.5\mu\text{m}$ , para el Caso 2, y  $r=1.0\mu\text{m}$  para el Caso 3, y una cuarta con una distribución de tamaño modelada por la distribución log-normal dada por la ecuación (4.2.1), para un rango de radios entre 0.01 a  $0.05\mu\text{m}$  y los parámetros de ajuste  $\sigma=1.4$  (desviación) y  $\langle r_o \rangle = 0.017\mu\text{m}$  (radio promedio de partículas). (Caso 4.  $r$ =Distribución de tamaños) (Figura 4.2.4)

$$D(x, r_o, \sigma) = \frac{1}{x \text{Log}[\sigma] \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\text{Log}[x/r_o]}{\text{Log}[\sigma] \sqrt{2\pi}}\right)^2} \quad (4.2.1)$$

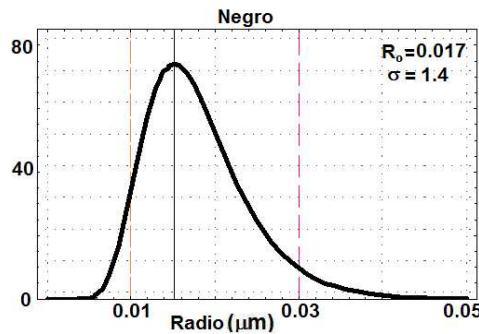


Figura 4.2.4. Distribución de tamaños de pigmentos negros para los parámetros de ajuste  $\sigma=1.4$  y  $\langle r_o \rangle = 0.017\mu\text{m}$

Por último, otro factor importante a considerar en la formulación de una pintura, es la concentración volumétrica. Elegir la cantidad idónea de pigmentos a agregar no es trivial, ya que si se ponen pocos, la pintura no adquiere el color deseado, pero si se agregan demasiados se corre el riesgo de que la pintura adquiera aspectos indeseables, o en nuestro caso, que la condición de sistema diluido, necesaria para considerar el esparcimiento de una partícula independiente al de las demás, no se cumpla. (Capítulo 1) Entonces como se sabe que la incorporación de pigmentos puede transformar a una pintura isotrópica en anisotrópica, así como modificar sus apariencia y propiedades finales, [Asbeck, et-al, 1949; Perera, 2004]



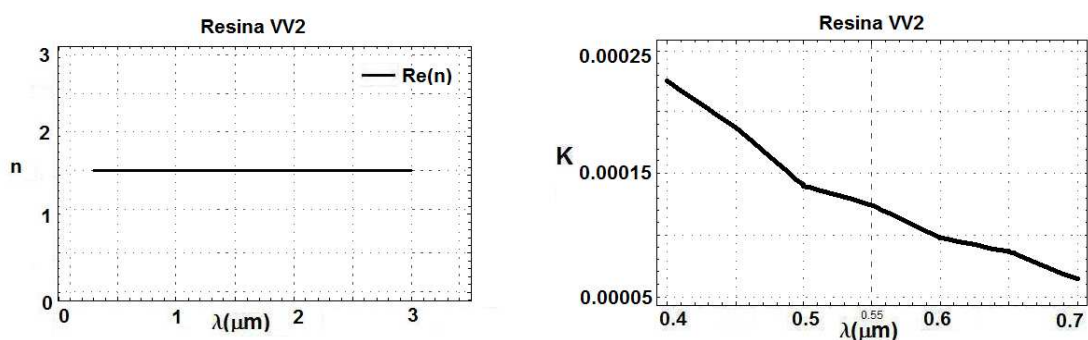
para ver los cambios debido a la concentración volumétrica, se eligieron diferentes valores usando como referencia los reportados por M.K. Gunde. [Gunde, et-al, 2000]

Considerando todo lo expuesto, se estudian pinturas negras diseñadas con pigmentos negros cuyas características corresponden a las expuestas en la Tabla 4.2.2.

**Tabla 4.2.2. Tamaños y concentraciones volumétricas para los distintos pigmentos negros**

Casos	Tamaño Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Concentración Volumétrica $f$ (%)
Caso 1	1.0	Para los 4 casos se emplearon las siguientes $f$ : 10%, 5%, 1%, 0.05%
Caso 2	0.5	
Caso 3	0.03	
Caso 4	Distribución log-normal $\sigma=1.4$ y $\langle r_o \rangle = 0.017 \mu\text{m}$	

El primer paso del estudio consistió en determinar los coeficientes  $K$  y  $S$  independientes de la concentración volumétrica para cada tipo de pigmento dividiendo las ecuaciones (2.2.56) y (2.2.57) entre  $f$ . Después se obtuvieron los coeficientes  $K$  y  $S$  propios de cada pintura negra utilizando la ecuación de mezclas (3.8.8) teniendo presente la ecuación (2.2.53) para  $K$ , y que los pigmentos, cuyas características se muestran en la Tabla 4.2.2, se incorporan a una resina denotada como VV2 ( $R_{VV2}$ ), la cual presenta una pequeña absorción y no esparce. Los valores del índice de refracción y su absorción, determinados en el CIP-COMEX se muestran en la Figura 4.2.5, la concentración volumétrica de la resina corresponde a  $(1 - f_{pig\_N})$ . (Ecuaciones (4.2.2), (4.2.3), (4.2.4))



**Figura 4.2.5. Índice de refracción y absorción de la resina VV2 determinados en el CIP-COMEX**

$$S_{P\_N}(f, \lambda, r) = f_{Pig\_N} S_{Pig\_N}(\lambda, r) \quad (4.2.2)$$

$$K_{P\_N}(f, \lambda, r) = 2(1 - f_{Pig\_N}) K_{Resina}(\lambda, r) + 2f_{Pig\_N} K_{Pig\_N}(\lambda, r) \quad (4.2.3)$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{P\_N} = \frac{K_{P\_N}(f, \lambda, r)}{S_{P\_N}(f, \lambda, r)} \quad (4.2.4)$$

Una vez obtenido el cociente  $K/S$  para las pinturas negras se calculan las reflectancias ignorando la existencia de interfaz Aire-Pintura (reflectancia de Kubelka-Munk,  $R_{KM_\infty}$ ), (Ecuación (2.2.55)) y tomando en cuenta dicha interfaz (reflectancia de especular excluido,  $R_{EE_\infty}$ ) (Ecuación (3.7.43)), ambas para espesor de pintura infinito. Estos valores se emplean para obtener los valores triestímulo ( $X_{10}, Y_{10}, Z_{10}$ ) (Ecuaciones (3.7.20) a la (3.7.22)), y calcular las coordenadas de color ( $x_{10}, y_{10}, z_{10}$ ) (Ecuaciones (3.7.24) a la (3.7.27)) ( $L, a, b$ ) (Ecuaciones (3.7.29), (3.7.30) y de (3.7.35) a la (3.7.38)), y ( $u, v$ ) (Ecuaciones (3.7.33 y (3.7.34)), para finalmente obtener las diferencias de color (Ecuación (3.7.39)) entre las coordenadas de color obtenidas ignorando la interfaz Aire-Pintura calculadas y tomando en cuenta dicha interfaz. [Ishikawa-Nagai, et-al, 2005; Moreno, 2005]

### 4.3. Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos por un lado, para la determinación de los valores del índice de refracción de un negro ideal y por otro, para la formulación de distintas pinturas empleando los pigmentos con las características descritas en la Tabla 4.2.2. En esta sección no se realiza ningún comentario, ni se analizan los resultados, porque se creyó mas conveniente presentar el análisis completo en la sección 4.4 para esclarecer, de mejor manera, las conclusiones derivadas de ellos. Todos los cálculos se realizaron utilizando como herramienta el software de Mathematica 5.0.

#### 4.3.8. Búsqueda del índice de refracción ideal para un pigmento negro

Se presentan los valores de  $K$ ,  $S$  y  $R$  de distintos índices de refracción empleados en el estudio realizado para determinar el valor del índice de refracción del un pigmento negro “ideal”.

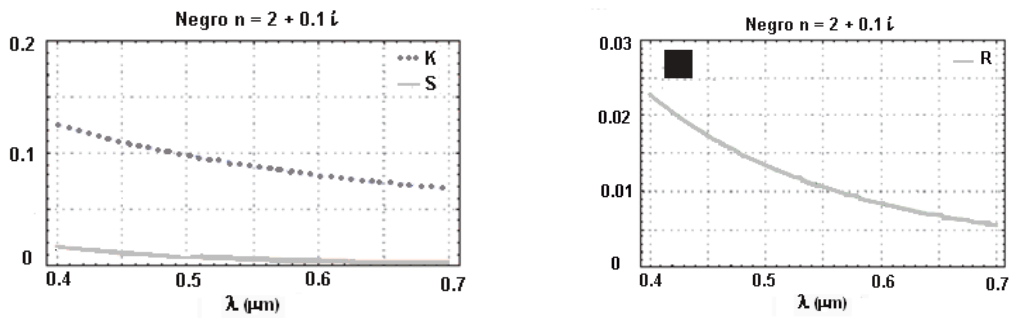


Figura 4.3.1. Parte real mayor a la resina. Parte imaginaria pequeña

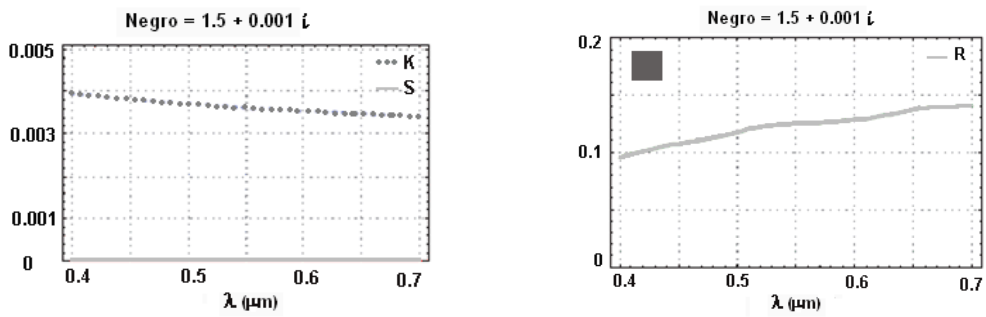


Figura 4.3.2. Parte real igual a la resina. Parte imaginaria muy pequeña

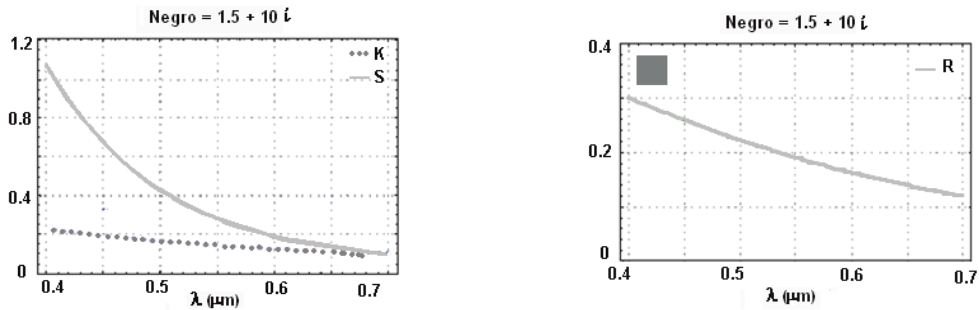


Figura 4.3.3. Parte real igual a la resina. Parte imaginaria muy grande

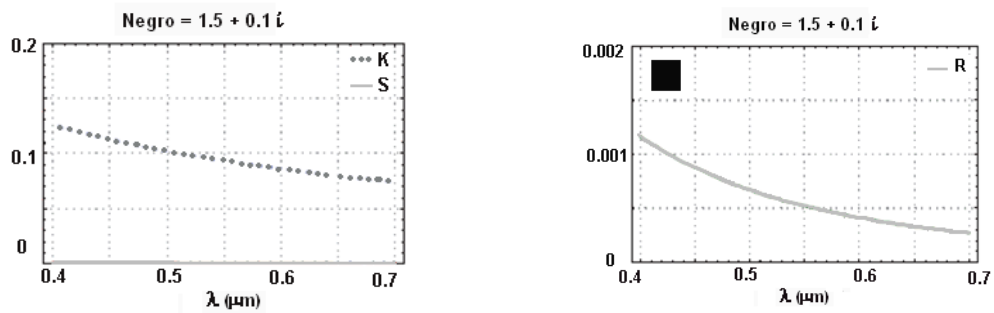


Figura 4.3.4. Parte real igual a la resina. Parte imaginaria pequeña

4.3.9. Resultados para pinturas formuladas con pigmentos de Negro Carbón. (Bergstrom, 1972)

Se presentan los valores de  $K$  y  $S$  obtenidos al considerar el índice de refracción del Negro Carbón (NC) para los diferentes tamaños de partículas y concentración volumétrica.

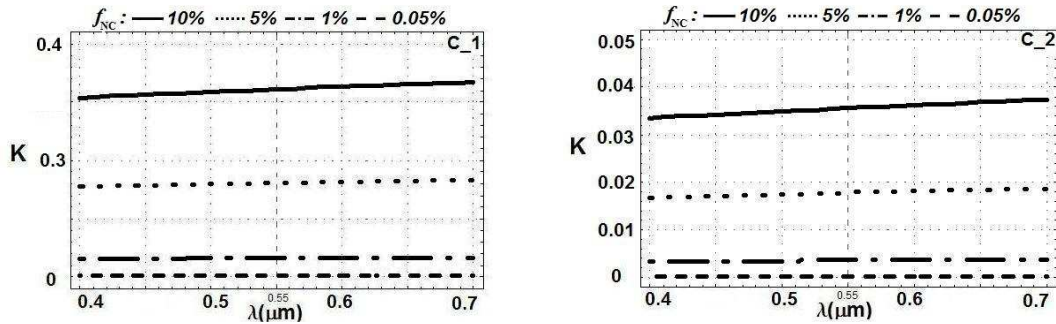


Figura 4.3.5. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Carbón. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

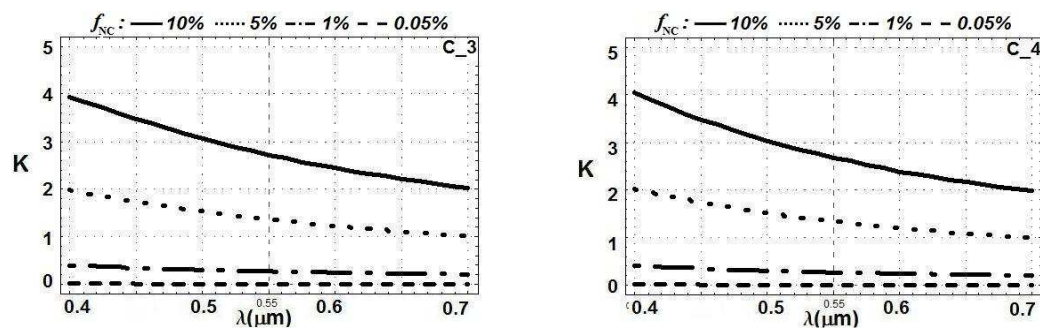


Figura 4.3.6. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Carbón. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

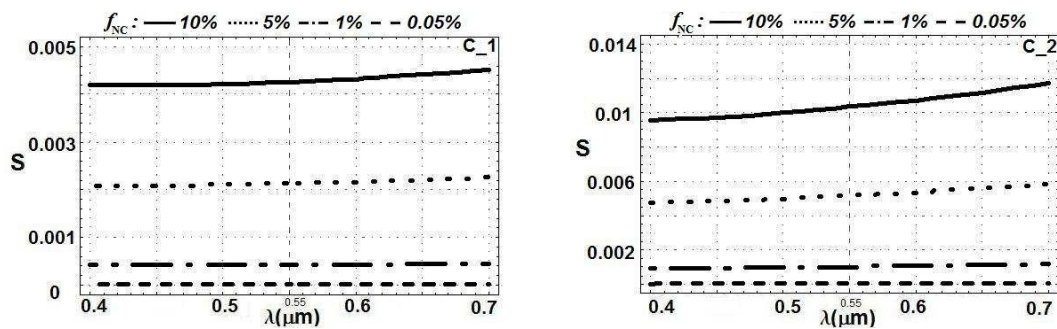


Figura 4.3.7. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Carbón. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

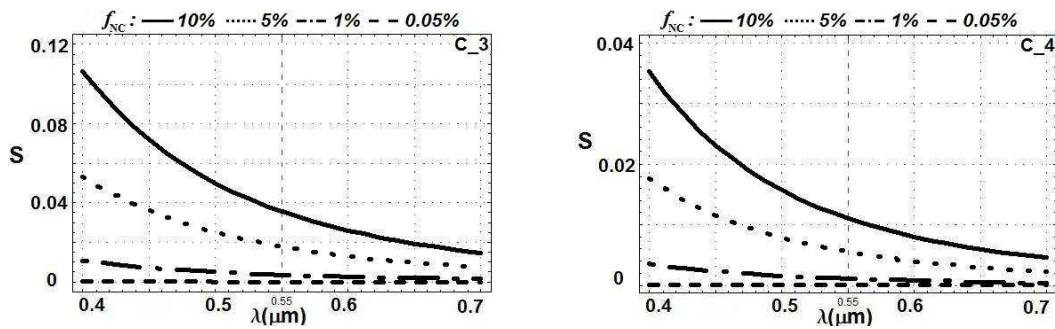


Figura 4.3.8. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Carbón. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

4.3.10. Resultados para pinturas formuladas con pigmentos Negro Hollín. (D'Almeida, 1991)

Se presentan los valores de  $K$  y  $S$  obtenidos al considerar el índice de refracción del Negro Hollín (NH) para los diferentes tamaños de partículas y concentración volumétrica.

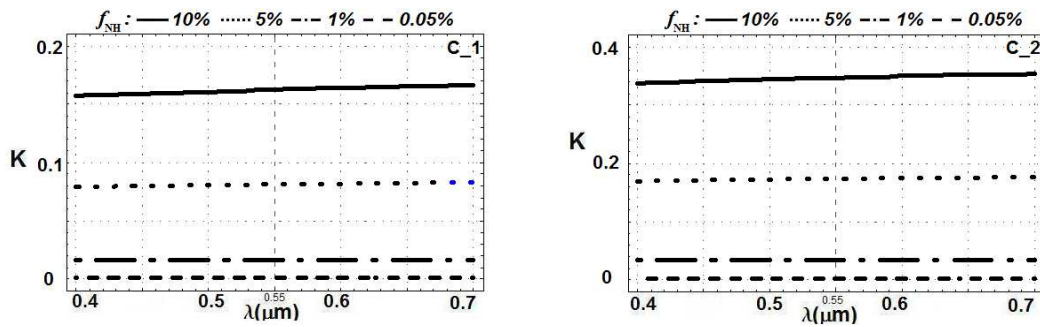


Figura 4.3.9. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Hollín. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

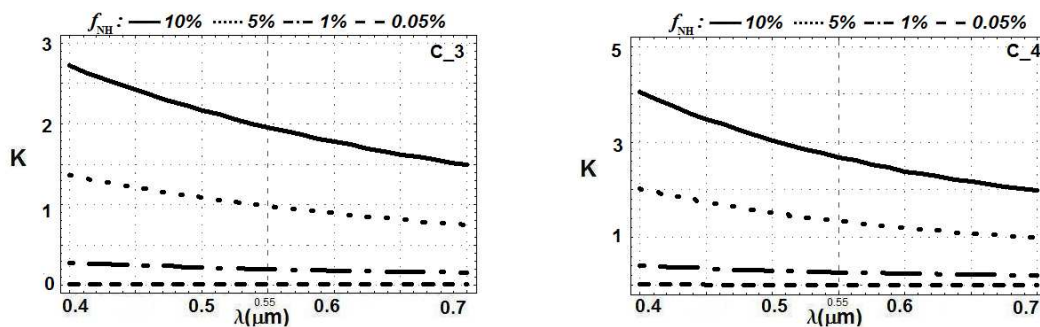


Figura 4.3.10. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Hollín. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

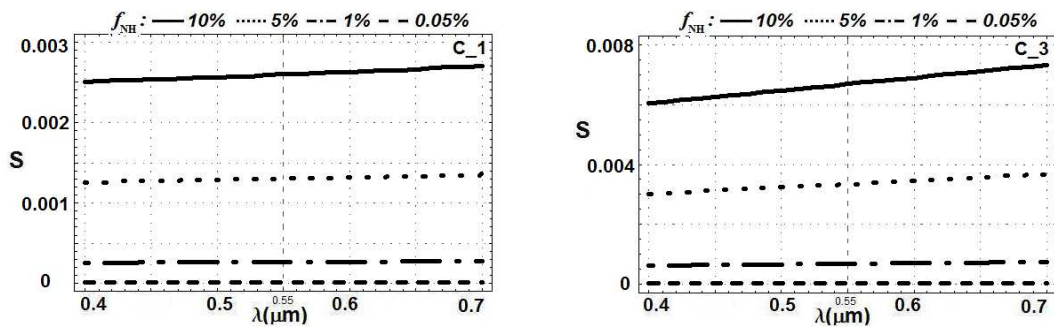


Figura 4.3.11. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Hollín. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

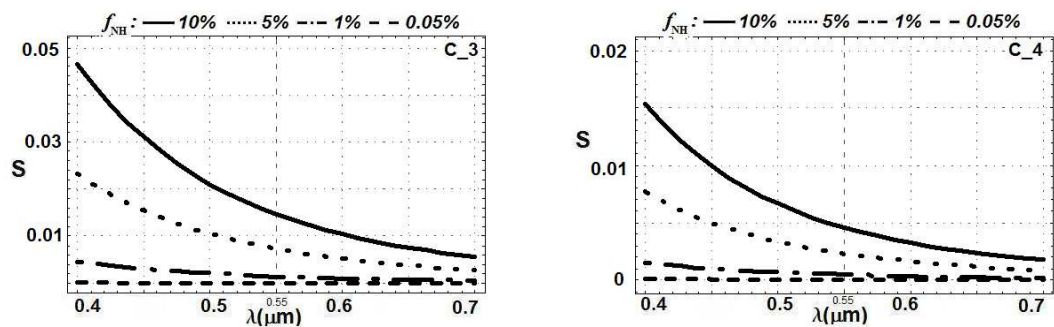


Figura 4.3.12 Valores de  $S$  para pinturas con Negro Hollín. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

4.3.11. Resultados para pinturas formuladas con pigmentos de Negro Ideal. (Keiman, 2006)

Se presentan los valores de  $K$  y  $S$  obtenidos al considerar el índice de refracción del Negro Ideal (NI) para los diferentes tamaños de partículas y concentración volumétrica.

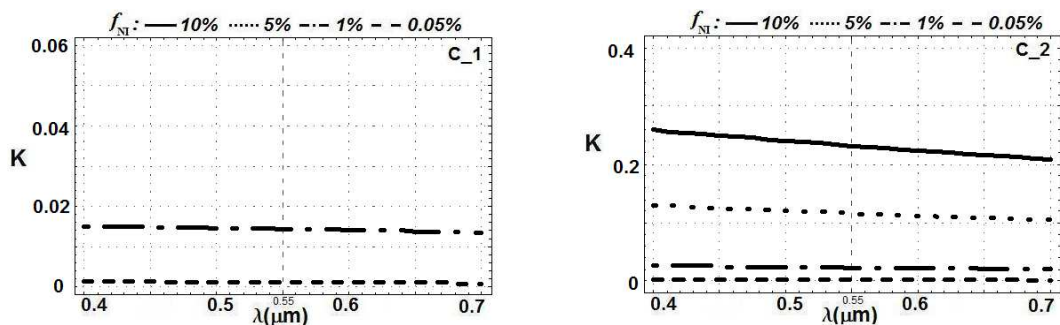


Figura 4.3.13. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Ideal. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

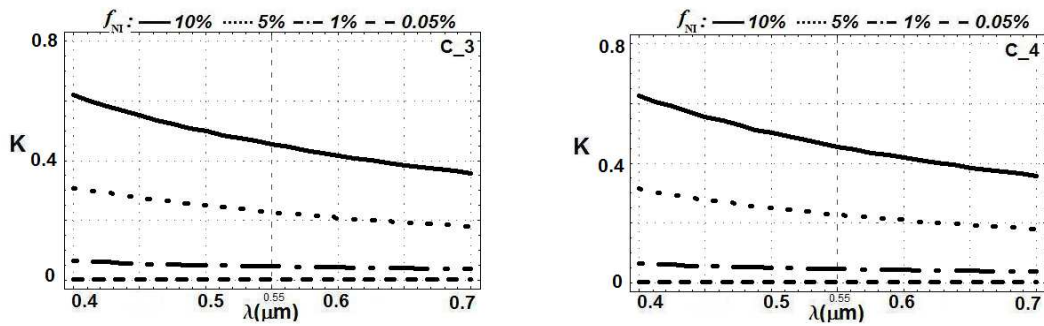


Figura 4.3.14. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Ideal. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

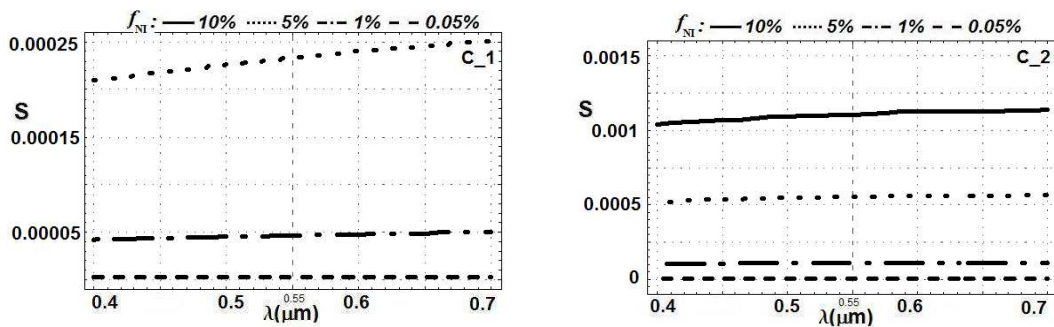


Figura 4.3.15. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Ideal. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

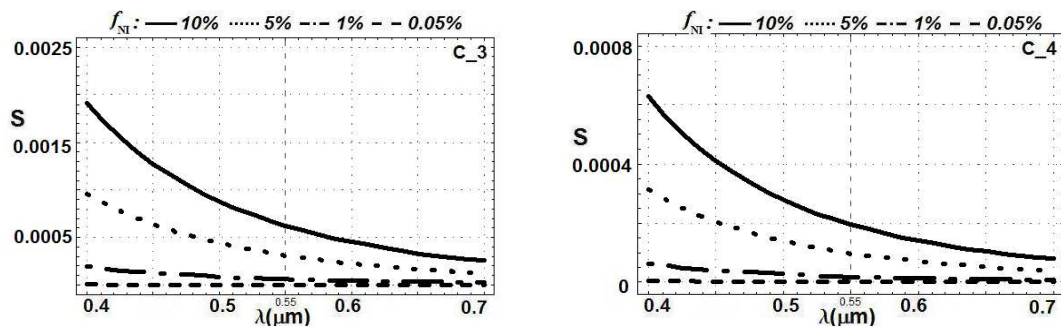


Figura 4.3.16. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Ideal. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

4.3.12. Resultados para pinturas formuladas con pigmentos Negro Kerosene. (Batten, 1985)

Se presentan los valores de  $K$  y  $S$  obtenidos al considerar el índice de refracción del Negro Kerosene (NK) para los diferentes tamaños de partículas y concentración volumétrica.

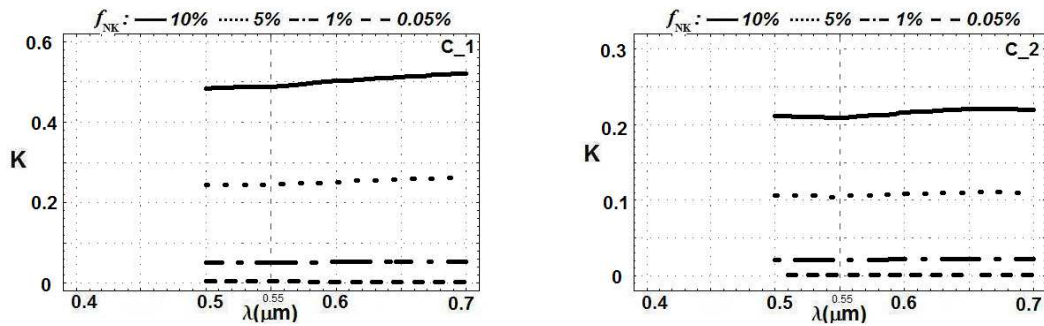


Figura 4.3.17. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Kerosene. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

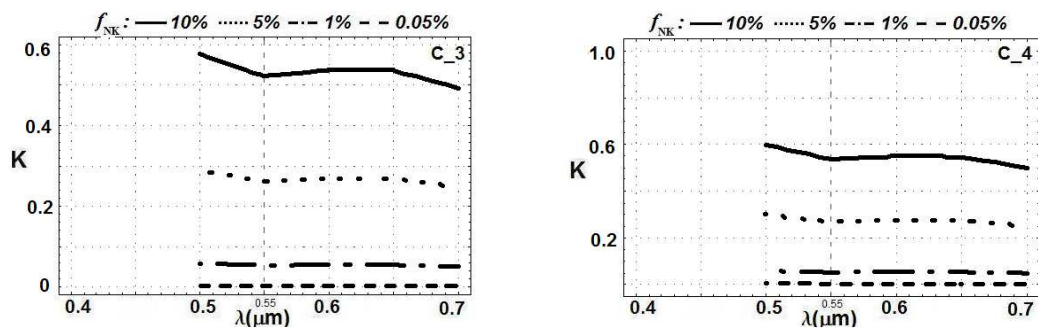


Figura 4.3.18. Valores de  $K$  para pinturas con Negro Kerosene. (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

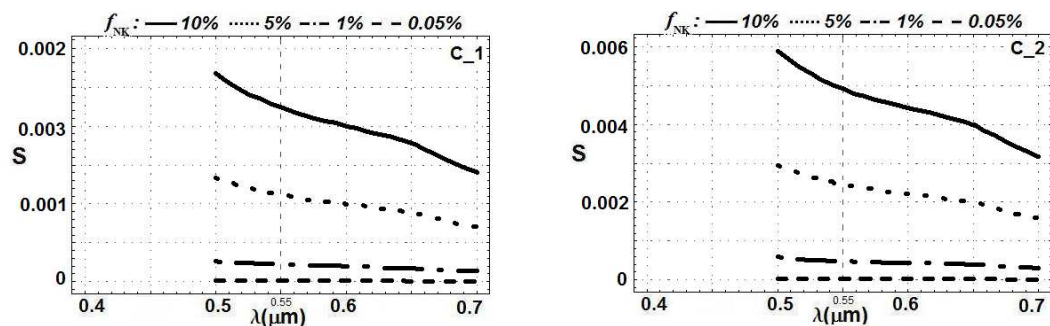


Figura 4.3.19. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Kerosene. (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ , Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )



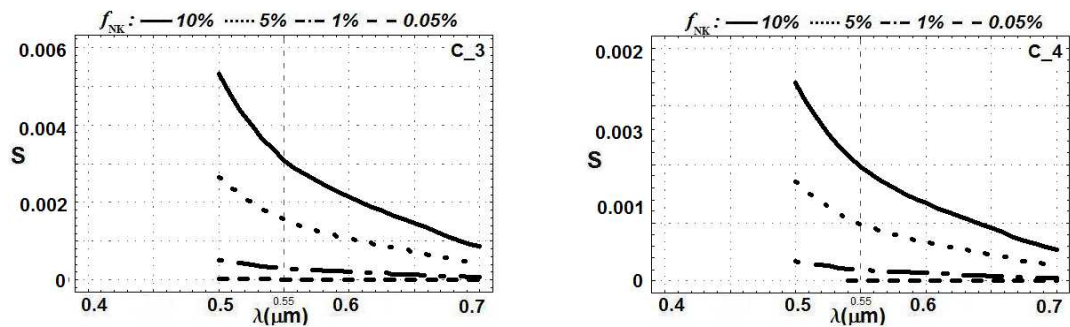


Figura 4.3.20. Valores de  $S$  para pinturas con Negro Kerosene. (Casos 3:  $r = 0.03 \mu\text{m}$ , Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

4.3.13. Comparación entre las Reflectancias  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para concentración volumétrica baja y alta.

Se comparan los valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  de todas las pinturas (considerando los diferentes tamaños y tipos de pigmentos) para concentraciones volumétricas baja y alta.

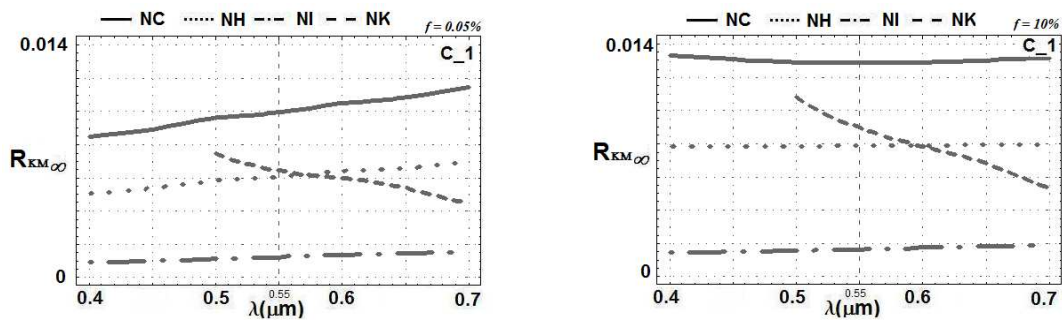


Figura 4.3.21. Valores de  $R_{KM\infty}$  (Caso 1:  $r = 1.00 \mu\text{m}$ )

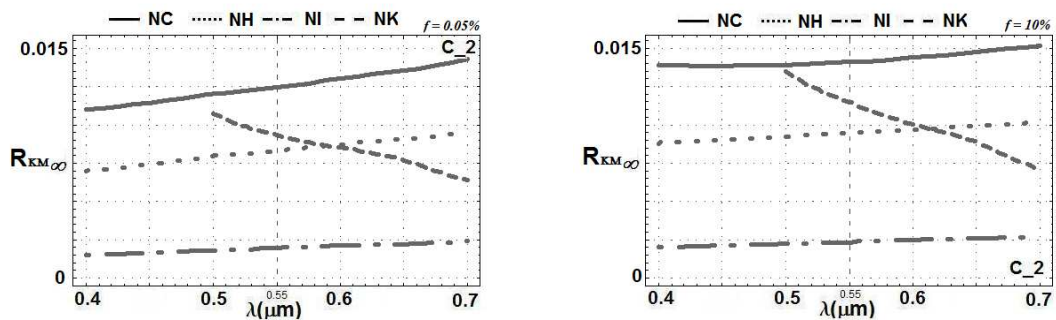


Figura 4.3.22. Valores de  $R_{KM\infty}$  (Casos 2:  $r = 0.5 \mu\text{m}$ )

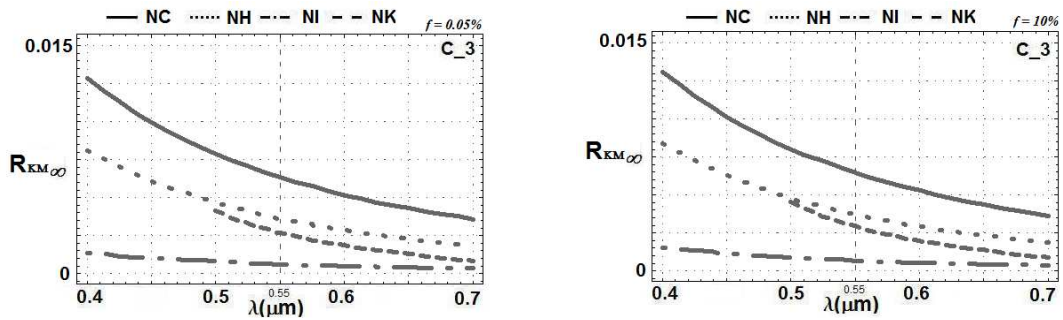


Figura 4.3.23. Valores de  $R_{KM\infty}$  (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ )

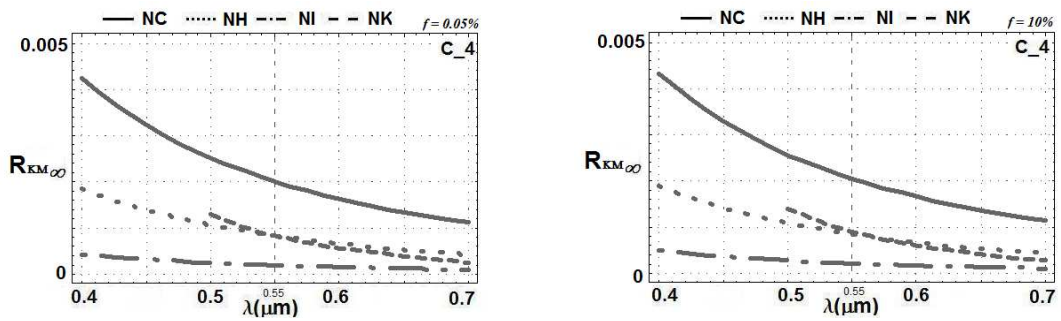


Figura 4.3.24. Valores de  $R_{KM\infty}$  (Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

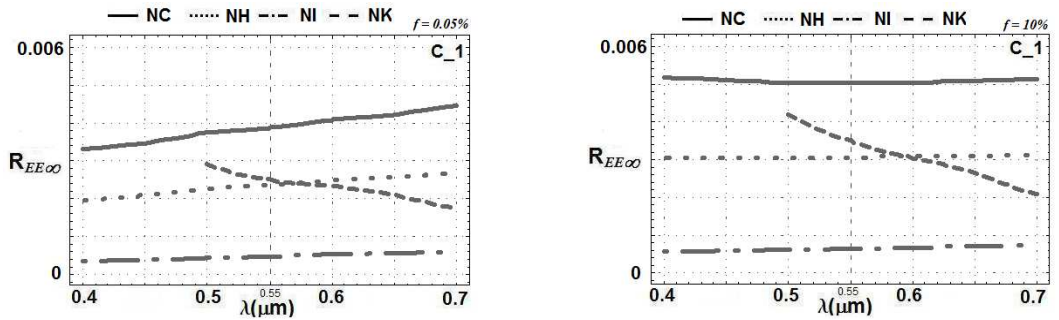


Figura 4.3.25. Valores de  $R_{EE\infty}$  (Caso 1:  $r = 1.00\mu\text{m}$ )

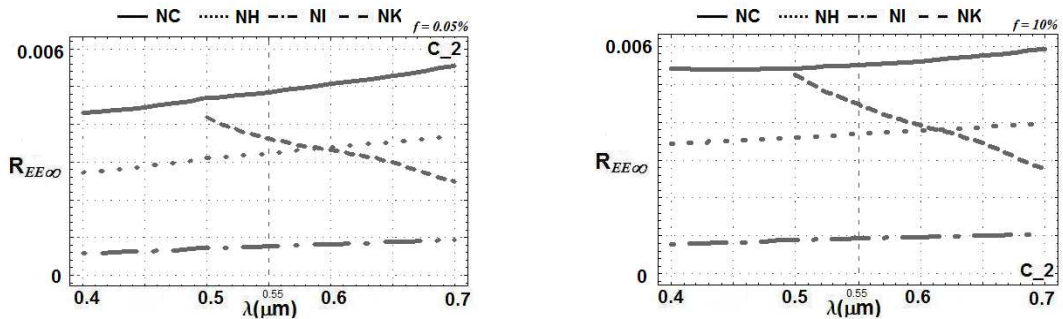


Figura 4.3.26. Valores de  $R_{EE\infty}$  (Casos 2:  $r = 0.5\mu\text{m}$ )

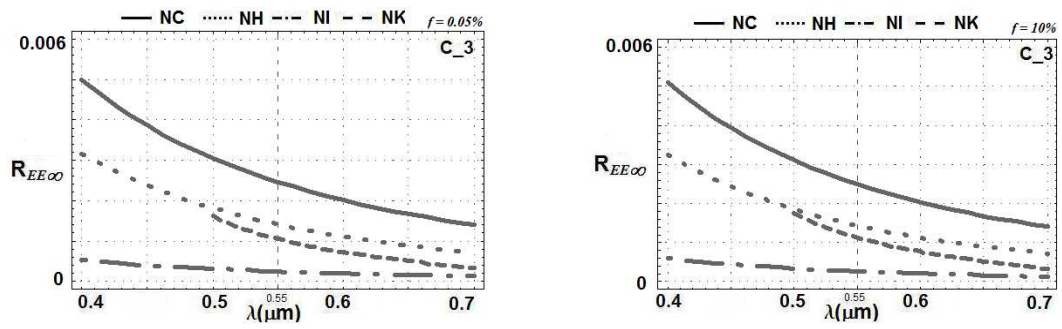


Figura 4.3.27. Valores de  $R_{EE\infty}$  (Casos 3:  $r = 0.03\mu\text{m}$ )

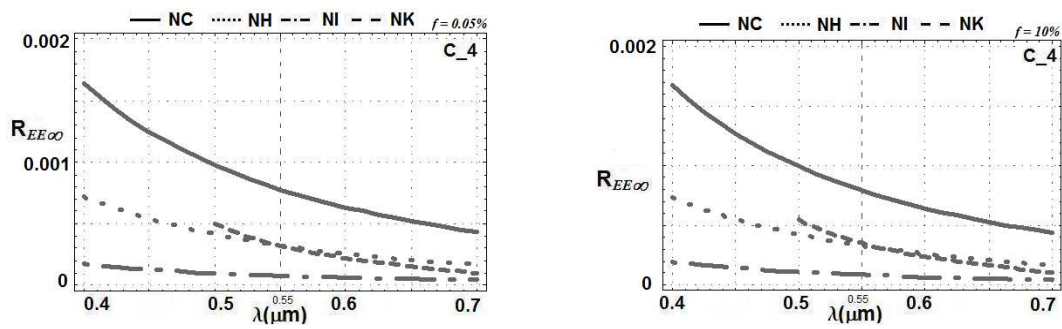


Figura 4.3.28. Valores de  $R_{EE\infty}$  (Casos 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

4.3.14. Comparación de las reflectancias vs K/S para los diferentes tamaños de partículas

Se compara el comportamiento de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  con respecto a  $K/S$  para todas las pinturas.

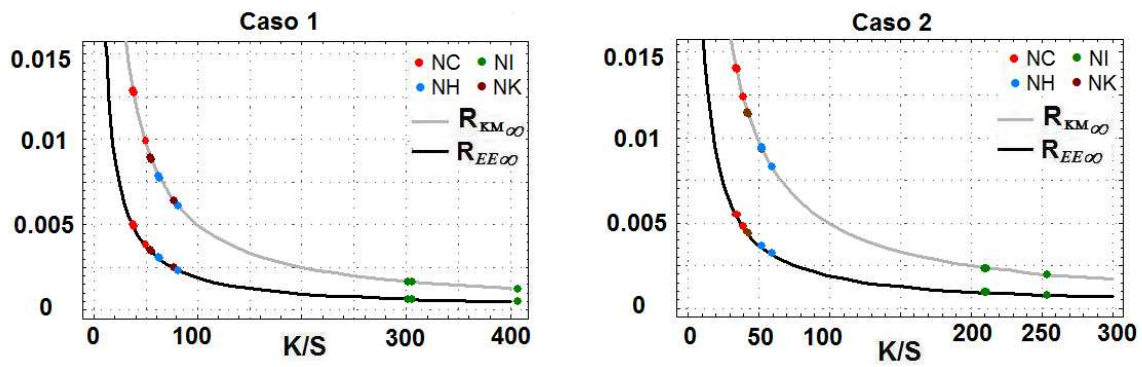


Figura 4.3.29.  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  vs  $K/S$  distintas concentraciones (Casos 1, 2)

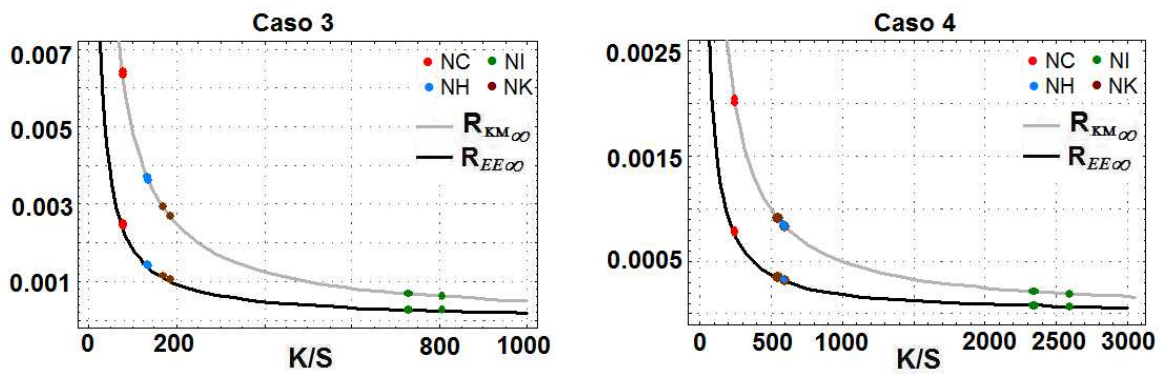


Figura 4.3.30.  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  vs  $K/S$  para las distintas concentraciones (Casos 3, 4)

4.3.15. Coordenadas de color en los espacios  $(L, a, b)$ ,  $(u, v)$  y  $(x_{10}, y_{10}, z_{10})$  para todas las pinturas.

Tabla 4.3.1. Valores de las coordenadas de color para  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  (Caso 1:  $r = 1.00 \mu m$ )

Reflectancia	$f_N$ (%)	$Y_{10}$	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
			L	a	b	u	v	$x_{10}$	$y_{10}$	$z_{10}$
<b>NEGRO CARBÓN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	1.29	11.68	0.10	-0.23	0.00	-0.14	0.31	0.33	0.36
$R_{EE\infty}$		0.50	4.55	0.04	-0.09	0.00	-0.06	0.31	0.33	0.36
$R_{KM\infty}$	5	1.29	11.66	0.11	-0.21	0.01	-0.13	0.31	0.33	0.36
$R_{EE\infty}$		0.50	4.55	0.04	-0.08	0.00	-0.05	0.31	0.33	0.36
$R_{KM\infty}$	1	1.28	11.53	0.11	-0.09	0.04	-0.06	0.31	0.33	0.36
$R_{EE\infty}$		0.50	4.49	0.04	-0.03	0.02	-0.02	0.31	0.33	0.36
$R_{KM\infty}$	0.05	1.00	9.03	0.32	1.56	0.58	0.92	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.39	3.51	0.13	0.61	0.23	0.36	0.33	0.34	0.33
<b>NEGRO HOLLIN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.79	7.12	0.02	0.05	0.02	0.03	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.31	2.77	0.01	0.02	0.01	0.01	0.31	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	5	0.79	7.11	0.02	0.05	0.03	0.03	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.31	2.76	0.01	0.02	0.01	0.01	0.31	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	1	0.78	7.03	0.03	0.13	0.05	0.07	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.30	2.73	0.01	0.05	0.02	0.03	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	0.05	0.61	5.50	0.17	1.06	0.37	0.63	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.24	2.14	0.07	0.41	0.14	0.24	0.33	0.34	0.33
<b>NEGRO IDEAL</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.17	1.50	0.06	0.23	0.10	0.13	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.06	0.58	0.02	0.09	0.04	0.05	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	5	0.17	1.49	0.06	0.23	0.10	0.14	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.06	0.58	0.02	0.09	0.04	0.05	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	1	0.16	1.47	0.07	0.24	0.10	0.14	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.06	0.57	0.03	0.09	0.04	0.06	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	0.05	0.12	1.12	0.09	0.36	0.14	0.21	0.34	0.35	0.31
$R_{EE\infty}$		0.05	0.43	0.03	0.14	0.06	0.08	0.34	0.35	0.31
<b>NEGRO KEROSENE</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.88	7.92	-4.91	13.14	0.61	9.80	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.34	3.08	-1.91	5.11	0.23	3.81	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	5	0.87	7.90	-4.89	13.12	0.61	9.78	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.34	3.07	-1.91	5.10	0.23	3.80	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	1	0.86	7.78	-4.77	12.93	0.63	9.63	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.34	3.03	-1.86	5.03	0.24	3.75	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	0.05	0.64	5.76	-2.91	9.58	0.90	7.08	0.45	0.53	0.02
$R_{EE\infty}$		0.25	2.24	-1.13	3.72	0.35	2.75	0.45	0.53	0.02

Tabla 4.3.2. Valores de las coordenadas de color para  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  (Caso 2:  $r=0.50 \mu m$ )

Reflectancia	$f_N$ (%)	$Y_{10}$	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
			L	a	b	u	v	x <sub>10</sub>	y <sub>10</sub>	z <sub>10</sub>
<b>NEGRO CARBÓN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	1.41	12.78	0.37	0.45	0.32	0.24	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.55	4.98	0.15	0.18	0.13	0.10	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	5	1.41	12.77	0.37	0.46	0.33	0.25	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.55	4.98	0.15	0.18	0.13	0.10	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	1	1.41	12.70	0.38	0.52	0.34	0.28	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		0.55	4.95	0.15	0.20	0.14	0.11	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	0.05	1.25	11.28	0.47	1.58	0.67	0.92	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.49	4.40	0.18	0.62	0.26	0.36	0.33	0.34	0.33
<b>NEGRO HOLLIN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.95	8.55	0.22	0.67	0.29	0.39	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		0.37	3.33	0.09	0.26	0.12	0.15	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	5	0.95	8.55	0.22	0.68	0.30	0.39	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		0.37	3.32	0.09	0.26	0.12	0.15	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	1	0.94	8.50	0.22	0.71	0.31	0.41	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		0.37	3.31	0.09	0.28	0.12	0.16	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	0.05	0.83	7.52	0.29	1.34	0.51	0.79	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.32	2.92	0.12	0.52	0.20	0.31	0.33	0.34	0.33
<b>NEGRO IDEAL</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.24	2.15	0.10	0.37	0.15	0.22	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.09	0.83	0.04	0.14	0.06	0.08	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	5	0.24	2.15	0.10	0.37	0.15	0.22	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.09	0.83	0.04	0.14	0.06	0.08	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	1	0.24	2.13	0.10	0.38	0.16	0.22	0.33	0.34	0.33
$R_{EE\infty}$		0.09	0.83	0.04	0.15	0.06	0.09	0.33	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	0.05	0.20	1.78	0.12	0.49	0.20	0.29	0.34	0.35	0.31
$R_{EE\infty}$		0.08	0.69	0.05	0.19	0.08	0.11	0.34	0.35	0.31
<b>NEGRO KEROSENE</b>										
$R_{KM\infty}$	10	1.12	10.09	-6.05	16.77	0.92	12.49	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.44	3.93	-2.37	6.53	0.35	4.86	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	5	1.12	10.08	-6.04	16.75	0.92	12.47	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.43	3.93	-2.36	6.52	0.35	4.86	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	1	1.11	10.00	-5.95	16.61	0.93	12.36	0.44	0.54	0.02
$R_{EE\infty}$		0.43	3.89	-2.33	6.47	0.36	4.81	0.44	0.54	0.02
$R_{KM\infty}$	0.05	0.92	8.30	-4.36	13.80	1.17	10.21	0.44	0.53	0.02
$R_{EE\infty}$		0.36	3.23	-1.70	5.37	0.45	3.97	0.44	0.54	0.02

Tabla 4.3.3. Valores de las coordenadas de color para  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  (Caso 3:  $r=0.03\mu m$ )

Reflectancia	$f_N$ (%)	$Y_{10}$	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
			L	a	b	u	v	x <sub>10</sub>	y <sub>10</sub>	z <sub>10</sub>
<b>NEGRO CARBÓN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.66	5.94	-0.54	-5.49	-1.54	-2.96	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.26	2.31	-0.21	-2.15	-0.60	-1.16	0.26	0.28	0.46
$R_{KM\infty}$	5	0.66	5.94	-0.54	-5.49	-1.54	-2.96	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.26	2.31	-0.21	-2.15	-0.60	-1.16	0.26	0.28	0.46
$R_{KM\infty}$	1	0.66	5.93	-0.54	-5.49	-1.54	-2.96	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.26	2.30	-0.21	-2.14	-0.60	-1.16	0.26	0.28	0.46
$R_{KM\infty}$	0.05	0.65	5.84	-0.53	-5.35	-1.51	-2.89	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.25	2.27	-0.21	-2.09	-0.59	-1.13	0.26	0.28	0.46
<b>NEGRO HOLLIN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.38	3.44	-0.31	-3.83	-1.02	-2.03	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.15	1.33	-0.12	-1.49	-0.40	-0.79	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	5	0.38	3.44	-0.31	-3.83	-1.02	-2.03	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.15	1.33	-0.12	-1.49	-0.40	-0.79	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	1	0.38	3.44	-0.31	-3.82	-1.02	-2.03	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.15	1.33	-0.12	-1.49	-0.40	-0.79	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	0.05	0.37	3.36	-0.31	-3.69	-0.99	-1.96	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.14	1.30	-0.12	-1.43	-0.39	-0.76	0.25	0.27	0.48
<b>NEGRO IDEAL</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.07	0.64	-0.06	-0.70	-0.19	-0.37	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.03	0.25	-0.02	-0.27	-0.07	-0.14	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	5	0.07	0.64	-0.06	-0.69	-0.19	-0.37	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.03	0.25	-0.02	-0.27	-0.07	-0.14	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	1	0.07	0.63	-0.06	-0.69	-0.18	-0.37	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.03	0.25	-0.02	-0.27	-0.07	-0.14	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	0.05	0.06	0.57	-0.06	-0.59	-0.16	-0.32	0.25	0.28	0.47
$R_{EE\infty}$		0.02	0.22	-0.02	-0.23	-0.06	-0.12	0.25	0.28	0.47
<b>NEGRO KEROSENE</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.28	2.52	-2.85	4.15	-0.70	3.22	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.11	0.98	-1.10	1.61	-0.27	1.25	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	5	0.28	2.52	-2.85	4.15	-0.70	3.22	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.11	0.98	-1.10	1.61	-0.27	1.25	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	1	0.28	2.51	-2.83	4.13	-0.69	3.21	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.11	0.97	-1.10	1.60	-0.27	1.24	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	0.05	0.26	2.32	-2.56	3.81	-0.60	2.95	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.10	0.90	-1.00	1.48	-0.23	1.14	0.40	0.57	0.03

Tabla 4.3.4. Valores de las coordenadas de color para  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  (Caso 4:  $r = \text{Dist. Tamaños}$ )

Reflectancia	$f_N$ (%)	$Y_{10}$	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
			L	a	b	u	v	x <sub>10</sub>	y <sub>10</sub>	z <sub>10</sub>
<b>NEGRO CARBÓN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.21	1.89	-0.16	-1.84	-0.50	-0.99	0.26	0.28	0.47
$R_{EE\infty}$		0.08	0.73	-0.06	-0.71	-0.20	-0.38	0.26	0.28	0.47
$R_{KM\infty}$	5	0.21	1.89	-0.16	-1.84	-0.50	-0.99	0.26	0.28	0.47
$R_{EE\infty}$		0.73	0.73	-0.06	-0.71	-0.20	-0.38	0.26	0.28	0.47
$R_{KM\infty}$	1	0.21	1.89	-0.16	-1.84	-0.50	-0.99	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.73	0.73	-0.06	-0.71	-0.20	-0.38	0.26	0.28	0.47
$R_{KM\infty}$	0.05	0.72	0.72	-0.06	-0.70	-0.19	-0.37	0.26	0.28	0.46
$R_{EE\infty}$		0.21	1.86	-0.16	-1.79	-0.49	-0.96	0.26	0.28	0.46
<b>NEGRO HOLLIN</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.09	0.79	-0.07	-0.85	-0.23	-0.45	0.25	0.27	0.47
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.03	-0.33	-0.09	-0.17	0.25	0.27	0.47
$R_{KM\infty}$	5	0.09	0.79	-0.07	-0.85	-0.23	-0.45	0.25	0.27	0.47
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.03	-0.33	-0.09	-0.17	0.25	0.27	0.47
$R_{KM\infty}$	1	0.09	0.79	-0.07	-0.84	-0.23	-0.45	0.25	0.27	0.47
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.03	-0.33	-0.09	-0.17	0.25	0.27	0.47
$R_{KM\infty}$	0.05	0.09	0.77	-0.07	-0.82	-0.22	-0.44	0.25	0.27	0.47
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.03	-0.32	-0.09	-0.17	0.25	0.27	0.47
<b>NEGRO IDEAL</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.02	0.20	-0.02	-0.23	-0.06	-0.12	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.01	0.08	-0.01	-0.09	-0.02	-0.05	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	5	0.02	0.20	-0.02	-0.23	-0.06	-0.12	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.01	0.08	-0.01	-0.09	-0.02	-0.05	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	1	0.02	0.20	-0.02	-0.23	-0.06	-0.12	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.01	0.08	-0.01	-0.09	-0.02	-0.05	0.25	0.27	0.48
$R_{KM\infty}$	0.05	0.02	0.18	-0.02	-0.19	-0.05	-0.10	0.25	0.27	0.48
$R_{EE\infty}$		0.01	0.07	-0.01	-0.08	-0.02	-0.04	0.25	0.27	0.48
<b>NEGRO KEROSENE</b>										
$R_{KM\infty}$	10	0.09	0.78	-0.89	1.28	-0.22	0.99	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.34	0.49	-0.09	0.38	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	5	0.09	0.78	-0.89	1.28	-0.22	0.99	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.34	0.49	-0.09	0.38	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	1	0.09	0.77	-0.88	1.27	-0.22	0.99	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.03	0.30	-0.34	0.49	-0.09	0.38	0.40	0.57	0.03
$R_{KM\infty}$	0.05	0.08	0.72	-0.80	1.18	-0.19	0.91	0.40	0.57	0.03
$R_{EE\infty}$		0.03	0.28	-0.31	0.46	-0.07	0.35	0.40	0.57	0.03



4.3.16. Diferencias de color

Se muestran las diferencias de color entre las diferentes pinturas obtenidas ignorando la interfaz aire-pintura y las obtenidas tomando en cuenta dicha interfaz.

Tabla 4.3.5. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre las coordenadas de color calculadas con  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para cada concentración volumétrica.

			Negro Carbón				Negro Hollín			
			10	5	1	0.05	10	5	1	0.05
<b><math>\Delta E R_{KM\infty}</math> vs <math>\Delta E R_{EE\infty}</math></b>										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C1</b>	7.13	7.12	7.03	5.60	4.35	4.35	4.30	3.43
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	7.80	7.80	7.76	6.96	5.24	5.24	5.21	4.67
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	4.95	4.95	4.95	4.85	3.15	3.15	3.15	3.06
<b>C4</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	1.62	1.62	1.62	1.58	0.71	0.71	0.71	0.69
			Negro Ideal				Negro Kerosene			
			10	5	1	0.05	10	5	1	0.05
<b><math>\Delta E R_{KM\infty}</math> vs <math>\Delta E R_{EE\infty}</math></b>										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C1</b>	0.93	0.93	0.92	0.72	9.84	9.82	9.67	7.07
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	1.34	1.34	1.33	1.13	12.51	12.49	12.38	10.19
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	0.58	0.58	0.58	0.51	3.45	3.44	3.43	3.15
<b>C4</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	0.19	0.19	0.18	0.16	1.07	1.07	1.06	0.98

Tabla 4.3.6. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre cada caso para cada concentración volumétrica.

			Negro Carbón				Negro Hollín			
			10	5	1	0.05	10	5	1	0.05
$\Delta E$ usando $R_{KM\infty}$										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	1.32	1.32	1.35	2.26	1.57	1.58	1.60	2.04
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	7.81	7.81	7.80	7.66	5.35	5.35	5.35	5.23
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	9.92	9.91	9.80	7.93	6.40	6.39	6.32	5.10
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	9.11	9.10	9.09	8.87	6.83	6.83	6.82	6.55
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	11.14	11.13	11.08	10.03	7.92	7.91	7.88	7.10
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	5.47	5.46	5.46	5.35	4.00	4.00	3.99	3.86
$\Delta E$ usando $R_{EE\infty}$										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	0.52	0.52	0.53	0.89	0.62	0.62	0.62	0.80
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	3.05	3.05	3.05	2.99	2.08	2.08	2.08	2.03
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	3.87	3.87	3.82	3.09	2.49	2.48	2.46	1.98
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	3.56	3.56	3.56	3.47	2.66	2.66	2.66	2.55
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	4.35	4.35	4.33	3.91	3.08	3.08	3.06	2.76
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	2.13	2.13	2.13	2.09	1.55	1.55	1.55	1.50
			Negro Ideal				Negro Kerosene			
			10	5	1	0.05	10	5	1	0.05
$\Delta E$ usando $R_{KM\infty}$										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	0.67	0.67	0.67	0.68	4.38	4.39	4.46	5.13
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	1.27	1.27	1.26	1.10	10.69	10.66	10.43	6.73
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	1.38	1.38	1.36	1.09	14.42	14.38	14.15	10.02
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	1.86	1.85	1.85	1.63	15.06	15.04	14.88	11.78
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	2.04	2.04	2.03	1.75	18.80	18.78	18.60	15.15
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	0.64	0.64	0.64	0.56	3.89	3.89	3.87	3.55
$\Delta E$ usando $R_{EE\infty}$										
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C2</b>	0.26	0.26	0.27	0.27	1.72	1.72	1.74	2.01
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	0.49	0.49	0.48	0.43	4.16	4.15	4.07	2.61
<b>C1</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	0.53	0.53	0.52	0.42	5.62	5.60	5.51	3.89
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C3</b>	0.71	0.71	0.72	0.68	5.88	5.86	5.81	4.59
<b>C2</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	0.79	0.79	0.79	0.68	7.33	7.32	7.25	5.89
<b>C3</b>	<b>vs</b>	<b>C4</b>	0.21	0.21	0.25	0.21	1.51	1.51	1.50	1.38

#### 4.4. Análisis

##### 4.4.1. Concentración volumétrica

En relación al comportamiento de la pintura como función de la concentración volumétrica, de antemano uno esperaría que una pintura formulada con muy pocas partículas tuviera una absorción muy baja, porque al estar separadas unas de otras la probabilidad de que la luz llegue a ellas sería mínima. En cambio, si la fracción volumétrica aumenta la probabilidad de interacción se incrementa y por lo tanto hay mas posibilidad de que las partículas absorban luz produciendo una apariencia opaca en la pintura, hasta cierto punto conservando la condición de sistema diluido, en que la pintura no logra verse mas opaca debido a que toda la luz sería absorbida casi inmediatamente después de penetrar a la pintura. En otras palabras, cuando hay pocas partículas el camino libre medio dentro de la pintura es grande, pero al aumentar la cantidad de partículas absorbentes éste disminuye produciendo una apariencia opaca. [Gunde, et-al, 2000; Perera, 2004; Tesfamichael, et-al, 2001] Por otro lado, si el esparcimiento es muy, muy débil, la absorción es simplemente proporcional al volumen de las partículas absorbentes, siempre y cuando la luz pueda llegar a penetrar al seno de las partículas.

Si se comparan la Figura 4.3.5 a la Figura 4.3.20 se observa justamente el comportamiento esperado, ya que tanto la absorción como el esparcimiento de las pinturas son mayores cuando la concentración volumétrica es igual al 10% y disminuyen a un valor cercano a cero para concentraciones iguales a 0.05%, independientemente del tamaño de las partículas y del tipo de pigmento absorbente. Dichos comportamientos se ven reflejados también en las reflectancias, las cuales son mayores para concentraciones grandes y decrecen al disminuir la concentración.

Nótese que aunque la absorción y el esparcimiento aumentan para concentraciones grandes, el esparcimiento es mucho menor a la absorción provocando que los cocientes  $K/S$  adquieran valores grandes y por lo tanto la reflectancia sea baja.

##### 4.4.2. Tamaño de Partículas.

Los diferentes efectos debidos a las distribuciones de tamaño de partículas absorbentes son muy conocidos, en la industria de la pintura, en particular en el área de pinturas para automóviles. [SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink, 2004] Empíricamente se tiene conocimiento que cuanto menor y más homogénea sea la dimensión individual del pigmento la pintura tiene mayor capacidad de absorción. [Stroh, 2002] Por lo que si se quiere que una pintura tenga un aspecto completamente negro se debe evitar la aglomeración de los pigmentos, ya que esto ocasiona que la luminosidad de la pintura aumente cambiando también su tonalidad, de tal forma que si se presentan muchas aglomeraciones la pintura tiende a verse rojiza o café y su luminosidad aumenta, en cambio si las partículas son muy finas y no se aglomeran la tonalidad adquirida es azul pero su luminosidad disminuye conformando una buena pintura negra. [Stroh, 2002; Stroh, 2004; SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink, 2004; Ley. 2003; Tscharnuer, et-al, 2001]

En la Figura 4.3.21 a la Figura 4.3.28 las reflectancias se comportan diferentes según el tamaño de las partículas siguiendo el patrón reportado para pinturas automovilísticas y reforzando la experiencia de los formuladores de pinturas decorativas. Entre mas pequeño es el pigmento, la pintura refleja menos pero adquiere una coloración azul, sin embargo para pigmentos de tamaños mayores la reflectancia es mas homogénea para todas las longitudes de onda con cierta tendencia a reflejar mas el rojo. El fenómeno descrito se observa igual para los diferentes índices de refracción, excepto para el “*Negro Kerosene*”, cuya reflectancia adquiere siempre una coloración hacia el azul en los casos estudiados. Esta diferencia de comportamiento con respecto a los otros pigmentos podría asociarse al forma del índice de refracción cuya parte real es menor que el índice de refracción de la resina.

El fenómeno de coloración azul puede explicarse al notar que los tamaños de las partículas son menores que las longitudes de onda consideradas. Tomando en cuenta esto y haciendo una aproximación para casos límite en el desarrollo de las funciones Bessel del análisis de la absorción y esparcimiento de partículas esféricas se encuentra que las ecuaciones resultantes reproducen el comportamiento predicho por el esparcimiento de Rayleigh, el cual tiene una dependencia inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda, provocando que las partículas pequeñas redistribuyan mas eficientemente las radiaciones de longitud de onda corta. [Bohren, et-al, 1983; Vergaz, 2001] Por otro lado, la adquisición de la apariencia blanca al aumentar la dimensión de las partículas o la presencia de un halo blanco, debido a la aglomeración de los pigmentos, se debe a que la teoría de Mie predice que el esparcimiento pierde su dependencia con la longitud de onda cuando aumenta el tamaño de las partículas con relación a la longitud de onda en cuestión. [Bohren, et-al, 1983; Vergaz, 2001]

#### 4.4.3. Índice de Refracción

Al observar las gráficas de la Figura 4.3.21 a la Figura 4.3.28 es claro que el índice de refracción es un factor determinante en la cantidad de luz que refleja una pintura, aunque para todos los casos se obtienen buenas pinturas negras respetando la definición de que deben reflejar menos del 1%. Independientemente de esta definición se puede establecer que los pigmentos que proporcionan el mejor negro son los que poseen el índice de refracción del “*Negro Ideal*” ( $NI = 1.55 + 0.1i$ ). El segundo mejor corresponde al del “*Negro Hollín*” para casi todos los tamaños de partículas y concentraciones volumétricas considerados. El peor fue el denominado “*Negro Carbón*”. El “*Negro Kerosene*” tuvo un comportamiento mas variante, mejorando al del “*Negro Hollín*” para  $r = 0.03\mu\text{m}$ .

R. Eiden estimó el valor de la parte imaginaria del índice de refracción para partículas suspendidas en la atmósfera. [Bergstrom, 1972] Dicho valor coincide exactamente con el valor elegido para el “*Negro Ideal*”, lo cual reafirma que dicho índice es una buena propuesta para modelar una pintura negra

Por otro lado, al ver la variación de las reflectancias ( $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$ ) en términos del cociente  $K/S$  en la Figura 4.3.29 y la Figura 4.3.30 se comprueba una vez más que el mejor pigmento es el “*Negro Ideal*” ( $NI = 1.55 + 0.1i$ ), siendo el “*Negro Hollín*” el segundo mejor. En estas gráficas se observa también como cuando el radio de las partículas es pequeño, la diferencia entre las reflectancias para diferentes concentraciones es menos pronunciada que para partículas grandes.

#### 4.4.4. Diferencia de Color

Analizando las gráficas de la Figura 4.3.21 a la Figura 4.3.28 se observa que en todos los casos la reflectancia obtenida considerando la interfaz Aire-Pintura, ( $R_{E_{E_{\infty}}}$ ) es menor que la reflectancia que la ignora ( $R_{KM_{\infty}}$ ). Este resultado no es de asombrarse, ya que al reflejarse el haz en la superficie interna de la pintura, la cantidad de luz que logra salir es menor a la que se escaparía si no existiese la interfaz.

Esta variación en los valores de la reflexión tiene como consecuencia que las coordenadas de color no sean las mismas al considerar cada reflectancia, como se aprecia en la Tabla 4.3.6 donde se comparan las diferencias de color entre pinturas formuladas con pigmentos de diferentes tamaños para distintas concentraciones volumétricas y en la tabla 4.3.5 donde se exponen las diferencias de color de una pintura al calcular las coordenadas de color considerando cada reflectancia.

Tomando en cuenta que la tolerancia en las coordenadas de color en pinturas decorativas debe estar dentro del intervalo [0,1.5] [Bondioli, et-al, 2005] se confirma el hecho de que las diferencias de color en pinturas cuyos pigmentos difieren bastante en tamaño son grandes. Si las coordenadas se calculan considerando la existencia de interfaz Aire-Pintura la diferencia disminuye alrededor del 60%, pero casi no varía para diferentes concentraciones.

Por otro lado, para una misma pintura la diferencia del color entre coordenadas calculadas tomando en cuenta la interfaz Aire-Pintura e ignorándola es pequeña para todos los casos del “*Negro Ideal*”, y grande para el resto pigmentos considerados con excepción del caso 4 en que se supone que las dimensiones de los pigmentos se rigen por una distribución de tamaños, siendo el “*Negro Hollin*” el que presenta la menor diferencia después del “*Negro Ideal*”.

### 4.5. Conclusión

Del estudio presentado en este capítulo se concluye que las propiedades tales como tamaño e índice de refracción de los pigmentos juegan un papel importante en la apariencia final de una pintura, por lo tanto si el formulador conoce los índices de refracción de los pigmentos que emplea y estima la distribución de tamaños le permitirá tener un mayor control en la apariencia final de la pintura. Por otro lado, la elección de la cantidad correcta de concentración volumétrica a utilizar juega un papel igualmente importante que las características de los pigmentos mencionadas, y su elección dependerá de la apariencia final que el formulador desee que tenga la pintura.

Al momento de caracterizar a las pinturas mediante coordenadas de color se mostró que existen discrepancias entre éstas si el cálculo se realiza ignorando la existencia de la interfaz Aire-Pintura o considerándola. En general, las reflectancias que consideran la interfaz tienen un valor menor que las reflectancias de Kubelka-Munk, pero tienen la particularidad de que las diferencias de color producidas al utilizar pigmentos de diferentes tamaños son menores que cuando se calculan con  $R_{KM_{\infty}}$  resultado que sugiere la necesidad de considerar la interfaz Aire-Pintura para determinar la apariencia de una pintura.

## ***CAPÍTULO 5. Las bases***

### **5.1. Bases**

Las bases son pinturas blancas con diferentes valores de luminosidad formuladas con distintas concentraciones volumétricas de pigmentos blancos que al mezclarse con pigmentos de colores producen en la pintura final aspectos como color pastel, concentrado, etc. Por eso basta con tener cierta cantidad de pigmentos de colores y definir un determinado número de bases para generar una amplia gama de pinturas coloreadas, como lo hace COMEX, quien crea alrededor de 1,200 pinturas de colores empleando únicamente 5 bases y 12 pigmentos.

La principal característica de una base es su apariencia blanca la cual se debe, al contrario de las pinturas negras, a la expulsión en todas direcciones de la luz incidente producida por la utilización de partículas cuyo índice de refracción se caracteriza por poseer la parte real mayor que el medio que la rodea y la parte imaginaria casi insignificante. [Curiel, 2004]

La dimensión de estos pigmentos y la concentración volumétrica elegida para formular las bases son factores que juegan un papel determinante en la eficacia con que el sistema “*Pintura*” esparce la luz. En varios estudios se ha encontrado que esta concentración volumétrica es la que determina propiedades tales como brillo, permeabilidad, etc., y si ésta es menor alrededor de 1% las partículas se comportan como esparcidores independientes. Curiosamente este comportamiento se conserva para valores relativamente altos hasta del orden de 10%-20%, típicos en pinturas comerciales, además se sabe que el esparcimiento mejora si el tamaño de las partículas se encuentra entre 0.2-0.3 $\mu$ m. [Asbeck, et-al, 1949; Barnett, 1948; Billmeyer, et-al, 1973a; Billmeyer, et-al, 1973b; Billmeyer, et-al, 1974; Billmeyer, et-al, 1976; Curiel, 2004; McNeil, et-al, 2000; SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink. (nd\_a); SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink. (nd\_b), Richards, 1970]

Los pigmentos blancos que generalmente se utilizan en la industria de la pintura son el Sulfato de Bario ( $BaSO_4$ ), Sulfato de Plomo ( $PbSO_4$ ), Óxido de Zinc ( $ZnO$ ), Carbonato de Calcio ( $CaCO_3$ ) y el mas común Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) en su forma cristalina birrefringente conocida como rutilo, (Figura 5.1.1) [Palik, 1985; Richards, 1970] por ser la más estable, durable y la que esparce con mayor eficiencia, reflejando el 97.2% de la luz que incide sobre él, descubierto a finales del siglo XVIII por William Gregor. [SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink. (nd\_b)]



***Figura 5.1.1. Pigmento Blanco***

El comportamiento del  $\text{TiO}_2$  en pinturas es bien conocido, y se ha utilizado en estudios relacionados con la “*Teoría Transferencia Radiativa*”. En particular, se ha mostrado que en este caso los coeficientes de absorción y esparcimiento definidos por los modelos de N-Flujos pueden calcularse mediante el uso las ecuaciones definidas por la “*Teoría de Mie*”. [Richards, 1970; Mudgett, et-al, 1971]

En la industria de la pintura, por costumbre histórica, la identificación de las distintas bases se realiza de manera visual usando el truco de agregar una gotita de pintura negra a cada base, con lo cual, la diferencia entre los valores de la reflectancia aumenta provocando que su distinción pueda hacerse a simple vista.

En este capítulo se aplicarán los conocimientos sobre el  $\text{TiO}_2$ , reportados en las referencias, y sobre los pigmentos negros estudiados en el Capítulo 4 para ilustrar que las diferencias en la cantidad de luz reflejada por 4 bases con concentración volumétrica de 16%, 10%, 8% y 6%, son imperceptibles a nuestros ojos, pero que al agregarle una gotita de pintura negra las reflectancias se separan haciendo posible su diferenciación a simple vista. Con esto se pretende resaltar por un lado como una pintura puede variar mucho en su color al agregarle una pequeña cantidad de otra con características muy diferentes y la importancia de conocer las propiedades ópticas de los pigmentos utilizados para tener mayor control en la apariencia final de la pintura.

## 5.2. Metodología

De igual modo que en el Capítulo 4, en este capítulo se utilizan los conceptos presentados en el Capítulo 2 donde se mostró que para calcular los coeficientes  $K$  y  $S$  de Kubelka-Munk es necesario conocer el índice de refracción, dimensión y forma de los pigmentos utilizados para formular las bases. Pero adicionalmente, para realizar las mezclas de las bases con la pintura negra, se emplea lo expuesto en el la sección 3.8 del Capítulo 3 sobre mezclas, en donde se hace notar que la ventaja de agregar una pequeña cantidad de pintura coloreada a una blanca consiste en que la constante de esparcimiento ( $S$ ) predominante corresponde al del blanco, pudiendo desprejiciar a la del pigmento coloreado facilitando de ésta manera los cálculos. (Ecuación (3.8.5) y (3.8.9)). [Billmeyer, et-al, 1973; Billmeyer, et-al, 1973b; Billmeyer, et-al, 1974; Billmeyer, et-al, 1976]

Las bases estudiadas se formulan agregando partículas de  $\text{TiO}_2$ -Rutilo a la misma resina VV2 utilizada en la formulación de las pinturas negras del Capítulo 4, cuyo índice de refracción y absorción características se muestran en la Figura 4.2.5.

De la Figura 5.2.1 se puede apreciar que la forma de las partículas de  $\text{TiO}_2$ -Rutilo pueden aproximarse a una esfera, lo cual resulta conveniente porque hace posible aplicar la teoría de Mie para obtener los coeficientes de  $K$  y  $S$  de Kubelka-Munk.

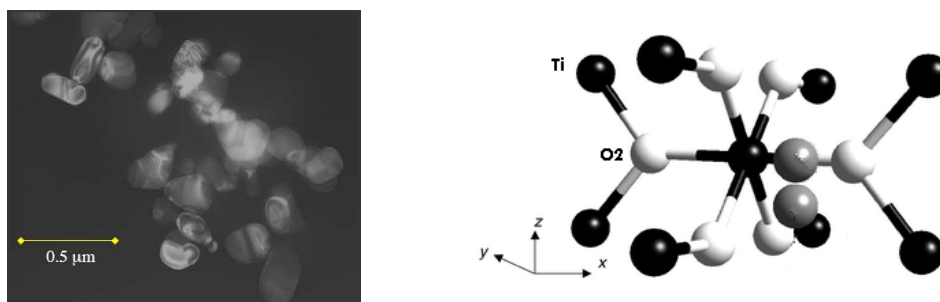


Figura 5.2.1. Partícula y Estructura del TiO<sub>2</sub>-Rutilo

Las dimensiones de las partículas de TiO<sub>2</sub>-Rutilo en cuestión tienen en general una distribución de tamaños. La distribución empleada en este trabajo fue determinada por F. Curiel, (Figura 5.2.2) ajustando los diámetros del TiO<sub>2</sub>-Rutilo obtenidos a partir del análisis de una serie de imágenes en microscopía de barrido (Figura 5.2.1) de varias muestras de pinturas a una distribución Log-Normal para un rango de radios  $x \in [0.2\mu\text{m}, 0.3\mu\text{m}]$  definida por la Ecuación (5.2.1) donde  $\sigma = 1.35$  es la desviación y  $r_o = 0.1125\mu\text{m}$  es el radio promedio de partículas. Los detalles del procedimiento y las justificaciones se describen en las referencias Curiel, et-al, 2002 y Curiel, 2004. Esta distribución resulta conveniente ya que para este tamaño de partículas de TiO<sub>2</sub>-Rutilo hay mayor garantía de tener un esparcimiento alto, siendo la longitud de onda del azul la que presenta mayor esparcimiento, según se reportan en diversos estudios y se muestra en la Figura 5.2.3. [SpecialChem:(Web 14)]

$$D(x, r_o, \sigma) = \frac{1}{x \text{Log}[\sigma] \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\text{Log}[x/r_o]}{\text{Log}[\sigma] \sqrt{2\pi}}\right)^2} \tag{5.2.1}$$

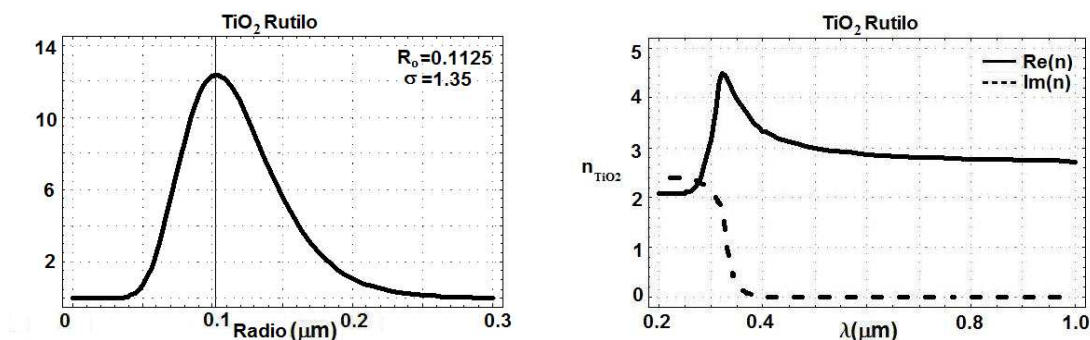


Figura 5.2.2. Distribución de tamaños e índice de refracción del TiO<sub>2</sub>-Rutilo utilizado para formular las Bases [Curiel, 2004, Palik, 1985]

Por otro lado, el índice de refracción de las partículas de TiO<sub>2</sub>-Rutilo considerado en los cálculos y mostrado en la Figura 5.2.3 corresponde al reportado por E. D. Palik. [Palik, 1985] De él uno esperaría que el TiO<sub>2</sub>-Rutilo esparciera con mayor eficiencia para longitudes de onda cercanas al azul que para longitudes cercanas al rojo. Pero el comportamiento de la parte imaginaria del índice de refracción hace



presente la absorción característica del  $\text{TiO}_2$ -Rutilo en la región del Ultra-Violeta, como se comprueba al calcular los coeficientes de  $K$  y  $S$  de Kubelka-Munk. (Figura 5.2.4)

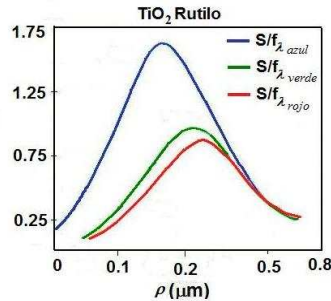


Figura 5.2.3. Esparcimiento del  $\text{TiO}_2$ -Rutilo independiente de la concentración volumétrica con respecto al tamaño

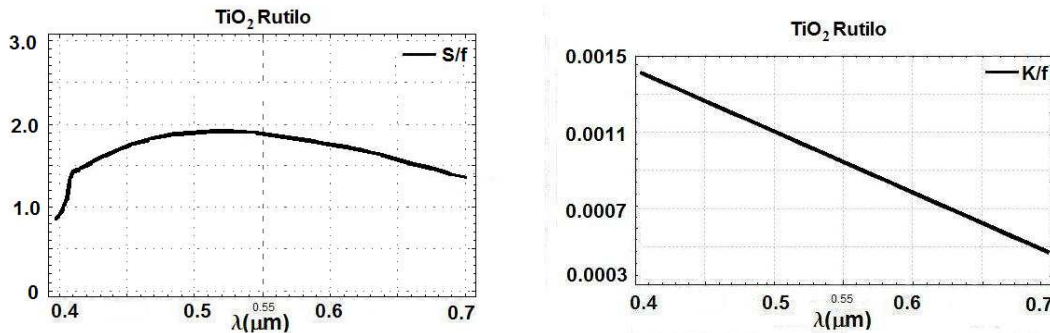


Figura 5.2.4. Esparcimiento y Absorción del  $\text{TiO}_2$ -Rutilo independientes de la concentración volumétrica con respecto a la longitud de onda para la distribución de tamaño (5.2.1).

La descripción del comportamiento del  $\text{TiO}_2$ -Rutilo para la distribución de tamaños e índice de refracción elegidos se analizó independientemente de la concentración volumétrica, pero de lo estudiado en el Capítulo 1 y comprobado en el Capítulo 4 se sabe que la apariencia final de una pintura, en particular lo relacionado con su luminosidad esta íntimamente ligada a la cantidad de pigmentos añadidos a la pintura. Para esclarecer esta dependencia se proponen cuatro concentraciones de partículas basadas en las usadas comúnmente por el CIP-COMEX para sus bases, (Tabla 5.2.1) que aunque se encuentran cerca del límite de la suposición de esparcimiento simple permite seguir considerando que cada partícula esparce de manera independiente. Por otro lado, cada una de estas bases se mezcló con 3 pinturas negras con concentración volumétrica pequeñas, simulando una gota, para investigar las variaciones en la reflectancia de dichas bases al modificar ligeramente su formulación.

La pintura negra empleada corresponde a la formulada con pigmentos “Negro Hollin” estudiada en el Capítulo 4 con tamaños de partículas regidos por la distribución de tamaños mostrada en la Figura 4.2.4 y concentraciones volumétricas de 0.5%, 0.1% y 0.05%. (Tabla 5.2.1 y Tabla 5.2.2)

**Tabla 5.2.1. Concentraciones volumétricas de TiO<sub>2</sub>-Rutilo para las bases**

Tipo de Base	Concentración Volumétrica f (%)
Base 1	16
Base 2	10
Base 3	8
Base 4	6

**Tabla 5.2.2. Concentraciones volumétricas para el pigmento negro de la gotita negra.**

Tipo de Gotita Negra	Concentración Volumétrica f (%)
Caso 1	0.50
Caso 2	0.10
Caso 3	0.05

Siguiendo el mismo procedimiento usado para pinturas negras, primero se obtuvieron los coeficientes  $K$  y  $S$  para cada base empleando las ecuaciones independientes de la concentración volumétrica para cada tipo de pigmento dividiendo las ecuaciones (2.2.56) y (2.2.57) entre  $f$ . Después se obtuvieron los coeficientes  $K$  y  $S$  propios de cada base y cada mezcla utilizando la ecuación de mezclas (3.8.8) teniendo presente la ecuación (2.2.53) para  $K$ , y los valores de  $K$  y  $S$  del “Negro Hollín” reportados en el Capítulo 4. (Ecuaciones (5.2.2), (5.2.3) y (5.2.4))

$$S_{P\_Mezcla}(\lambda) = f_{NH} S_{NH}(\lambda) + f_{Base} S_{Base}(\lambda) \tag{5.2.2}$$

$$K_{P\_Mezcla}(\lambda) = 2f_{NH} K_{NH}(\lambda) + 2f_{Base} K_{Base}(\lambda) + 2(1 - (f_{NH} + f_{Base})) K_{Resina}(\lambda) \tag{5.2.3}$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{P\_Mezcla} = \frac{K_{P\_Mezcla}(\lambda)}{S_{P\_Mezcla}(\lambda)} \tag{5.2.4}$$

Posteriormente con el cociente  $K/S$  se calculan las reflectancias ignorando la existencia de interfaz Aire-Pintura (reflectancia de Kubelka-Munk,  $R_{KM_\infty}$ ), (Ecuación (2.2.55)) y tomando en cuenta dicha interfaz (reflectancia de especular excluido,  $R_{EE_\infty}$ ) (Ecuación (3.7.43)), ambas para espesor de pintura infinito, tanto para las bases como para las mezclas. Finalmente con estos valores se obtienen los valores triestímulo ( $X_{10}, Y_{10}, Z_{10}$ ) (Ecuaciones (3.7.20) a la (3.7.22)), y se calculan las coordenadas de color ( $x_{10}, y_{10}, z_{10}$ ), (Ecuaciones (3.7.24) a la (3.7.27)) ( $L, a, b$ ) (Ecuaciones (3.7.29), (3.7.30) y de (3.7.35) a la (3.7.38)), y ( $u, v$ ) (Ecuaciones (3.7.33 y (3.7.34)), para calcular las diferencias de color (Ecuación

(3.7.39)). entre las coordenadas obtenidas ignorando la interfaz Aire-Pintura calculadas y tomando en cuenta dicha interfaz. [Ishikawa-Nagai, et-al, 2005; Moreno, 2005]

### 5.3. Resultados

Al igual que en el Capítulo 4 se presentan primero todos los resultados y después se dedica otra sección (sección 5.4) a analizarlos, ya que considero la manera más conveniente para dejar claro lo que se obtuvo de ellos. Todos los cálculos se realizaron utilizando como herramienta el software de Mathematica 5.0.

Nótese que en cada una de las gráficas presentadas en esta sección se comparan los valores de  $K$ ,  $S$ ,  $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$  de cada base (curvas grises) con los de su mezcla con la gotita negra (curvas negras) para cada uno de los casos definidos en la Tabla 5.2.2.

#### 5.3.5. Comparación de K entre las Bases y las Mezclas para los distintos casos

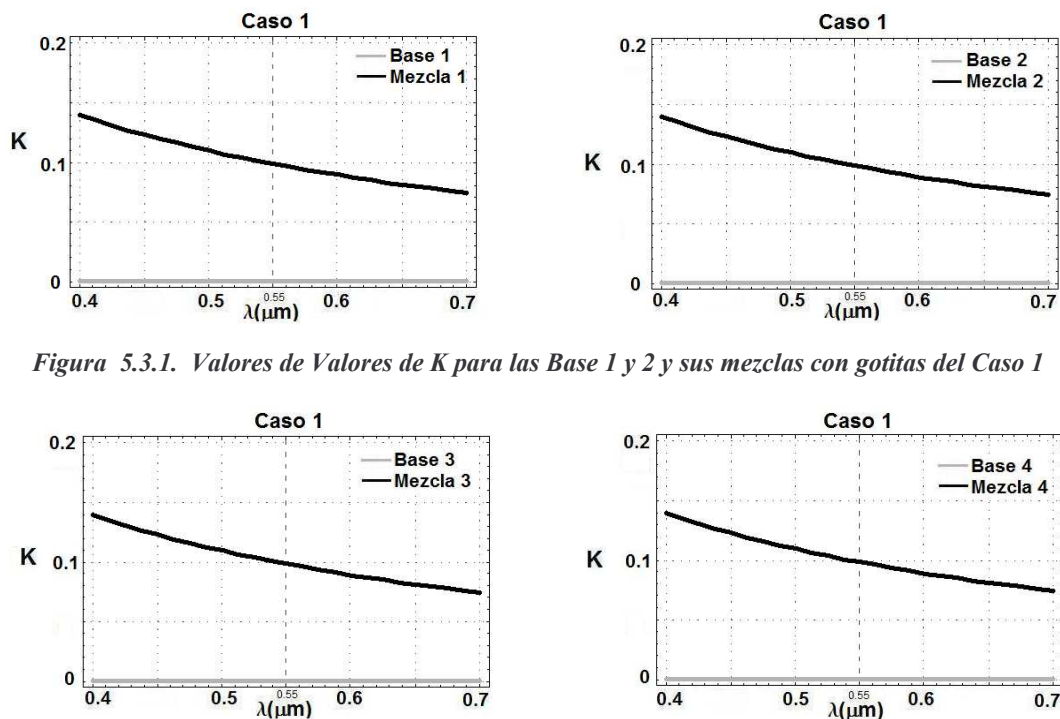


Figura 5.3.1. Valores de Valores de K para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 1

Figura 5.3.2. Valores de Valores de K para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 1

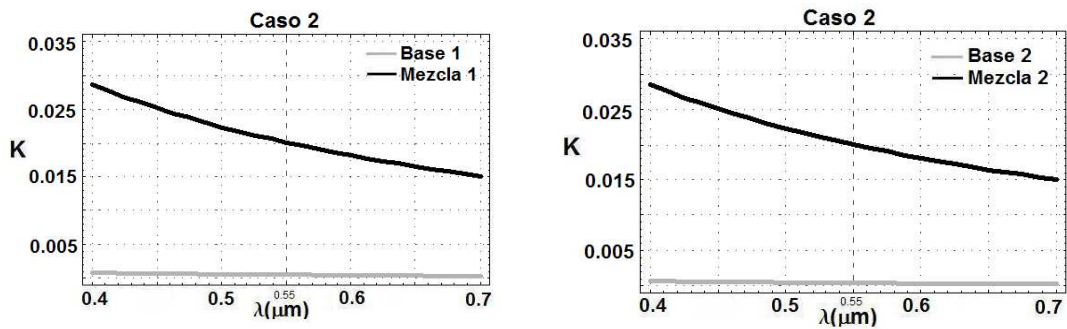


Figura 5.3.3. Valores de Valores de K para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 2

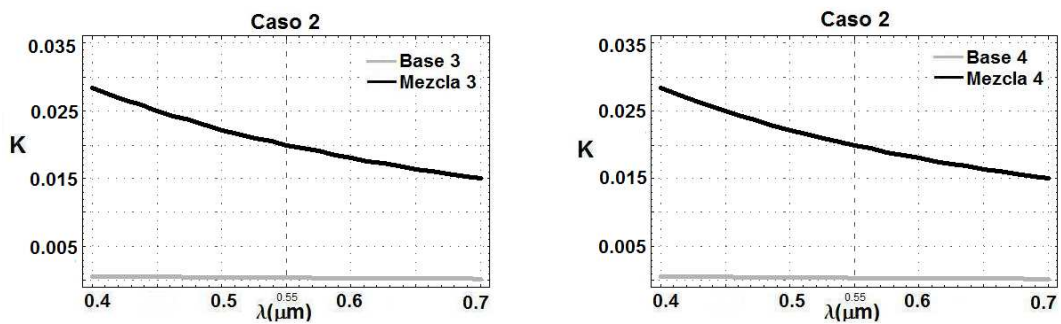


Figura 5.3.4. Valores de Valores de K para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 2

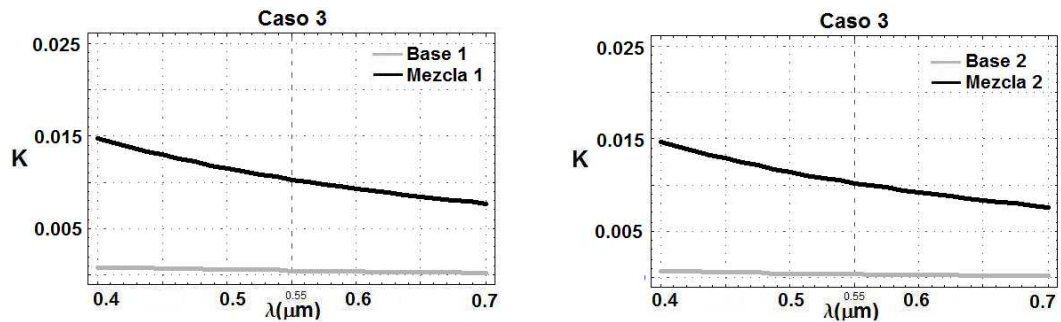


Figura 5.3.5. Valores de Valores de K para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 3

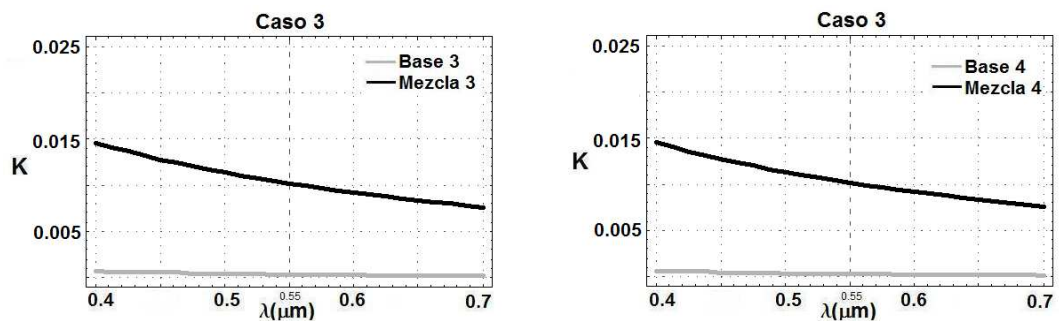


Figura 5.3.6. Valores de Valores de K para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 3

5.3.1. Comparación de S entre las Bases y las Mezclas para los distintos casos

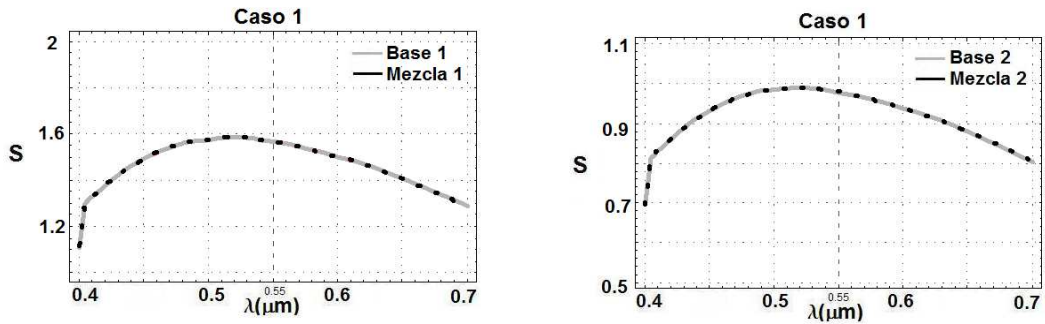


Figura 5.3.7. Valores de Valores de S para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 1

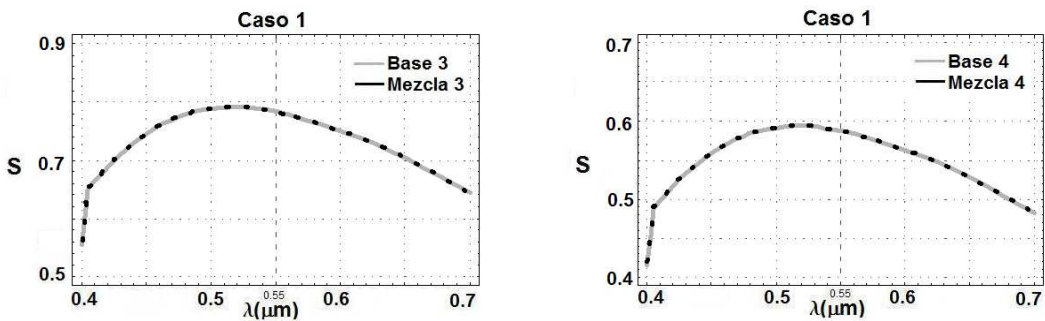


Figura 5.3.8. Valores de Valores de S para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 1

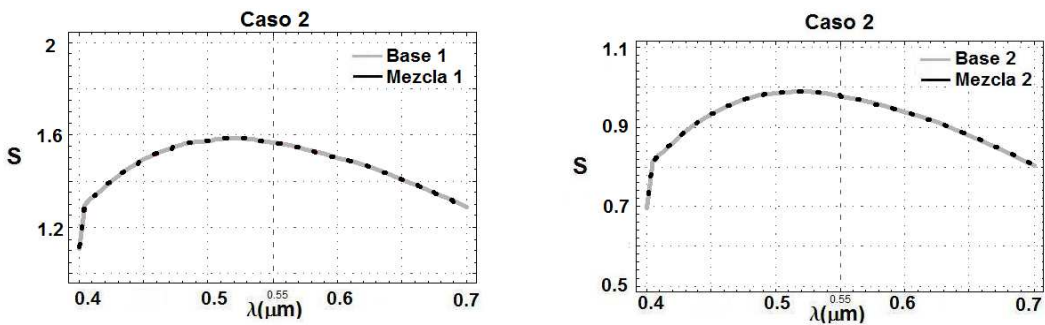


Figura 5.3.9. Valores de Valores de S para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 2

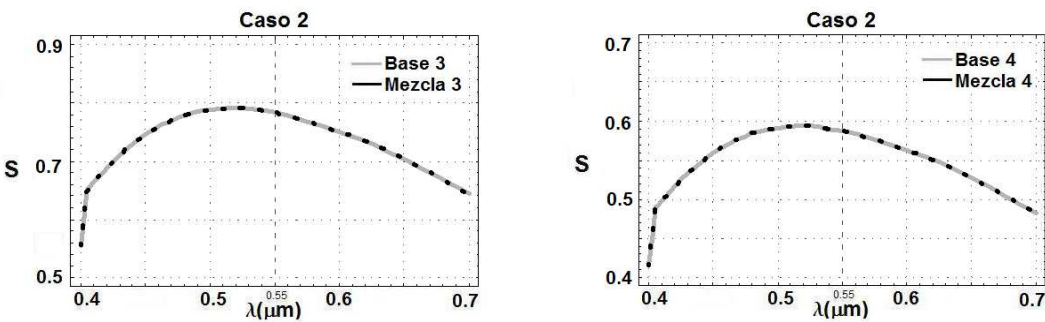


Figura 5.3.10. Valores de Valores de S para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 2

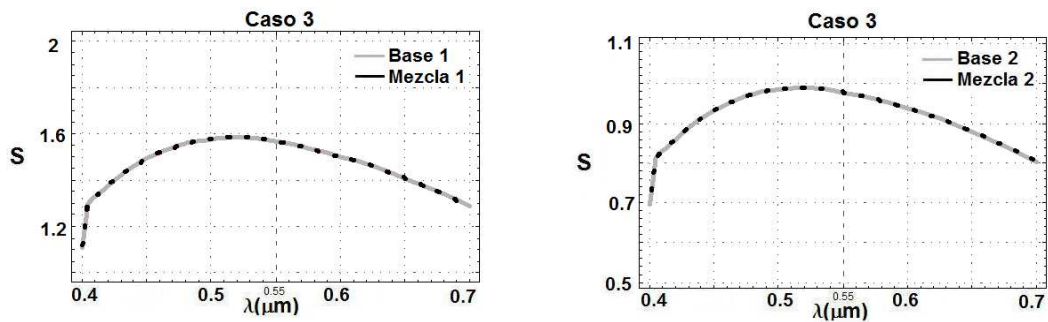


Figura 5.3.11. Valores de Valores de  $S$  para las Base 1 y 2 y sus mezclas con gotitas del Caso 3

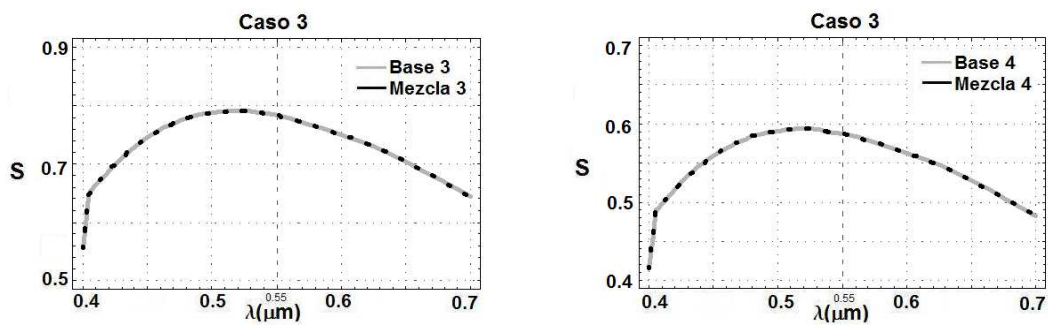


Figura 5.3.12. Valores de Valores de  $S$  para las Base 3 y 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 3

5.3.2. Comparación de las  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  entre las Bases y las Mezclas para los distintos casos

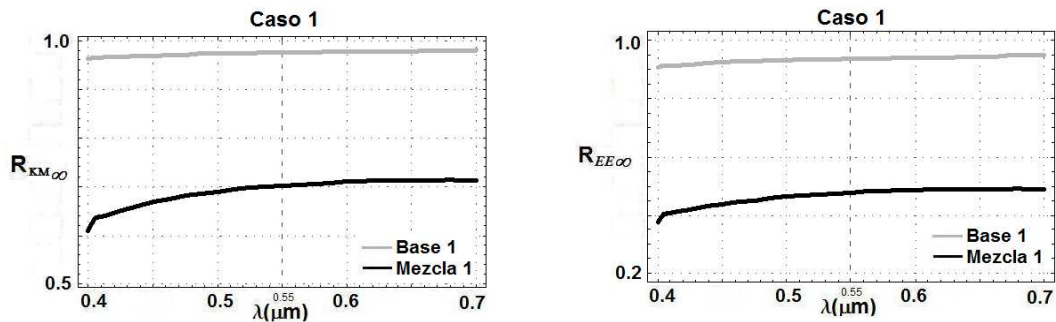


Figura 5.3.13. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 1 y su mezcla con gotitas del Caso 1

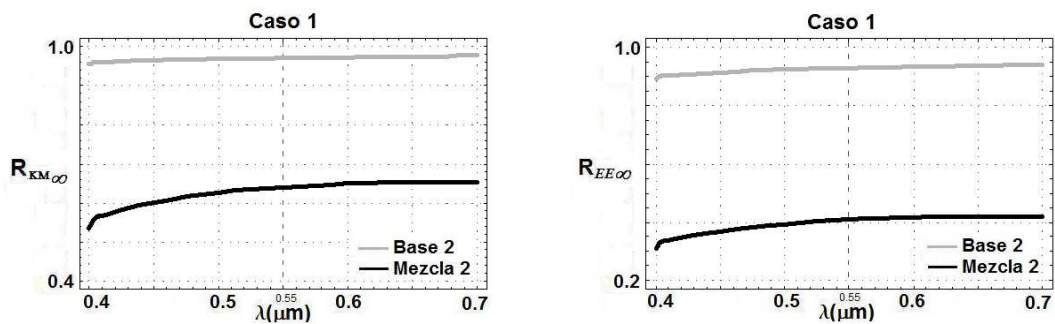


Figura 5.3.14. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 2 y su mezcla con gotitas del Caso 1

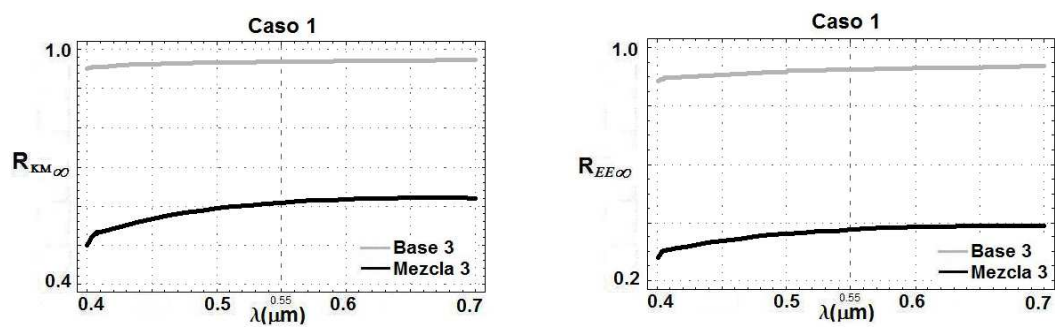


Figura 5.3.15. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 3 y su mezcla con gotitas del Caso 1

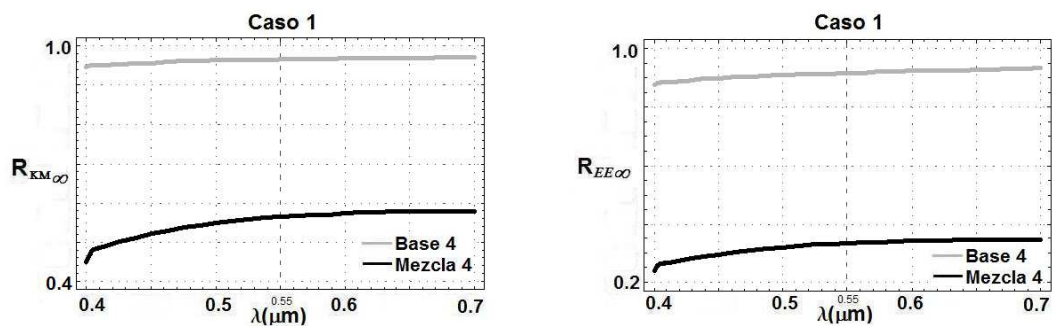


Figura 5.3.16. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 4 y su mezcla con gotitas del Caso 1

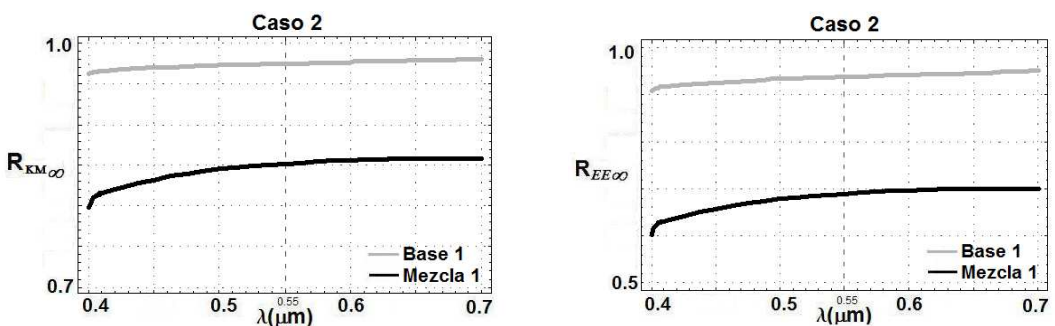


Figura 5.3.17. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 1 y su mezcla con gotitas del Caso 2

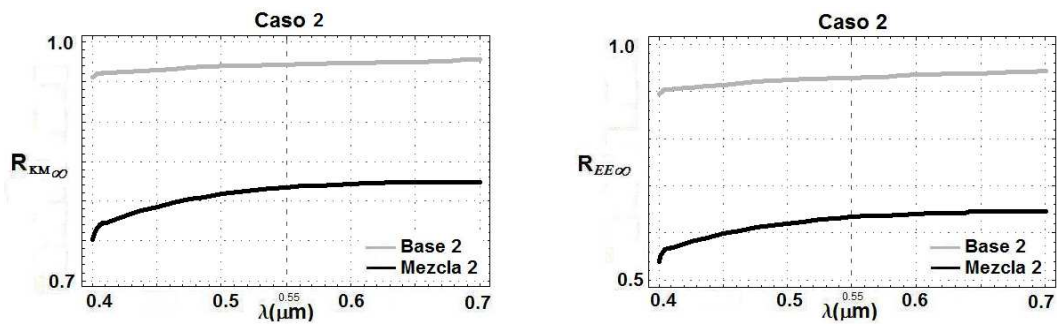


Figura 5.3.18. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 2 y su mezcla con gotitas del Caso 2

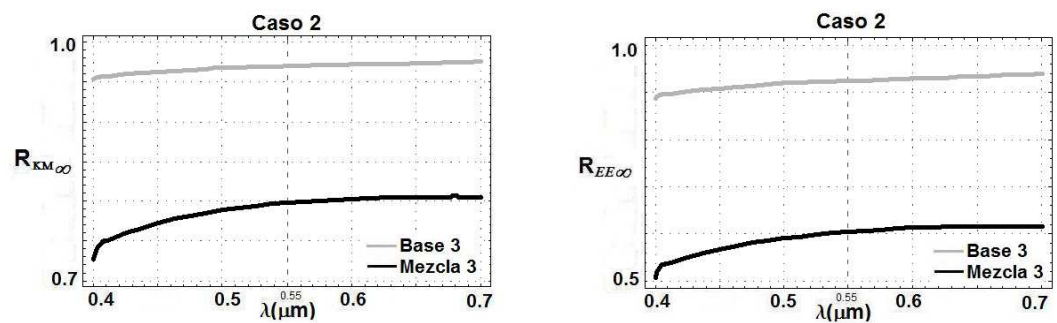


Figura 5.3.19. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 3 y su mezcla con gotitas del Caso 2

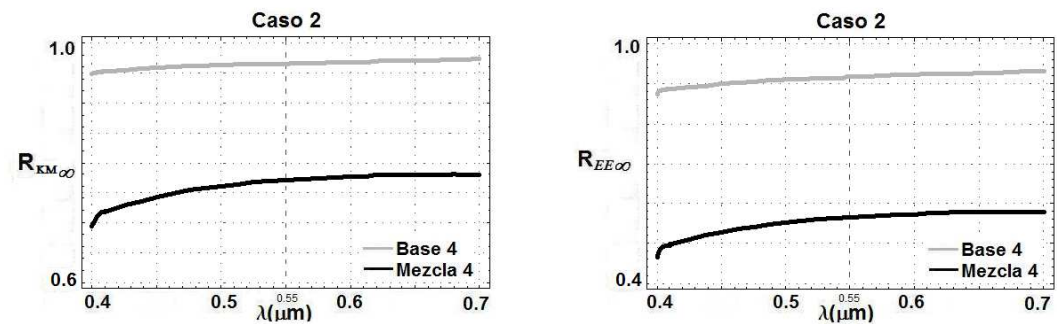


Figura 5.3.20. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 4 y su mezcla con gotitas del Caso 2

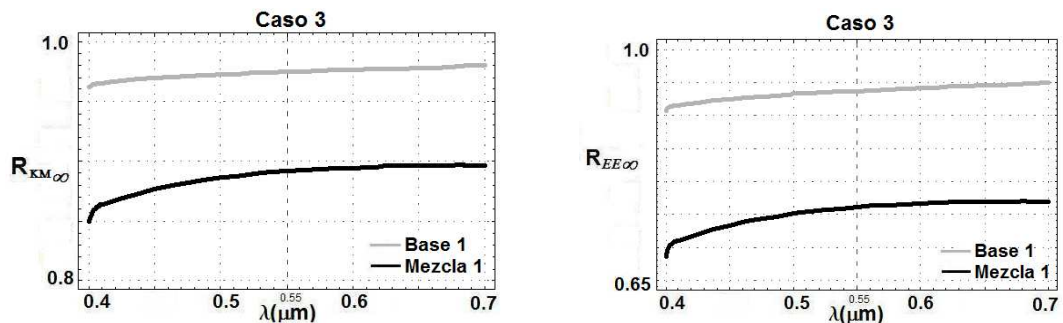


Figura 5.3.21. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 1 y su mezcla con gotitas del Caso 3



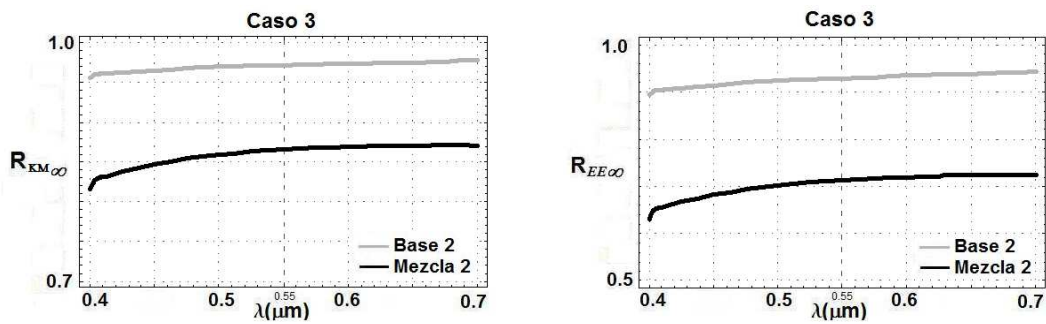


Figura 5.3.22. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 2 y su mezcla con gotitas del Caso 3

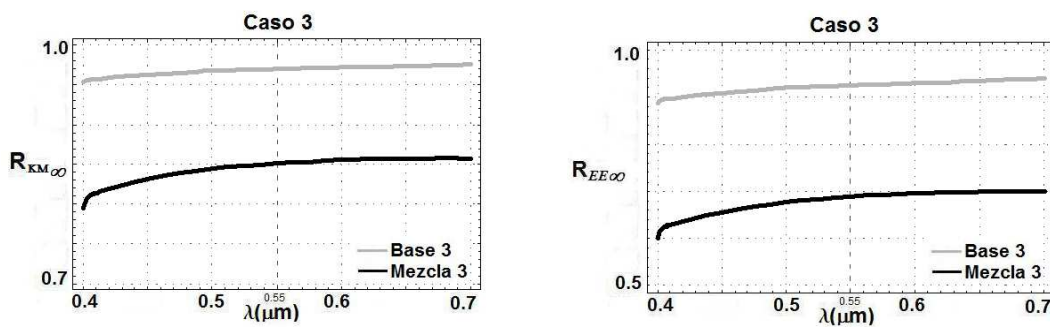


Figura 5.3.23. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 3 y su mezcla con gotitas del Caso 3

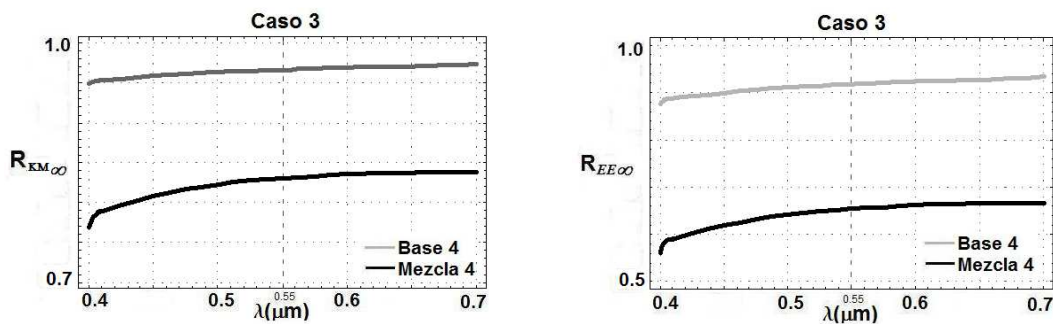


Figura 5.3.24. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para la Base 4 y sus mezclas con gotitas del Caso 3

5.3.3. Comparación de las  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  con respecto al valor de  $K/S$ .

En las Figura 5.3.25 y Figura 5.3.26 las curvas grises y negras corresponden a las ecuaciones 2.2.55 para  $R_{KM\infty}$  y 3.7.43 para  $R_{EE\infty}$  graficadas para los intervalos de  $K/S$  indicados en cada caso. Los triángulos y círculos huecos sobre estas curvas representan los valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las bases respectivamente y los rellenos para cada mezcla, calculados para  $\lambda = 0.55\mu m$ .

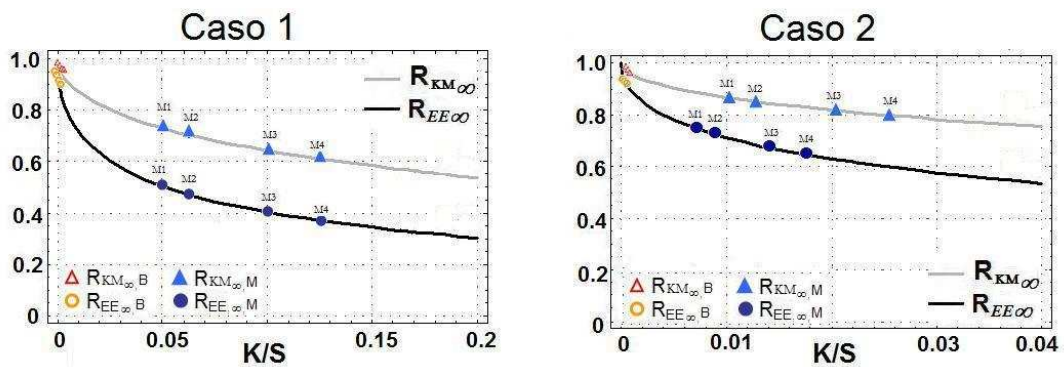


Figura 5.3.25. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  con respecto a  $K/S$  para los Caso 1 y 2

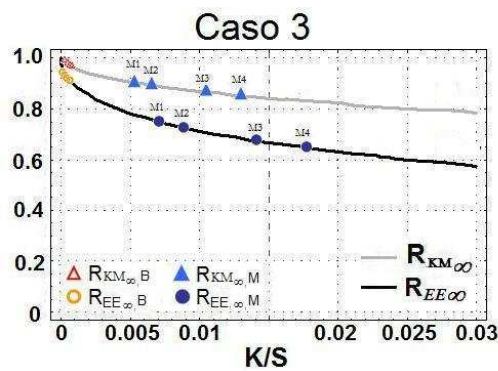


Figura 5.3.26. Valores de Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  con respecto a  $K/S$  para el Caso 3

Tabla 5.3.1. Valores de las coordenadas de color de las Bases y de las Mezclas con Gotita Negra para  $R_{KM\infty,y}$   
 $R_{EE\infty}$

Reflectancia	$f_B$ (%)	$Y_{10}$	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
			L	a	b	U	v	$x_{10}$	$y_{10}$	$z_{10}$
<b>BASE</b>										
$R_{KM\infty}$	16	97.48	99.02	-0.06	0.34	0.13	0.53	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		93.74	97.53	-0.02	0.85	0.52	1.30	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	10	97.14	98.89	-0.06	0.40	0.16	0.63	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		92.94	97.20	-0.03	1.00	0.61	1.54	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	8	96.94	98.80	-0.07	0.44	0.19	0.69	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		92.46	97.01	-0.03	1.09	0.66	1.67	0.32	0.33	0.35
$R_{KM\infty}$	6	96.63	98.68	-0.07	0.50	0.22	0.78	0.31	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		91.73	96.71	-0.04	1.22	0.73	1.87	0.32	0.33	0.35
<b>CASO 1 (<math>f_N=0.50\%</math>)</b>										
$R_{KM\infty}$	16	70.05	87.02	-0.27	2.79	1.37	4.21	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		47.51	74.52	-0.29	4.20	2.15	6.13	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	10	63.86	83.89	-0.29	3.38	1.68	5.06	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		40.61	69.90	-0.29	4.66	2.39	6.70	0.32	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	8	60.63	82.18	-0.31	3.68	1.85	5.48	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		37.34	67.53	-0.29	4.86	2.50	6.93	0.32	0.34	0.33
$R_{KM\infty}$	6	56.24	79.75	-0.32	4.09	2.07	6.05	0.32	0.34	0.34
$R_{EE\infty}$		33.21	64.33	-0.28	5.11	2.62	7.20	0.33	0.34	0.33
<b>CASO 2 (<math>f_N=0.10\%</math>)</b>										
$R_{KM\infty}$	16	85.09	93.92	-0.18	1.38	0.62	2.12	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		68.82	86.42	-0.24	2.66	1.33	4.01	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	10	81.58	92.39	-0.20	1.71	0.79	2.62	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		63.14	83.52	-0.25	3.10	1.57	4.64	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	8	79.66	91.53	-0.21	1.89	0.89	2.90	0.32	0.34	0.35
$R_{EE\infty}$		60.24	81.97	-0.26	3.32	1.68	4.94	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	6	71.30	87.63	-0.23	2.46	1.22	3.72	0.32	0.34	0.35
$R_{EE\infty}$		56.35	79.81	-0.27	3.61	1.84	5.34	0.32	0.34	0.34
<b>CASO 3 (<math>f_N=0.05\%</math>)</b>										
$R_{KM\infty}$	16	89.08	95.61	-0.15	1.01	0.43	1.57	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		75.93	89.83	-0.20	2.11	1.04	3.21	0.32	0.34	0.35
$R_{KM\infty}$	10	86.45	94.51	-0.17	1.26	0.56	1.95	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		71.17	87.57	-0.22	2.50	1.25	3.77	0.32	0.34	0.35
$R_{KM\infty}$	8	85.00	93.89	-0.18	1.40	0.63	2.16	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		68.68	86.35	-0.23	2.70	1.35	4.06	0.32	0.34	0.34
$R_{KM\infty}$	6	82.93	92.98	-0.19	1.60	0.74	2.46	0.32	0.33	0.35
$R_{EE\infty}$		65.27	84.62	-0.25	2.97	1.50	4.45	0.32	0.34	0.34

Tabla 5.3.2. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre las coordenadas de color de las Bases y sus Mezclas para los distintos casos de gotitas negras.

			Base	Caso 1	Caso 2	Caso 3
$\Delta E$ usando $R_{KM\infty}$						
16	vs	10	0.14	3.19	1.57	1.13
16	vs	8	0.24	4.92	2.44	1.76
16	vs	6	0.38	7.39	6.38	2.70
10	vs	8	0.10	1.74	0.88	0.64
10	vs	6	0.23	4.20	4.82	1.57
8	vs	6	0.13	2.46	3.94	0.93
$\Delta E$ usando $R_{EE\infty}$						
16	vs	10	0.36	4.64	2.93	2.29
16	vs	8	0.57	7.02	4.50	3.53
16	vs	6	0.90	10.23	6.68	5.28
10	vs	8	0.21	2.38	1.57	1.24
10	vs	6	0.54	5.59	3.74	2.99
8	vs	6	0.33	3.21	2.18	1.75

Tabla 5.3.3. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre las coordenadas de color obtenidas para  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$

$f_B$ (%)	$\Delta E R_{KM\infty}$ vs $\Delta E R_{EE\infty}$			
	Base	Caso 1	Caso 2	Caso 3
16	1.58	12.58	7.61	5.88
10	1.79	14.05	8.98	7.05
8	1.90	14.70	9.67	7.65
6	2.10	15.45	7.90	8.47

Tabla 5.3.4. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre las coordenadas de color obtenidas

Reflectancia	$f_B$ (%)	Base vs Caso 1	Base vs Caso 2	Base vs Caso 3
$R_{KM\infty}$	16	12.25	5.21	3.48
$R_{EE\infty}$		23.25	11.26	7.80
$R_{KM\infty}$	10	15.29	6.63	4.46
$R_{EE\infty}$		27.55	13.84	9.75
$R_{KM\infty}$	8	16.93	7.41	5.00
$R_{EE\infty}$		29.72	15.21	10.78
$R_{KM\infty}$	6	19.27	11.22	5.81
$R_{EE\infty}$		32.61	17.07	12.22

#### 5.4. Análisis

Para analizar los resultados expresados en la sección anterior nótese primero que el comportamiento del valor de  $K$  de las mezclas, representados por las curvas negras de las gráficas de la Figura 5.3.1 a la Figura 5.3.6, conservan la forma de la pintura negra elegida, mostrada en la Figura 4.3.10. Por otro lado, como era de esperarse, el valor de  $K$  de las bases, representadas por las curvas grises en las mismas gráficas, es casi nulo, lo cual no resulta extraño, ya que lo único que juega es la absorción de la resina. Haciendo lo mismo para  $S$ , comparando la Figura 5.2.4, que muestra el esparcimiento de una pintura blanca independientemente de la concentración volumétrica de pigmentos, con la Figura 5.3.7 a la Figura 5.3.12 se ve que las mezclas (curvas negras) esparcen de la misma forma que la pintura blanca, pero la cantidad esparcida depende de la base empleada y de la cantidad de negro incorporado.

Por otro lado, si se comparan las reflectancias  $R_{KM_\infty}$  con las  $R_{EE_\infty}$ , calculadas para cada base (curvas grises) y para cada mezcla (curvas negras), mostradas en las gráficas de la Figura 5.3.13 a la Figura 5.3.24, se deduce que si se considera la interfaz Aire-Pintura se tiene una disminución en la cantidad de luz reflejada, lo que afecta directamente al valor de las luminancias ( $L$ ) y por ende a las coordenadas de color.

Teniendo presente los comportamientos generales de  $K$ ,  $S$ ,  $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$  se ve que si se comparan los valores de  $K$  y  $S$  del Caso 1 (Figura 5.3.1 y Figura 5.3.2 para  $K$  y Figura 5.3.7 y Figura 5.3.8 para  $S$ ) con los valores del Caso 2 (Figura 5.3.3 y Figura 5.3.4 para  $K$  y Figura 5.3.9 y Figura 5.3.10 para  $S$ ) y del Caso 3 (Figura 5.3.5 y Figura 5.3.6 para  $K$  y Figura 5.3.11 y Figura 5.3.12 para  $S$ ) se advierte el grado de sensibilidad que tienen dichos coeficientes a los cambios de concentración volumétrica. El más sensible resulta ser el coeficiente  $K$  quien puede aumentar su valor hasta un orden de magnitud con solo aumentar un 0.45% la concentración de pigmentos negros en la gotita. En cambio, para conseguir un aumento similar en el valor del coeficiente  $S$  sería necesario aumentar un 10% la concentración volumétrica del  $TiO_2$ .

Por otro lado, se observa que las reflectancias  $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$  de las bases disminuyen mucho al mezclarse con las gotitas negras, como se observa en la Figura 5.3.13 a la Figura 5.3.24. Esta disminución puede deberse a que la absorción de la pintura, para concentraciones volumétricas invariantes de  $TiO_2$ , aumenta cuando la concentración volumétrica de la gotita negra se incrementa. (Comparense la Figura 5.3.13 con la Figura 5.3.17 y con la Figura 5.3.21, la Figura 5.3.14 con la Figura 5.3.18 y con la Figura 5.3.22 la Figura 5.3.15 con la Figura 5.3.19 y con la Figura 5.3.23 y por último la Figura 5.3.16 con la Figura 5.3.20 y con la Figura 5.3.24) O también puede ser la consecuencia de la disminución del esparcimiento de la pintura cuando se mezcla una misma gotita negra con pinturas cuya concentración volumétrica del  $TiO_2$  disminuye, como se observa al comparar la Figura 5.3.13, Figura 5.3.14, Figura 5.3.15 y Figura 5.3.16 por un lado, la Figura 5.3.17, Figura 5.3.18, Figura 5.3.19 y Figura 5.3.20 por otro, y por último la Figura 5.3.21, Figura 5.3.22, Figura 5.3.23 y la Figura 5.3.24.

De lo anterior, se infiere que con solo analizar el comportamiento de los coeficientes  $K$  y  $S$ , es posible predecir la manera en que una pintura reflejará. Particularmente, para las pinturas tratadas en este capítulo, se deduce que las reflectancias de las bases deben ser muy parecidas entre sí, ya que según la Figura 5.3.7 a la Figura 5.3.12 esparcen de manera muy similar. En cambio para las mezclas, las cuales no absorben igual, la reflectancia entre ellas debe diferir considerablemente. Este resultado se reafirma al observar el comportamiento de las reflectancias de las bases y mezclas con respecto a sus valores de  $K/S$  calculados para  $\lambda = 0.55\mu\text{m}$  sobre las curvas obtenidas al graficar las ecuaciones (2.2.55) para  $R_{KM_\infty}$  y (3.7.43) para  $R_{EE_\infty}$  para un cierto intervalo de  $K/S$  (Figura 5.3.25 y Figura 5.3.26). En estas gráficas se advierte que las variaciones en la reflectancias de las bases son casi imperceptibles, (triángulos y círculos huecos) sin embargo las reflectancias de las mezclas (triángulos y círculos rellenos) difieren mucho entre sí. Nótese en el Caso 1 la separación entre las mezclas es la misma para las reflectancias  $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$ . En cambio para los Casos 2 y 3 las reflectancias  $R_{EE_\infty}$  conservan la misma separación, pero para el Caso 2 las reflectancias  $R_{KM_\infty}$  se separan y para el Caso 3 se juntan.

Todo el análisis realizado a partir de las gráficas se ve reflejado en las coordenadas de color como se muestra en la Tabla 5.3.2, Tabla 5.3.3 y Tabla 5.3.4 de las cuales al advertir que  $L$  es muy grande automáticamente se deduce que ya se trata de pinturas blancas, pero según los valores de  $a$  y  $b$  la pintura puede adquirir una apariencia mas amarillenta o azulada.

Tomando en cuenta que la tolerancia en las coordenadas de color en pinturas decorativas debe estar dentro del intervalo  $[0,1.5]$  se infiere que cuanto mayor sea la diferencia en la concentración volumétrica del  $\text{TiO}_2$  entre las pinturas, mayor será la diferencia de color independientemente de la base o del tipo de mezcla de quien se trate. A su vez esta diferencia aumenta cuanto mas grande es la concentración volumétrica de la gotita negra. Sin embargo, las diferencias de color entre las distintas bases y de algunas de las mezclas del Caso 2 y 3 se encuentran dentro de la tolerancia. Y las demás del Caso 2 y 3 y todas las del Caso 1 quedan fuera del rango de tolerancia. De estas diferencias se puede concluir que si la gota negra es chiquita, puede haber casos en que a simple vista no llegue a distinguirse una base de otra, pero si la gota es grande, como el Caso 1, (generalmente usada) la diferencia de color entre las bases puede diferenciarse a simple vista.

Ahora, si se analiza la Tabla 5.3.3 se comprueba que la diferencia de color entre las bases, al calcularse con  $R_{KM_\infty}$  y  $R_{EE_\infty}$ , casi no presentan variación, siendo la base de mayor concentración volumétrica de  $\text{TiO}_2$  la que está mas cercana a los valores tolerables, a diferencia de lo que ocurre con las mezclas donde entre mas grande es la gotita negra mayor es la diferencia entre los colores de las pinturas.

Por último de la Tabla 5.3.4 se ve que si el color se obtiene con  $R_{KM_\infty}$  la diferencia entre las bases y la mezcla es menor que si se calcula con  $R_{EE_\infty}$  la diferencia de color entre bases y mezclas es menor cuando la gota es chiquita y es mayor cuando la concentración volumétrica del  $\text{TiO}_2$  disminuye, pero todas se encuentra muy lejos de la tolerancia.

### 5.5. Conclusión

Del estudio presentado en este capítulo se concluye que el considerar o no la existencia de la interfaz Aire-Pintura en la caracterización de una pintura, en términos de coordenadas de color, es relevante cuando la absorción comienza a ser importante, como es el caso de las mezclas estudiadas. En cambio, si la pintura es altamente esparcidora, como sucede con las bases, dicha diferencia puede ser despreciable.

Por otro lado, se reafirma la conclusión del Capítulo 4 de que el color final de una pintura, es decir la manera en que esparce y absorbe la luz que incide sobre ella, está íntimamente ligado al comportamiento de los coeficientes  $K$  y  $S$ , quienes a su vez dependen tanto de las propiedades intrínsecas de los pigmentos, (tamaño e índice de refracción) como de la cantidad (concentración volumétrica) que de ellos se emplea para formular la pintura.

Así mismo, se logra entender la razón por la que antiguamente en la industria de la pintura las bases se diferenciaban entre sí agregándoles gotitas negras. Con esto se conseguía que el esparcimiento y absorción de las pinturas fueran muy diferentes y por lo tanto distinguibles a simple vista. Actualmente, no es necesario emplear este método, ya que la identificación de las bases se realiza midiendo su reflectancia con un espectrofotómetro. Pero se consideró muy ilustrativo analizar el caso extremo de mezclar una pintura altamente esparcidora con otra altamente absorbente para entender el comportamiento de cualquier pintura asociando el cambio de color con pequeñas variaciones en su formulación. Este análisis resulta útil cuando se trabaja con pinturas de colores.

## ***CAPÍTULO 6. Mezcla de pinturas de colores***

### **6.1. Pinturas de Colores**

Las pinturas de colores son películas poliméricas que contienen pigmentos capaces de absorber y reflejar selectivamente ciertas longitudes de onda, dando como resultado la apariencia de color. La mayoría de los pigmentos empleados en la manufactura de pinturas son colorantes secos usualmente en forma de polvo fino y pueden ser sintéticos o naturales, de origen mineral o biológico. (Figura 6.1.1)

Algunos ejemplos de pigmentos sintéticos son la Mauveína de Perkin o anilina púrpura, y el carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ ), éste último producido al combinar plomo con ácido acético. Como pigmentos minerales se pueden mencionar a los pigmentos de arsénico, que pueden ser gris o metálico, amarillo o negro según su estado alotrópico, de carbono ( $\text{C}_2$ ) con los que se obtienen los negros, de sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) empleados para obtener color amarillo, de óxido de hierro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que dan origen a colores como el ocre rojo, el rojo óxido, de cobalto (Co) para obtener colores azules, violeta cobalto o amarillos, de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con los que se obtiene el blanco, etc. Y dentro de los pigmentos biológicos se puede señalar a la cochinilla (*Dactylopius coccus*), insecto de gran importancia en México, ya que fue utilizado como colorante por las culturas prehispánicas, y según el proceso puede dar origen a colores como el violeta, naranja, rojo, gris y negro. El pigmento púrpura de Tiro que proviene de la secreción de la glándula hipobranquial del caracol marino *Murex brandaris*, y por supuesto no se puede dejar de mencionar también al pigmento verde extraído de la clorofila de las plantas. [Christie, 2003; Nassau, 1998; Weininger, et-al, 1988]



***Figura 6.1.1. Pigmentos utilizados en la manufactura de pinturas de colores***

El control o reproducción del color es un tema importante para las industrias pinturera, textil, dental, de tintas, baldosas, etc. En el caso particular de las pinturas de colores decorativas, uno de los objetivos que debe cumplir el formulador consiste en optimizar los procedimientos de igualación del color para crear pinturas que coincidan con el color de una muestra de formulación desconocida, ya que en éste tipo de pinturas lo que se busca en general es la coincidencia entre un color deseado y la pintura solicitada. [Artigas, et-al, 2002; Levinson, et-al, 2005a; Levinson, et-al, 2005b; Wicks, et-al, 1999]



Actualmente la tecnología instrumental y los algoritmos mas conocidos que permiten reproducir un color cualquiera se basan en la “*Teoría de Kubelka-Munk*”, aunque se sabe que cuando la absorción deja de ser despreciable la anisotropía de los flujos entrante y saliente, necesaria para que los flujos no se anulen, es grande y por lo tanto deja de ser válida (Capítulo 2). Además dichos procesos realizan todo el cálculo suponiendo la inexistencia de la interfaz Aire-Pintura y no consideran los detalles de la formulación de la base de datos utilizada para igualar el color. [Edström, 2007; Kubelka, et-al, 1931]

Diversos estudios sobre propiedades ópticas de pinturas demuestran que considerar la interfaz Aire-Pintura produce variaciones en el cálculo de la reflectancia de la pintura en cuestión. También se ha encontrado que la reflectancia esta ligada a la naturaleza del pigmento utilizado, es decir varía según el tipo, tamaño y forma del pigmento. [Curiel, et-al, 2002; Gunde, et-al, 2000; Perera, 2004; Liu, et-al, 2005]

En este capítulo se analiza la variación del color al igualar una pintura de formulación desconocida con la mezcla de pinturas pertenecientes a una base de datos, para lo cual se calculan las coordenadas de color en el espacio  $(L,a,b)$  suponiendo que existe o no la interfaz Aire-Pintura. La base de datos elegida se conforma por pinturas cuya formulación es conocida y pinturas de las cuales solo se conocen los valores de la reflectancias medidas por un espectrofotómetro. [Bondioli, et-al, 2005; Ishikawa-Nagai, et-al, 2005; Karbasi, et-al, 2008; Schabbach, et-al, 2009]

Al calcular las diferencias  $\Delta E$  en términos de las coordenadas de color en el espacio  $(L,a,b)$  [Moreno, 2005; Wyszecki, et-al 1982], y considerando que en el campo de las pinturas decorativas el limite aceptable de variación debe estar entre 0 y 1.5, [Bondioli, et-al, 2005] se encontró que las coordenadas de color son sensibles a la consideración o no de la interfaz Aire-Pintura al momento de calcular la reflectancia y que posiblemente un conocimiento más detallado de su formulación permita tener mayor control y mejores resultados al intentar reproducir un color. [Keiman, et-al, 2010]

## 6.2. Metodología

El estudio de la susceptibilidad de las coordenadas de color de una pintura obtenida mediante el proceso de igualación, que consiste en determinar los pigmentos y las proporciones de cada uno de ellos necesarias para que al mezclarse reproduzcan un color muestra, se analiza para dos casos:

**CASO 1.** Sin considerar la interfaz Aire-Pintura

**CASO 2.** Considerando la interfaz Aire-Pintura.

Para lo cual se eligió una serie de 6 pinturas muestras (PM\_B1) a las que se igualará su color mezclando pinturas pertenecientes a una base de datos integrada por 7 pinturas no caracterizadas (PBD\_B5), 6 de color (PBD\_B5-Color) y una blanca con concentración volumétrica de pigmentos blancos de 16% (PBD\_B5-Blanca), y otra pintura blanca caracterizada (PBD\_TiO2) correspondiente a la pintura blanca con concentración volumétrica de 16% de pigmentos de TiO2-Rutilo identificada como Base 1 en el Capítulo 5. (Tabla 6.2.1) Cada una de las 6 pinturas de color (PBD\_B5-Color) de la base de datos tienen

un color parecido a las de las pinturas muestra, pero más "vivo", y la idea es mezclar cada una de ellas con pintura blanca, para igualar el color "más pálido" de las PM\_B1. De esta manera se tendrán dos tipos de mezclas, una cuando las PBD\_B5-Color se mezclen con la pintura blanca PBD\_B5-Blanca, y otra cuando se mezclen con la pintura blanca PBD\_TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.2.1. Tipos de pinturas y color de pigmentos utilizados**

Tipo de Pintura		Características de la formulación	Color de los Pigmentos
Muestra	PM_B1	Resina + Blanco <sup>1</sup> + Pigmentos	Amarillo Exterior Azul Rojo Magenta
Base de Datos	PBD_B5	Resina + Pigmentos	Verde Negro Blanco
	PBD_TiO <sub>2</sub>	Resina + TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	

<sup>1</sup>Pintura blanca con fracción volumétrica igual a 16%

<sup>2</sup>Pintura Blanca nombrada como Base 1 en el Capítulo 5.

Las 7 pinturas PBD\_B5 de la base de datos y las 6 pinturas muestras PM\_B1 fueron formuladas por el CIP-COMEX. Sobre los detalles de su formulación únicamente se nos comentó que las 7 pinturas PBD\_B5 se obtuvieron agregando los diferentes pigmentos al vehículo y que las 6 pinturas PM\_B1 son producto de la mezcla de la pintura blanca no caracterizada PBD\_B5-Blanca con las 6 pinturas coloreadas PBD\_B5-Color restantes. En este sentido, el problema de igualación queda bien planteado porque de lo que se trata ahora es de determinar las proporciones de pintura PBD\_B5-Color y de la pintura blanca PBD\_B5-Blanca para igualar el color de las PM\_B1. Para esto, como datos, se nos proporcionan únicamente las reflectancias medidas con un espectrofotómetro MINOLTA 3700d y las coordenadas de color en el espacio  $(L,a,b)$  (Tabla 6.2.3, Tabla 6.2.4, Tabla 6.2.5, calculadas con el software del mismo instrumento, quien supone que no existe interfaz Aire-Pintura, utilizando los parámetros descritos en la Tabla 6.2.2.

Por otro lado, las reflectancias de Kubelka-Munk y de especular excluido de la pintura PBD\_TiO<sub>2</sub> se obtuvieron a partir de la sustitución de los valores de  $K$  (Figuras 5.3.1) y  $S$  (Figura 5.3.7) independientes de la concentración volumétrica calculados a partir del conocimiento de las propiedades de los pigmentos en el Capítulo 5. (Tabla 6.2.4)

Tabla 6.2.2. Parámetros seleccionados para mediciones con el espectrómetro MINOLTA 3700d

Estatus Estandar	Modo Color	Observador	Iluminante Primario	Substrato
CREELL	L a b	10°	D65	Blanco

Tabla 6.2.3. Reflectancia medida y Coordenadas de color Lab-CIE 1976 de la pintura Blanca PBD\_B5-Blanca.

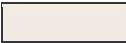
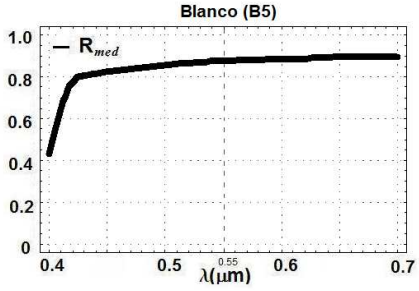
PBD_B5-Blanca	L	a	b	Apariencia	Reflectancia Medida
Blanco	94.85	-0.66	4.34		

Tabla 6.2.4. Reflectancia calculada y Coordenadas de color Lab-CIE 1976 el Blanco PBD\_TiO<sub>2</sub>.


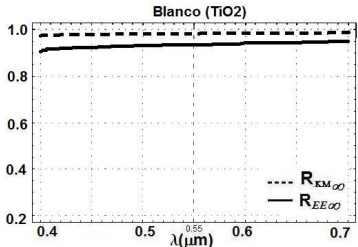

PBD_TiO <sub>2</sub>	L	a	b	Apariencia	Reflectancia Calculada
Blanco (R <sub>KM∞</sub> )	99.02	-0.06	0.34		
Blanco (R <sub>EE∞</sub> )	97.53	-0.02	0.85		

Tabla 6.2.5. Reflectancia medida y Coordenadas de color Lab-CIE 1976 para las PM\_B1


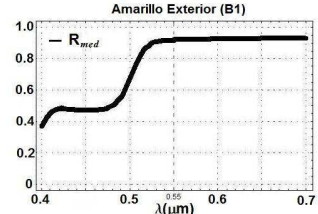

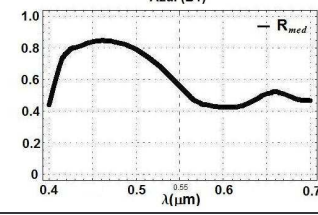

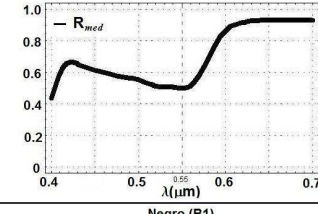

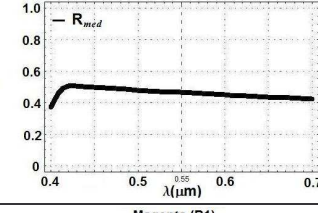

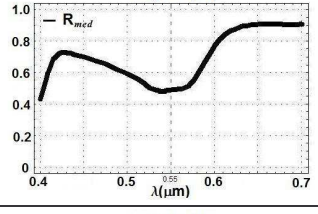

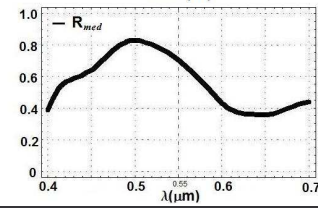

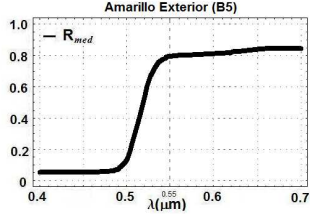

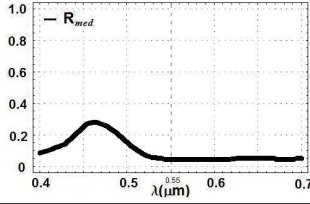

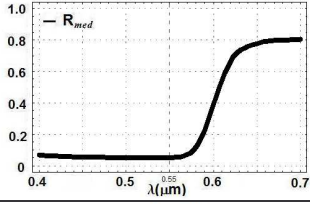

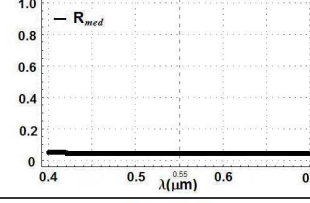

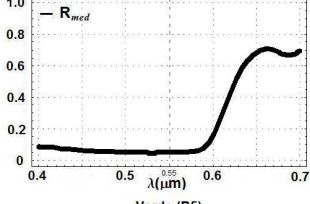

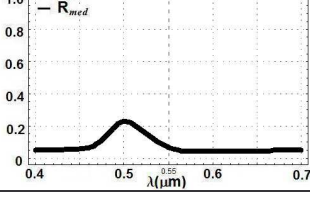
PM_B1	L	a	b	Apariencia	Reflectancia Medida
Amarillo Exterior	94.06	-3.19	32.25		
Azul	81.03	-11.32	-19.68		
Rojo	83.02	21.54	1.07		
Negro	73.83	-1.11	-3.16		
Magenta	81.74	19.78	-7.50		
Verde	84.44	-26.22	-1.22		

Tabla 6.2.6. Reflectancia medida y Coordenadas de color Lab-CIE 1976 para las PBD\_B5-Color.

PBD_B5-Color	L	a	b	Apariencia	Reflectancia Medida
Amarillo Exterior	83.83	4.79	93.04		
Azul	33.37	0.81	-34.80		
Rojo	40.24	31.28	23.77		
Negro	25.24	0.07	-0.28		
Magenta	38.71	28.35	14.48		
Verde	36.51	-36.78	5.83		

Como se mencionó anteriormente, para igualar el color de las PM\_B1 se realizaron dos tipos de mezclas. Las pinturas de la mezcla A (P\_MA) se formularon combinando cada una de las PBD\_B5-Color con la pintura PBD\_B5-Blanca y las pinturas de la mezcla B (P\_MB) se generaron mezclando cada una de las PBD\_B5-Color con la pintura PBD\_TiO2.

El procedimiento para realizar las mezclas consiste básicamente en obtener primero los valores de  $K/S$  para cada pintura de la base de datos. Para la pintura PBD\_TiO2, el cociente en cuestión se obtiene dividiendo los valores de  $K$  y  $S$  calculados en el Capítulo 5. Para las PBD\_B5 se consiguen a partir de las reflectancias medidas utilizando, para el Caso 1 la ecuación (6.2.1), con la cual se interpreta a la reflectancia medida por el espectrofotómetro como la reflectancia de Kubelka-Munk, igual que como lo hace el software del instrumento. Y para el Caso 2 mediante la ecuación (6.2.2), que resulta de despejar  $K/S$  en la ecuación (3.7.44) en la cual se toma en cuenta la existencia de la interfaz Aire-Pintura. (Figura 6.3.1)

Posteriormente, con estos valores de  $K/S$  y las concentraciones volumétricas elegidas de cada pintura (Tabla 6.2.7) se calcula ahora el valor de  $K/S$  de la mezcla empleando la ecuación (3.8.10), (Ver ecuaciones (6.3.1) y (6.3.2) para las P\_MA, y ecuaciones (6.3.3) y (6.3.4) para las P\_MB) y con este valor se obtienen las reflectancias empleando las ecuaciones (2.2.52) y (3.7.44) para los Casos 1 y 2 respectivamente. (Ver ecuaciones (6.3.5) y (6.3.7) para las P\_MA y ecuaciones (6.3.8) (6.3.10) para las P\_MB)

Con los valores de las reflectancias de las mezclas se encuentran sus respectivas coordenadas de color en el espacio  $(L,a,b)$  considerando que las pinturas fueron iluminadas con el iluminante D65. (Ecuaciones (3.7.30), (3.7.31) y (3.7.36) a la (3.7.39)) (Figura 6.3.1) y finalmente, para analizar la variación de los colores entre cada mezcla y con respecto a las PM\_B1 se calculan las diferencias de color mediante la ecuación (3.7.29). (Figura 6.3.1). Los detalles de cómo se realizan las mezclas se verán en la sección 6.3.

Dado que la coordenada  $L$  es la que relaciona el factor de luminancia con la luminosidad (Capítulo 3) y por lo tanto con la sensibilidad del ojo, se optó por elegir a las concentraciones volumétricas de las pinturas de la base de datos, mostradas en la Tabla 6.2.7, de tal manera que el valor de la coordenada de color  $L$  de cada mezcla coincidiera con el valor calculado por el software del espectrofotómetro MINOLTA 3700d para la correspondiente PM\_B1.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{med})^2}{2R_{med}} \quad (6.2.1)$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{int})^2 (1 - R_{EE\infty})^2}{2R_{EE\infty} (1 - R_{EE\infty} + R_{int} R_{EE\infty})^2} \quad (6.2.2)$$

Tabla 6.2.7. Concentraciones Volumétricas elegidas para formular las Mezclas A y B para ambos casos.

Color	$f_{\text{Blanco}}$	$f_{\text{color}}$
Amarillo	0.99	0.01
Azul	0.98	0.02
Rojo	0.98	0.02
Negro	0.97	0.03
Magenta	0.98	0.02
Verde	0.99	0.01

### 6.3. Resultados

A continuación se presentan los resultados de realizar las mezclas mencionadas en la sección anterior pero los comentarios y análisis de los resultados se han dejado para la sección 0 porque se consideró lo mas conveniente dada la cantidad de resultados. Todos los cálculos se realizaron utilizando como herramienta el software de Mathematica 5.0.

#### 6.3.4. Cálculo de los cocientes $K/S$ para realizar las mezclas.

En la Figura 6.3.1 se expone el cociente  $K/S$  de la PBD\_TiO2, y en la Figura 6.3.2, Figura 6.3.3 y Figura 6.3.4 se comparan los valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  de cada PBD\_B5 obtenidos al suponer que las reflectancias medidas por el espectrofotómetro MINOLTA 3700d corresponden a las reflectancias de Kubelka-Munk  $R_{KM_{\infty}}$  (C\_1) o especular excluido  $R_{EE_{\infty}}$  (C\_2) respectivamente.

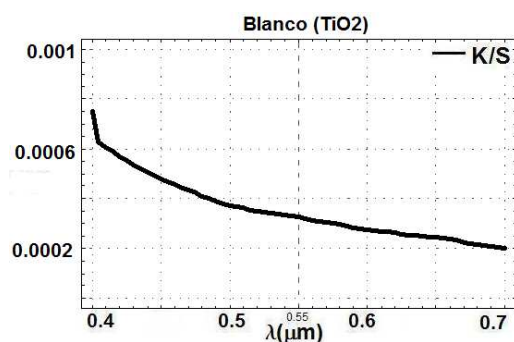


Figura 6.3.1. Valor de  $K/S$  para PBD\_TiO2

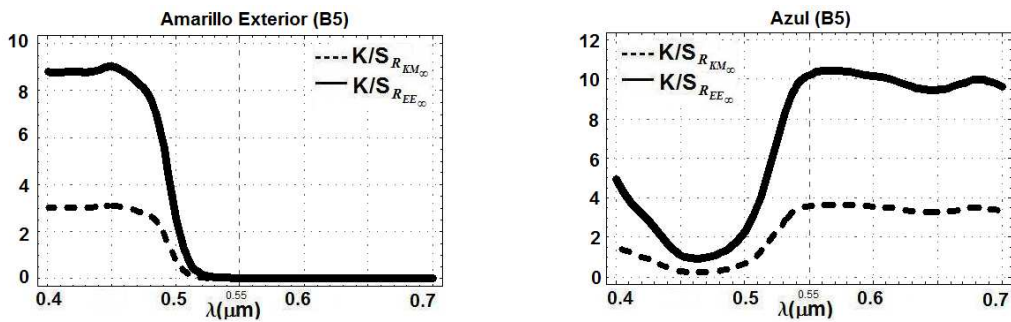


Figura 6.3.2. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las PBD\_B5-Color Amarillo Exterior y Azul

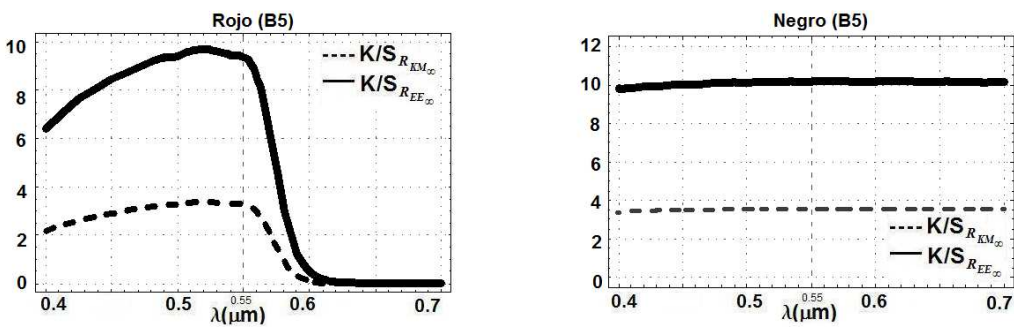


Figura 6.3.3. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las PBD\_B5-Color Rojo y Negro

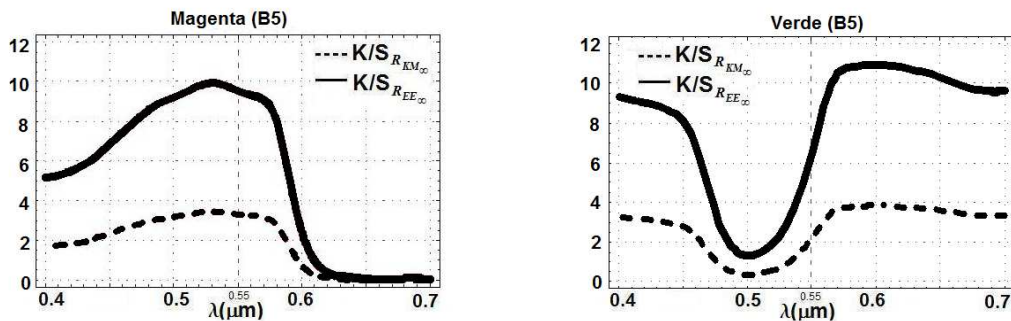


Figura 6.3.4. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las PBD\_B5-Color Magenta y Verde

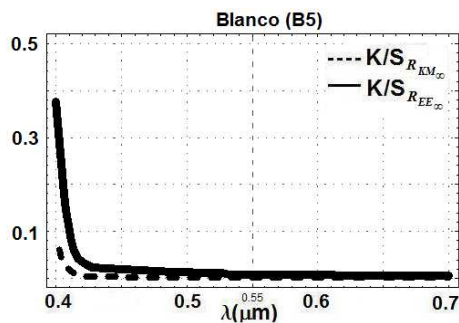


Figura 6.3.5. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las PBD\_B5-Blanco



6.3.5. Cálculo de los cocientes  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE_{\infty}}$  para las Pinturas de la Mezcla A y de la Mezcla B

• Mezclas A (P\_MA)

Una vez calculados los valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE_{\infty}}$  para las PBD\_B5, se obtienen los valores de  $K/S_{\infty}$  (Ecuación(6.3.1)) y  $K/S_{EE_{\infty}}$  (Ecuación (6.3.2)) para cada nueva pintura producto de mezclar las PBD\_B5-Color con la PBD\_B5-Blanca utilizando las concentraciones volumétricas de la Tabla 6.2.7.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P\_MA} = f_{PBD\_B5-Color} \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, PBD\_B5-Color} + f_{PBD\_B5-Blanca} \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, PBD\_B5-Blanca} \quad (6.3.1)$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{EE_{\infty}, P\_MA} = f_{PBD\_B5-Color} \left(\frac{K}{S}\right)_{EE_{\infty}, PBD\_B5-Color} + f_{PBD\_B5-Blanca} \left(\frac{K}{S}\right)_{EE_{\infty}, PBD\_B5-Blanca} \quad (6.3.2)$$

En la Figura6.3.6, Figura 6.3.7 y Figura 6.3.8 se muestran los valores obtenidos.

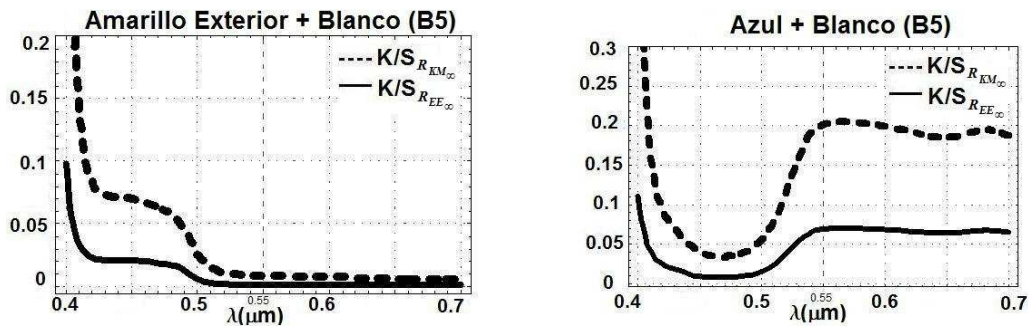


Figura 6.3.6. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE_{\infty}}$  para las P\_MA Amarilla y Azul

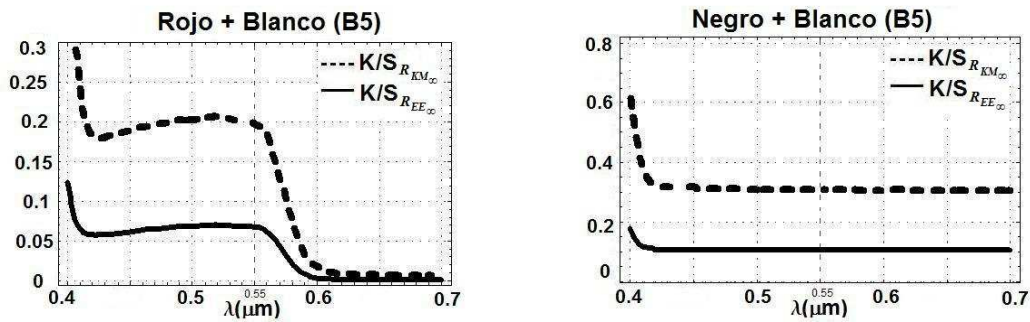


Figura 6.3.7. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE_{\infty}}$  para las P\_MA Rojo y Negra

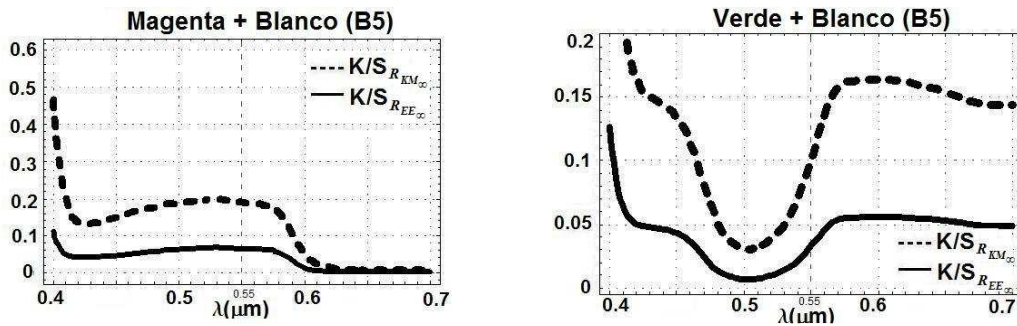


Figura 6.3.8. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las P\_MA Magenta y Verde

• Mezcla B (P\_MB)

De manera análoga a como se hizo con las P\_MA se calculan los valores de  $K/S_{\infty}$  (Ecuación (6.3.3)) y  $K/S_{EE\infty}$  (Ecuación (6.3.4)) para cada pintura que resulta de mezclar las PBD\_B5-Color con la PBD\_TiO2 utilizando las concentraciones volumétricas de la Tabla 6.2.7.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P\_MB} = f_{PBD\_B5-Color} \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, PBD\_B5-Color} + f_{PBD\_TiO2} \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, PBD\_TiO2} \quad (6.3.3)$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, P\_MB} = f_{PBD\_B5-Color} \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, PBD\_TiO2} + f_{PBD\_B5-Blanca} \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, PBD\_TiO2} \quad (6.3.4)$$

En la Figura 6.3.9, Figura 6.3.10 y Figura 6.3.11, se muestran los valores obtenidos.

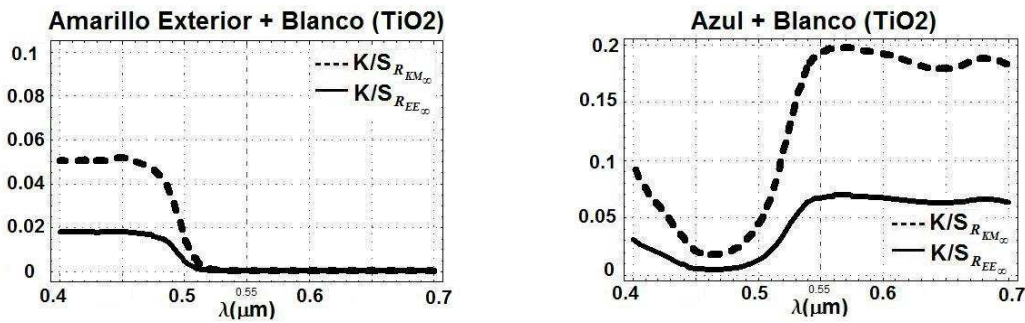


Figura 6.3.9. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las P\_MB Amarilla y Azul

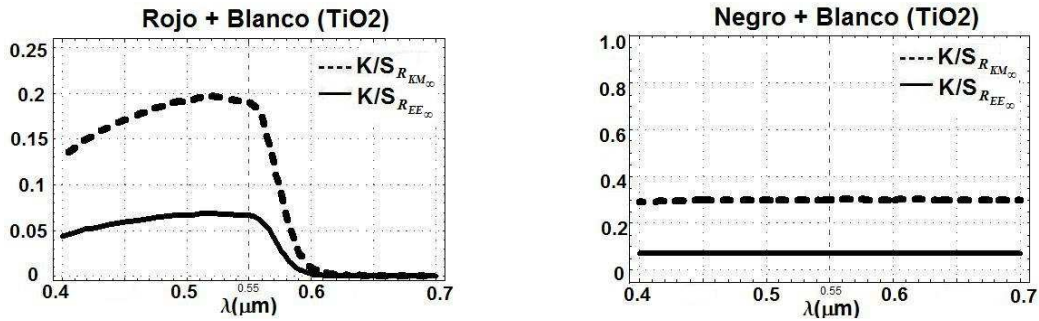


Figura 6.3.10. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las  $P_{MB}$  Rojo y Negra

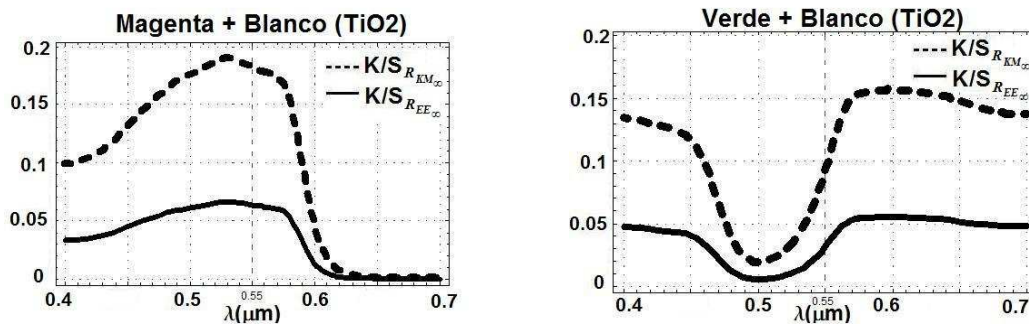


Figura 6.3.11. Valores de  $K/S_{\infty}$  y  $K/S_{EE\infty}$  para las  $P_{MB}$  Magenta y Verde

6.3.6. Cálculo de las reflectancias  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las Pinturas de la Mezcla A y de la Mezcla B.

• Mezclas A ( $P_{MA}$ )

Las reflectancias  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  mostradas en la Figura 6.3.12, Figura 6.3.13 y Figura 6.3.14 se obtuvieron para el Caso 1 sustituyendo los valores  $K/S_{\infty}$  en la ecuación (6.3.5), y para el Caso 2 utilizando el cociente  $K/S_{EE\infty}$ , obtenido al suponer que la reflectancia medida correspondía a la de especular excluido, en las ecuaciones (6.3.6) y (6.3.7).

$$R_{KM\infty, P_{MA-C1}} = 1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P_{MA}} - \sqrt{\left(1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P_{MA}}\right)^2 - 1} \tag{6.3.5}$$

$$R_{EE\infty, P_{MA}} = \frac{(1 - R_{int})R_{KM\infty, P_{MA-C2}}}{1 - R_{int}R_{KM\infty, P_{MA-C2}}} \tag{6.3.6}$$

$$R_{KM\infty, P_{MA-C2}} = 1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, P_{MA}} - \sqrt{\left(1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, P_{MA}}\right)^2 - 1} \tag{6.3.7}$$

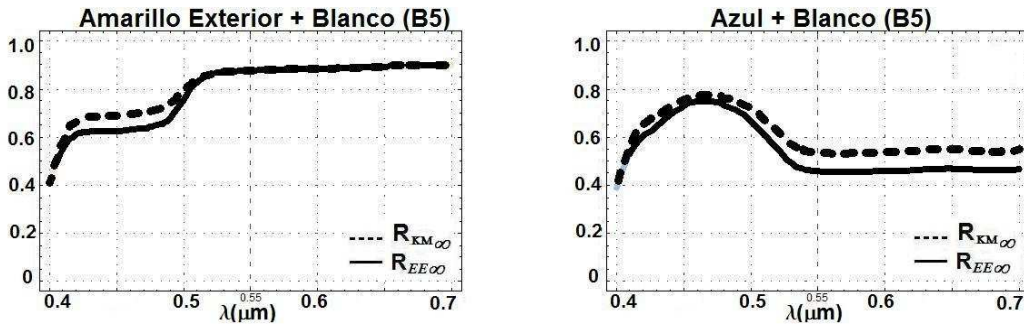


Figura 6.3.12. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las P\_MA Amarilla y Azul

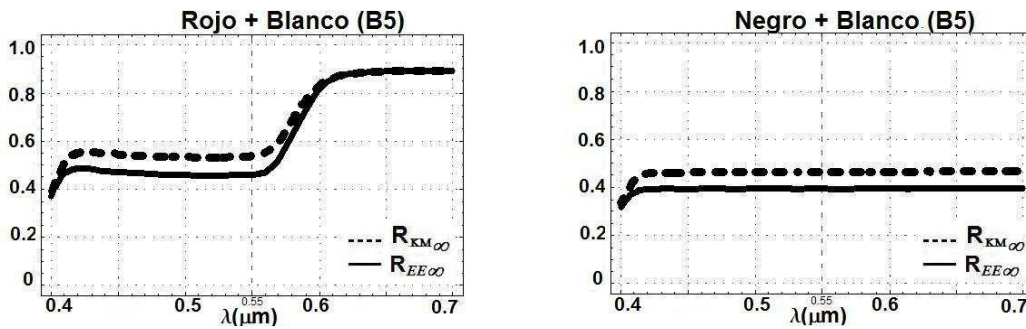


Figura 6.3.13. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las P\_MA Rojo y Negro

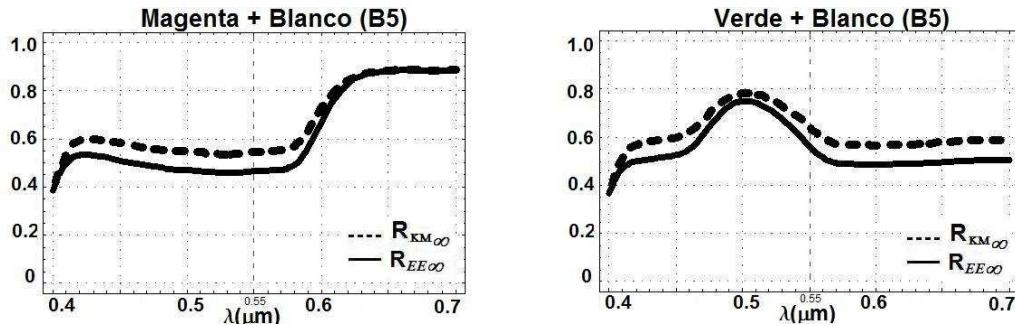


Figura 6.3.14. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las P\_MA Magenta y Verde

• Mezcla B (P\_MB)

Las reflectancias  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  mostradas en la Figura 6.3.15, Figura 6.3.16 y Figura 6.3.17, se calcularon para el Caso 1 sustituyendo los valores  $K/S_\infty$  en la ecuación (6.3.8), y para el Caso 2 utilizando el cociente  $K/S_{EE\infty}$ , obtenido al suponer que la reflectancia medida correspondía a la de especular excluido, en las ecuaciones (6.3.9) y (6.3.10).

$$R_{KM\infty, P_{MB-C1}} = 1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P_{MB}} - \sqrt{\left(1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{\infty, P_{MB}}\right)^2 - 1} \tag{6.3.8}$$

$$R_{EE\infty, P\_MB} = \frac{(1 - R_{int}) R_{KM\infty, P\_MB - C2}}{1 - R_{int} R_{KM\infty, P\_MB - C2}} \tag{6.3.9}$$

$$R_{KM\infty, P\_MB - C2} = 1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, P\_MB} - \sqrt{\left(1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{EE\infty, P\_MB}\right)^2 - 1} \tag{6.3.10}$$

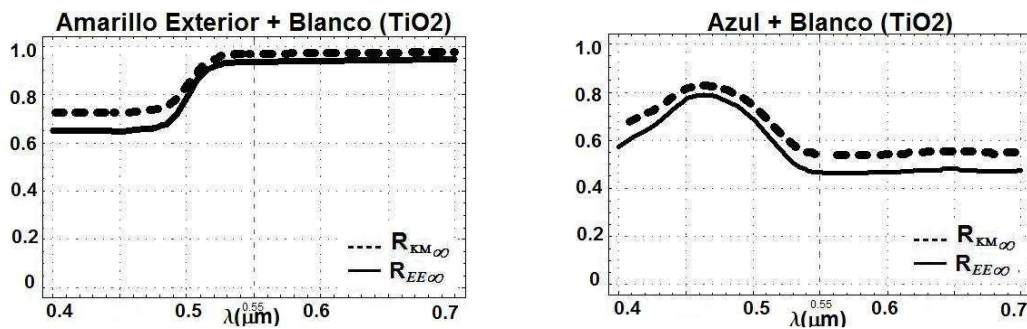


Figura 6.3.15. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las  $P\_MB$  Amarilla y Azul

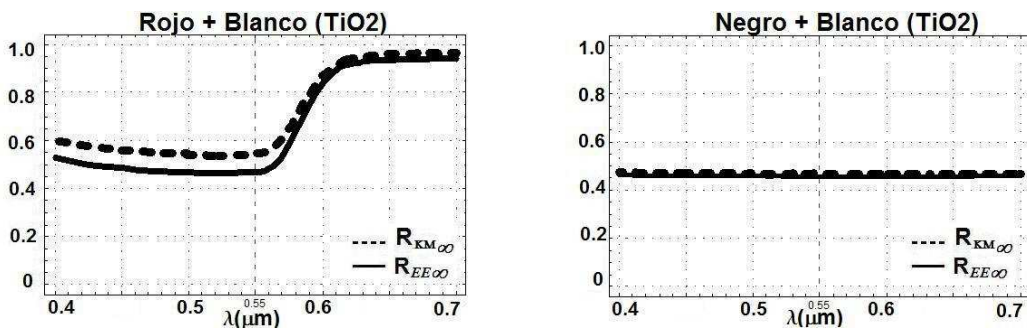


Figura 6.3.16. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las  $P\_MB$  Rojo y Negro

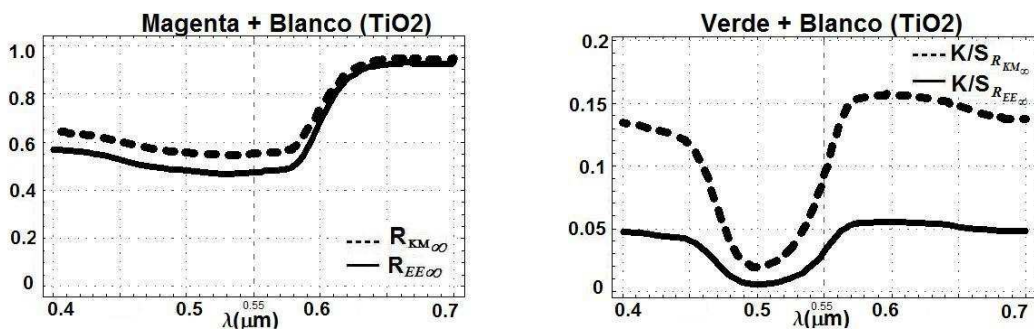


Figura 6.3.17. Valores de  $R_{KM\infty}$  y  $R_{EE\infty}$  para las  $P\_MB$  Magenta y Verde

**6.3.7. Coordenadas de color en los espacios CIE-XYZ (1964), CIE-Luv (1976) y CIE-Lab (1976) para las Pinturas de la Mezcla A y de la Mezcla B**

El cálculo de las coordenadas de color de las nuevas pinturas P\_MA y P\_MB se realiza suponiendo que son iluminadas con el iluminante D<sub>65</sub> (Figura 2.7.4). Siguiendo lo explicado en la sección 3.7.4 del Capítulo 3 se obtuvieron primero los valores triestímulo en el espacio CIE-XYZ (1964). (Ecuaciones (3.7.20), (3.7.21), (3.7.22)) y posteriormente, utilizando estos valores, se calcularon las coordenadas de cromaticidad  $(x_{10}, y_{10}, z_{10})$  con las ecuaciones (3.7.24), (3.7.25) y (3.7.26),  $(u, v)$  con las ecuaciones (3.7.33), (3.7.34) y finalmente  $(L, a, b)$  con las ecuaciones (3.7.29) y (3.7.30) y de las ecuaciones (3.7.35) a la (3.7.38).

- **Mezclas A (P\_MA)**

*Tabla 6.3.1. Coordenadas de Color de las P\_MA para los Caso 1 y Caso 2*

MEZCLA A (PBD_B5-Color + PBD_B5-Blanco)	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
	L	a	b	u	v	x <sub>10</sub>	y <sub>10</sub>	z <sub>10</sub>
<b>CASO 1 (R<sub>KM<sub>65</sub></sub>)</b>								
Amarillo Exterior	94.06	-1.75	12.7	5.25	19.01	0.33	0.36	0.31
Azul	81.03	-2.26	-12.83	-11.33	-19.41	0.28	0.31	0.31
Rojo	83.02	16.64	7.58	29.66	7.90	0.35	0.33	0.31
Negro	73.83	-0.21	0.50	0.02	0.77	0.31	0.33	0.35
Magenta	81.74	14.19	2.02	22.14	0.40	0.34	0.32	0.34
Verde	84.44	-12.78	2.30	-16.48	5.66	0.30	0.35	0.36
<b>CASO 2 (R<sub>EE<sub>65</sub></sub>)</b>								
Amarillo Exterior	93.87	-2.24	16.97	7.00	25.03	0.34	0.36	0.29
Azul	76.92	-2.10	-17.16	-13.95	-26.21	0.27	0.29	0.43
Rojo	79.63	21.4	9.26	38.14	9.20	0.37	0.33	0.30
Negro	69.00	-0.11	0.11	-0.09	0.17	0.31	0.33	0.35
Magenta	77.84	18.26	2.32	28.36	0.05	0.35	0.32	0.33
Verde	80.84	-16.28	2.33	-21.04	6.24	0.29	0.35	0.36

- Mezcla B (P\_MB)

*Tabla 6.3.2. Coordenadas de Color de las P\_MB para los Caso 1 y Caso 2*

MEZCLA B (PBD_B5-Color+ PBD_TiO <sub>2</sub> )	Sistema Lab			Sistema uv		Sistema xyz <sub>10</sub>		
	L	a	b	u	v	X <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub>	Z <sub>10</sub>
<b>CASO 1 (R<sub>KMw</sub>)</b>								
<b>Amarillo Exterior</b>	97.42	-1.76	14.85	6.53	22.16	0.34	0.36	0.30
<b>Azul</b>	81.74	-1.50	-15.96	-12.46	-24.57	0.28	0.30	0.42
<b>Rojo</b>	83.93	18.86	7.26	32.96	7.04	0.36	0.33	0.31
<b>Negro</b>	74.15	-0.01	-0.26	-0.17	-0.37	0.31	0.33	0.36
<b>Magenta</b>	82.44	15.83	1.02	23.97	-1.37	0.34	0.32	0.34
<b>Verde</b>	85.30	-13.61	1.24	-18.26	4.21	0.30	0.34	0.36
<b>CASO 2 (R<sub>Eco</sub>)</b>								
<b>Amarillo Exterior</b>	95.87	-2.34	18.58	7.79	27.37	0.34	0.37	0.29
<b>Azul</b>	77.71	-1.52	-18.93	-14.40	-29.19	0.27	0.29	0.44
<b>Rojo</b>	80.51	22.58	9.08	39.88	8.75	0.37	0.33	0.30
<b>Negro</b>	74.15	-0.01	-0.26	-0.17	-0.37	0.31	0.33	0.36
<b>Magenta</b>	78.60	19.05	1.78	29.24	-0.87	0.35	0.32	0.33
<b>Verde</b>	81.65	-16.56	1.76	-21.77	5.45	0.29	0.35	0.36

**6.3.8. Diferencia de color entre las Pinturas de la Mezcla A, de la Mezcla B y las Pinturas Mezcla PM\_B1**

En la Tabla 6.3.2 se muestran las diferencias de color que presentan las misma mezcla al calcular sus coordenadas para los diferentes casos y la Tabla 6.3.4 muestra las diferencias de color entre las pinturas PM\_B1 (Tabla 6.2.5) y las pinturas P\_MA y P\_MB. Estas diferencias se calcularon sustituyendo las coordenadas (L,a,b) en la ecuación (3.7.29).

*Tabla 6.3.3. Diferencias de color (ΔE) entre las Pinturas Mezclas*

	MA_C1 Vs MA_C2	MB_C1 vs MB_C2
<b>Amarillo Exterior</b>	4.29	4.08
<b>Azul</b>	5.97	5.38
<b>Rojo</b>	6.12	0.00
<b>Negro</b>	4.85	5.07
<b>Magenta</b>	5.64	4.72
<b>Verde</b>	0.56	0.67

Tabla 6.3.4. Diferencias de color ( $\Delta E$ ) entre las Pinturas Mezclas y las PM\_B1

	PM_B1 Vs			
	MA_C1	MA_C2	MB_C1	MB_C2
Amarillo Exterior	19.59	15.31	17.78	13.82
Azul	11.40	10.41	10.53	10.38
Rojo	8.15	8.86	6.81	8.45
Negro	3.77	5.92	3.12	3.12
Magenta	11.04	10.68	9.42	9.83
Verde	13.89	11.15	12.87	10.49

Tabla 6.3.5. Disminución de la diferencia de color entre PM\_B1 y las P\_MA y PM\_B1

	Disminución de $\Delta E$			
	Al Considerar interfaz Aire-Pintura		Sin considerar interfaz Aire-Pintura	Al Considerar interfaz Aire-Pintura
			Conociendo con detalle una pintura	Conociendo con detalle una pintura
	$\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MA\_C1}$ vs $\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MA\_C2}$	$\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MB\_C1}$ vs $\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MB\_C2}$	$\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MA\_C1}$ vs $\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MB\_C1}$	$\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MA\_C2}$ vs $\Delta E_{PM\_B1\ vs\ MB\_C2}$
Amarillo	4.28	3.96	1.81	5.78
Azul	0.99	0.15	0.87	1.02
Rojo	-0.71	-1.64	1.34	-0.30
Negro	-2.15	0.00	0.65	0.65
Magenta	0.36	-0.45	1.62	0.85
Verde	2.74	2.38	1.02	0.66

#### 6.4. Análisis

El desarrollo de este capítulo es ligeramente diferente a los Capítulos 4 y 5, en donde el tratamiento de las pinturas se realizó a partir del conocimiento del índice de refracción, tamaño y de las concentraciones volumétricas de cada uno de los pigmentos involucrados. En esta ocasión el estudio se realizó conociendo únicamente el valor de las reflectancias de ciertas pinturas con excepción de la pintura blanca PBD\_TiO2 las cuales se mezclaron para intentar reproducir del color de las PM\_B1.

Examinando los resultados expuestos en la sección anterior y en particular observando las diferencias de color mostradas en la Tabla 6.3.3 y Tabla 6.2.4 se nota que éstas se encuentran bastante lejos del rango



tolerable de diferencia de color para pinturas decorativas ( $\Delta E \in [0,1.5]$ ) [Bondioli, et-al, 2005] y de la incertidumbre asociada al espectrofotómetro MINOLTA 3700d ( $\Delta E \pm [0,1.5]$ ), por lo tanto es claro que no fue posible igualar el color de las muestras, posiblemente porque la metodología propuesta empleada para determinar las concentraciones volumétricas no fue la adecuada. Sin embargo, es posible sacar conclusiones a partir de los resultados obtenidos.

El primer resultado relevante se relaciona con los diferentes valores de los cocientes  $K/S$  calculados al suponer que las reflectancias medidas por el espectrofotómetro corresponden a  $R_{KM_\infty}$ , que ignora la interfaz Aire-Pintura, o a  $R_{EE_\infty}$ , que si la toma en cuenta. Para todas las PBD\_B5 el cociente  $K/S_\infty$  es considerablemente menor que el cociente  $K/S_{EE_\infty}$ , (Figura 6.3.2 a la Figura 6.3.5) en cambio para los dos tipos de mezclas, P\_MA y P\_MB, la relación es al revés,  $K/S_\infty$  adquiere valores mayores que  $K/S_{EE_\infty}$ . (Figura 6.3.6a la Figura 6.3.11) Además resulta interesante resaltar por un lado, que los valores máximos de los cocientes  $K/S$  corresponden a las secciones en que las pinturas reflejan menos y viceversa, y por otro, que la pintura blanca es la que determina el patrón de las curvas produciendo una disminución importante en los valores de  $K/S$  de las PBD\_B5-Color. (Tabla 6.2.6 y Figura 6.3.12 a la Figura 6.3.17)

Analizando las reflectancias de las P\_MA y P\_MB calculadas a partir de la sustitución de los valores de los cocientes  $K/S$  en la ecuación de mezclas (Ecuaciones (6.3.1), (6.3.2), (6.3.3), (6.3.4) se observa que los valores  $R_{EE_\infty}$  son menores a los obtenidos con  $R_{KM_\infty}$  lo que trae como consecuencia es una disminución en el valor de la coordenada  $L$  cuando se calcula considerando a  $R_{EE_\infty}$ , consistente con los resultados de los Capítulos 4 y 5. Por otro lado, comparando éstas reflectancias con las PM\_B1, se advierte que las curvas más semejantes a las PM\_B1 corresponden a las mezclas que utilizan la pintura PBD\_B5-Blanco, ya que manifiestan la misma absorción característica en el azul, con lo cual se podría confirmar que las PM\_B1 fueron, en efecto, formuladas con ésta pintura blanca. (Tabla 6.2.3). Sin embargo, al momento de comparar la diferencia de color entre las PM\_B1 y las P\_MA y P\_MB se encuentra que ésta es mínima para las P\_MB, pero en ningún caso se reproducen exactamente las reflectancias deseadas. Cabe resaltar que aunque la diferencia del color entre PM\_B1 y P\_MB es pequeña, el efecto de las diferencias en las curvas puede traer consecuencias indeseables bajo otras condiciones de iluminación, es por eso que es igual de importante tratar de reproducir las mismas curvas y coincidir en las coordenadas de color.

Examinando las diferencias de color entre la PM\_B1 y las mezclas y considerando los dos casos propuestos se encuentra que para las pinturas amillara, azul y verde, la diferencia de color es menor cuando se toma en cuenta el efecto de la reflectancia interna debida a la existencia de interfaz entre los medios (Caso 2) independientemente de la mezcla usada. Pero, disminuye aún más si la igualación del color se realiza a partir de pinturas de las cuales conocemos los valores  $K$  y  $S$ , como es el caso de la mezcla B. Sin embargo, este comportamiento no se percibe en las pinturas negra, roja y magenta, las cuales presentan una conducta errática que no permite definir un patrón de comportamiento. (Tabla 6.3.5)

Por otro lado, de la Tabla 6.3.5 en donde se muestra que tanto disminuye la diferencia de color entre las distintas pinturas tampoco se puede sacar una conclusión del comportamiento, ya que en ella se expone

---

que para el amarillo y el azul la diferencia de color entre las PM\_B1 y las mezclas se reduce al considerar la interfaz Aire-Pintura, en cambio para el negro no hay diferencia, para el rojo y el magenta la menor diferencia de color se obtiene para la P\_MB sin considerar la interfaz y para el verde para la P\_MA sin considerar la interfaz.

### 6.5. Conclusiones

De los resultados expuestos se concluye que las coordenadas de color de las pinturas formuladas a partir del proceso de igualación del color son sensibles a la consideración o no de la interfaz Aire-Pintura, aún cuando hayan sido formuladas con pinturas de quienes solo se conozca su reflectancia. Aunque es claro, que si se tiene información mas detallada acerca de las pinturas de la base de datos (naturaleza de pigmentos, índice de refracción, tamaño, características del vehículo, etc.) el problema se puede tratar de mejor manera.

Por otro lado, se cree la razón por la cual no se logró igualar exitosamente a las PM\_B1 está ligada con la metodología propuesta para determinar las concentraciones volumétricas de las pinturas con las cuales se realizaron las mezclas, ya que ésta consistió en elegir aquellos valores tales que al calcular la coordenada de color de la mezcla considerando el Caso 1 se reprodujera el valor de  $L$  dado por el espectrofotómetro, coordenada que se interpretó como mas crítica a igualar ya que está relacionada con la eficiencia luminosa.

Un tratamiento más completo y exhaustivo de este problema requeriría, obviamente, de un programa de optimización multi-paramétrico, pero dado que el problema de igualación de color no es el tema central de la presente tesis, los resultados de este capítulo sirven simplemente como ilustración de las dificultades características que aparecen en este problema, así como la sensibilidad y precisión del ajuste requerido de los parámetros relevantes

## CONCLUSIÓN

La reproducción del color de una pintura cualquiera, así como su formulación resultan ser problemas complejos de tratar, como se demuestra en el presente trabajo.

De los resultados presentados a lo largo de los capítulos 4, 5 y 6 es coincidente que las variaciones entre las coordenadas de color de las pinturas en cuestión, calculadas ignorando la interfaz aire-pintura y las obtenidas teniendo en cuenta dicha interfaz, están fuera de los límites aceptables establecidos para pinturas decorativas. Durante el estudio se observa que el comportamiento en las coordenadas de color es tal que el valor de  $L$  obtenido cuando se considera la interfaz es menor que el valor que se obtiene cuando se ignora. Sin embargo, el comportamiento en las coordenadas  $a$  y  $b$  difiere de tal forma que las tonalidades hacia rojo-verde, dadas por la coordenada  $a$ , y amarillo-azul, atribuidas a la coordenada  $b$ , disminuyen para las pinturas negras y aumentan para las bases y las otras pinturas de colores cuando son calculadas considerando la interfaz aire-pintura.

Por otro lado, del análisis realizado en los capítulos 4 y 5, donde el conocimiento de las características de los pigmentos, como el índice de refracción, el tamaño de partícula y la concentración volumétrica es mayor, se concluye también, que a grandes rasgos, la dependencia espectral del índice de refracción del pigmento determina, en gran parte, el tono (Hue) de la pintura, es decir, es el que define si la pintura será negra, blanca, roja, etc, su tamaño se relaciona principalmente con la luminosidad (Value) y la concentración volumétrica utilizada se vincula más con la saturación (Croma).

En base a estas conclusiones es claro que si el deseo de un formulador es igualar el color de una pintura existente la primera modificación que debe realizar en su metodología es considerar la existencia de la interfaz que separa a los medios aire y pintura. También, se expone a lo largo de la tesis que el conocimiento de las características de los pigmentos, como el índice de refracción, el tamaño de partícula y la concentración volumétrica, empleados en la formulación de pinturas juegan un papel importante en la determinación de la apariencia de color cuando se pretende tener control para garantizar tanto en el resultado final de una pintura, como para igualar el color de pinturas desconocidas. Como ilustración, las dificultades que aparecen en el problema de igualación de color se presentan de forma no exhaustiva en el último capítulo de esta tesis.

Teniendo en cuenta las variaciones en las coordenadas de color presentadas se deja abierto el estudio para analizar el mismo problema empleando la “*Teoría de N-flujo*” en sustitución a la “*Teoría de Kubelka-Munk*” y analizar si los resultados obtenidos en esta tesis son una buena aproximación o no para caracterizar una pintura decorativa.

## ***REFERENCIAS***

**Allen, E.** 1966. Basic Equations Used in Computer Color Matching. *Journal of the Optical Society of America*. 56(9). 1256-1259

**Allen, E.** 1974. Basic Equations Used in Computer Color Matching II. Tristimulus match, two-constant theory. *Journal of the Optical Society of America*. 64 (7). 991-993

**Anderson, R.R.** and Parrish, J.A. 1981. The optics of human skin. *Journal Investigation Dermatology*. 77. 13-19

**Artigas, J.M.**, Capilla, P., Pujol, J. 2002. *Tecnología del color*. Valencia. Universitat de València. 422p

**Asbeck, W.K.** and Van Loo M. 1949. Critical pigment volume relationship. *Industrial and engineering chemistry*. 41 (7). 1470-1475

**Barnett, C.E.** 1949. Physics and Chemistry of Pigments. *Industrial and engineering chemistry*. 41 (2). 272-279

**Batten, C.E.** 1985. Spectral optical constants of soot from polarized angular reflectance measurements. *Applied Optics*. 24 (8). 1193-1199

**Beppu, M.M.**, de Oliveira Lima, E.C., Galembeck, F. 1996. Aluminum phosphate particles containing closed pores: preparation, characterization, and use as a white pigment. *Journal Colloid Interface Science*. 178. 93-103

**Bergstrom, R.W.** 1972. Predictions of the spectral absorption and extinction coefficients of an urban air pollution aerosol model. *Atmospheric Environment*. 6 (4). 247-258

**Bergstrom, R.W.**, Russel, P.B., Hignett P. 2002. Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: Predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo. *American Meteorological Society*. 59. 567-577

**Billmeyer, F.W.** and Abrams, R.L. 1973a. Predicting reflectance and color of paint films by Kubelka-Munk analysis. I. Turbid-Medium Theory. *Journal of Paint Technology*. 45 (579). 23-30

**Billmeyer, F.W.** and Abrams, R.L. 1973b. Predicting reflectance and color of paint films by Kubelka-Munk analysis. II. Performance Test. *Journal of Paint Technology*. 45 (579). 23-30

**Billmeyer, F.W.** and Phillips, D.G. 1974. Predicting reflectance and color of paint films by Kubelka-Munk analysis. III. Effect of concentration errors on color for mixtures of one chromatic pigment with White. *Journal of Paint Technology*. 46 (592). 31-38

**Billmeyer, F.W.** and Phillips, D.G. 1976. Predicting reflectance and color of paint films by Kubelka-Munk analysis. IV. Kubelka-Munk Scattering Coefficient. *Journal of Paint Technology*. 48 (616). 30-36

- 
- Billmeyer, S.** Principles of color Technology. 3a ed. EEUU. John Wiley and Sons. 304p
- Bohren, C.F.** and Huffman, D.R. 1983. Absorption and Scattering of light by small particles. New York. John Wiley and Sons. 530p.
- Bondioli, F.,** Manfredini, T., Romagnoli, M. 2006. Color matching algorithms in ceramic tile production. Journal of the European Ceramic Society. 26. 311-316
- Born, M.** and Wolf, E. 1975. Principles of optics : Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. 5a ed. EEUU. Elsevier. 836p.
- Brou, P.,** Sciascia, T., Linden, L., Lettvin J. 1986. The Color of Things. Scientific American. 80-87
- Christie, R.M.** 2003. La química del color. España. Acribia. 211p.
- Curiel, F.** 2004. Predicción de propiedades ópticas de películas inhomogeneas por medio de modelos de transferencia radiactiva y su aplicación en pinturas. Tesis de Doctorado en Ciencias (físicas). UNAM. México.
- Curiel, F.,** Vargas, W., Barrera R. 2002. Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra. Applied Optics. 41 (28). 5969-5978
- Draine, B. T,** Flatau, P. J. 1994. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. Journal Optical Society of America A.11 (4) 1491-1499
- Drancourt, J.** 1996. Optical thin Films. Washington. SPIES PRESS. 289p.
- Duncan, D.R.** 1940. The Colour of Pigment Mixtures. Proceedings of the Physical Society. 52 (3). 390-401
- Edström, P.** 2007. Examination of the revised Kubelka-Munk theory: considerations of modeling strategies. Journal Optical Society of America A. 24 (2). 548-556
- Fukshansky, L.,** Fukshansky-Kazarinov, N., Remisowsky, A.M. 1991. Estimation of optical parameters in a living tissue by solving the inverse problem of the multilayer radiative transfer. Applied Optics. 30. 3145-3153
- Gilabert, E.** 1998. Medida del color. España. Universidad Politécnica de Valencia. 464p.
- Guérin, C.,** Mallet, P., Sentenac, A. 2006. Effective-medium theory for finite-size aggregates. Journal Optical Society of America A. 23 (2). 349-358
- Gunde, M.K.,** Logar, J.K, Orel, Z.C., Orel B. 1996. Optimum thickness determination to maximise the spectral selectivity of black pigmented coatings for solar collector. Thin Solid Film. 277. 185-191

- 
- Gunde, M.K.** and Orel, Z.C. 2000. Absorption and scattering of light by pigment particles in solar-absorbing paints. *Applied Optics*. 39 (4).622-628
- Hecht, E.** 2000. *Óptica*. 3a ed. EEUU. Addison Wesley. 720p.
- Hulst, H.C.** van de. 1981. *Light scattering by small particles*. 2a ed. New York. Dover. 470p.
- Ishikawa-Nagai, S.**, Ishibashi, K., Tsuruta, O., Weber, H.P. 2005. Reproducibility of tooth color gradation using a computer color matching technique applied to ceramic restorations. *The Journal of Prosthetic dentistry*. 93 (2). 129-136
- Ishimaru, A.** 1977. Theory and Application of wave propagation and scattering in random media. *Proceedings of the IEEE*. 65 (7). 1030-1061
- Ishimaru, A.** 1989. Diffusion of light in turbid material. *Applied Optics*. 28 (12). 2210-2215
- Ishimaru, A.** 1991. *Electromagnetic wave propagation, radiation, and scattering*. New Jersey. Prentice-Hall. 656p.
- Karbasi, A.**, Moradian, S., Asiaban, S. 2008. Improving the performance of computer color matching procederes. *Journal Optical Society of America A*. 25 (9). 2251-2262
- Krewinghaus, A.B.** 1969. Infrared reflectance of paints. *Applied Optics*. 8. 807-812
- Kubelka, P.** 1948. New contibutions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I: *Journal Optical Society of America*. 38 (5). 448-456
- Kubelka, P.** 1954. New contibutions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: Nonhomogeneous Layers. *Journal Optical Society of America*. 44 (4). 330-335
- Kubelka, P.** and, Munk, F. 1931. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstrich. *Zeitschrift fr technische Physik*. 12. 593-601
- Kuhn, J.**, Korder, S., Arduini-Schuster, M.C., Caps, R., Fricke, J. 1993. Infrared-optical transmission and reflection measurements on loose powders. *Review Science Instruments*. 64. 2523-2530
- Landau, L.D.** and Lifshits, E.M. 1984. *Electrodynamics of continuous media*. 2a ed. New York. Oxford. 460p
- Levinson, R.** Berdahl, Pa., Akbari, H. 2005b. Solar spectral optical properties of pigments. Part II: survey of common colorants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 89. 351-389
- Levinson, R.**, Berdahl, P., Akbari, H. 2005<sup>a</sup>. Solar spectral optical properties of pigments. Part I: Model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 89. 319-349

- 
- Ley, I.** 2003. A Colourful Tale- The Particle size analysis of pigments. Beckman Coulter Inc. AAPS Workshop on Particle Size Analysis. Florida, United States. [En línea]. <http://www.beckmancoulter.com/literature/Bioresearch/ta-401.pdf>
- Lindberg, J.D.,** Douglass, R.E., Garvey, D.M. 1994. Absorption coefficient determination method for particulate materials. *Applied Optics*. 33. 4314-4319
- Liu, L.,** Gong, R., Huang, D., Nie, Y., Liu, C. 2005. Calculation of emittance of a coating layer with the Kubelka-Munk theory and the Mie-scattering model. *Journal Optical Society of America A*. 22 (11). 2424-2429
- Lozano, R.D.** 1978. El Color y su Medición. Buenos Aires. América Lee. 640p
- Maheu, B.,** Letoulouzan, J.N., Gouesbet, G. 1984. Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters. *Applied Optics*. 23 (19). 3353-3362
- Malacara, D.** 2004. Óptica Básica. 2a ed. Mexico, DF. Fondo de Cultura Económica. 532p.
- Mansour, K.** Soileau, M.J., Van Stryland, E.W. 1992. Nonlinear optical properties of carbon black suspensions (ink). *Journal Optical Society of America B*. 9 (7). 1100-1109
- Marley, N.A.,** Gaffney, J.S., Baird, J. C., Blazer, C.A., Drayton, P., Frederick, J.J.E. 2001. An empirical method for the determination of the complex refractive index of size-fractionated atmospheric aerosols for radiative transfer calculations. *Aerosol Science and Technology*. 34. 535-549
- McNeil, L.E.,** French, R.H. 2000. Multiple scattering from rutile TiO<sub>2</sub> particles. *Acta Materialia*. 48. 4571-4576
- Meinel, A.B.** and Meinel, M.P. 1982. Aplicaciones de la Energía Solar. España. Reverté. 699p.
- Mickelson, A.R.** 1992. Physical Optics. EEUU. van Nostrand Reinhold. 345p.
- Mitsubishi Chemical.** (nd). About Carbon Black. Mitsubishi Chemical Corporation. Tokio, Japan [En línea] <http://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html>
- Mohammadi, M.,** 2004. Verification of the Kubelka-Munk Turbid Media Theory for Artist Acrylic Paint. Rochester Institute of Technology, College of Science, Center for Imaging Science, Munsell Color Science Laboratory, Rochester, New York, United States. [En línea] <http://www.art-si.org/>
- Molenaar, R.,** Bosch, J.J.T, Zijp, J. 1999. Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Applied Optics*. 38 (10). 2068-2077
- Möller, K. D.** 1988. Optics. EEUU. University science books. 650p.
- Monzon, C.,** Forester, D., Smith, D., Loschialpo, P. 2006. Exact solution to plane-wave scattering by an ideal "left-handed" wedge. *Journal Optical Society of America A*. 23 (2). 339-348

- 
- Moreno, B.** and Martínez, M. 2005. Espectrofotometría de la línea de colores ISAOL y su comparación con registro digital. *Revista Cubana de Física*. 22 (1). 28-31
- Mudgett, P.S.**, Richards, L.W. 1971. Multiple scattering calculations for technology. *Applied Optics*. 10 (7). 1485-1502
- Nassau, K.** 1980. The Causes of color. *Scientific American*. 124-154
- Nassau, K.** 1983. *The Physics and Chemistry of Color: The fifteen Causes of Color*. New York. John Wiley and Sons. 454p.
- Nassau, K.** 1998. *Color for science, Art and technology*. New York. Elsevier. 421p.
- O'Hanlon, G.** 2004. Do Natural Pigments Offer More to the Modern Painter? Working with natural pigments may offer a renaissance in our understanding color language. Natural Pigment: rare artists colours and materials. Natural Pigments LLC. United States. [En línea]. <http://www.naturalpigments.com/education/article.asp?ArticleID=5>
- O'Hanlon, G.** 2004. Why Some Paints are Transparent and Others Opaque: Light and color effects in painting: Refractive Index. Natural Pigment: rare artists colours and materials. Natural Pigments LLC. United States. [En línea] <http://www.naturalpigments.com/education/article.asp?ArticleID=8>
- Palik, E.D.** 1985. *Handbook of optical constants of solids*. Florida. Academic. 804p.
- Perera, D.Y.** 2004. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings*. 50. 247-262
- Reichman, J.** 1973. Determination of absorption and scattering coefficients for nonhomogeneous media 1: Theory. *Applied Optics*. 12 (8). 1811-1815
- Reitz, J.**, Milford, F.J., Christy, R.W. 1986. *Fundamentos de la teoría Electromagnética*. 3a ed. EEUU. Addison Wesley. 584p.
- Rennel, C.** and Rigdahl, M. 1994. Enhancement of the light scattering ability of coatings by using hollow pigments. *Colloid Polymer Science*. 272. 1111-1117
- Reyes, de los , F.** 1978. *E. Atlas Anatómico del cuerpo humano*. Jover.
- Rich, D.C.** 1995. Computer-aided design and manufacturing of the color of decorative and protective coatings. *Journal Coating Technology*. 67. 53-60
- Richards, L.W.** 1970. The calculation of the optical performance of paint film. *Journal of Paint Technology*. 42 (544). 276-286
- Salamanca, G.**, Serra, J.A. Estudio analítico comparativo de las propiedades fisicoquímicas de mieles de *Apis mellifera* en algunas zonas apícolas de los departamentos de Boyacá y Tolima. *Cooperativa Eléctrica*



Las Perdices Ltda. Córdoba. Argentina. [En línea]

[http://www.culturaapicola.com.ar/apuntes/floraapicola/128\\_mieles\\_colombia.pdf](http://www.culturaapicola.com.ar/apuntes/floraapicola/128_mieles_colombia.pdf)

**Sanchez, J.L.** 1983. Acerca de la coloración en las pinturas rupestres prehistóricas. ZEPHYRUS: revista de prehistoria y arqueología. XXXVI. 245-253

**Saunderson, J.L.** 1942. Calculation of the color of pigmented plastics. Journal Optical Society of America. 32. 727-736

**Schabbach, L.M.**, Bondioli, F., Ferrari, A.M., Petter, C.O., Fredel, M.C. 2009. Colour in ceramic glazes: Efficiency of the Kubelka-Munk model in glazes with a black pigment an opacifier. Journal of the European Ceramic Society. 29. 2685-2690

**Schrödiner, E.** 1969. Science Theory and Man. New York. Dover publications. 223p.

**SpecialChem:** inovation & solution in Coating & ink. (nd\_a). Opacifying Center-TiO<sub>2</sub>. [Consultada ] SpecialChem S.A. [En línea] <http://www.specialchem4coatings.com/tc/TiO2/>

**SpecialChem:** inovation & solution in Coating & ink. (nd\_b). Color Handbook. [Consultada ] SpecialChem S.A. [En línea] <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color/index.aspx?id=>

**SpecialChem:** inovation & solution in Coating & ink. 2004. (nd\_c). The use of carbón black in automotive coatings. [Consultada] SpecialChem S.A. [En línea] [http://www.specialchem4coatings.com/resources/articles/article.aspx?id=2005&or=s810883\\_101\\_2005&q=The use of carbon black in automotive coatings](http://www.specialchem4coatings.com/resources/articles/article.aspx?id=2005&or=s810883_101_2005&q=The%20use%20of%20carbon%20black%20in%20automotive%20coatings)

**Stroh, P.** 2002, Pigment Blacks in Waterborne Coatings. Paint and Coating Industry. United State [En línea] [http://www.pcimag.com/Articles/Feature\\_Article/2280754db76a7010VgnVCM100000f932a8c0](http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/2280754db76a7010VgnVCM100000f932a8c0)

**Stroh, P.** 2004. High performance Pigment-Carbon Black for environment friendly coating systems. SpecialChem: inovation & solution in Coating & ink. SpecialChem S.A. [En línea] [http://www.specialchem4coatings.com/resources/editorials/editorial.aspx?id=224&or=s810865\\_107\\_224&q=Stroh++P+++](http://www.specialchem4coatings.com/resources/editorials/editorial.aspx?id=224&or=s810865_107_224&q=Stroh++P+++)

**Tesfamichael, T**, Hoel, A., Niklasson, G., Wäckelgard, E., Gunde, M., Orel, Z. 2001. Optical characterization method for black pigments applied to solar-selective absorbing paints. Applied Optics. 40 (10). 1672-1681

**Tesfamichael, T.**, Hoel, A., Niklasson, G., Wäckelgard, E., Gunde, M., Orel, Z. 2000. Optical characterization method and modeling of black pigments used in thickness-sensitive solar-selective absorbing paints. Solar Energy. 69. 35-43

**Thiébaud, F.** and Kneubühl, F.K. 1983. Infrared popierties of quartz fibers and wool. Infrared Physics. 23. 131-148

- 
- Toon, O. B.** and Ackerman, T.P. 1981b. Algorithms of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles. *Applied Optics*. 20 (20). 3661-3667
- Toon, O.B.**, and Ackerman, T.P. 1981<sup>a</sup>. Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres. *Applied Optics*. 20 (20). 3657-3660
- Tscharnuter, W.W.**, Zu, L., Weiner, B.B., Bernt, W. 2001. ASTM Carbon Black Reference Materials: Particle Sizing Using a Brookhaven Instruments BI-DCP, Disc Centrifuge Photosedimentometer. Proceedings of Conference "Carbon Black in the New Millenium", Gold Coast, Queensland, Australia, Nov 5-8. [En línea]. <http://www.bic.com/PDFs/ParticleSizingUsingaDiscCentrifugePhotosedimentometer.pdf>
- Twitty, J.T.**, Weiman, J.A. 1971. Radiative properties of carbonaceous aerosols. *Journal of Applied Meteorology*. 10.725-731
- Vargas, W.** 1998. Generalized four-flux radiative transfer model. *Applied Optics*. 37 (13). 2615-2623
- Vargas, W.** 1999a. Two-flux radiative transfer model under nonisotropic propagating diffuse radiation. *Applied Optics*. 38 (7). 1077-1085
- Vargas, W.** 1999b. Diffuse radiation intensity propagating through a particulate slab. *Journal Optical Society of America A*. 16 (6). 1362-1372
- Vargas, W.** and Niklasson, G. 1997a. Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory. *Applied Optics*. 36 (22). 5580-5586
- Vargas, W.** and Niklasson, G. 1997b. Generalized method for evaluating scattering parameters used in radiative transfer models. *Journal Optical Society of America A*. 14 (9). 2243-2252
- Vergaz, R.** 2001. Caracterización de los aerosoles atmosféricos. *Optica pura y aplicada*. 34. 57-82
- Weininger, S.J.** and Stermitz, F.R. 1988. *Química Organica*. España. Reverté. 1202p.
- Weisskopf, V.** 1968. How light interacts with Matter. *Scientific American*. 60-71
- Wicks, Z.**, Jones, F., Pappas, S.P. 1999. *Organic Coating. Science and Technology*. 2a ed. EEUU. John Wiley and Sons. 630p.
- Wyszecki, G.** and Stiles, W,S. 1982. *Color Science: concepts and Methods, quantitative Data and Formulae*. 2a ed. EEUU. John Wiley and Sons. 968p.
- Yamada, N.** and Fujimura, S. 1991. Nondestructive measurement of chlorophyll pigment content in plant leave from three color reflectance and transmitanse. *Applied Optics*. 30. 3964-3973
- Yang, L.** and Kruse, B. 2004a. Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *Journal Optical Society of America A*. 21 (10). 1933-1941

---

**Yang, L.**, Kruse, B., Miklavcic, S. 2004b. Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media. *Journal Optical Society of America A*. 21 (10). 1942-1952

**Yang, L.**, Kruse, B., Miklavcic, S. 2007. Qualifying the arguments used in the derivation of the revised Kubelka-Munk theory: reply. *Journal Optical Society of America A*. 24 (2). 557-560

**Yang, L.**, Miklavcic, S. 2005. Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *Journal Optical Society of America A*. 22 (9). 1866-1973