



*Facultad
de
Ciencias*

**ESTUDIO DE LA
REFLECTANCIA ESPECTRAL Y
MODELOS DE PREDICCIÓN DE
COLOR EN MOSAICOS
VÍTREOS**

**(Spectral reflectance and color
prediction models on vitreous
mosaic)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: Andrea García Alonso

Directores: José María Saiz Vega y

María Dolores Ortiz Márquez

Julio - 2016

Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en mosaicos vítreos

Alumno: Andrea García Alonso

Documento: Trabajo de Fin de Grado

Grado: Física

Curso: 4º

Año académico: 2015-2016

Dirección: José María Saiz Vega. Dolores Ortiz Márquez

Fecha de realización: Febrero-Junio 2016

Palabras clave: óptica | color | mosaico vítreo | modelo de predicción | Kubelka-Munk | reflectancia espectral | scattering | simulación Monte Carlo | coordenadas cromáticas | transferencia radiativa

RESUMEN:

El presente trabajo de Fin de Grado se centra y desarrolla el estudio de la reflectancia espectral de la superficie de un medio material, así como la influencia del volumen y de un sustrato, determinando sus propiedades colorimétricas. El objetivo principal consiste en desarrollar un estudio colorimétrico que contemple las propiedades físicas del material (difusión y absorción de luz) alcanzándose un modelo de predicción del color.

Para ello, se hace un estudio del estado del arte en este campo, aplicando las suposiciones básicas de la ampliamente utilizada Teoría de Kubelka-Munk, a un modelo numérico que es puesto a prueba en diversas situaciones físicas.

Se diseña y crea un programa de simulación que permite obtener la reflectancia espectral mediante cálculo numérico tipo Monte-Carlo. El modelo reproduce, en términos probabilísticos, los procesos llevados a cabo por los fotones o cuantos de flujo electromagnético incidentes, reflejándose, transmitiéndose y absorbiéndose según las condiciones que se impongan.

Para relacionar las magnitudes físicas medibles y calculadas, se hace uso de las magnitudes relativas al color. Por eso, es preciso introducir y comprender los diferentes espacios de color y sus relaciones, así como crear programas que permitan el cálculo de coordenadas de color a partir de reflectancias espectrales. Los resultados que se han obtenido demuestran la efectividad y fiabilidad del modelo físico y numérico diseñado, mostrando concordancia con las expresiones exactas de la Teoría de Kubelka-Munk y verificando las leyes físicas a las que se ha sometido. En relación a la Teoría de Kubelka-Munk, se ha mostrado la aplicabilidad de la expresión aproximada, válida únicamente para medios de espesor infinito.

Se ha implementado el modelo numérico al mosaico vítreo, obteniéndose resultados satisfactorios. Se han comparado medidas directas de coordenadas cromáticas y

reflectancia espectral con las calculadas mediante el modelo numérico, para distintos tipos de mosaico y coloreado, alcanzándose un acuerdo razonable. Experimentalmente se han encontrado sorprendentes evoluciones del color del mosaico con la concentración de colorante, que el modelo numérico ha podido reproducir.

ENGLISH VERSION

Key words: optics | color | vitreous mosaic | prediction model | Kubelka-Munk | spectral reflectance | scattering | Monte Carlo simulation | chromatic coordinates | radiative transference

ABSTRACT:

In this final project the spectral reflectance of material medium surfaces is analyzed. We focus on the interaction of light with the medium, and in particular the influence of the volume, and the presence of a substrate under it. The final objective is to produce a colorimetric study based on the material properties, and apply it to our system of interest: the colored glass mosaic, achieving a color prediction model.

Consequently, we review the state of the art in this field, applying the well known Kubelka-Munk theory assumptions to a numerical model, and testing its applicability in several situations.

Simulation programs are designed to produce spectral reflectance values by means of numerical calculations on a multilayered model of matter (Monte-Carlo simulation). In this model, light-matter interactions, namely scattering and absorption, are implemented in terms of event probability. Then, each elemental amount of light can undergo different events till it either goes out, contributing to the overall transmission or reflection, or not, being absorbed.

In order to relate measurable physical magnitudes with the spectral reflectance and with the color of the surface, color space and coordinates have been introduced, and relations between them and physical other magnitudes of our system of interest have been studied. The results demonstrate the effectiveness and reliability of the physical and numeric model. They show concordance with the exact expressions of the Kubelka-Munk Theory, verifying some physical laws. In relation to the Kubelka-Munk Theory, the applicability of the approximate expression has been shown, being valid only for infinite thickness medium.

The numerical model has been applied to the vitreous mosaic, with satisfactory results. Direct measurements of color coordinates and spectral reflectance have been compared with the ones calculated with the numerical model, for different types of mosaic and painting, reaching reasonable agreement. Thanks to experimentation, some astonishing evolutions of the mosaic color with the colorant concentration have been found. Moreover, the numeric model can reproduce them.

Índice

Introducción.....	5
Capítulo 1. Simulación tipo Monte Carlo de la reflectancia superficial:	
Modelos multicapa.....	7
1.1. Teoría de Kubelka-Munk.....	8
1.2. Descripción del modelo numérico.....	11
1.3. Medios densos y absorbentes: reflectancia R_{∞}	14
1.4. Comparación con la teoría exacta.....	17
1.5. Verificación del modelo.....	18
1.5.1. Balance energético.....	18
1.5.2. Ley de Beer-Lambert.....	21
Capítulo 2. Coordenadas de color y reflectancia espectral $R(\lambda)$.....	22
2.1. Color.....	22
2.2. Coordenadas cromáticas.....	23
2.3. Cálculo de las coordenadas a partir de $R(\lambda)$	26
2.4. Medida de coordenadas con un colorímetro.....	28
2.5. Ejemplo de funcionamiento: Coordenadas cromáticas de la clorofila.....	29
Capítulo 3. Propiedades colorimétricas sobre mosaico vítreo.....	31
3.1. Producción del mosaico vítreo.....	31
3.1.1. Coloreado en volumen.....	32
3.1.2. Proceso aerográfico.....	33
3.2. Mosaico coloreado en volumen: influencia de la concentración y del sustrato.....	34
3.3. Mosaico coloreado en superficie: aerografía.....	36
3.3.1. Reflectancia espectral $R(\lambda)$ para la serie Chroma.....	36
3.3.2. Cálculo de coordenadas de color y acuerdo con colorímetro.....	37
3.4. Comparación coloreado en volumen y aerografía.....	38
Capítulo 4. Modelo multicapa aplicado sobre mosaico vítreo.....	40
4.1. Implementación del modelo: sistema físico.....	40
4.2. Cálculo de $R(\lambda)$ y coordenadas cromáticas para coloreado en volumen.....	41
4.3. Cálculo de $R(\lambda)$ y coordenadas cromáticas para aerografía.....	43
Conclusiones.....	45
Referencias.....	47

Introducción

Actualmente, el color, definido por la Real Academia de la lengua Española como “sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda” [1], es un atributo de las superficies que cobra vital importancia en diversos sectores industriales y tecnológicos. En diseño gráfico, industria alimenticia, industria textil, construcción, marketing, psicología, iluminación, estética, automovilismo, seguridad,... el color es una herramienta básica e imprescindible [2]. Las variables y materias primas relacionados con el mismo son diversas, por lo que, de cara a la fabricación, disponer de la capacidad de predicción del color que se obtendrá en la etapa final de un producto es fundamental, dado que posibilita el ahorro de recursos económicos, humanos y temporales.

Del amplio abanico de aplicaciones del color, una interesante área es el mosaico vítreo, cuyo uso se encuentra muy extendido en el sector de la construcción y del diseño. A lo largo del presente trabajo, ciertos resultados serán contrastados y respaldados mediante la fabricación y medida de mosaicos. Esto es posible gracias al trabajo llevado a cabo en unas prácticas externas, de tres meses de duración, realizadas en la empresa hispano italiana de revestimiento HISBALIT [4]. Prácticas durante las cuales se adquirieron además diversos conocimientos relacionados con esta industria, así como con el funcionamiento del mundo empresarial.

Una parte importante del trabajo es la comparación de medidas simuladas por ordenador con las obtenidas por la experiencia, en concreto: comparación con espectrofotometría y colorimetría sobre superficies reales. Por tanto, se van a explicar y emplear instrumentos de medida del color (espectrofotómetro y colorímetro) que permiten comprobar la veracidad de los cálculos y deducir conclusiones sólidamente fundamentadas.

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado constituye la predicción del color de un cierto medio material previamente a su fabricación, definiendo ciertas magnitudes físicas como: su espesor, la probabilidad de absorción de radiación y de difusión (o *scattering*) de cada zona de su volumen, la reflectancia de su base, etc. Este ambicioso objetivo permitiría, de ser alcanzando y puesto en práctica, ahorrar recursos económicos y temporales a la empresa productora del medio material en cuestión.

La estructura que se va a seguir en el presente Trabajo de Fin de Grado se compone de cuatro capítulos diferentes. Estos se van sucediendo siguiendo una línea argumental iniciada en una visión puramente física, realizando un estudio del estado del arte y planteando un modelo físico y numérico capaz de reproducir el comportamiento de los fotones o porciones de flujo electromagnético al incidir en una superficie. Seguidamente se exponen en detalle conceptos relacionados con el color y su determinación, para terminar con el medio material real: el mosaico, y la aplicación de toda la Física introducida para alcanzar el objetivo último.

En detalle, la estructura del trabajo es la que se expone a continuación:

1. En el primer capítulo se introduce la principal teoría existente relacionada con el tema y que va a constituir un importante pilar del trabajo: la teoría de Kubelka-Munk [3] la cual se expone y detalla, resaltando la aplicabilidad de su principal resultado. Se introduce también el modelo diseñado, basado en esta teoría, así como las herramientas de simulación y cálculo numérico que se van a utilizar, junto con la demostración de su validez y correcto funcionamiento.
2. En el segundo capítulo, se presentan en detalle las magnitudes y formas de medida del color, junto con los programas realizados para ejecutar su cálculo y una prueba de funcionamiento con un caso real.
3. En el tercer capítulo, se introduce el medio material sobre el cual se aplica todo lo anteriormente explicado: el mosaico vítreo. Se repasa su proceso de fabricación y las principales formas de coloreado, comprobando las diferencias entre ambas en relación a las propiedades del color que generan.
4. Para finalizar, en el cuarto y último capítulo, se aplica el modelo numérico desarrollado a la predicción del color para los dos tipos de mosaico trabajados. Se obtendrán así importantes resultados, alcanzándose el objetivo último, consistente en la predicción del color a partir de parámetros de fabricación del mosaico.

Capítulo 1. Simulación tipo Monte Carlo

de la reflectancia superficial:

Modelos multicapa

En el color de un medio material determinado influyen: las propiedades de los pigmentos y su concentración, las de los medios en que estén suspendidos, el espesor, el substrato, la rugosidad de la superficie, el iluminante y, en muchos casos, la direccionalidad de la fuente y el observador. La relación entre color y componentes del medio puede ser conocida mediante dos formas: por la experiencia y la experimentación, o por métodos numéricos. La segunda forma, requiere una menor cantidad de recursos materiales y puede llegar a ahorrar una gran cantidad de tiempo.

En este primer capítulo, se introduce una teoría desconocida para alumnos del grado en Física, pero de gran importancia en el campo de la Óptica, así como con múltiples aplicaciones en diversas tecnologías relacionadas con las superficies: la teoría de Kubelka-Munk [3].

En este trabajo, esta teoría se aplica al caso concreto de un sistema plano y homogéneo, que se puede entender como constituido por capas idénticas, y que es capaz de transmitir, difundir o absorber luz, de acuerdo a unas propiedades intrínsecas del material que lo constituya. De esta forma, esta teoría permite calcular cómo interviene el volumen bajo una superficie en la reflectancia de esta. Paralelamente a esta teoría, se puede elaborar un modelo numérico de discretización en capas que aplique los mismos supuestos. En cualquiera de los dos casos, los sistemas podrán ser dotados de características físicas que permitan pasar de la abstracción a medios reales y determinados.

Se propone un programa informático que simula este sistema, así como su interacción con la radiación electromagnética, exponiéndose en detalle su funcionamiento, a partir de su pseudocódigo.

También se comparan los resultados que proporcionan las expresiones teóricas con los obtenidos a través del mencionado programa, comprobando el ajuste de resultados entre ambos, y se realizan ciertas verificaciones del modelo, para comprobar su consistencia con leyes físicas bien conocidas, como la Ley de Beer-Lambert.

1.1 Teoría de Kubelka-Munk

Existen múltiples medios materiales capaces de absorber y dispersar la radiación electromagnética. Su color, o el color resultante al colocarlos sobre sustratos, constituye una importante propiedad a la hora de especificarlos y caracterizarlos.

Cuando la luz viaja a través de un medio difusor, una parte de la radiación incidente no se propaga libremente, sino que es difundida (*scattered light*), o absorbida. Como resultado de ello, una parte de la luz que incide sobre un medio puede emerger por la superficie de entrada, fracción que se conoce como reflectancia. Esta fracción, lógicamente depende de la longitud de onda, por lo que resulta adecuado hablar de “reflectancia espectral”, denotada por $R(\lambda)$. La importancia de la reflectancia espectral radica en que la forma de esta función, o espectro de reflectancia, caracteriza un color.

El sistema de color CIE (Commission Internationale de l’Eclairage) permite determinar el color, así como calcularlo, en función de coordenadas cromáticas, a partir de una magnitud directamente medible: la reflectancia (como se explicará en el Capítulo 2).

De este modo, parece razonable que una teoría capaz de ligar las propiedades ópticas de ciertos materiales, y los sistemas que conforman, con la reflectancia que presentan sea de gran utilidad para la colorimetría, y para todas las tecnologías que la utilizan.

De hecho, en la industria que trabaja con el color se ha utilizado frecuentemente una aproximación derivada de la teoría más conocida en este campo: la teoría de Kubelka-Munk, de la cual la aproximación toma su nombre. Esta teoría consiste en una versión de dos flujos del método multiflujo que resuelve, de forma general, problemas de transferencia radiativa. Esta versión simplificada ha logrado una fama extendida gracias a las sencillas ecuaciones que propone y que se expondrán más adelante.

Paul Kubelka y Franz Munk [3,5] propusieron un sistema de ecuaciones diferenciales basado en un modelo simplificado de la propagación de la luz. Supusieron que al estudiar un medio difusor iluminado por radiación electromagnética, solo era necesario considerar dos flujos difusos: uno en la dirección de incidencia, denotado i , y otro en sentido opuesto, llamado j , (ambos con unidades de W/m^2) (ver Figura 1.1).

Esta teoría posee dos postulados básicos, los cuales se exponen a continuación:

1. “La iluminación sobre el medio difusor es totalmente difusa”
2. “Tanto la luz original como la difundida en cada instante se consideran difusas y no colimadas”

Asociaron el fenómeno de dispersión o *scattering* con la inversión del sentido de parte del flujo de radiación incidente, e ignoraron las variaciones geométricas de la distribución de la luz a través de la capa pigmentada. Además, consideraron un medio isótropo y homogéneo, capaz de dispersar la luz isótrópicamente.

Supusieron que no se producía reflexión especular inicial y que las superficies limítrofes a la capa con pigmento eran planas, paralelas e infinitas, de modo que no se producían efectos de borde.

En esta teoría, se definen los coeficientes de absorción K y de *scattering* o dispersión S , cuyas dimensiones son de la inversa de longitud. Estas magnitudes expresan:

- ✿ K : límite al que tiende la fracción de energía luminosa absorbida por unidad de espesor, a medida que el espesor tiende a cero.
- ✿ S : límite al que tiende la fracción de energía luminosa dispersada hacia atrás, por unidad de espesor, a medida que el espesor tiende a cero.

Ambos se suponen constantes para una sustancia dada (medio, pigmentos y concentraciones determinadas) independientemente del espesor de la capa.

Para terminar, Kubelka y Munk ignoraron todo efecto de polarización o emisión espontánea, como fluorescencia y fosforescencia.

Con esta base, dedujeron un sistema de dos ecuaciones diferenciales aplicado a una capa de espesor infinitesimal dx , el cual solo precisa ser integrado a lo largo del espesor del material.

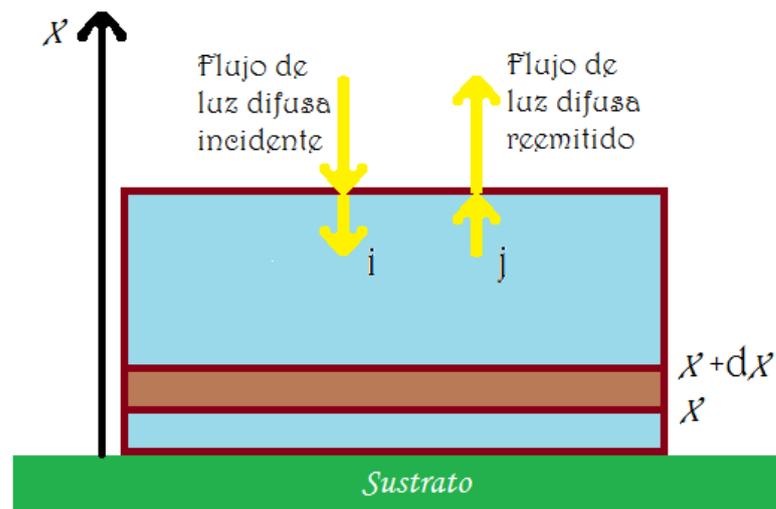


Figura 1.1 Esquema del medio material y los flujos radiativos i y j implicados en el modelo teórico diseñado por Kubelka-Munk en 1931. El medio material compuesto por capas de espesor dx se apoya sobre un sustrato de naturaleza diferente.

El sistema de ecuaciones planteado por Kubelka y Munk fue el siguiente:

$$\begin{aligned} i_x &= i_{x+dx} - i_{x+dx} \cdot (S + K) \cdot dx + j_x \cdot S \cdot dx \\ j_{x+dx} &= j_x - j_x \cdot (S + K) \cdot dx + i_{x+dx} \cdot S \cdot dx \end{aligned} \quad (1)$$

Donde i_x es el flujo descendente de energía en la posición x e i_{x+dx} en la posición $x+dx$. Con el flujo ascendente j , la notación es equivalente. K y S son los ya mencionados coeficientes de absorción y de scattering, respectivamente.

De este sistema, obtuvieron otro de ecuaciones diferenciales, el cual se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} -di &= -i \cdot (S + K) \cdot dx + j \cdot S \cdot dx \\ +dj &= -j \cdot (S + K) \cdot dx + i \cdot S \cdot dx \end{aligned} \quad (2)$$

De la resolución del mismo, obtuvieron el resultado más conocido de esta teoría: el valor de la reflectancia para una capa de espesor infinito o suficiente para apantallar todo el flujo incidente (R_∞), en función del cociente entre los coeficientes K y S .

$$R_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \left[\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right)^2 + 2 \left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Así, R_∞ es la reflectancia límite que no cambia al añadir espesor al medio, también denominada reflectancia intrínseca, y a través de su cálculo se puede conocer el valor del cociente K/S a través de la llamada función de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4)$$

Por economía en las expresiones, no se escribe la dependencia espectral en todas ellas.

Para el caso general de un medio de espesor finito, se obtienen soluciones exactas hiperbólicas, siendo la Eq. 5 la más general:

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX} \quad (5)$$

Siendo X el espesor de la muestra, $a=1+K/S$, $b=(a^2-1)^{1/2}$ y R_g la reflectancia del sustrato.

Estas expresiones servirán de referencia para validar un modelo numérico sobre el que se harán suposiciones de partida similares.

1.2 Descripción del modelo numérico

Se propone un modelo multicapa, sobre el cual incide cierta radiación de una longitud de onda dada que no va a cambiar, y que se representa de forma esquemática en Figura 1.2.

Este modelo está constituido por un número N de capas de igual espesor. Cada una de las mismas contiene un cierto porcentaje de pigmentos o colorantes, capaces de absorber la radiación, y que determinan el color final con el que se observa el material como conjunto. Se supone que las capas son lo suficientemente grandes como para que no existan pérdidas por los bordes y que su composición es uniforme. En resumen, cada capa tiene capacidad para absorber, difundir o simplemente transmitir la luz.

Estas capas, planas y de espesor reducido, se encuentran colocadas paralelamente entre sí, de forma homogénea. Tras la última de estas capas, se encuentra un sustrato de composición diferente, que supone el fin del material simulado, y cuyas características se eligen, según las condiciones que se deseen simular.

Esta luz incidente se considera constituida por fotones o porciones de energía, todos con la misma longitud de onda asociada. Se supone un movimiento de los mismos en una sola dirección: la de incidencia, sin desviaciones hacia los laterales; y en dos sentidos: hacia dentro del material (“hacia abajo”) y hacia fuera (“hacia arriba”). Esto no quiere decir que el flujo de energía con cierta inclinación hacia los lados se desprecie, sino que se engloba en el flujo vertical u horizontal según su sentido de movimiento. Además, la luz incidente se considera difusa y con una intensidad I .

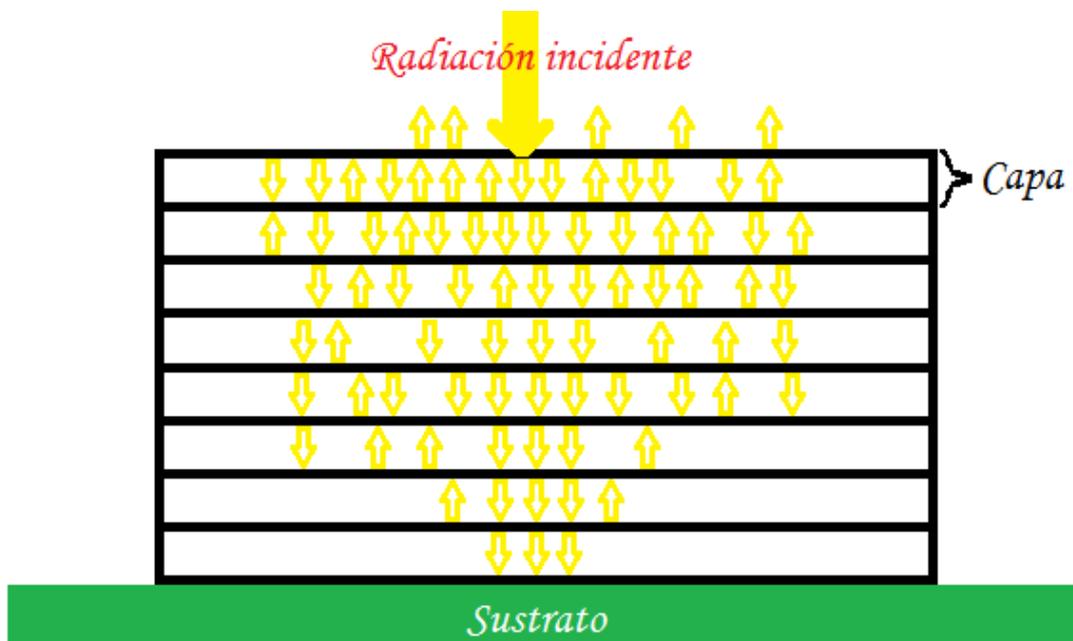


Figura 1.2. Representación esquemática reducida del modelo que simula el material iluminado, dividido en capas y con sustrato al fondo. El sentido “hacia abajo” implica que la radiación entra en el material y “hacia arriba” que lo abandona.

En este modelo, se va a considerar el movimiento individual de cada fotón, llevando a cabo un estudio del comportamiento total, empleando el método de Monte Carlo. Este análisis estadístico permitirá alcanzar unos resultados muy próximos a los analíticos.

Existen tres comportamientos posibles, por parte de estos fotones, al llegar a una capa:

- a) Transmisión a la siguiente capa:
El fotón o porción de energía considerada, atraviesa la capa a la que llega y sigue hacia la siguiente, manteniendo el sentido de movimiento, penetrando hacia el interior del material.
- b) Reflexión al llegar a la capa en cuestión:
El fotón rebota, es reflejado, invirtiendo el sentido de su movimiento y volviendo hacia la capa anterior.
- c) Absorción y fin de su movimiento:
La capa absorbe la radiación, deteniendo el flujo de energía.

Las proporciones de flujo reflejado, transmitido y absorbido, respecto al incidente, determinarán, respectivamente la reflectancia R , transmitancia T y absorbancia A del sistema, magnitudes adimensionales y referidas a una única longitud de onda.

Repitiendo este proceso para cada longitud de onda, se conocerá la reflectancia espectral a partir de la cual se pueden obtener las coordenadas cromáticas del medio, dando solución al problema presentado, que consiste en predecir el color del medio material a partir de las propiedades de sus constituyentes.

Para poner en marcha este modelo, se ha desarrollado un código en lenguaje de programación, empleando el software matemático y de ingeniería Matlab, que desarrolla todo lo mencionado y que permite obtener estas tres magnitudes, al igual que otros datos de interés, como la ocupación de cada capa, o el número de pasos que se han producido a través de cada una de ellas.

El pseudocódigo, del programa que se ha creado es el mostrado en Figura 1.3, donde las variables ProbabilidadesAbsorción y ProbabilidadesScattering son dos vectores o matrices con las probabilidades de absorción y scattering hacia atrás, respectivamente, de todas las capas que forman el medio y del sustrato. Serán vectores cuando el programa se quiera ejecutar con independencia de la longitud de onda empleada (programa monocromático), y una matriz cuando se deba especificar las probabilidades para cada longitud de onda de la luz visible (programa cromático).

Para ejecutar el programa cromático y obtener $R(\lambda)$, se introduce el programa monocromático en un bucle que recorre todo el espectro de longitudes de onda sobre el que se desee trabajar.

*Función que devuelve: [Reflectancia, Transmitancia, Absorbancia, Ocupación, SaltosIntercapa]
Pasándole como inputs: [NúmeroTotalFotones, ProbabilidadAbsorción, ProbabilidadScattering]*

```

N = longitud de ProbabilidadAbsorción; // Nº de capas y sustrato:

R = array de ceros de dimensión NúmeroTotalFotones;
T = array de ceros de dimensión NúmeroTotalFotones;
A = array de ceros de dimensión NúmeroTotalFotones;
Ocupación = array de ceros de dimensión N;
SaltosIntercapa = array de unos negativos de dimensión NúmeroTotalFotones;
// Inicializado con '-1' para considerar que los fotones reflejados en la 1ª capa dan '0' saltos

Para cada fotón desde 1 hasta NúmeroTotalFotones hacer:
    Capa = 1;
    Moviéndose = cierto;
    Moviéndose_hacia_la_derecha = cierto;
// Cada fotón empieza su recorrido por la primera capa, moviéndose hacia la derecha

    mientras Moviéndose = cierto:
        Ocupación(Capa) = Ocupación(Capa) + 1;
        // Registro del paso del fotón por la capa
        SaltosIntercapa(fotón) = SaltosIntercapa(fotón) + 1;
        // Registro del salto del fotón a otra capa

        Si NúmeroAleatorio < ProbabilidadAbsorción(Capa): // Hay absorción
            Moviéndose = falso; // Fotón deja de moverse
            A(fotón) = cierto; // Fotón es absorbido
            Si no:
                Si NúmeroAleatorio < (ProbabilidadAbsorción(Capa)+ ProbabilidadScattering(Capa)): // Hay scattering hacia atrás
                    Si Moviéndose_hacia_la_derecha = cierto:
                        Si Capa=1: // Fotón reflejado en la 1ª capa
                            Moviéndose = falso; // Fotón deja de moverse
                            R(fotón) = cierto; // Fotón es reflejado
                            Si no:
                                Moviéndose_hacia_la_derecha = falso; // Inversión del sentido
                                Capa = Capa -1; // Retroceso una capa
                                fin
                            fin
                        Moviéndose_hacia_la_derecha = cierto; //Inversión del sentido
                        Capa = Capa +1; // Avance una capa
                        fin
                    Si no: // Fotón atraviesa
                        Si Moviéndose_hacia_la_derecha = cierto:
                            Si Capa=N: // Fotón transmitido en la última capa
                                Moviéndose = falso; // Fotón deja de moverse
                                T(fotón) = cierto; // Fotón es transmitido
                                Si no:
                                    Capa = Capa +1; // Avance una capa
                                    fin
                                Si no:
                                    Si Capa = 1: // Fotón reflejado en la 1ª capa
                                        Moviéndose = falso; // Fotón deja de moverse
                                        R(fotón) = cierto; // Fotón reflejado
                                        Si no:
                                            Capa = Capa -1; // Retroceso una capa
                                        Fin de todo
                
```

Figura 1.3. Pseudocódigo del programa que simula el medio y movimiento de fotones.

1.3 Medios densos y absorbentes: reflectancia R_{∞}

Para comprobar la fiabilidad de este modelo de capas, se comparan los resultados que se obtienen teóricamente con los que produce la simulación tipo Monte-Carlo. Por simplicidad, se realiza la comparación en régimen monocromático.

Una manera de llevar a cabo este primer objetivo, consiste en calcular la reflectancia intrínseca, R_{∞} , mediante la expresión simplificada de Kubelka-Munk (Eq. 3), y compararla con la que devuelve el programa, en distintas condiciones.

Para ello, se elige previamente un valor del número de capas y valores de la probabilidad de scattering S y de absorción K , y se consideran 10000 fotones entrantes en el medio. Este número es suficiente para que la simulación devuelva un valor de reflectancia estable, cuyo error absoluto se determina realizando varias ejecuciones del programa y calculando la desviación de las mismas respecto al valor medio (representado con barras de error en la Figura 1.4).

Ejecutando varias veces la simulación, para distintas combinaciones de K y S que generen diferentes ratios K/S , se comparan todas las reflectancias con las obtenidas a partir de la expresión de R_{∞} según Kubelka-Munk (Eq. 3).

En la Figura 1.4, se observa que ambas reflectancias siguen una dependencia similar con el cociente K/S , del cual dependen fuertemente. La desviación, representada con barras rojas verticales, casi no se distingue de los puntos experimentales, haciendo notable que el error de estos valores es de escasa relevancia, para el número de fotones que utiliza el programa.

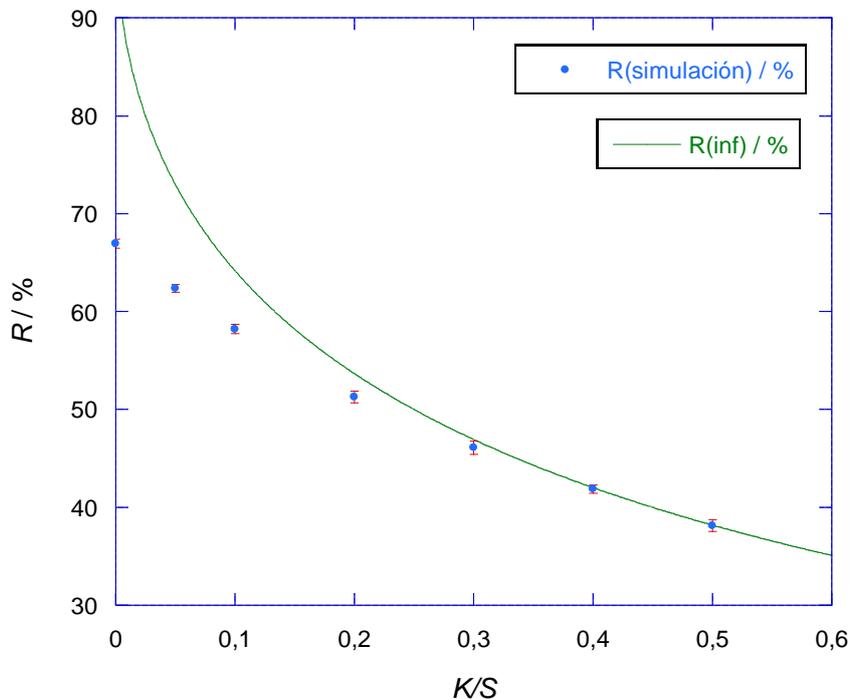


Figura 1.4. Espectro de reflectancia: reflectancia $R(\text{simulación})$, calculada con el método de Monte Carlo, y reflectancia intrínseca R_{∞} , con la expresión de Kubelka-Munk (Eq. 3), en función de K/S .

Como se puede observar en Figura 1.4, el modelo numérico y la teoría de Kubelka-Munk ofrecen resultados de reflectancia muy similares para los valores más altos de K/S . Sin embargo, presentan una mayor discrepancia a medida que el cociente K/S disminuye. Esta zona se corresponde con el intervalo donde el scattering (en sentido opuesto a la dirección de incidencia de la radiación) disminuye, y consecuentemente la transmitancia crece, ya que estas magnitudes son complementarias, junto con la absorbancia, que también aumenta. Al ser la transmitancia no nula, la discrepancia con una expresión válida para espesor infinito es lógica.

Esta diferencia entre ambas reflectancias es debida a que los valores calculados por el programa se corresponden con la expresión exacta de Kubelka-Munk, mientras que los otros son el resultado de la ecuación aproximada.

Por lo que se puede concluir que los resultados simulados coinciden con los teóricos, para R_∞ , donde deben hacerlo, esto es cuando la transmitancia T es mínima. Por tanto la simulación es consistente con la teoría.

Un aspecto muy interesante del resultado teórico para R_∞ es la dependencia con el cociente K/S ; mientras que, para espesores finitos, la expresión teórica – más compleja – presenta una dependencia por separado con S . Para comprobar este hecho, a través del modelo realizado, se ha representado en la Figura 1.5, la reflectancia R en función de la probabilidad de scattering S , para un K/S dado. Distintas combinaciones de K/S constante dan lugar a diferentes curvas en esta figura.

Empezando con un cociente $K/S=0.01$, se toman seis posibles combinaciones de las probabilidades de absorción K y de scattering S , con las que se obtiene dicho valor, y se representan los valores resultantes de la reflectancia R . Este proceso se repite con otros tres valores más de K/S , y se muestran conjuntamente en la Figura 1.5.

Se deduce que al hacer el medio más denso – más difusor – la reflectancia “satura” hacia un valor concreto: R_∞ . Este comportamiento coincide, en principio, con lo que establece la teoría.

Sin embargo, la simulación rebosa el valor predicho por la teoría para R_∞ . Como se verá en seguida, esta discrepancia es debida a la pobre discretización del modelo, para este caso. En cuanto a la divergencia para valores bajos de S , este hecho no encuentra su explicación en esta razón, ya que en esta zona la discretización es de excelente precisión. Lo que sucede es que la expresión aproximada deja de ser válida para este rango de valores en los que el medio es demasiado “tenue” (poco difusor) como para poder aproximarse por R_∞ .

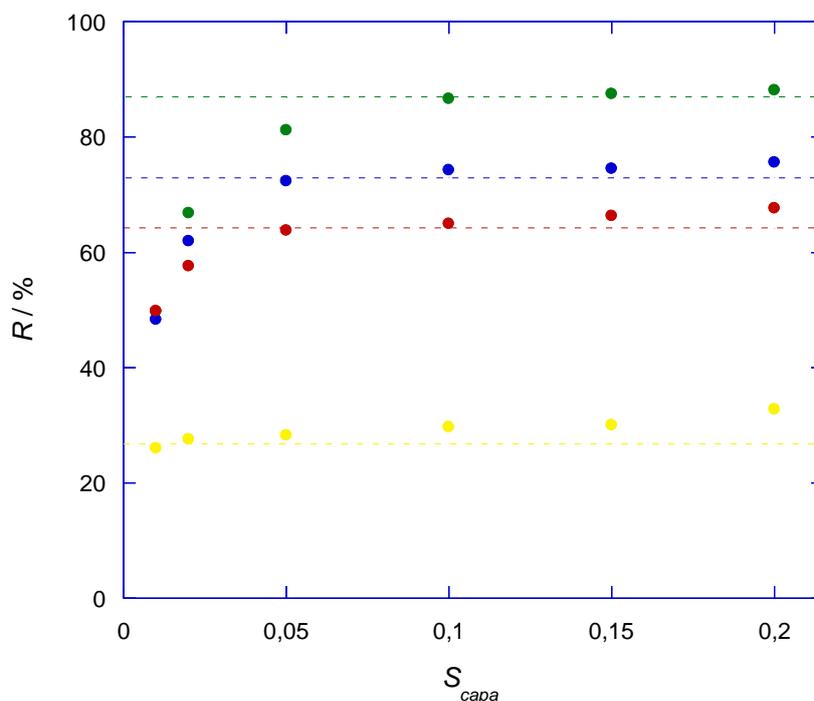


Figura 1.5. Reflectancia R en función de la probabilidad de scattering S de cada capa, para cuatro valores de K/S : 0.01 en verde, 0.05 en azul, 0.1 en rojo y 1 en amarillo, para 100 capas. En discontinuo los valores de R_{∞} de la expresión de la reflectancia intrínseca y con puntos los del programa.

En la Figura 1.6 se muestra una simulación con el mismo medio, pero con 500 capas en vez de 100, para comprobar el efecto de una mejora en la discretización del medio simulado. Mantener las mismas propiedades del medio implica adaptar los valores de probabilidad a una capa que ahora va a ser 5 veces más fina, es decir, los valores de S_{capa} que se van a representar en este caso son la quinta parte de los de la Figura 1.5.

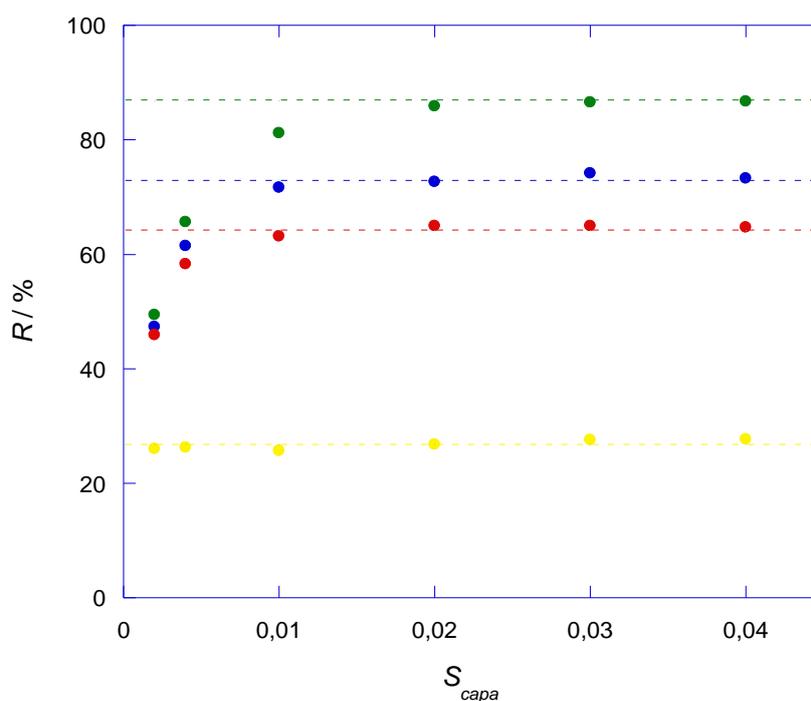


Figura 1.6. Reflectancia R en función de la probabilidad de scattering S de cada capa, para distintos K/S : 0.01 en verde, 0.05 en azul, 0.1 en rojo y 1 en amarillo, para 500 capas. En discontinuo las R_{∞} obtenidas con la expresión de la reflectancia intrínseca de Kubelka-Munk y con puntos las del programa.

En este caso, el problema de una discretización insuficiente se ha corregido en gran medida, presentando ambas magnitudes un excelente acuerdo en la zona asintótica. En general, se comprueba que los acuerdos para R son aceptables cuando las probabilidades de cada capa cumplen la Eq. 6.

$$(S + K) < 10\% \quad (6)$$

Luego el valor $S=0.05$, en tanto por uno, sería el máximo que cumple esta condición para el mayor valor de K que se está empleando ($K=0.05$).

En este caso, se observa cómo la discretización es mejor, y por ello, para los valores más altos de la probabilidad de scattering de cada capa, Monte Carlo calcula unos valores de la reflectancia mucho más ajustados a los resultados de la expresión aproximada de Kubelka-Munk para medios más densos (S alta).

1.4 Comparación con la teoría exacta

En el apartado anterior se han estudiado y comparado las reflectancias calculadas por el método de Monte Carlo con el valor teórico R_∞ , que constituye una aproximación habitual de la reflectancia, propuesta por Kubelka-Munk, límite al que tiende esta magnitud cuando el espesor del medio se supone infinito.

Si lo que se desea es reproducir los valores de la reflectancia para cualquier espesor, se necesita utilizar la expresión exacta de la reflectancia (Eq. 5), y no un caso límite.

Esta ecuación de la reflectancia presenta una dependencia con el espesor del medio, X , y la reflectancia del sustrato, R_g , que toma valores entre 0 y 1, pero que se considerará nula de partida, para establecer las mismas condiciones que se eligieron en la simulación en el apartado anterior. El hecho de elegir un sustrato con $R_g=0$, equivale a suponer el caso en que no existe sustrato, en lo que refiere a reflectancias.

Realizando un estudio en las mismas condiciones que la simulación lanzada en el apartado anterior, se calcula la reflectancia según esta expresión exacta, para los mismos cuatro valores de K/S que en la Figura 1.6, tomando, para cada uno de ellos, varias posibles combinaciones de K y S , que constituyan una línea sólida que comparar con los valores experimentales, ya conocidos.

Como se puede observar en Figura 1.7, la simulación, que emplea el método de Monte Carlo, y que devuelve el valor real de la reflectancia y los valores de la expresión exacta (Eq. 5) coinciden para todos los valores de la probabilidad de scattering, a diferencia de la expresión aproximada de Kubelka-Munk

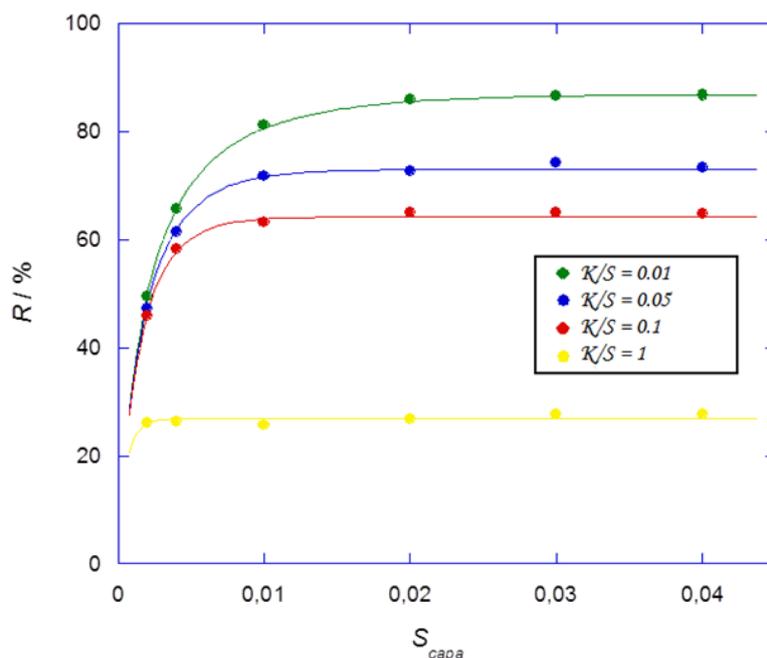


Figura 1.7. Reflectancia R en función de la probabilidad de scattering S , para cuatro valores de K/S . Con puntos las reflectancias obtenidas con Monte Carlo a través de la simulación y con líneas las de la expresión exacta de Kubelka-Munk. Para 500 capas y sustrato con $R_g=0$.

1.5 Verificación del modelo

Para comprobar que el modelo numérico planteado es consistente y obedece las leyes de la Física, se pondrá a prueba a través de dos principios básicos y de sencilla interpretación: la conservación de la energía a través del balance energético; y la ley de Beer-Lambert, relación empírica por la cual se relacionan la fracción de luz absorbida y las propiedades del medio material considerado.

1.5.1 Balance energético

En el medio estudiado, se producen procesos de reflexión, transmisión y absorción de la luz que incide en el mismo. Consecuentemente, y atendiendo a la ley de la conservación de la energía, ese flujo de energía debe mantenerse constante, luego la adición de las magnitudes reflectancia, transmitancia y absorbancia debe ser igual a la unidad. De este modo, se asegura que todos los procesos llevados a cabo por ese flujo de energía se están considerando, y que no existen otras contribuciones.

Así pues, se ejecuta el programa, registrando los grupos de valores de R , T y A , comprobando el resultado de su suma (Tabla 1.1). Como se puede comprobar en el pseudocódigo anteriormente detallado, las tres magnitudes se calculan de forma independiente, luego cobra sentido efectuar la suma sin riesgo de generar evidencias absurdas.

<i>K</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>A</i>	<i>R+T+A</i>
0,001	0,1	0,8665	0,0577	0,0758	1
0,0015	0,15	0,8712	0,0220	0,1068	1
0,0025	0,05	0,7252	0,0902	0,1846	1
0,005	0,1	0,7433	0,0143	0,2424	1
0,005	0,05	0,6399	0,0533	0,3068	1
0,01	0,1	0,6528	0,0048	0,3424	1
0,02	0,02	0,2745	0,0290	0,6965	1
0,05	0,05	0,2816	0,0002	0,7182	1
0,2	0,2	0,3272	0,00	0,6728	1

Tabla 1.1. Registro de varios valores de *K* y *S* junto con sus correspondientes reflectancias, transmitancias y absorbancias y la suma de las mismas, todo en tanto por uno.

Se comprueba que, efectivamente, la suma de todos los flujos de energía da como resultado la unidad, verificándose la conservación de la energía total entrante en el sistema.

Otra forma de comprobar el balance energético consiste en estudiar la ecuación de Stokes que aparece en la referencia [5] y que se deduce a continuación. Esta ecuación surge de la consideración de una lámina homogénea aislada sobre la que incide un flujo de radiación de una cierta intensidad *I*. Este flujo incide desde arriba, hacia abajo, reflejándose hacia el exterior una cantidad *I**R*₀ y transmitiéndose hacia el interior una cantidad *I**T*₀. *R*₀ y *T*₀ son, respectivamente, la reflectancia y transmitancia de la lámina para el flujo incidente de energía.

Por simetría, si se hace incidir por el otro lado de la lámina, desde abajo, un flujo de energía de intensidad *J*, en sentido opuesto al primero, las cantidades reflejada y transmitida son *J**R*₀ y *J**T*₀. Si la lámina se encuentra sobre un sustrato, la reflectancia de este último en contacto con la capa, *R*_g, entra en juego y el flujo ascendente *J*_g causado por la presencia del sustrato, vendrá dado por:

$$J_g = (I \cdot T_0 + J_g \cdot R_0)R_g \quad (7)$$

La reflectancia de la capa en presencia de un sustrato viene dada ahora por:

$$R = (I \cdot R_0 + J_g \cdot T_0) / I \quad (8)$$

Sustituyendo la primera expresión en la segunda, se obtiene la expresión de Stokes:

$$R = R_0 + \frac{T_0^2 R_g}{(1 - R_g \cdot R_0)} \quad (9)$$

Siendo *R*₀ la reflectancia del medio cuando no existe un sustrato, es decir, cuando se cumple la condición *R*_g=0.

A pesar de la aparente especificidad de la Eq. 9, se trata en realidad de una condición muy general. Esta ecuación, por ejemplo, es la misma que define la reflectancia total de una lámina plano paralela transparente.

A continuación, se sustituyen los valores dados por el cálculo de Monte Carlo, para comprobar que la Eq. 9 se verifica. Se elige un medio compuesto por 100 capas, sobre el que inciden 10^4 fotones, y que no posee una densidad muy alta: probabilidad de absorción de cada capa es $PK=0.005$ y la de scattering es $PS=0.005$.

Como se ha dicho, cuando en este medio no existe sustrato, la reflectancia se denota por R_0 , y la transmitancia por T_0 . Haciendo nula la reflectancia del sustrato R_g , así como la absorbancia A_g (careciendo, esta última, de importancia en el cálculo de la reflectancia del medio), se obtiene, numéricamente, la reflectancia del medio R_0 . Así pues, para un número suficiente de valores de R_g como para poder representar y observar la dependencia entre la misma y R , se calculan las reflectancias del medio con la fórmula de Stokes, y se comparan con las que produce el modelo (Figura 1.8a). Para apreciar con mayor detalle el grado de acuerdo entre ambas funciones, se representa la sustracción de ambas en función de la reflectancia del sustrato R_g (Figura 1.8b). En dicha figura se ha marcado en horizontal el valor nulo de la resta, en torno al cual se distribuyen los puntos experimentales.

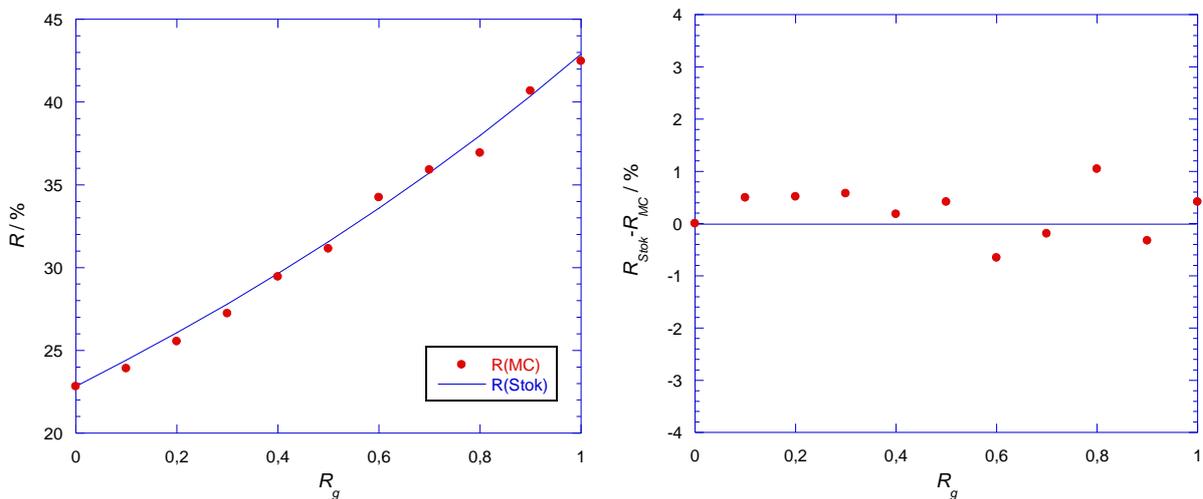


Figura 1.8. a) Reflectancia del medio R en función de la reflectancia del sustrato R_g . En rojo las reflectancias obtenidas con Monte Carlo y en azul las de la fórmula de Stokes.
b) Sustracción de las reflectancias obtenidas por Stokes R_{Stok} y Monte Carlo R_{MC} , en función de la reflectancia del sustrato R_g .

Cabe destacar cómo en la Figura 1.8b la diferencia entre ambas reflectancias se distribuye en torno al valor cero, mostrando que, si bien estas magnitudes no son iguales, su correlación es alta.

1.5.2 Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la saliente, cuando en dicho medio se produce únicamente el fenómeno de absorción. Es la forma en que se relaciona la transmitancia de un filtro con su espesor. El principio establece que la potencia absorbida en cada diferencial de espesor, dx , es proporcional a la energía incidente en ese punto x . El resultado es una ley exponencial decreciente.

Considerando este caso concreto en el que el *scattering* S en el sistema es nulo, no es posible calcular de forma teórica la reflectancia intrínseca dada por la Eq. 3, ya que esta depende del cociente K/S , y al ser $S=0$, no hay solución. Sin embargo, gracias a través del programa de simulación realizado en este TFG, siguiendo el Método de Monte Carlo, sí se puede calcular la reflectancia cuando $S=0$, pudiéndose introducir, además, un contador que registra cuál es la profundidad máxima alcanzada por cada fotón.

En Figura 1.9, se representa el número de fotones en función del número de capa, para un medio de 500 capas, cada una con una probabilidad de absorción del 0.9% ($PK=0.009$) y de scattering del 0% ($PS=0$). Se obtiene una transmitancia del 1.26%, reflectancia del 0% y absorbancia del 98.74%, para 10000 fotones incidentes.

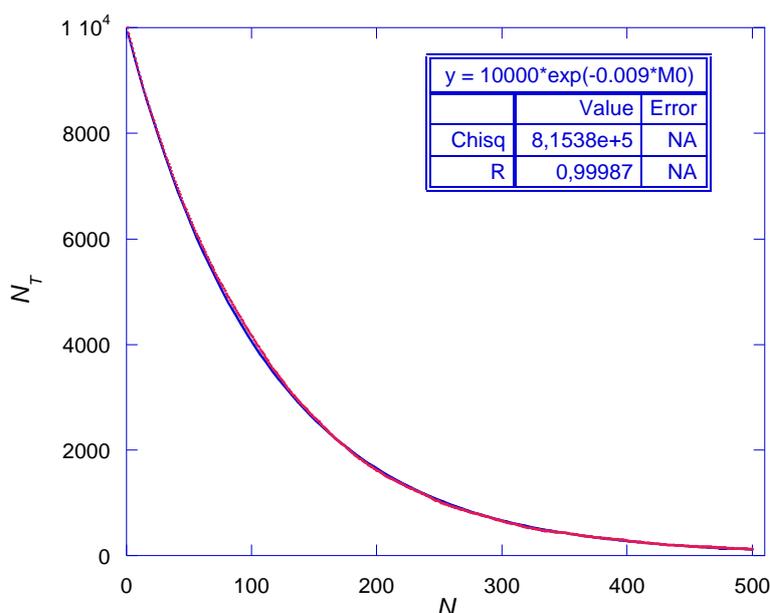


Figura 1.9. Ocupación de fotones N_T en cada capa N , en un medio de 500 capas, con una probabilidad de absorción del 0.9% y de scattering del 0%. Se superpone la función teórica en azul.

Se observa que la ocupación decrece según aumenta el número de capas. La intensidad transmitida disminuye exponencialmente siguiendo la función dada por la Eq. 10.

$$N_T = 10000 \cdot e^{-PK \cdot N} \quad (10)$$

El coeficiente que acompaña a la exponencial coincide con el número de fotones incidentes en el medio ($N_T(0)=10000$) y el coeficiente del exponente que multiplica al número de capas N es la probabilidad de scattering PK . Esta función teórica se ha representado en azul. Ambas funciones son completamente coincidentes cuando el número de capas es alto.

Capítulo 2. Coordenadas de color y reflectancia espectral $R(\lambda)$

En este capítulo, se van a definir las magnitudes relacionadas con el estudio de color, los espacios en los que se mide, los diferentes sistemas de coordenadas de color y las relaciones entre las mismas, así como la forma de calcularlo a partir de la reflectancia espectral de un objeto o material dado. Como cierre, se expondrá un ejemplo donde se pone a prueba el método de cálculo numérico.

2.1 Color

El color es caracterizado por tres magnitudes principales: luminosidad, tono y saturación [6].

- ♣ La luminosidad, también denominada brillo, es la cantidad de luz emitida o reflejada por un objeto. En términos de color, esto se traduce como la oscuridad o claridad. Ejemplo: rojo claro, rojo oscuro.
- ♣ El tono es la longitud de onda dominante en el color observado. Especifica si el color es puro, o si se trata de una mezcla de varios. Ejemplo: rojo, amarillo, verde, azul,...
- ♣ La saturación o croma se define como el contenido de color de la superficie, su intensidad. Un color muy intenso es un color muy saturado. Ejemplo: azul vivo, azul apagado.

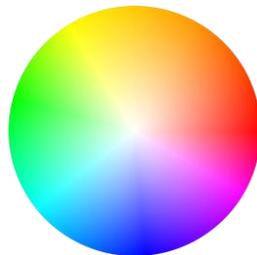


Figura 2.1. Círculo cromático. [7]

En el círculo cromático o “color wheel”, mostrado en Figura 2.1, la luminosidad se encuentra asociada a la dimensión vertical del círculo, siendo la mayor luminosidad la correspondiente a la parte más alta, y la de menor a la más baja; el tono varía según el ángulo que se tome en el círculo; y la saturación cambia según la distancia al centro, encontrándose los colores centrales menos saturados que los próximos al borde.

2.2 Coordenadas cromáticas

Un espacio de color es un sistema a través del cual es posible crear, especificar y visualizar el color. El color se especifica usando tres coordenadas o parámetros que describen la posición del mismo en un determinado espacio de color. La referencia estándar más común es el espacio de color CIE Lab o CIE XYZ [8]. Estos espacios están diseñados para abarcar el rango de colores que el ser humano es capaz de percibir.

El CIE ha definido un sistema para clasificar el color según el sistema visual humano HVS (*human visual system*), midiendo las sensibilidades de tres bandas en el ojo, relacionando colores espectrales con mezclas de tres luces de colores. La distribución espectral de energía SPD (*spectral power distribution*) de un color es transmitida con estas funciones de sensibilidad para producir valores triestímulo que representen un único color. Sin embargo, el tipo de luz y la geometría de observación afectan a las medidas, por lo que estos valores son definidos con gran precisión.

Uno de los primeros espacios matemáticos de color que fue definido es el espacio de color CIE 1931 [9]. En él, la combinación de los valores X , Y , Z , o colores primarios, permite definir cualquier color en el diagrama de cromaticidad CIE. Estos tres números son los llamados valores triestímulo, que no constituyen colores reales, sino una estructura matemática. Representan un único color perceptible, y las combinaciones de diferentes longitudes de ondas que presentan el mismo conjunto de valores triestímulo, representarán un color indistinguible para el ojo humano. Este sistema no resulta intuitivo, dado que en algunos casos es necesario sumar dos estímulos y restar el tercero. Apoyado en este sistema, aparece el espacio de color definido por el CIE en ese año, denominado Yxy , el sistema básico sobre el que se construyeron los que le sucedieron. Un color definido en este sistema se expresa como Yxy . Se encuentra definido de manera que todos los colores visibles pueden ser descritos empleando únicamente valores positivos, al contrario de lo que sucede con los valores triestímulo. Se puede definir una tercera coordenada z , resultando redundante ya que $x+y+z=1$ [10]. Este espacio presenta un importante problema, y es que el diagrama de cromaticidad es no lineal, por lo que distancias iguales no corresponden a diferencias de color iguales. La variable Y denota luminosidad o brillo total, lo cual constituye una medida de la sensibilidad del ojo humano, mientras que x e y son las coordenadas cromáticas que especifican un cierto tono y saturación.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad ; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (11)$$

Años después, en 1976, el CIE creó el sistema $L^*a^*b^*$ [11] basado en el anterior, pero que solucionaba el problema. La información sobre el color se ofrece, en este sistema, en función de un blanco de referencia, denotado por el subíndice n . Las relaciones no lineales para L^* , a^* y b^* pretenden imitar la respuesta logarítmica del ojo, donde L significa brillo o luminosidad, mientras que a y b son las coordenadas cromáticas que, en semejanza con el sistema anterior, determinan un cierto valor del tono y de la saturación.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 ; \quad (12)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] ; \quad b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Siendo X_n, Y_n, Z_n los valores triestímulo de un blanco de referencia.

En este diagrama de color (ver Figura 2.2), el brillo crece con la altura, pero en representaciones bidimensionales es, de las tres coordenadas, el que no aparece, por ser el de menor relevancia. La coordenada a se coloca en el eje de abscisas, y la coordenada b en el de ordenadas, determinando así cualquier punto en el diagrama bidimensional o en el plano horizontal del diagrama tridimensional.

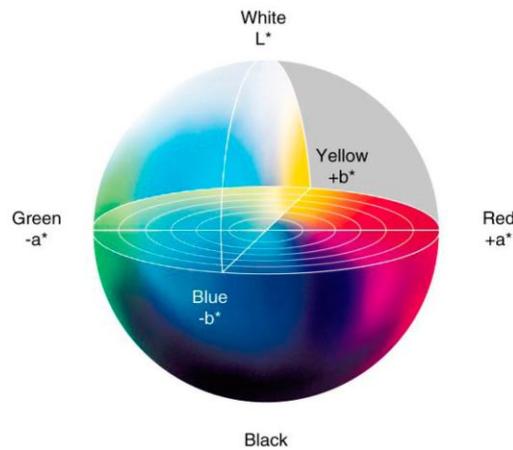


Figura 2.2. Representación gráfica del espacio de color $L^*a^*b^*$. [12]

El sistema de mayor uso actualmente hace uso del mismo diagrama que $L^*a^*b^*$, pero empleando coordenadas cilíndricas en lugar de rectangulares: el sistema $L^*C^*h^*$, donde L es la luminosidad, C es la saturación o *chroma* y h es el tono o *hue*.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 ; \quad C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} ; \quad h^\circ = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (13)$$

En este diagrama (Figura 2.3) el tono cambia con el ángulo, la saturación lo hace con el radio, aumentando a medida que crece el radio, y la luminosidad aumenta con la altura.

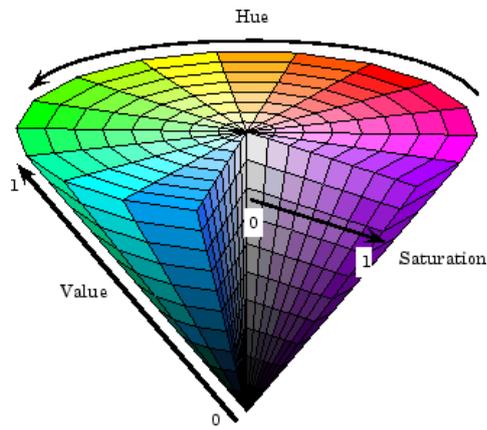


Figura 2.3. Representación gráfica del espacio de color $L^*C^*h^*$. [13]

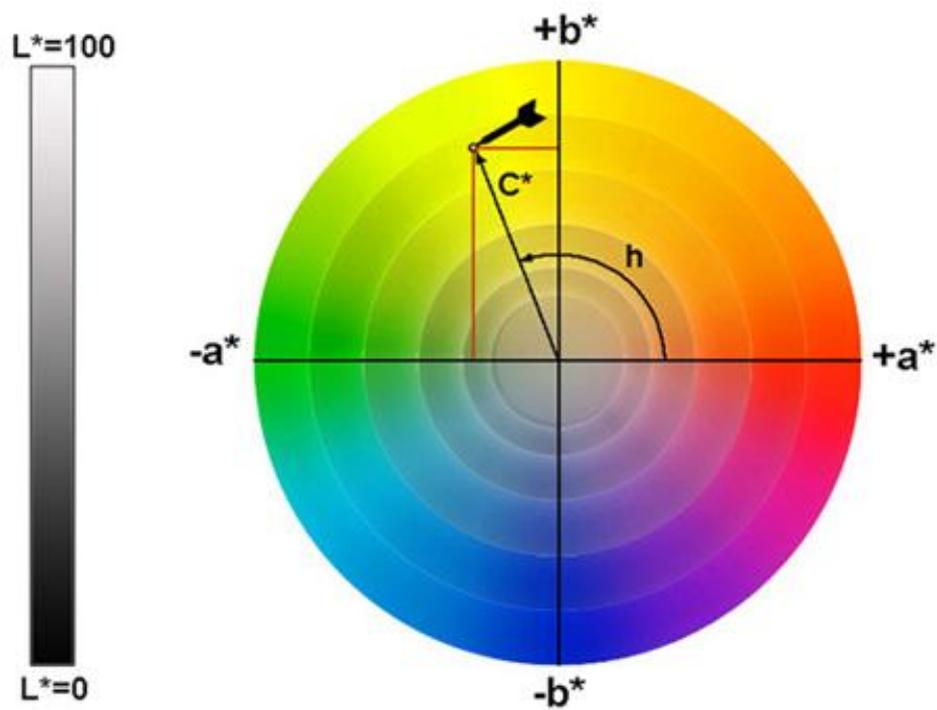


Figura 2.4. Diagrama bidimensional de color Lab y LCh. [14]

La Figura 2.4 muestra un corte transversal de los espacios de color tridimensionales representados en las Figuras 2.2 y 2.3. En esta representación se comprueba que la coordenada L es la misma en ambos espacio, aunque que a y b sean coordenadas cartesianas y C y h polares.

2.3 Cálculo de las coordenadas a partir de $R(\lambda)$

La reflectancia espectral $R(\lambda)$ es la fracción de radiación reflejada en cada zona del espectro electromagnético, magnitud que determina el color del objeto en cuestión. En este apartado, se procede a explicar cómo se obtienen las coordenadas cromáticas a partir de la medida de la reflectancia de un objeto, para distintas longitudes de onda.

En primer lugar, se realiza el producto de los datos de la curva de reflectancia y los de un iluminante estándar CIE, para cada longitud de onda [15]. El iluminante es una representación gráfica de la fuente de luz bajo la cual se ven las muestras. Cada fuente de luz tiene una distribución de energía que afecta el modo en que se percibe el color. Algunos ejemplos de los diferentes iluminantes que existen son: la luz procedente de una fuente incandescente (iluminante A), la luz de día (iluminante D65) y la luz fluorescente (iluminante F2).

Los resultados obtenidos de todos estos productos, se multiplican por cada una de las tres curvas que conforman el observador estándar CIE, el cual se basa en la respuesta humana promedio a las longitudes de onda de la luz [15]. El observador estándar representa cómo la persona promedio percibe el color a través del espectro visible. Dichas curvas son: $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$, siendo la segunda de ellas la que coincide con la de máxima sensibilidad espectral del ojo humano.

Efectuando la adición de los valores resultantes de este cálculo, se llega a los resultados que constituyen los valores triestímulo XYZ, los cuales ya identifican un color de forma numérica. Los mencionados tres números resumen toda la información contenida en la curva espectral inicial, pudiéndose trabajar a partir de ahora en cualquiera de los espacios de color existentes.

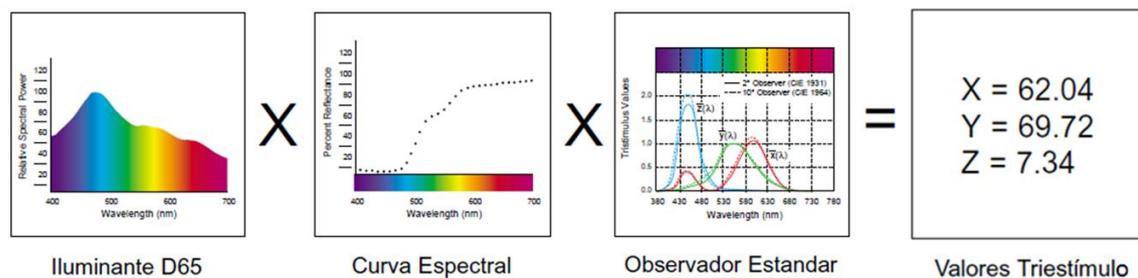


Figura 2.5. Representación esquemática del paso de reflectancias a coordenadas cromáticas. [16]

En la Figura 2.5, los factores implicados en el producto han sido colocados en el orden cronológico del proceso físico de la visión: una fuente de radiación ilumina un objeto que tiene asociada una cierta distribución espectral de la reflectancia, la cual es recibida por un observador, que percibe un color, determinado por los valores triestímulo.

En cuanto a la aplicación de nuestro modelo numérico, el proceso a seguir es el que sigue: para cada longitud de onda se estiman (o se miden, según el caso) los valores de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ para un material. A continuación se ejecuta el programa de Monte-Carlo (en un bucle para todo el espectro, como se comentó en el Capítulo 1), y se obtiene una $R(\lambda)$. Este proceso corresponde al pseudocódigo descrito en la parte superior de la Figura 2.6.

Una vez se dispone de las reflectancias espectrales, el siguiente paso es el cambio a coordenadas de color. Para ello se ha programado un código que calcula los valores triestímulo, a partir de los siguientes datos: los valores de la reflectancia espectral, el iluminante correspondiente y las tres funciones del observador estándar. En la parte inferior de la Figura 2.6 se muestra el pseudocódigo.

```

Función devuelve [R] pasándole (PS, KMÁX, Rg, N°fotones, N°capas, ArchivoConK/S)
    DatosK/S=leer(ArchivoConK/S); // Archivo .txt con dos columnas: lambda y K/S
    lambda = K_S(1,1) : K_S(2,1)-K_S(1,1) : K_S(longitud(K_S),1); // Vector con las longitudes de onda (nm)
    K/S_lambda=DatosK/S(:,2); // K/S es la 2ª columna del archivo
    K/Smáx=valor máximo de K/S_lambda; // Cálculo del máximo de la distribución K/S
    PK_lambda=K/S_lambda*S; // Se calculan los valores de K, dado S cte
    // Normalización a un K máximo elegido por el usuario:
    PK_lambda=(PK_lambda./(K/Smáx*S)).*KMÁX; // Se divide entre el máximo de la distribución de K
    PK = repmat(PK_lambda,1,N); // Todas las capas con la misma absorción espectral
    PS = S*ones(longitud(lambda),N); // Mismo scattering en todas las capas
    [R, T, A, ocupacion, saltos_intercapa] = funcion_cromatica(NT,PK,PS); // Llamada al programa cromático
    // Cálculo de los fotones reflejados:
    fotones_reflejados = zeros(longitud(lambda),1);
    para J=1:longitud(lambda)
        fotones_reflejados(J) = longitud(R(J,R(J,:)=cierto)); // Dimensión considerando los ciertos
    fin
    Reflectancia=100*fotones_reflejados/NT // Cálculo de la reflectancia

```

```

Función devuelve [X, Y, Z] pasándole (datosR, datosIluminante, datosObservEstándar)
    Rdatos=leer(datosR); // Archivo .txt con dos columnas: lambda y R;
    R=Rdatos(:,2); // Se guardan los valores de reflectancia

    // Distribución espectral relativa de la energía del iluminante (CIE):
    ldatos=leer(datosIluminante); // Archivo .txt con dos columnas: lambda y energía;
    iluminante=ldatos(:,2); // Se guardan los valores de energía

    // Funciones de color observador estándar 2 grados (CIE):
    observadorEst=leer(datosObservEstándar); // Archivo .txt con 4 columnas: lambda, x, y, z;
    x=observadorEst(:,2); // 2ª columna--> coordenada x
    y=observadorEst(:,3); // 3ª columna --> coordenada y
    z=observadorEst(:,4); // 4ª columna --> coordenada z

    // Se comprueba que las dimensiones coinciden para poder multiplicar:
    Si: longitud(R)=longitud(iluminante)=longitud(x)
    // Calcular valores triestímulo, multiplicando elemento a elemento y sumando resultados:
        X=suma(R*iluminante*x);
        Y=suma(R*iluminante*y);
        Z=suma(R*iluminante*z);

```

Figura 2.6. Pseudocódigo. Parte superior: cálculo de $R(\lambda)$ llamando al método Monte-Carlo espectral. Parte inferior: cálculo de valores triestímulo a partir de $R(\lambda)$.

Este programa devuelve los valores triestímulo XYZ, los cuales permiten, a través de las ecuaciones introducidas en el apartado 2.2, calcular las coordenadas cromáticas en el espacio de color que se desee.

2.4 Medida de coordenadas con un colorímetro

Para realizar una medida experimental de las coordenadas cromáticas de un objeto, se emplea un instrumento denominado colorímetro (ver Figura 2.7).



Figura 2.7. Fotografía del colorímetro Konica Minolta CR-400 empleado para este trabajo.

En este dispositivo, la luz entra por el cabezal medidor, encontrándose con tres filtros triestímulos X , Y , Z [17]. Cada fracción de luz atraviesa el filtro correspondiente incidiendo en una fotocélula que genera una respuesta numérica proporcional al valor triestímulo medido. El cabezal medidor viene equipado con sensores con la respuesta espectral de un observador estándar. Concretamente, el colorímetro que se ha usado, emplea una respuesta espectral correspondiente a un observador CIE 1931 2° .

Previamente a la toma de una medida, es necesario calibrarlo, empleando una muestra blanca patrón cuyas coordenadas cromáticas son conocidas. El cabezal se coloca sobre la superficie cuyo color se desea conocer numéricamente, como se observa en Figura 2.7. Se centra el cabezal de modo que no entre luz procedente de otras partes ajenas al objeto a medir y se pulsa un botón colocado en la pared lateral del colorímetro.

El colorímetro dispone de dos modos de funcionamiento: autónomo y conectado al ordenador. En el modo autónomo, se muestran los tres valores medidos en la pantalla de la parte superior, hasta que sea realizada la siguiente medida; mientras que, conectado al ordenador, se permite ir guardando todas las medidas en un documento, lo cual permite su posterior manipulación.

2.5 Ejemplo de funcionamiento: Coordenadas cromáticas de la clorofila

Con el objetivo de poner a prueba el programa de cálculo de coordenadas cromáticas a partir de la reflectancia espectral, se procede a obtener las coordenadas de un ejemplo conocido: la clorofila.

La clorofila es una mezcla de dos pigmentos verdes (alfa y beta) y varios pigmentos amarillos, que se encuentra en las cianobacterias y algunos otros organismos procariontes, así como en todos los organismos eucariotes que contienen cloroplastos en sus células, es decir, las plantas y múltiples grupos de protistas o algas [18]. Esta biomolécula, imprescindible en el proceso fotosintético, es la herramienta mediante la cual las plantas absorben la energía a partir de la luz solar.

Las clorofilas tienen típicamente dos tipos de absorción en el espectro visible, uno en torno al azul (400-500 nm), y otro en la zona del rojo (600-700 nm), reflejando la parte media del espectro, correspondiente al color verde (500-600 nm). Por este motivo, la vegetación posee un color verde (Figura 2.8).



Figura 2.8. Vista microscópica de los cloroplastos [19], en una hoja de planta [20].

La Figura 2.9 muestra el perfil de reflectancia espectral de las clorofilas a y b, procedentes de una hoja de vegetación, obtenido del espectro de absorbancia [21].

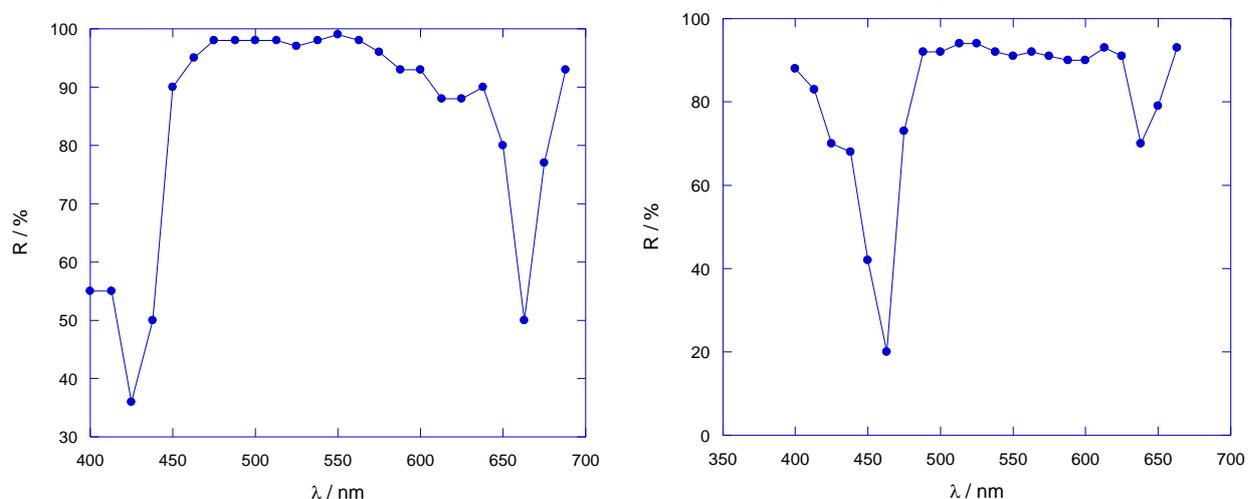


Figura 2.9. Reflectancia espectral de la clorofila a y b [21].

A partir de este espectro, el programa permite calcular los valores triestímulo, y a partir de ellos las coordenadas cromáticas, obteniéndose los resultados que se muestran en Tabla 2.1.

	Valores triestímulo	Coordenas cromáticas	
<i>Clorofila a</i>	$X = 17,5646$	$L^* = 51,909$	$L^* = 51,909$
	$Y = 20,0639$	$a^* = -7,915$	$C^* = 10,594$
	$Z = 18,1374$	$b^* = 7,041$	$h^0 = -41,656$
<i>Clorofila b</i>	$X = 16,3245$	$L^* = 50,567$	$L^* = 50,567$
	$Y = 18,8976$	$a^* = -8,996$	$C^* = 18,192$
	$Z = 13,1898$	$b^* = 15,812$	$h^0 = -60,363$

Tabla 2.1. Valores triestímulo XYZ y coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*h^0$ de las clorofilas a y b.

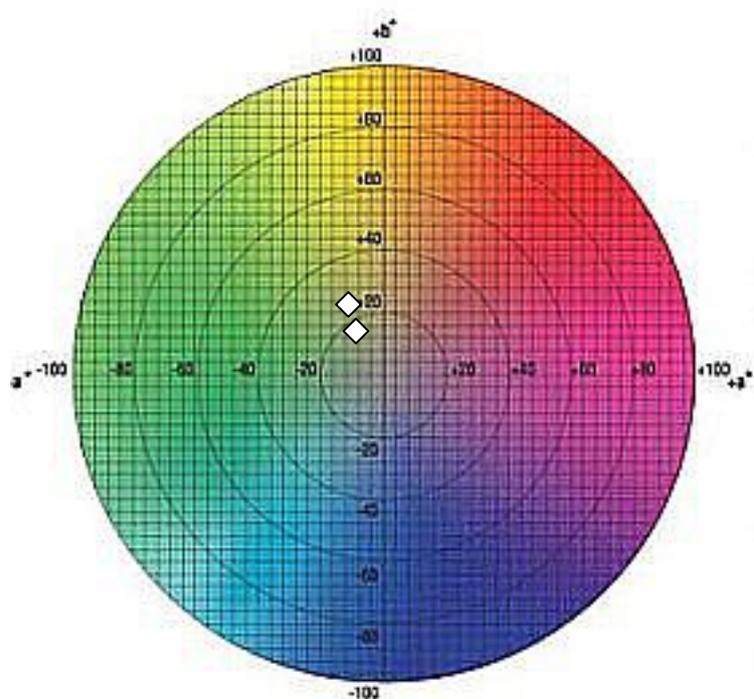


Figura 2.10. Diagrama Lab donde se representan, con dos rombos, las coordenadas cromáticas de las clorofilas, siendo "a" la más próxima al origen.

Como se observa en la Figura 2.10, las coordenadas cromáticas que se obtienen se encuentran en la zona verde-amarillo, lo cual demuestra que el código programado funciona correctamente y puede ser aplicado en otros casos.

Es importante notar que el color que se ha determinado no presenta un valor alto de croma o saturación, encontrándose, sus coordenadas, próximas al origen. Este hecho encuentra su explicación en que la clorofila estudiada es la correspondiente al pigmento puro, a una molécula de clorofila, no siendo representativa del color verde saturado de una hoja de vegetación, la cual constituye una composición de muchas moléculas enlazadas.

Capítulo 3. Propiedades colorimétricas

sobre mosaico vítreo

El presente capítulo, se dedica a describir el medio físico - mosaico vítreo – y los fundamentos de descripción del color que se van a aplicar. En primer lugar, se expone el proceso productivo del mismo, así como sus principales técnicas de aplicación de color: coloreado en volumen y aerografiado. Para el primer caso se muestra la influencia de la concentración y el efecto del sustrato para un pigmento típico (azul). Para el segundo, se realiza un estudio similar sobre dos concentraciones y sustratos, también para un pigmento típico, ahora de aerografía (amarillo). Finalmente, se comparan coordenadas cromáticas de ambos tipos de mosaico.

3.1 Producción del mosaico vítreo

Una interesante área de aplicación de todos los conceptos y resultados vistos con anterioridad es el mosaico vítreo. Su uso se encuentra muy extendido en el sector de la construcción. El proceso de fabricación que se va a exponer a continuación se corresponde con el llevado a cabo en la empresa HISBALIT¹, si bien, el procedimiento general es similar al de cualquier otra. Allí, el mosaico se fabrica empleando como materia prima el polvo de vidrio, el cual se mezcla con colorante, y se mezcla generalmente con un vidrio especial llamado fundente, o “frita”. Este patrón general puede variar dependiendo de las características con las que se desee dotar al mosaico.

Las principales etapas del proceso de fabricación son las siguientes:

1) Preparación del vidrio

El vidrio, que en el caso de HISBALIT es de reciclaje, se somete previamente a un proceso de limpieza, consistente en la extracción de metales y aspiración de partículas de polvo.

2) Molienda y tamizado

El vidrio limpio se muele en molinos, junto con bolas de alúmina, de gran resistencia, que provocan la transformación de los trozos de vidrio iniciales en polvo y trozos de granulometría mayor, estos últimos denominados rechazo. La separación de ambos para poder aprovechar el polvo de vidrio se realiza en unas tamizadoras.

3) Pesado y mezcla

Se pesan las masas de vidrio que pueden ser introducidas en las mezcladoras, y se revuelven en las mismas durante diez minutos, con un 1.5% añadido de agua, para facilitar el posterior moldeado. Esta etapa se lleva a cabo nuevamente junto con bolas de alúmina, para que aceleren y aseguren la homogeneización.

¹ Recordar que en esta empresa es donde he realizado unas prácticas externas durante este curso 2015-2016.

4) Moldeado

Con prensas mecánicas industriales se conforman las piezas de mosaico con el tamaño y forma deseados, gracias a una matriz de machos que se presiona sobre una de hembras. En el caso de la producción manual de mosaicos, la prensa manual consiste de un único par macho-hembra, que permite la fabricación de los mosaicos de uno en uno. La presión ejercida sobre cada pieza de 4x4 cm debe ser de unos 200 bares.

5) Sinterizado

Etapa de cocción, llevada a cabo en hornos eléctricos continuos de atmósfera libre con solera de cinta móvil de 25 metros longitud que transporta la pasta prensada. Con cinco grupos de resistencias eléctricas que aumentan gradualmente la temperatura hasta los 875°C, en la mitad del horno, describiendo una curva de calentamiento. Tras pasar el punto de máxima temperatura, ya no hay más resistencias, para conseguir, de este modo, una disminución progresiva de la temperatura. La velocidad de la cinta depende del tiempo de cocción necesario para cada formato de mosaico en el horno.

3.1.1 Coloreado en volumen

Para producir el mosaico vítreo coloreado en volumen, se mezclan con el vidrio, durante la etapa de mezclado, los pigmentos y colorantes.

Al pesar las cantidades de masa de pasta de vidrio necesarias, se pesan también las de pigmento, y todo ello se mezcla en las mezcladoras, primero en seco, durante diez minutos y después con un 1.5% añadido de agua, para facilitar el moldeado.

Con este proceso se consigue que la pastilla posea un color diferente al blanco que tendría en ausencia de pigmento, pero homogéneo en todo su volumen.



Figura 3.1 Fotografía de cuatro series de pastillas coloreadas en volumen, con diferentes concentraciones de pigmento azul.

Como se observa en Figura 3.1, los colores que se obtienen presentan una mayor o menor saturación dependiendo de la cantidad de colorante que se les añade.

3.1.2 Proceso aerográfico

La aerografía es un técnica consistente en la aplicación de pintura pulverizada sobre cualquier superficie plana o tridimensional y que es utilizada en la industria del automóvil, modelismo, decoración cerámica y textil, artes plásticas, etc.

La herramienta fundamental que se emplea es el aerógrafo o pistola de pintar, que aplica una capa de pintura de espesor dependiente del caudal y número de pasadas que se realicen, y con un área variable según la amplitud de la boquilla. Este instrumento constituye una fuente de aire a presión positiva, mangueras neumáticas y compresor, proporcionando aire por efecto Venturi sobre un aerógrafo que mezcla aire y pigmento prediluido en un solvente que lo proyecta en forma atomizada.

Los procesos aerográficos pueden llevarse a cabo en continuo, expulsando pintura constantemente, o de forma intermitente, controlando cuando se necesita aplicar la pintura. En HISBALIT, se utiliza la forma continua, ya que los mosaicos se fabrican de forma constante y pasan por la cinta del horno sin interrupción.

La principal diferencia con el coloreado en volumen, es que con esta técnica, el pigmento queda depositado como una fina capa sobre la superficie de la pastilla. En el mosaico, esta técnica consigue colores mucho más saturados (ver Figura 3.2), ya que el pigmento está mucho más concentrado sobre la superficie. A pesar de ello, si la capa no es muy gruesa, el color final va a depender del color del sustrato, lo que puede ser un problema.

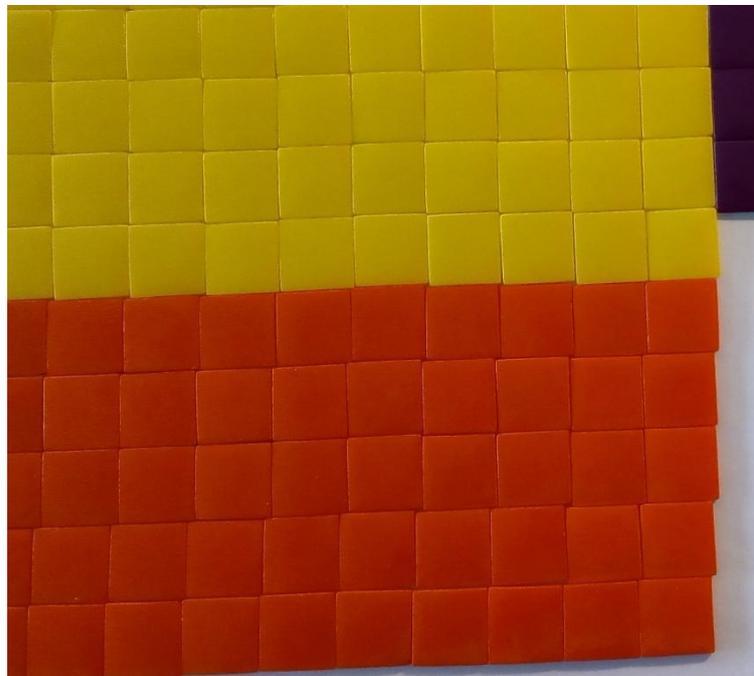


Figura 3.2. Fotografía de pastillas coloreadas con aerografía, empleando un colorante amarillo y otro naranja.

3.2 Mosaico coloreado en volumen: influencia de la concentración y del sustrato

Tras fabricar manualmente una serie de pastillas con diferentes porcentajes de colorante en volumen, se procede a medir sus coordenadas cromáticas con un colorímetro. Posteriormente y para explorar la influencia de un sustrato bajo el mosaico, se han realizado dos series más de medidas: una serie con un fieltro absorbente bajo cada ficha, y otra con una superficie espejada. De este modo, se reproducen las situaciones extremas de un sustrato: totalmente absorbente y totalmente reflejante (ver Figura 3.3).



Figura 3.3. Fotografía de las pastillas con su porcentaje de colorante azul escrito, espejo, fieltro negro y colorímetro empleados para la toma de medidas realizada en este apartado.

Para realizar las medidas de las coordenadas cromáticas, se emplea un colorímetro, el cual registra las magnitudes XYZ que se traducen a las coordenadas cromáticas Lab y LCh, mediante las transformaciones que se introdujeron en el Capítulo 2. De las medidas directas sin sustrato debajo, se han conseguido los valores resultados que se exponen en Tabla 3.1.

% colorante	Valores triestímulo			Coordenadas cromáticas				
	X	Y	Z	L	a	b	C	h
0	39,01	41,74	45,39	70,69	-2,09	0,06	2,09	178,27
0,05	15,44	14,89	31,32	45,48	7,80	-26,02	27,16	286,70
0,1	10,51	9,48	24,72	36,89	12,00	-30,82	33,07	291,28
0,2	7,37	6,16	19,15	29,81	15,74	-33,07	36,63	295,46
0,4	5,36	4,29	14,07	24,61	16,71	-31,10	35,30	298,24
0,6	4,37	3,51	11	21,98	15,41	-27,66	31,67	299,13
0,8	4,22	3,42	10,35	21,65	14,75	-26,36	30,20	299,24
1	3,68	3,04	8,54	20,20	13,10	-23,19	26,64	299,46

Tabla 3.1. Valores triestímulo y coordenadas cromáticas Lab y LCh de las pastillas azules.

En relación al estudio de la influencia del sustrato, se presta especial importancia a la coordenada L , que informa de la cantidad medida de brillo. De esta forma se puede saber en qué medida afecta la reflectancia del sustrato a la reflectancia total del medio para cada concentración de pigmento.

Concretamente, se dispone de cinco muestras para cada concentración de pigmento, es decir, se realizan cinco medidas independientes con el colorímetro para cada concentración de pigmento, con cada uno de los dos tipos de sustrato. De estos datos, se calcula el valor medio y la desviación estándar (Figura 3.4). Las barras de error se muestran en el mismo color que los puntos experimentales. Son muy pequeñas, lo cual informa de la homogeneidad de las muestras en cada concentración de colorante.

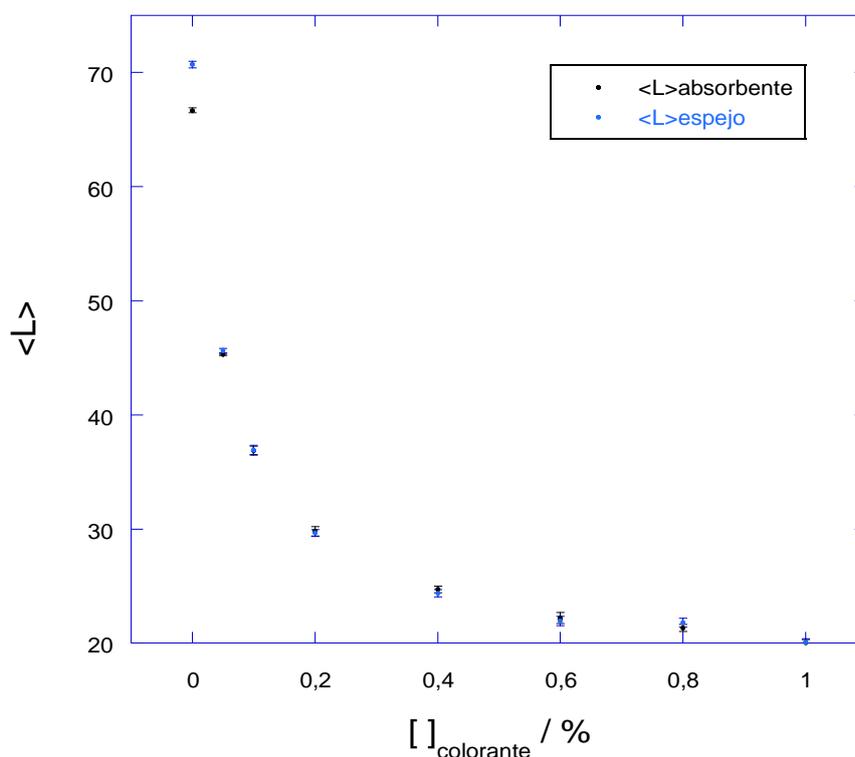


Figura 3.4. Luminosidad media en función de la concentración de colorante azul en las pastillas. En azul se representa el caso de sustrato espejado, y en negro el de sustrato absorbente.

De la representación mostrada en Figura 3.4, se deduce que la luminancia medida colocando un sustrato muy reflectante bajo las muestras es, en general, mayor que la correspondiente a un medio poco reflectante, como era de esperar. Efectivamente, si prácticamente el 100% de la radiación que llega hasta el sustrato es reflejada, la luminosidad que registra el aparato de medida es mayor que si el sustrato absorbe esa radiación, como ocurre con el fieltro negro.

A pesar de esto, la influencia del sustrato (rango de variación entre ambas situaciones) es muy pequeña, excepto para el caso de concentraciones de pigmento próximas a 0%, para las que apenas hay partículas capaces de absorber, y el sustrato recibe una mayor cantidad de radiación, tomando un protagonismo superior.

3.3 Mosaico coloreado en superficie: aerografía

En esta sección se muestra un estudio sobre mosaicos vítreos coloreados por métodos aerográficos. Estos mosaicos son denominados, en ocasiones, por su nombre comercial: "Serie Chroma". Para diferentes materias primas y concentraciones de pigmento con las que se han fabricado tales muestras, se registra la reflectancia espectral, a partir de la cual se calculan las coordenadas cromáticas correspondientes.

3.3.1 Reflectancia espectral $R(\lambda)$ para la serie Chroma

La reflectancia espectral de un conjunto de muestras aerografiadas se ha obtenido empleando un espectrofotómetro. Estas medidas han sido proporcionadas por el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (ICV, CSIC), con el que se está llevando a cabo un proyecto de colaboración.

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de reflectancia correspondientes al color amarillo, en mosaicos pintados mediante la pulverización de suspensiones al 20% y 50% en peso de pigmento amarillo, empleando como sustrato únicamente polvo de vidrio o polvo de vidrio con colorante blanco del proveedor Colorobbia.

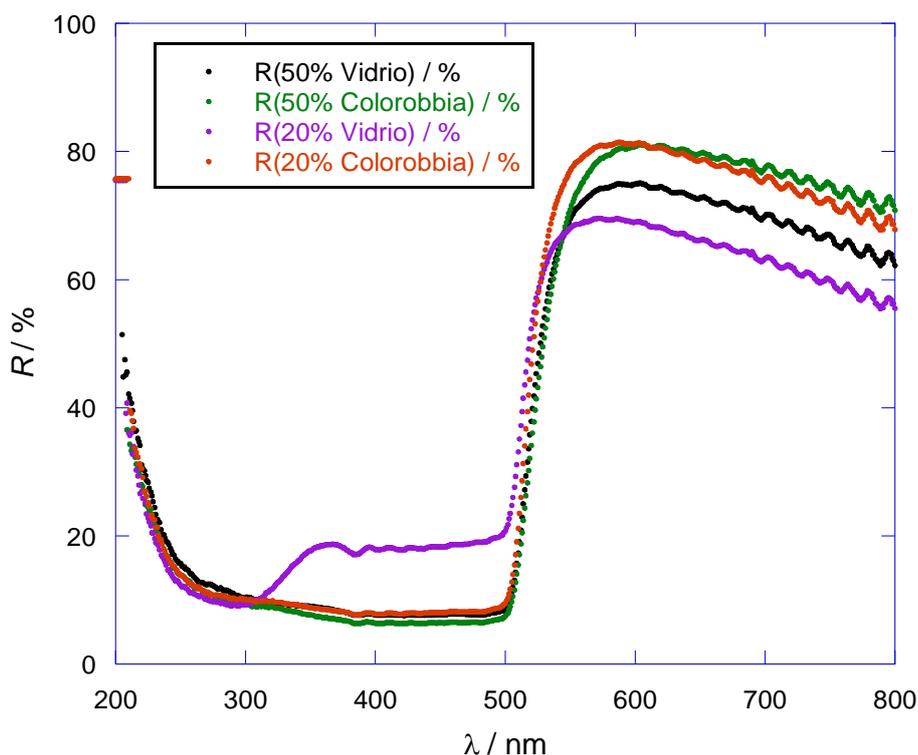


Figura 3.5. Reflectancia espectral de mosaicos fabricados con vidrio o con vidrio y colorante blanco, y pulverizados con distintas concentraciones de pigmento amarillo. Cortesía del ICV.

3.3.2 Cálculo de coordenadas de color y acuerdo con colorímetro

A partir de estas medidas de la reflectancia espectral se obtienen las coordenadas cromáticas haciendo uso del programa realizado y explicado en el apartado 2.4. Como el pigmento empleado es amarillo, se espera obtener unas coordenadas cromáticas que se sitúen dentro de dicha zona del espacio de color.

	Valores triestímulo	Coordenas cromáticas		Medida directa
Colorobbia 20%	$X = 13,2048$	$L^* = 44,0552$	$L^* = 44,0552$	$h = 90,46$
	$Y = 13,8764$	$a^* = 0,1023$	$C^* = 50,0968$	
	$Z = 2,0779$	$b^* = 50,0967$	$h^0 = 89,8829$	
Vidrio 20%	$X = 11,7772$	$L^* = 42,3386$	$L^* = 42,3386$	$h = 92,70$
	$Y = 12,7202$	$a^* = -2,1885$	$C^* = 31,8095$	
	$Z = 4,4420$	$b^* = 31,7341$	$h^0 = 93,9451$	
Colorobbia 50%	$X = 12,8627$	$L^* = 42,6009$	$L^* = 42,6009$	$h = 85,45$
	$Y = 12,8925$	$a^* = 4,1148$	$C^* = 51,6059$	
	$Z = 1,6602$	$b^* = 51,4415$	$h^0 = 85,4266$	
Vidrio 50%	$X = 12,1163$	$L^* = 41,9944$	$L^* = 41,9944$	$h = 87,08$
	$Y = 12,4964$	$a^* = 1,6648$	$C^* = 47,664$	
	$Z = 1,9532$	$b^* = 47,6350$	$h^0 = 87,9984$	

Tabla 3.2. Valores triestímulo XYZ y coordenadas cromáticas *Lab* y *LCh* de las pastillas sobre vidrio, y sobre vidrio con colorante blanco Colorobbia, al 20 y 50% de concentración de pigmento. La columna de la derecha recoge la coordenada tono, *h*, medida con colorímetro.

Efectivamente, las coordenadas obtenidas se corresponden con tonos amarillos (Figura 3.6). Cabe destacar que con colorante blanco en la base los valores de croma obtenidos son ligeramente mayores que cuando no lo hay, siendo más notable la diferencia cuando la cantidad de colorante es menor, caso para el cual el sustrato cobra mayor protagonismo.

Por otra parte, las luminancias más altas corresponden a los casos en los que la concentración de pigmento es menor. Esto es lógico dado que el pigmento es el responsable de la absorción. Aún así, en todos los casos la luminancia es similar.

En la columna derecha de la Tabla 3.2 se muestra el valor del tono *h* dado por el colorímetro para estas muestras, mostrando un acuerdo muy bueno. Dada la geometría de las muestras, las demás coordenadas no son fiables ya que se combinan con el blanco de la base utilizada.

3.4 Comparación coloreado en volumen y aerografía

En la presente sección, se comparan las coordenadas obtenidas de los dos tipos de pastilla que se han medido: azules coloreadas en volumen y amarillas mediante aerografía. La proyección de las tres coordenadas cromáticas obtenidas sobre el plano ab se representa en la Figura 3.6. Se unen las coordenadas del mismo tipo con distinta concentración.

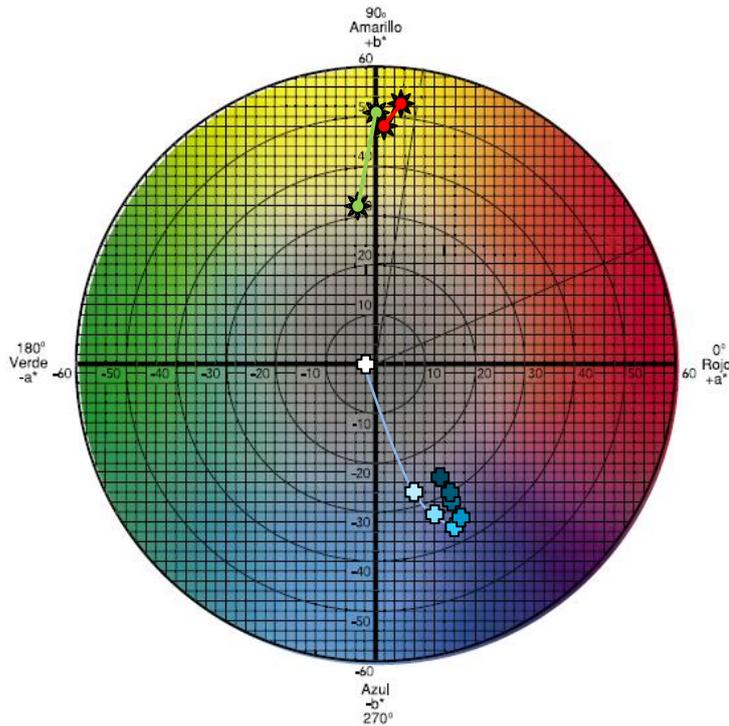


Figura 3.6. Diagrama ab con los puntos que determinan las coordenadas cromáticas de las cuatro pastillas amarillas que se han medido, marcados en rojo (50%) y verde (20%). Con cruces se indican las coordenadas de las muestras azules descritas en la sección 3.2.

Mediante inspección de la Tabla 3.2 y Figura 3.6 derivada de la misma y que incluye las coordenadas de las pastillas azules descritas en la sección 3.2, se comprueba cómo en los mosaicos fabricados con técnicas aerográficas el resultado obtenido se corresponde con valores altos de croma, mientras que en la pigmentación en volumen esta coordenada aumenta desde valores relativamente bajos hasta alcanzar un máximo antes del valor 40, un croma modesto en comparación con las muestras aerografiadas.

Los altos valores de esta coordenada para aerografía son los que inspiraron el nombre comercial de la serie: “Serie Chroma”.

En el caso de la coloración en volumen, se observa que, para concentraciones pequeñas, el croma crece progresivamente con la concentración, pero para concentraciones altas se alcanza un valor máximo a partir del cual decrece. Esto indica un límite de saturación y la existencia de un valor de la concentración que maximiza este efecto, lo cual visualmente se aprecia en que el color se vuelve cada vez más negro, regresando al origen de coordenadas o línea de grises.

En general, en el coloreado en volumen es necesario emplear una mayor cantidad de pigmento para conseguir un croma alto y que además es un valor muy limitado, mientras que en lo cual con aerografía se consiguen valores altos con menos cantidad neta. Este aspecto es de importancia económica, dado que los pigmentos son materias primas que encarecen el producto.

En este punto, cabría preguntarse por el origen de esta inflexión en la tendencia del croma al variar la concentración de pigmento y sobre la forma particular en que se produce. Se volverá sobre ello más adelante, cuando se presentan resultados del modelo numérico.

Capítulo 4. Modelo multicapa aplicado sobre mosaico vítreo

En este último capítulo, se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo numérico al sistema físico. Con ello, se pretende dar aplicación a todo lo estudiado, con el fin de poder sacar resultados provechosos a nivel industrial y demostrar su consistencia.

En la primera parte se explican los valores de las magnitudes físicas que intervienen, necesarias para después calcular las reflectancias espectrales y, a partir de ellas las coordenadas cromáticas. En la segunda y tercera secciones, se aplica el modelo al mosaico coloreado en volumen y al aerografiado respectivamente.

4.1 Implementación del modelo: sistema físico

Espesor (X)

En el caso del coloreado en volumen, el valor del espesor se encuentra en torno a los 3 mm. Esto se debe a considerar que todas las capas en las que se discretiza el mosaico (todo su volumen) poseen la misma concentración de pigmento.

Para el caso de aerografía, en el que X representa el espesor de mosaico pigmentado, es posible obtener esta magnitud a través de fotografías realizadas con microscopio óptico. Por cortesía del ICV, se muestra en Figura 4.1 una micrografía óptica del corte transversal de los mosaicos amarillos medidos en el Capítulo 3.

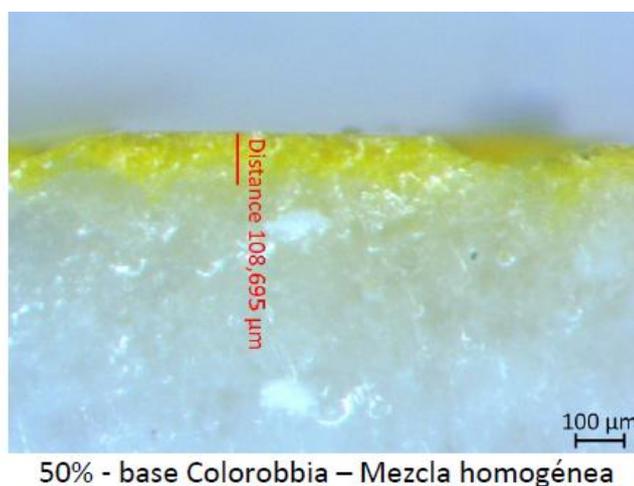


Figura 4.1. Micrografía óptica del corte transversal de un mosaico amarillo. (ICV)

Como se indica en esta imagen, el espesor anteriormente denotado como X es del orden de 100 μm . Se adopta la aproximación de que la distribución de colorante es uniforme y termina abruptamente. Al discretizar en 100 capas, aplicando el modelo numérico, se deduce que cada capa mide 1 μm .

Sustrato

En el caso del coloreado en volumen, se toma un valor alto de R_g , correspondiente al medio blanco que se situó bajo el mosaico durante las medidas experimentales.

En el caso de aerografía, se considera como medio material, la zona pigmentada (Figura 4.1); mientras el resto de mosaico sin pigmento (la base blanca), es el sustrato. En este caso, hay dos valores de reflectancia del sustrato, R_g . El valor de las pastillas con colorante blanco en la base se conoce gracias a las medidas realizadas sobre el colorante blanco Colorobbia con el que se fabricó. En relación a las pastillas con sólo vidrio en la base, se elige un valor bajo de R_g ($R_g=0,4$).

Propiedades

Para dar valores a las probabilidades de absorción y *scattering* se toma la distribución espectral aproximada de K/S , obtenida a partir de los pigmentos en polvo, con S constante espacial y espectralmente. Los valores de K y S escogidos deberán ser consistentes con el hecho de que el vidrio sinterizado es más difusor que una capa esmaltada. Por tanto, en el coloreado en volumen S será mayor que en aerografía.

4.2 Cálculo de $R(\lambda)$ y coordenadas cromáticas para coloreado en volumen

A continuación se calcula la reflectancia espectral correspondiente a los mosaicos azules coloreados en volumen, para ocho valores crecientes de la concentración. De las mismas, se obtendrán las coordenadas cromáticas cuya proyección en el plano ab se comparará con las medidas del colorímetro (Tabla 4.1 y Figura 4.2).

Para ello, se parte de un valor de S constante en todo el espectro, comparable o mayor que el de K , ya que el vidrio sinterizado es muy difusor. Para K se toma una distribución espectral correspondiente al colorante azul 2133, cuyo valor máximo se fija de manera que la discretización en capas sea suficientemente precisa. Para simular las distintas concentraciones, se aumenta K en la misma proporción que éstas, manteniendo fijas el resto de variables, como se indica en la Tabla 4.1. En esta tabla se indican únicamente los valores de la simulación correspondientes al punto señalado en Figura 4.2 y sucesivos, pues son los que tienen mayor probabilidad de coincidir con los experimentales.

Cabe destacar de la Figura 4.2 que tanto la evolución medida como la simulada presentan una inflexión característica que produce un valor máximo para la coordenada croma. Podría sugerirse que la explicación a este extraño comportamiento surge de la aparición de fenómenos de sombra entre partículas de pigmento, al alcanzarse un valor alto de concentración, u otros procesos que no se han tenido en cuenta. Sin embargo, el hecho de que el modelo, que no contempla estos fenómenos, reproduzca el comportamiento, lleva a la conclusión de que la explicación debe ser más sencilla. Una posibilidad es que el origen esté en la propia definición de los espacios de color, vistos en el Capítulo 2, y las dependencias no lineales que se reflejan en expresiones como la Eq. 12.

colorante	Coordenadas cromáticas		Condiciones
	simulación	Medidas	Simulación
0,05%	$L^* = 26,74$	$L^* = 45,48$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,005$
	$a^* = 6,8$ $26,09$	$a^* = 7,8$ $C=27,2$	
	$b^* = -25,2$ $h = -74,90$	$b^* = -26,0$ $h = -73,3$	
0,1%	$L^* = 20,96$	$L^* = 36,89$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,01$
	$a^* = 9,7$ $C = 29,68$	$a^* = 12,0$ $C = 33,1$	
	$b^* = -28,0$ $h = -70,89$	$b^* = -30,8$ $h = -68,7$	
0,2%	$L^* = 15,31$	$L^* = 29,81$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,02$
	$a^* = 12,2$ $C = 31,65$	$a^* = 15,7$ $C = 36,6$	
	$b^* = -29,2$ $h = -67,32$	$b^* = -33,1$ $h = -64,5$	
0,4%	$L^* = 10,04$	$L^* = 24,61$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,04$
	$a^* = 13,6$ $C = 31,52$	$a^* = 16,7$ $C = 35,3$	
	$b^* = -28,4$ $h = -64,41$	$b^* = -31,1$ $h = -61,8$	
0,6%	$L^* = 7,24$	$L^* = 21,98$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,06$
	$a^* = 13,9$ $C = 30,53$	$a^* = 15,4$ $C = 31,7$	
	$b^* = -27,2$ $h = -62,93$	$b^* = -27,7$ $h = -60,9$	
0,8%	$L^* = 5,37$	$L^* = 21,65$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,08$
	$a^* = 13,6$ $C = 29,19$	$a^* = 14,8$ $C = 30,2$	
	$b^* = -25,8$ $h = -62,20$	$b^* = -26,4$ $h = -60,8$	
1%	$L^* = 4,07$	$L^* = 20,20$	2000 capas; $R_g=0,9$ $S=0,0025$; $K_{m\acute{a}x}=0,1$
	$a^* = 13,2$ $C = 28,18$	$a^* = 13,1$ $C = 26,6$	
	$b^* = -24,9$ $h = -62,07$	$b^* = -23,2$ $h = -60,5$	

Tabla 4.1. Coordenadas cromáticas La^*b^* y LCh de las pastillas azules, obtenidas de la medida directa y comparación con las obtenidas con la simulación. Se adjuntan las condiciones para las que se obtuvieron estas coordenadas en la simulación.

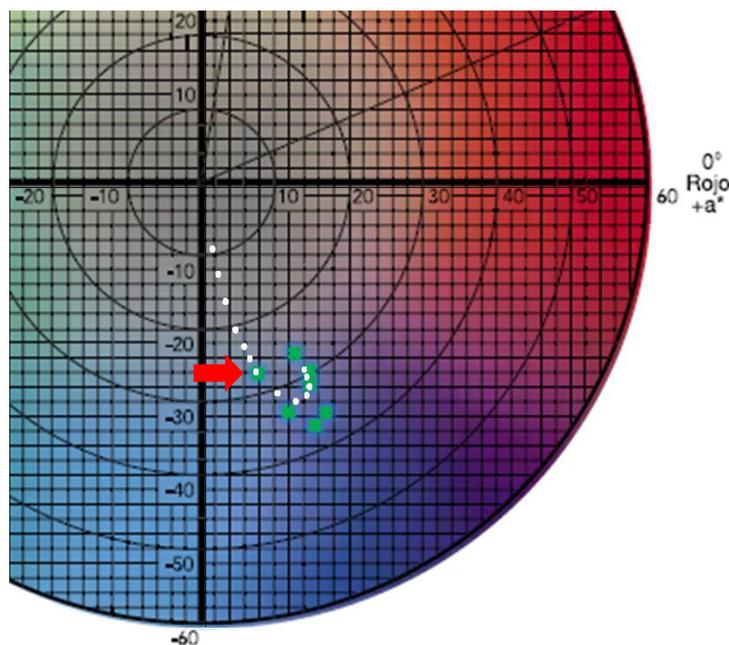


Figura 4.2. Ampliación del diagrama ab con los puntos blancos que determinan la evolución de las coordenadas calculadas. Las coordenadas de los mosaicos fabricados para la serie de siete concentraciones de azul, medidas con colorímetro, se representan en verde.

4.3 Cálculo de $R(\lambda)$ y coordenadas cromáticas para aerografía

A partir de la distribución espectral de K/S medida para el pigmento amarillo 2133, se calcula la reflectancia espectral de los mosaicos aerografiados. El objetivo consiste en obtener las coordenadas cromáticas de las cuatro pastillas, cuyos valores medidos son los que se mostraron en Tabla 3.2 para dos concentraciones y bases diferentes.

Los valores utilizados para el cálculo se muestran en la columna derecha de la Tabla 4.2, en la que los valores relativos de K se corresponden a la relación de concentraciones, y los de S son constantes en todos los casos, como corresponde a haber utilizado el mismo medio dispersor en todas las pastillas. No se toma un $R_g=0.9$, que es el valor de la reflectancia promedio del colorante blanco empleado, dado que al estar mezclado con el vidrio la reflectancia total es menor.

La proyección en el plano de las coordenadas de color que calcula el programa a partir de la reflectancia espectral se muestra en la Figura 4.3, junto con las medidas experimentalmente.

	Coordenas cromáticas		Condiciones
	medidas	simulación	simulación
<i>Colorobbia</i> 20%	$L^* = 44,06$	$L^* = 43,31$	100 capas; $R_g=0.7$; $S=0.0015$ cte; $K_{max}=0.01$
	$a^* = 0,10$ $C = 50,10$	$a^* = -4,24$ $C = 39,59$	
	$b^* = 50,10$ $h = 89,88$	$b^* = 39,36$ $h = 96,15$	
<i>Vidrio</i> 20%	$L^* = 42,34$	$L^* = 34,98$	100 capas; $R_g=0.4$; $S=0.0015$ cte; $K_{max}=0.01$
	$a^* = -2,19$ $C = 31,81$	$a^* = -3,75$ $C = 31,18$	
	$b^* = 31,73$ $h = 93,95$	$b^* = 30,96$ $h = 96,91$	
<i>Colorobbia</i> 50%	$L^* = 42,60$	$L^* = 42,05$	100 capas; $R_g=0.7$; $S=0.0015$ cte; $K_{max}=0.025$
	$a^* = 4,11$ $C = 51,61$	$a^* = -2,2$ $C = 58,45$	
	$b^* = 51,44$ $h = 85,43$	$b^* = 58,41$ $h = 92,16$	
<i>Vidrio</i> 50%	$L^* = 41,99$	$L^* = 33,90$	100 capas; $R_g=0.4$; $S=0.0015$ cte; $K_{max}=0.025$
	$a^* = 1,66$ $C = 47,66$	$a^* = -1,98$ $C = 46,21$	
	$b^* = 47,64$ $h = 88,00$	$b^* = 46,17$ $h = 92,46$	

Tabla 4.2. Coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$ y LCh de las pastillas amarillas, obtenidas de la medida directa de la reflectancia y comparación con las obtenidas con la simulación. Se adjuntan las condiciones para las que se obtuvieron estas coordenadas en la simulación.

La razón por la cual en esta simulación se eligen valores de S menores que los de K radica en que la capa aerografiada de la superficie vitrifica (a modo de esmalte), por lo que el medio es menos difusor que en el caso de la sinterización sin esmaltado.

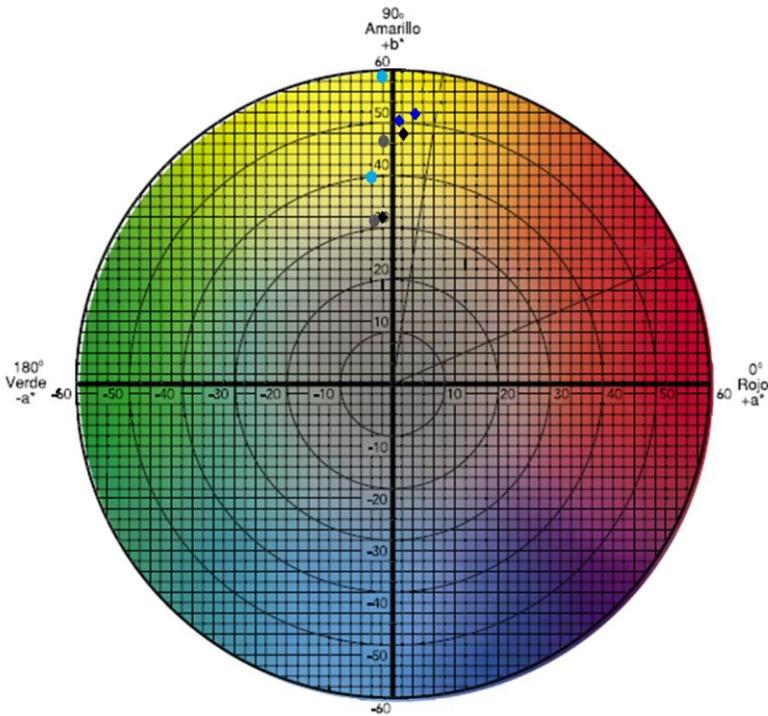


Figura 4.3. Diagrama ab representando en gris la serie en las condiciones de las pastillas amarillas con base de vidrio con la medida experimental en negro. En azul claro las obtenidas con las de base con blanco Colorobbia y la medida experimental en azul oscuro.

En la Figura 4.3, se observa que los dos puntos de la serie “sólo vidrio” en la base se corresponden bastante bien con los dos puntos medidos experimentalmente, mientras que en la otra serie se alcanza un valor de cromía mucho mayor que el observado en las medidas.

Destacar la consistencia de los resultados, subrayando que los valores del coeficiente de absorción máximo del espectro (relacionado con la cantidad de pigmento) de las pastillas del 50% de colorante son 2,5 veces mayores que los correspondientes a las del 20%, al igual que las concentraciones de pigmento.

El acuerdo alcanzado entre las medidas experimentales y los resultados obtenidos con el modelo numérico para las condiciones expuestas en la última columna de la Tabla 4.2, permite disponer de un punto de partida en cuanto a los valores de los parámetros físicos que debemos implementar en la simulación.

Conclusiones

A continuación se procede a resumir los resultados alcanzados y las principales conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo. Así mismo, se detallan las principales tareas formativas llevadas a cabo, y las potenciales aplicaciones de este estudio.

1. Resumen y Conclusiones

El presente Trabajo de Fin de Grado ha permitido, en primer lugar, aclarar conceptos en relación a la Teoría de Kubelka-Munk de difusión de luz por superficies, y en concreto en torno a la aplicabilidad de las ecuaciones aproximadas. Es decir, la posibilidad de ignorar las ecuaciones exactas, o incluso la presencia de un sustrato, resulta muy interesante, pero recurrir a ella sin cumplir las condiciones adecuadas puede inducir errores muy graves.

En cuanto a la metodología, este trabajo ha proporcionado una herramienta muy potente: el modelo numérico tipo Monte-Carlo aplicado a un medio multicapa. El modelo ha sido sometido a diversas pruebas de consistencia y ha mostrado su fiabilidad. Se trata de una herramienta que no sólo es tan válida como la teoría exacta, sino que ya no está sujeta a las condiciones iniciales de la Teoría (homogeneidad, difusión isótropa). Por ello, puede ser aplicada con garantías sobre otros sistemas menos restrictivos, aportando además el valor añadido del conocimiento de la distribución espacial y temporal de la radiación electromagnética.

Al aplicar el modelo numérico a un problema y un sistema físico concretos, como es la simulación de la variación de concentración de pigmento en la fabricación de mosaico vítreo, se han obtenido unos acuerdos satisfactorios. Al compararlos con los valores experimentales sobre el espacio de color, se observa que el modelo numérico es capaz de reproducir un comportamiento complejo, como es la inversión de la coordenada de croma. Este resultado sugiere que el método puede ser adecuado desde el punto de vista industrial para optimizar concentraciones.

Además, y debido al carácter aditivo de la probabilidad de absorción, es posible anticipar una cierta capacidad de predicción de itinerarios en el espacio de color, tanto para un pigmento como para mezclas de varios.

Al aplicarlo al mosaico aerografiado, se ha comprobado que el modelo numérico predice valores altos de croma, como corresponde a las muestras fabricadas con esta técnica de coloreado.

2. Tareas formativas

Las tareas que se han realizado durante este Trabajo de Fin de Grado se enumeran brevemente a continuación:

- ❖ Revisión bibliográfica y estudio del estado del arte en el tema de color y Teoría de Kubelka-Munk.
- ❖ Implementación, en lenguaje de programación con Matlab, del programa monocromático de cálculo de reflectancia a todo el espectro de longitudes de onda.
- ❖ Implementación en lenguaje de programación con Matlab del programa de conversión de reflectancias espectrales a valores triestímulo y coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$ y LCh .
- ❖ Fabricación de muestras de mosaico, desde el principio del proceso, para los dos tipos de muestra utilizados.
- ❖ Uso de instrumentos de medida ópticos: colorímetro y espectrómetro.
- ❖ Realización de pruebas de consistencia de un modelo de simulación Monte-Carlo.
- ❖ Implementación del modelo numérico sobre un sistema físico real.
- ❖ Análisis y comparativa de resultados numéricos frente a datos experimentales.

3. Proyección de Futuro

Este trabajo sienta las bases de un estudio potencialmente desarrollable y abre nuevas posibilidades de avances aplicables al mundo empresarial. Algunas de las proyecciones de futuro posibles son las siguientes:

- ❖ Generalización de las series de mosaico coloreado. En este trabajo se han estudiado los colorantes azul y amarillo, por lo que se podrían continuar los cálculos con otros muchos pigmentos diferentes.
- ❖ Estudio de mezclas. Una de las propiedades más interesantes de la Teoría de Kubelka-Munk es que permite la adición de absorbentes, hecho que también permite el modelo Monte-Carlo. De este modo, combinando probabilidades de absorción y scattering de diversos colorantes se puede predecir el color de este tipo de muestras, ahorrando pruebas de combinación de colorante y el tiempo que conlleva la producción de las mismas.
- ❖ Medios no uniformes. En el caso de aerografía, se tomó la aproximación de que la capa pigmentada presentaba un límite definido. En la realidad, la concentración de pigmento disminuye desde la superficie aerografiada hasta la base de la pastilla de forma no homogénea. Tomando diferentes probabilidades de absorción y scattering en cada capa del modelo, según la concentración de pigmento, se modelaría esta situación.
- ❖ Aplicaciones industriales. El modelo numérico permite obtener la cantidad de colorante necesaria para optimizar el croma (la adición de más colorante sólo conlleva un gasto económico innecesario). Así mismo, podría ayudar en el proceso de control de calidad, prediciendo los valores de fabricación que permiten cumplir las especificaciones relativas a la tolerancia visual en todo el diagrama de color.

Referencias

- [1] RAE. Definición de color según la RAE. Sitio web. Visitado el día 22/03/2016:
<http://dle.rae.es/?id=9qYXXhD>
- [2] B. Philips-Invernizzi, D. Dupont, and C. Cazé “Bibliographical review for reflectance of diffusing media,” Opt. Eng. 40, 1082–1092 (2001)
- [3] P. Kubelka, F. Munk, “An article on optics of paint layers,” Z. Tech. Phys. 12, 593–609 (1931)
- [4] Hispano Italiana de Revestimientos SA, Hisbalit. www.hisbalit.es/
- [5] J. H. Nobbs, “Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance,” Rev. Prog. Color. 15, 66–75 (1985)
- [6] Konica Minolta Sensing, “Precise color communication: color control from perception to instrumentation,” 5-57 (2007)
- [7] Color Adobe. Círculo cromático. Sitio web. Visitado el día 23/03/2016:
<https://color.adobe.com/es/>
- [8] Sitio web. Visitado el día 19/04/2016:
<http://sensing.konicaminolta.com.mx/2015/08/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lch/>
- [9] HyperPhysics. Sitio web, visitado el día 2/6/2016:
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/vision/colper.html#c2>
- [10] A. Sharma, “Understanding color management,” Opt. Eng. 17, 340-352 (2004)
- [11] A. Ford, A. Roberts, “Colour Space Conversions,” 9-11 (1998)
- [12] Diagrama espacio de color $L^*a^*b^*$. Sitio web. Visitado el día 18/04/2016:
http://www.mdpi.com/sensors/sensors-14-11943/article_deploy/html/images/sensors-14-11943f2-1024.png
- [13] Diagrama espacio de color $L^*C^*h^*$. Sitio web. Visitado el día 18/04/2016:
<http://www.mathworks.com/help/images/hsvcone.gif>
- [14] Diagrama de color. Sitio web. Visitado el día 19/05/2016:
<http://www.quantotec.com/sp/Colorimetria.htm>
- [15] Datos de iluminantes A y D65. Sitio web. Visitado el día 22/04/2016:
<http://www.cis.rit.edu/research/mcsl2/online/cie.php>
- [16] F. W. Jr. Billmeyer, M. Saltzman, “Principles of Color Technology”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- [17] P. Capilla, J. M. Artigas, J. Pujol, “Fundamentos de colorimetría” 228, 200-210 (2002)
- [18] S. Govindjee, “Discoveries in photosynthesis,” Advances in photosynthesis and respiration. Springer, 20. Dordrecht (2005)

[19] Fotografía cloroplastos. Sitio web. Visitado el día 20/05/2016:
https://es.wikipedia.org/wiki/Clorofila#/media/File:Clorofila_3.jpg

[20] Hoja verde. Sitio web. Visitado el día 19/05/2016:
<http://imagenesyfotografias.blogspot.com.es/2011/05/hoja-verde-en-el-campo.html>

[21] D. T. Goldberg, "Advanced Placement Biology" 2nd edition. Barron's. New York (2007)