

Utilização de Análise em Componentes Principais na caracterização de minerais industriais para indústria de tintas.

P.N. Conceição¹, C.D. Castro¹, C.O. Petter²

1 - Centro de Tecnologia - Laboratório de Processamento Mineral Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Campus Agronomia, 9500. Caixa Postal: 15021. CEP 91.501 - 978-Porto Alegre - RS

E-mail: paulonc@ct.ufrgs.br

2 - Centro de Tecnologia - Laboratório de Processamento Mineral Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Campus Agronomia, 9500. Caixa Postal: 15021. CEP 91.501-978 - Porto Alegre - RS

E-mail: epetter@ufrgs.br

RESUMO

O presente estudo tem o objetivo de introduzir a utilização de Análise Multivariada de Dados, aqui representada pela Análise em Componentes Principais (PCA), no auxílio ao formulador de tintas, no tocante à escolha de qual carga mineral será usada na tinta. Este auxílio visa fornecer instrumentos que possibilitem ao formulador determinar de que maneira o mineral industrial atua sobre as propriedades finais da tinta. Assim, a indústria de tintas poderá trabalhar em parceria com a indústria mineira de forma a buscarem cargas minerais que interajam de forma previsível com os componentes da formulação. A seleção mais precisa das cargas por meio de uma melhor compreensão das suas propriedades funcionais inevitavelmente aumentará o valor agregado destes minerais. Foram avaliadas vinte cargas minerais, compreendendo: caulins, carbonatos calcíticos e dolomíticos, sílica, filito e agalmatolito. As cargas foram aplicadas em uma formulação de tinta com 8% de pigmento primário (TiO₂), e 30% de carga. Na formulação, todos os componentes da tinta permaneceram fixos, foram variados somente os tipos de cargas e a combinação destas, dentro do percentual de 30%. A análise em componentes principais mostrou que é possível sua utilização como auxiliar na formulação indicando, para a tinta estudada, quais as melhores combinações de carga para otimizar as propriedades finais da tinta.

PALAVRAS-CHAVE: minerais industriais, análise em componentes principais, tinta.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de tintas é um setor extremamente competitivo, onde os fabricantes de tintas buscam a todo o momento a melhora dos seus produtos, além da redução de custo visando à obtenção de um maior percentual do mercado. Os minerais industriais, utilizados como *fillers* funcionais, são de grande importância no processo de produção de uma tinta. Além de serem usados para diminuir custos por meio da redução do principal opacificante que é o TiO_2 , também são usados para otimizar as propriedades estruturais da película-seca de uma tinta. Inúmeros são os minerais industriais usados como *fillers* funcionais ou cargas minerais (Peter, 2002). Os fatores que regem a escolha de uma ou outra carga estão ligados à estrutura do mineral que é influenciada pela forma da partícula; a fração volumétrica que a carga ocupa na película que é determinada pela forma, tamanho da partícula e peso específico; a compatibilidade entre resina e carga que é função de propriedades físico-químicas da superfície das partículas e é medida por meio da absorção em óleo da carga (Hare, 2002). Esses fatores fazem com que as características das cargas flutuem muito no tocante a tamanho, forma, distribuição granulométrica, absorção, peso específico e índice de refração. Essa complexa quantidade de variáveis, força os formuladores a recorrerem a métodos empíricos para melhorar a *performance* das formulações, que podem utilizar 2, 3 ou mais cargas em conjunto (Kippax, 2003). A seleção do conjunto de cargas que atenda as necessidades do formulador torna a tarefa mais difícil ainda, tornando o ajuste da formulação um processo de tentativa e erro. Há muito, faz-se necessário à introdução de técnicas matemáticas e computacionais que possam auxiliar o formulador no entendimento das propriedades que as cargas conferem as tintas e na seleção dessas cargas. Técnicas da estatística tradicional, que levam em consideração na sua utilização, extensas matrizes de dados, podem conduzir o experimentador a resultados menos precisos, devido a ruídos causados por colinearidade dos dados (Höskuldsson, 1996). Assim, a utilização de estatística multivariada, na forma da análise em componentes principais, que objetivam a redução dimensional de um conjunto de dados indicando as variáveis que melhor explicam a estrutura em estudo, é mais precisa e torna-se cada vez mais popular e de uso universal (Reinikainen, 2003). A utilização de estatística multivariada permite que a avaliação da influência das variáveis na informação que se deseja extrair dos dados seja feita de forma global, sendo possível observar as correlações entre elas (Ribeiro, 2001). O objetivo do presente estudo consiste, segundo a análise em componentes principais, auxiliar o formulador a escolher a(s) carga(s) que melhore(m) as propriedades finais de uma tinta e correlacionar a influência que as cargas minerais exercem nesta tinta.

2. APLICAÇÃO DE CARGAS MINERAIS EM FORMULAÇÃO DE TINTA

As tintas são definidas como uma composição química, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um líquido (veículo) que os faz sofrer um processo de cura (secagem) quando aplicado em camadas finas sobre uma superfície (madeira, pedra, metal, etc), formando um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme, após seco, forma um revestimento sólido e aderente, tendo a finalidade de proteger e embelezar as superfícies. A composição de uma tinta é dividida em quatro partes: resinas, pigmentos, solventes e aditivos. A resina, que pode ser designada também por *veículo*, *suporte* ou *ligante*, é um componente da tinta que desempenha uma função de grande importância na formação da camada. Os pigmentos são sólidos com granulometria bastante fina, insolúveis no veículo da tinta, responsáveis principalmente pelo comportamento da aparência da camada. São divididos em pigmentos primários ou ativos que conferem cor/opacidade e inertes (cargas minerais) que conferem certas propriedades óticas e estruturais, tais como: diminuição de brilho e maior consistência. O solvente é usado numa tinta para modificar a sua viscosidade ou consistência, de maneira a se obter uma aplicação uniforme. Os aditivos são aquelas substâncias que, ao serem adicionados à formulação, atuam de uma forma complementar das funções desempenhadas pelos principais componentes sólidos e líquidos da camada, no caso os pigmentos, os veículos e os solventes.

2.1. Formulação

No presente estudo foi avaliada uma formulação de tinta fosca imobiliária branca base água, contendo os seguintes percentuais para os componentes:

Resina = 11%

Pigmento = 38% (8% de TiO_2 e 30% de carga)

Solvente = 48,5% de água

Aditivos = 2,5% (dispersante, bactericida, biocida, antiespumante, tensoativo, espessante e coalescente).

As tintas foram fabricadas utilizando-se dispersor tipo *cowles* em agitador de bancada. As aplicações para posterior medição de parâmetros como razão de contraste e cor foram feitas em cartolinas leneta, contendo uma faixa preta, com extensor de 100 μm . Além destes parâmetros, também foram considerados outros como PVC, brilho, viscosidade, estabilidade, pH. Esses parâmetros foram escolhidos, pois representam as principais qualidades que uma película com função protetora e decorativa deve ter, que são opacidade, cor, estabilidade. O enfoque principal do estudo foi à opacidade, aqui representada pela razão de contraste, crucial na economia do TiO_2 .

Todos os componentes da tinta foram mantidos constante durante todos os ensaios. A única alteração foi quanto ao tipo de carga mineral utilizada e as combinações destas nos 30% destinados a carga mineral.

Foram avaliadas vinte cargas minerais sendo classificadas em caulins, carbonatos, sílicas, fílitto e agalmatolito. As cargas foram adicionadas na formulação de forma isolada e de forma combinada. Isoladas, para que se pudesse identificar a influência que cada carga exerce sob as propriedades finas da tinta. Combinadas, para verificar as interações entre cargas e como elas afetam o produto final. Para cada carga foram medidos: tamanho médio de partícula, peso específico, alvura, absorção em óleo, índice de refração, razão de contraste.

3. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise das componentes principais PCA (do inglês *principal component analysis*), é um método para decompor uma matriz de dados X de posto r (ou *rank* r), como uma soma de matrizes de posto igual a 1, onde posto é um número que expressa a dimensão de uma matriz. Essas novas matrizes de posto 1 são produtos de vetores chamados *scores* t_r e *loadings* p_r . Estes *scores* e *loadings* podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como na equação 1.

$$X = T.P' \text{ ou } X = t_1 p_1' + t_2 p_2' + \dots + t_r p_r' \quad (1)$$

Onde r é o número de componentes escolhido.

No Quadro I está ilustrada a representação da matriz de dados e na figura 1, tem-se a representação da matriz de dados decomposta em matrizes *scores* e *loadings*.

Quadro I: representação da matriz de dados X .

	Variável1	Variável2	Variável3	...	Variávelm
Amostra1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1m}
Amostra2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2m}
Amostras3	X_{31}	X_{32}	X_{33}	...	X_{3m}
...				...	
...				...	
Amostra n	X_{n1}	X_{n2}	X_{n3}	...	X_{nm}

$$X = \begin{matrix} m \\ \begin{matrix} | & & | & & | & & | \\ \hline & & & & & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} 1 \\ \begin{matrix} | & & | \\ \hline & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} t_1' \begin{matrix} m \\ \begin{matrix} | & & | & & | \\ \hline & & & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} + \begin{matrix} 1 \\ \begin{matrix} | & & | \\ \hline & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} t_2' \begin{matrix} m \\ \begin{matrix} | & & | & & | \\ \hline & & & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} 1 \\ \begin{matrix} | & & | \\ \hline & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix} t_r' \begin{matrix} m \\ \begin{matrix} | & & | & & | \\ \hline & & & & \\ \hline \end{matrix} \end{matrix}$$

Figura 1. Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.

Para exemplificar t_r e p_r' , tem-se na Figura 2 a ilustração no plano bidimensional de duas variáveis x_1 e x_2 . A Figura 2A mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da

Figura 2B. Os *scores* t_r formarão a matriz T e são as projeções das n amostras na direção da componente principal e os *loadings* p_r formaram a matriz P e são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável. A matriz P também é conhecida como matriz dos pesos e, cada vetor coluna corresponde aos pesos que cada variável possui na combinação linear das r componentes geradas (Ribeiro, 2001).

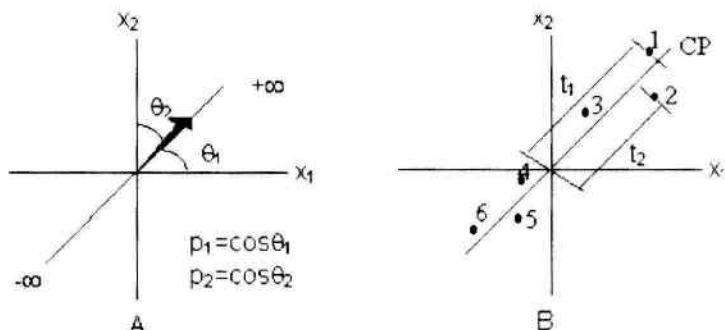


Figura 2. Uma componente principal no caso de duas variáveis: (A) *loadings* são os ângulos do vetor direção; (B) *scores* são as projeções das amostras (1-6) na direção da componente principal. Note que os dados são centrados na média.

Em síntese a PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados que se baseia nas combinações lineares das variáveis originais e a melhor visualização desses dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades das cargas minerais

Na tabela 1 constam os parâmetros medidos para cada carga utilizada, onde as siglas PCC, para carbonato de cálcio precipitado, GCC, para carbonato de cálcio moído (F=fino e G=grosso) e MCC para calcita micronizada. Foram avaliados nove tipos de caulins, possuindo granulometria que variam de um tamanho médio de 0,32 μm a 8,01 μm . As amostras mais grossas ficaram por conta dos carbonatos naturais e da dolomita. Os D50 foram medidos mediante utilização de difratômetro laser da marca CILAS. As alvuras (ISO 2470 BR) variam de 69 % (cor cinza) até 95,97% para as cargas ditas superbrancas. As absorções em óleo (ASTM D281-95) revelaram valores baixos principalmente para as dolomitas, intermediário para os caulins e alto para o carbonato precipitado. Para as razões de contraste (NBR 14942), a maioria dos caulins apresentou contraste de bom a ótimo, os carbonatos com exceção do precipitado não conseguem fornecer coberturas aceitáveis, isso quando se analisa somente a cobertura da carga. Isso ocorre devido os caulins é o carbonato precipitado apresentarem menor tamanho de partícula e maior absorção em óleo que as outras cargas.

Tabela 1: Propriedades das cargas minerais.

Carga	D50 (μm)	Alvura (%)	Absorção óleo (g/100g)	Razão contraste (%)
Caulim1	1,13	82,77	41,00	95,06
Caulim2	0,70	83,03	40,00	93,49
Caulim3	3,31	83,25	44,00	92,80
Caulim4	7,35	81,26	39,00	79,90
Caulim5	8,01	81,06	41,00	80,23
Caulim6	0,32	71,95	52,00	94,27

Caulim7	3,79	82,89	34,00	85,50
Caulim8	2,64	88,24	41,00	93,09
Caulim9	4,63	81,44	38,00	79,50
PCC1	3,13	95,59	60,00	89,73
PCC2	3,86	83,11	22,00	65,78
GCC	13,46	93,94	20,00	Muito baixa
GCCF	6,85	94,21	27,00	Muito baixa
GCCG	23,79	93,11	18,00	Muito baixa
MCC	5,77	95,97	23,00	Muito baixa
Dolomita1	13,89	92,63	16,00	Muito baixa
Dolomita2	5,80	89,00	16,00	Muito baixa
Silica	3,72	87,90	29,00	68,70
Filito	7,84	69,00	36,00	67,30
Agalmatolito	9,34	82,86	34	79,81
Muito baixa refere-se a razão de contraste inferior a 50%				

4.2. Propriedades das tintas

Na Tabela II constam as propriedades que foram medidas para as tintas com monocarga. A maioria das tintas apresentou razão de contraste de boa a ótima (acima de 80%), principalmente os caulins e o PCC1, os piores resultados estão entre os carbonatos naturais. A melhor alvura foi a do PCC1, alguns caulins ficaram acima dos 87% e as demais cargas abaixo de valor. Para viscosidade, considerando-se um limite inferior de aceite de 85KU, apenas três tintas ficaram abaixo desse valor. Os valores de pH e a estabilidade ficaram dentro dos limites aceitáveis, entre 8 e 9 e estável, respectivamente.

Tabela II: propriedades das tintas utilizando na formulação apenas uma carga.

Tinta monocarga	Razão Contraste Película-seca	Alvura Película-seca	Viscosidade KU
Caulim1	93,03	87,70	86
Caulim2	96,04	87,82	89
Caulim3	94,51	86,63	91
Caulim4	91,52	81,58	83
Caulim5	90,95	85,93	88
Caulim6	92,73	83,14	99
Caulim7	83,48	87,90	97
Caulim8	93,39	87,72	93
Caulim9	93,36	83,83	91
PCC1	95,26	90,32	85
PCC2	82,80	80,39	89
GCC	68,49	83,50	83
GCCF	67,07	84,50	86
GCCG	66,77	82,53	89
MCC	84,68	84,62	83
DOLOMITA1	68,23	82,90	99
DOLOMITA2	75,74	82,41	95
SILICA	83,64	84,42	94
FILITO	89,49	78,87	86
Agalmatolito	89,26	85,27	93

Na Tabela III têm-se, os resultados para as tintas com misturas de cargas. As combinações foram realizadas da seguinte forma: dos 30% relativos a carga, fixou-se 10% para PCC1 e 10% para GCC (combinação muito utilizada em tintas foscas comerciais e que visam a redução do dióxido de titânio), os outros 10% da formulação foram completados com as cargas caulim1 (MIX1), caulim2 (MIX2), caulim3 (MIX3), dolomita2 (MIX4), caulim8 (MIX5), caulim9 (MIX6), agalmatolito (MIX7), MCC (MIX8), PCC2 (MIX9), dolomita1 (MIX10), caulim6

(MIX11), filito (MIX12), caulim7 (MIX13). As razões de contraste apresentaram bons valores os destaques foram o MIX3 e MIX11, com exceção do MIX10 que ficou abaixo dos 85%.

Tabela III: Propriedades das tintas com policarga.

Tinta policarga	Razão Contraste Película-seca	Alvura Película-seca	Viscosidade KU
MIX01	91.54	88.35	83
MIX02	93.12	88.34	87
MIX03	95.17	87.48	89
MIX04	85.71	86.20	95
MIX05	90.70	87.50	93
MIX06	88.99	85.73	94
MIX07	90.65	87.32	99
MIX08	81.97	86.18	83
MIX09	88.38	85.73	98
MIX10	84.38	85.77	94
MIX11	96.39	83.67	89
MIX12	87.13	83.73	94
MIX13	91.14	86.69	98

4.3. Análise em Componentes Principais

Os resultados e gráficos aqui mostrados referentes à análise em componentes principais, já passaram pela fase de otimização em que amostras anômalas e variáveis que não contribuíam para a explicação da variância total foram suprimidas. Cabe explicar, que parâmetros, como pH (8 a 9), brilho (< 5) e estabilidade (estável) serviram para qualificar as tintas e não são levados em consideração na análise, pois encontram-se dentro das faixas aceitáveis. Já os parâmetros viscosidade e alvura da carga e da película-seca, também são qualitativos para aprovar ou reprovar a carga ou a tinta. Entretanto, no caso específico da viscosidade além da carga outros fatores, como por exemplo, dispersante e/ou coalescente que podem ser específicos para cada carga, também podem colaborar para seu aumento ou diminuição fazendo com que o percentual de variância explicada pelas propriedades da carga seja baixo. Nos casos das alvuras, a alvura da carga, na prática não deveria ser um fator reprovador, pois na análise comparativa das alvuras de carga com as alvuras das respectivas películas-secas, observa-se que cargas ditas "superbrancas" podem apresentar alvura de película-seca até inferior as cargas de alvura bem inferior as "superbrancas".

Na Tabela IV constam as variâncias descritas pela análise em componentes principais. A PC1 corresponde a 66,77% da variância total dos dados, é insuficiente, pois a variância residual ainda é muito grande (33,23%); alguma informação relevante pode ter sido perdida, o que prejudicaria a descrição dos dados. Então é necessário usar outras componentes principais para que a variância residual seja reduzida aumentando, assim, o percentual da variância descrita pelas componentes principais, e conseqüentemente melhorando a descrição dos dados.

A PC2 descreve 20,07% da variância total, que é uma contribuição importante e que não pode ser excluída. Somando-a com a PC1, descrevem 86,85% da variância total. A PC3 descreve 7,63% e a PC4 4,42%, somando-as as PCs 1 e 2, obtém-se 98,9% que é uma excelente percentagem da variância total. A soma da quinta componente, poderia acarretar em adição de ruído, por isso foi excluída.

TabelaIV: Variâncias descritas pela análise em componentes principais.

Componente	Variância por PC %	Variância acumulada %
PC1	66,77	66,77
PC2	20,07	86,85
PC3	7,63	94,47
PC4	4,42	98,90
PC5	1,10	99,99

Na análise dos resultados das componentes principais é interessante que os gráficos de *scores* (Figura 3) e *loadings* (Figura 4) sejam observados conjuntamente para que se obtenham o máximo de informação. No gráfico dos

loadings, analisando a PC1, observa-se que as variáveis ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCCAR (razão de contraste da carga) e RCPS (razão de contraste da película-seca) possuem valores muito similares (0,47 0,51 e 0,51 respectivamente), o que se traduz em propriedades que têm um comportamento muito similar e que são diretamente correlacionadas. Assim, para este caso, quanto maior for ABSOLE e RCCAR maior será a RCPS da tinta. Ainda na PC1, o D50 está no lado oposto (sinal negativo) e possui praticamente o mesmo valor (-0,47) o que significa que quanto menor for o valor do D50 maior serão os valores de ABSOLE e de RCCAR, o que se refletirá numa maior RCPS da tinta. Na PC2, os valores de ABSOLE, RCCAR, RCPS e D50 são praticamente desprezíveis. Já a variável CONC (concentração de carga, 30% para monocarga e 10% para policarga – os outros 20% são para PCC e GCC) possui um valor bem elevado (0,96).

No gráfico dos *scores*, cada ponto corresponde uma tinta, ou seja, a variação que as propriedades da tinta sofrem ao ser variado o tipo de carga para uma mesma formulação. As diferenças de coordenadas de cada ponto revelam as peculiaridades de cada carga. Se a influência de todas as cargas na tinta fosse igual, teríamos no gráfico, somente um ponto. Pode-se observar dois agrupamentos: um no lado positivo da PC2 e o outro no lado negativo. Essa divisão sofre maior influência da variável CONC e divide as tintas monocarga das policarga, sendo que as tintas monocarga estão no lado positivo (superior) da PC2 e as policarga estão no lado negativo (inferior). Analisando o gráfico dos *scores* em função do D50, observa-se que as tintas nas quais foram utilizadas cargas com granulometria mais fina localizam-se mais à direita do gráfico (PC1 positiva), enquanto as mais grossas ficam mais à esquerda (PC1 negativa). Para as variáveis ABSOLE, RCCAR e RCPS, as tintas que possuem os maiores valores para essas variáveis situam-se no lado positivo da PC1 e as menores no lado negativo.

Ao considerar cada agrupamento, observa-se pequenos aglomerados de pontos com duas ou três amostras. Os aglomerados revelam tintas que têm comportamento similar apesar da variação da carga, ou seja, cargas diferentes que atuam de forma similar para uma mesma formulação. Com isso é possível saber se uma carga mineral pode ser utilizada como substituta de outra. Pelos agrupamentos também é possível ver que os carbonatos naturais são os que apresentam piores resultados. Os caulins são os melhores opacificantes, ou seja, conduziram aos melhores resultados de razão de contraste. Então, para que uma tinta tenha a propriedade razão de contraste da película-seca otimizada é necessário que a carga mineral tenha um conjunto de propriedades como granulometria fina, abaixo de 3 μm , tenha absorção em óleo acima de 34 g/100 g e razão de contraste da carga acima de 79%. A melhor performance da granulometria para diâmetros abaixo de 3 μm é explicada pelos fenômenos de espalhamento da luz, onde os melhores níveis de espalhamento de luz encontram-se quando as partículas têm diâmetro igual a metade do comprimento de onda da luz incidente (no caso da luz visível este valor é de 0,55 μm). O tamanho reduzido das partículas de caulim faz com que o opacificante primário que é o TiO_2 , com tamanho na ordem dos 0,5 μm , tenha sua superfície mais exposta e mais sujeita ao espalhamento da luz (Cutrone, 2002). A diminuição do índice de refração real do binômio resina/partícula devido ao ar que fica preso entre as partículas (partícula/ar/resina) causado por altos valores do PVC (> 70) melhora a opacificação (Paul, 2003). Essa condição, aliada ao grau de beneficiamento do caulim (delaminamento), transforma-o numa excelente carga.

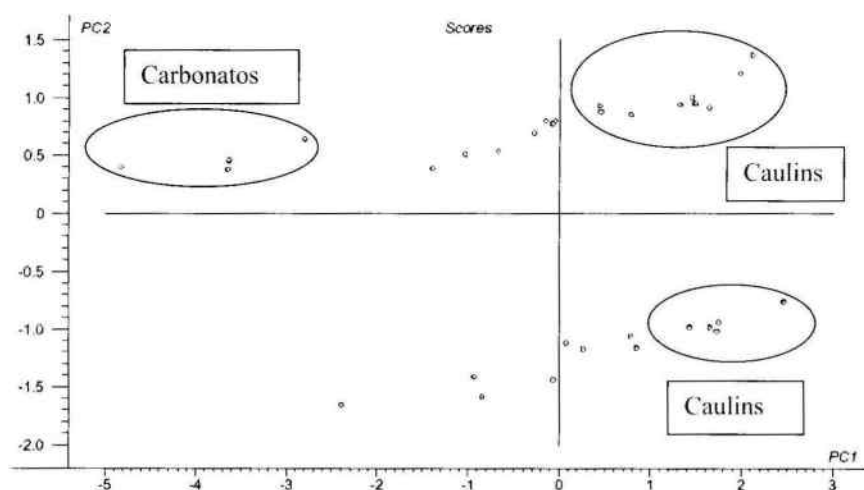


Figura3: Gráfico de escores mostrando a variação do tipo de carga nas tintas.

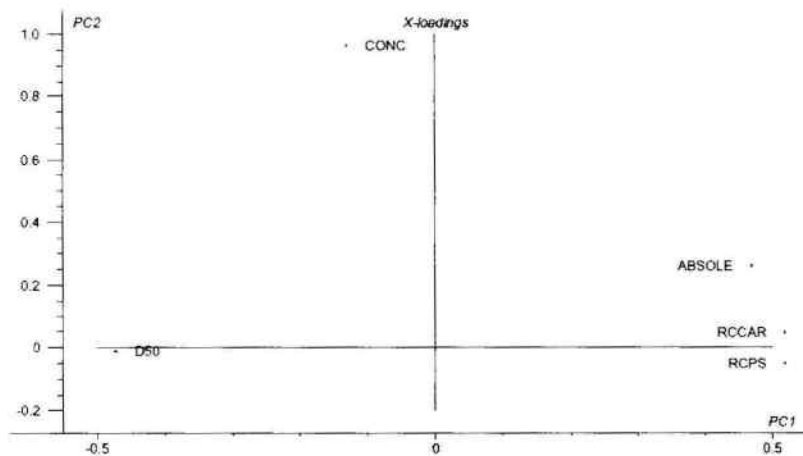


Figura 4: Gráfico de *loadings* mostrando as variáveis utilizadas na análise.

5. CONCLUSÃO

A utilização de análise em componentes principais consiste numa ferramenta de grande valia na correlação das propriedades das cargas minerais com as propriedades finais da tinta. Por meio dela é possível identificar quais propriedades têm maior ou menor influência no processo de avaliação de uma tinta, mostrando, inclusive, capacidade para classificar as tintas em função dos tipos e concentrações das cargas que estão sendo utilizadas. Assim, a análise em componentes principais pode ser usada como ferramenta útil na formulação de tintas capacitando o formulador a fazer comparações entre cargas minerais, além de proporcionar a seleção das melhores composições.

6. REFERÊNCIAS

- Cutrone, L. and Becherel, D. Interaction Between Fine Particle Extenders and Titanium Dioxide in Paints; Technical Report: Huntsman Tioxide, 2002. (<http://www.pcimag.com>)
- Hare C.; Beck R., Calgary, Alberta, Extenders, Canada, 2002, <http://www.paintquality.com>
- Höskuldsson, A. *Prediction Methods in Science and Technology*, Thor Publishing, Copenhagen, ISBN 87-985941-0-9, 1996
- Kippax, P., Why Particle Sizing? Product Manager Diffraction Systems/Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK, 2003 - www.malvern.co.uk
- Paul, F.D.; The Effect of Fine-Particle-Size Extenders and Entrapped Air on TiO₂ in Emulsion Paints, Huntsman Tioxide, Great Britain, Technical Report, 2003, <http://www.glidden.com>
- Peter, A.; Ciullo; Robinson S.; Functional Silicate Fillers: Basic Principles, 2002., <http://www.paintquality.com>
- Reinikainen, S.P., Höskuldsson A.; Method: Strategy in Modeling Dynamic Systems, *J. Chemom.*, 17, 130-139, 2003.
- Ribeiro, Fabiana Alves de Lima, Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, Campinas, SP: [s.n], 2001.