

Artigo

Avaliação de Equações Matemáticas para Predição de Parâmetros de Especificação do Diesel Brasileiro

de Oliveira, F. M.;* de Carvalho, L. S.; Almeida, S. Q.; Oliveira, K. G.; Urbina, M. M.; Pontes, L. A. M.; Campos, L. M. A.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2606-2621. Data de publicação na Web: 4 de novembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Mathematical Equations Evaluation for Prediction of Brazilian Diesel Specification Parameters

Abstract: In Brazil, the monitoring of commercial diesel quality follows quite consolidated procedures, however require equipment with high costs of operation and maintenance. In this work, mathematical equations available in the literature, were used for obtaining physico-chemical properties of the diesel fuel density, kinematic viscosity at 40 ° C, average boiling points, aniline point, API gravity, diesel index, cetane index and flash point, using experimental data such as atmospheric distillation (ASTM D86) and density (ASTM D4052). Values calculated of cetane index were compared with those obtained by ASTM methods, through the Student's t test (5% significance level), the mean absolute percentage error (MAPE), correlation coefficient, R, and boxplot graphical. For the three evaluated equations, the theoretical and experimental results of cetane index showed correlation coefficients near of unity. In relation to the Student t test, the IC_PA equation was more appropriate to the level of significance of 5%, with application of a mean absolute error of 0.425 and MAPE of 0.977%. This paper presents results that indicate the possibility of using of methodologies based on mathematical equations to predict cetane index of Brazilian diesel.

Keywords: Mathematical equations; monitoring; prediction of properties; Brazilian diesel; ANP.

Resumo

No Brasil, o monitoramento da qualidade do óleo diesel comercial segue procedimentos bastante consolidados, entretanto requerem equipamentos com elevados custos de operação e manutenção. Neste trabalho, foram utilizadas equações matemáticas, disponíveis na literatura, para a obtenção de propriedades físico-químicas do diesel, tais como, densidade, viscosidade cinemática a 40 °C, pontos de ebulição médios, ponto de anilina, grau API, índice de diesel, assim como o índice de cetano e o ponto de fulgor, utilizando dados experimentais de destilação atmosférica (ASTM D86) e massa específica (ASTM D4052). Valores do índice de cetano calculados foram comparados aos obtidos por metodologias ASTM, por meio do teste t de Student (nível de significância de 5%), do erro percentual absoluto médio (MAPE), coeficiente de correlação, R, e do *boxplot*. Para três equações avaliadas, os resultados teóricos e experimentais obtidos para o índice de cetano apresentaram coeficientes de correlação próximos a unidade. Com relação ao teste t de Student, a equação IC_PA foi mais adequada ao nível de significância de 5%, com aplicação de um erro médio absoluto de 0,425 e erro percentual de 0,977 %. Este trabalho apresenta resultados que indicam a possibilidade de uso de metodologias baseadas em equações matemáticas para a predição do número de cetano do diesel brasileiro.

Palavras-chave: Equações matemáticas; monitoramento; predição de propriedades; diesel brasileiro; ANP.

* Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil. Tel.: 0055(84) 33422323 R. 106.

✉ fernandamary_cdi@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150155](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150155)

Avaliação de Equações Matemáticas para Predição de Parâmetros de Especificação do Diesel Brasileiro

Fernanda Maria de Oliveira,^{a,*} Luciene S. de Carvalho,^a Selmo Q. Almeida,^b Keverson G. de Oliveira,^a Maritza M. Urbina,^c Luiz Antonio M. Pontes,^b Leila Maria A. Campos^b

^a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59078-970, Natal-RN, Brasil.

^b Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Rua Aristides, n° 2, Federação, CEP 40210-910, Salvador-BA, Brasil.

^c Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Engenharia Química, Av. Lourival Melo Mota, Tabuleiro dos Martins, s/n, CEP 57072-900, Maceió-AL, Brasil.

* fernandamary_cdi@hotmail.com

Recebido em 19 de agosto de 2015. Aceito para publicação em 29 de outubro de 2015

1. Introdução
2. Metodologia
 - 2.1. Metodologia Experimental – Normas ASTM
 - 2.2. Metodologia – Equações Matemáticas
 - 2.3. Análises Estatísticas
3. Resultados e Discussão
 - 3.1. Índice de Cetano
4. Conclusão

1. Introdução

O óleo diesel, combustível derivado do petróleo, tem fundamental importância no Brasil, principalmente no transporte rodoviário de passageiros e de cargas. Este combustível forma uma mistura complexa de n-parafinas, parafinas ramificadas, cicloalcanos de um a três anéis, hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleados. Além disso, são adicionados

melhoradores ao produto final para sua comercialização, tais como, anticorrosivos, antioxidantes, antiespumantes, desemulsificantes, desativadores de metais, dissipadores de cargas elétricas, detergentes, dispersantes e melhoradores de lubrificidade, escoamento e cetano, para enquadrar o produto dentro das especificações e garantir um bom desempenho dos motores.^{1,2}

Os motores do ciclo diesel utilizam o combustível sistema de combustão interna e ignição por compressão, que são empregados

principalmente em veículos que necessitam de alta potência³, e que nos últimos anos vêm atraindo o mercado mundial de veículos de carga leve.^{3,4} A tendência de utilização do motor a diesel tem sido crescente e impulsionada pelo modelo energético brasileiro, que se apoia, prioritariamente, no transporte de cargas por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem.⁴ Este consumo significativo, aproximadamente 80% do diesel ofertado em todo território nacional, via rede de estradas, faz desse combustível o derivado propulsor do refino em nosso país.⁵⁻⁷

O crescimento na produção e consumo do óleo diesel no Brasil, trouxeram problemas associados a não conformidades dos combustíveis, provocados por alterações nas suas propriedades, devido a adulteração durante o seu transporte e distribuição, com a adição de substâncias miscíveis e de baixo custo, por ação de fraudadores, visando aumentar as margens de lucro.^{2,6,8} Esta é uma atividade que causa inúmeros prejuízos financeiros e ambientais, além de danificar o motor dos veículos.^{9,10} Para minimizar tal ação, a ANP criou as resoluções, nº 50 de 23 de dezembro de 2013 (diesel de uso rodoviário) e nº 45 de 20 de dezembro de 2012 (diesel de uso não rodoviário),^{11,12} instituindo os parâmetros físico-químicos, seus limites de especificação e as metodologias de análise, baseadas em normas NBR e da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que devem ser adotadas para o monitoramento desse combustível.

Os principais parâmetros físico-químicos e as normas ASTM adotados pela ANP para monitorar a qualidade do diesel são, ponto de fulgor (ASTM D93), índice de cetano (ASTM-D613), destilação (ASTM D86), massa específica à 20 °C (ASTM D4052), tendo em vista a rotina de um laboratório de monitoramento. Dentre estes parâmetros, neste trabalho será avaliada a obtenção do índice de cetano, após aplicações de equações matemáticas e determinações experimentais. O índice de cetano é um parâmetro que está diretamente associado à

queima do combustível no motor e mede a qualidade de ignição do combustível.^{13,14} Esta propriedade é avaliada através da medição do atraso da ignição, que é o período entre a injeção e início da combustão¹⁵ e está associado de forma inversa ao número de cetano.^{5,13}

O teste de número de cetano é realizado em um motor mono-cilíndrico e o atraso de ignição do combustível obtido é comparado com o atraso de uma mistura de cetano e alfa-metil-naftaleno, com valor do índice de cetano conhecido, em conformidade com a norma ASTM D613.^{16,17} Embora seja um método de ensaio tradicional, é verificado que apresenta desvantagens, como a necessidade de um volume relativamente grande de amostra de combustível, consumo de tempo significativo e um elevado erro de reprodutibilidade.^{13,14,18} O uso do método ASTM D4737, que é baseado em uma correlação matemática, é facultado como alternativo ao método ASTM D613, no entanto possui limitações para diesel com adição de aditivo e biodiesel.¹⁹ Deste modo, tem sido necessário o desenvolvimento de métodos de estimativa que sejam mais práticos e confiáveis para prever o índice de cetano.^{20,21}

Diversos estudos têm sido desenvolvidos a fim de elaborar melhores testes em motores^{22,23} e desenvolver novos modelos correlativos para prever o índice de cetano, a partir de propriedades físico-químicas do combustível, que possam ser obtidas de forma mais rápida e confiável.¹⁸ Estão disponíveis na literatura variadas correlações com base em propriedades físico-químicas do diesel, tais como grau API, pontos de ebulição,⁵ pontos de anilina, dentre outras.²⁴⁻²⁸ Além destes, existem ainda estudos para obtenção de modelos de predição baseados na composição química, por meio de cromatografia a gás²⁹⁻³¹ ou a partir de diferentes métodos espectroscópicos como infravermelho com Transformada de Fourier^{32,33} e ressonância magnética nuclear.³⁴⁻³⁸

Neste trabalho, foram selecionadas equações matemáticas, da literatura

especializada, tais como Riazi (2005), Karonis *et al.* (1998) e API Technical Data Book (1997), que foram aplicadas na predição de diferentes propriedades do diesel. O principal foco desse estudo foram as equações baseadas direta ou indiretamente nos pontos de ebulição e a massa específica do diesel, pois são propriedades que fazem parte da rotina de testes para especificação do combustível.^{24,25} De modo empírico foram obtidos parâmetros para índice de cetano, e estes foram comparados com os resultados experimentais, obtidos por metodologias padrão, baseadas em normas ASTM. As diferenças entre os resultados foram avaliadas pelo teste t de *Student* pareado para amostras com distribuição normal, erro percentual absoluto médio (MAPE), coeficiente de correlação (R) e gráficos de Boxplot, que são utilizados para avaliar a distribuição empírica dos dados.

2. Metodologia

2.1. Metodologia Experimental

Inicialmente, foram selecionadas 162 amostras de óleo diesel B7, divididas em 03

grupos com diferentes teores máximos de enxofre 50 mg/kg, 500 mg/kg e 1800 mg/kg comercialmente denominadas S50, S500 e S1800. Os grupos foram compostos por 35 amostras de S50, 92 amostras S500 e 35 amostras S1800. Seguindo metodologias preconizadas pela ANP, para cada amostra foram realizadas análises experimentais de destilação – ASTM D86 –,³⁹ onde foram obtidas quatro temperaturas destilação correspondentes às porcentagens de destilado, T10%, T50%, T85% e T90%; massa específica a 20 °C (ME₂₀) – ASTM D4052 –,⁴⁰ índice de cetano (ICetano) – ASTM D4737 – ;¹⁹ ponto de fulgor (PtFulgor) – ASTM D93 –,⁴¹ e teor de enxofre (S) - ASTM D4294.⁴² As amostras de diesel estudadas neste trabalho foram obtidas em postos revendedores de combustível do Rio Grande do Norte.

Na Tabela 1, estão apresentadas algumas informações de propriedades físico-químicas obtidas por metodologias de análise padrão, seguindo normas ASTM utilizadas neste trabalho. O intervalo de variação dos parâmetros nas 162 amostras estudadas compreende os limites especificados pelas resoluções aprovadas para atestar a qualidade do diesel no Brasil, conforme as resoluções ANP n° 50 de 23 de dezembro de 2013 e ANP n° 45 de 20 de dezembro de 2012.

Tabela 1. Dados experimentais dos parâmetros de especificação das amostras de diesel

Parâmetros	Numero de Amostras	Unidade	Mínimos	Máximos	Desvio Padrão	Média / Mediana	Teste de Normalidade	ASTM	
Ponto de Fulgor	162	°C	38,0	69,0	5,8	57,3	Sim	D93	
Índice de Cetano	162	-	49,4	56,1	1,5	52,1	Sim	D4737	
Teor de Enxofre	S50	35	mg/kg	4,0	8,0	1,1	5,0	Não	D4294
	S500	92	mg/kg	82,0	1402,0	335,8	149,0	Não	D4294
	S1800	35	mg/kg	226,0	1831,0	271,6	1131,3	Sim	D4294
Massa Específica Destilação	162	kg/m ³	830,0	849,0	3,8	836,0	Não	D4052	
	T10%	162	°C	192,4	220,2	6,2	204,3	Sim	D86
	T50%	162	°C	260,7	307,9	6,4	284,5	Não	D86
	T85%	162	°C	318,3	363,7	11,2	347,9	Não	D86
	T90%	162	°C	327,8	383,7	13,2	361,9	Não	D86

S50, S500 e S1800 – Teor de enxofre 50 mg/kg, 500 mg/kg e 1800 mg/kg

T10, T50, T85, T90 – Temperatura de 10, 50, 85 e 90 % de destilado pela metodologia ASTM D86 (°C)

2.2. Metodologia – Equações Matemáticas

Dados experimentais de destilação e massa específica foram utilizados em correlações matemáticas com equações disponíveis na literatura, apresentadas na Tabela 2, para a obtenção de propriedades físico-químicas, tais como, densidade relativa – 15,6/15,6 °C – (SG) – Eq. 02-, viscosidade cinemática a 40 °C (V_{40}) – Eq. 03 -, ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV) – Eq. 04 -

, ponto de ebulição médio molar (PEMM) – Eq. 05 -, ponto de ebulição médio cúbico (PEMC) – Eq. 06 - e ponto de ebulição médio mediano (PEMe) – Eq. 07 -, ponto de anilina (PA) – Eq. 08 -, Grau API – Eq. 09 -, índice de diesel (ID) – Eq. 10 -, ponto de fulgor (PF) – Eq. 14 -, além do índice de cetano (IC) – Eq. 11, 12 e 13 -, que foi comparado com os resultados experimentais obtidos por metodologias padrão de análise. As equações 01 – 10 foram empregadas para determinação de variáveis intermediárias.

Tabela 2. Equações para obtenção dos parâmetros determinados matematicamente⁴⁴

Parâmetro	Equação	N°	Referência
Densidade 15,6/15,6 °C	$ME_{20} = SG - 4,5 \times 10^{-3} (2,34 - 1,9SG)$	01	[24]
	Rearranjando: $SG = (ME_{20} + 1,053 \times 10^{-2}) / 1,00855$	02	
Viscosidade Cinemática 40 °C	$V_{40} = a.SG + b.SG^2 + c.T_{10}^2 + d/T_{10} + e.T_{50}^2 + f/T_{50}^2 + g.T_{90}^2 + h/T_{90} + i$	03	[44]
Pontos de Ebulição Médios	$PEMV = (T_{10} + 2T_{50} + T_{90})/5$	04	[45]
	$PEMM = PEMV - \exp\{-1,15158 - 0,01181.PEMV^{2/3} + 3,70684[(T_{90}-T_{10})/80]^{1/3}\}$	05	
	$PEMC = PEMV - \exp\{-0,82368 - 0,08997.PEMV^{0,45} + 2,45679[(T_{90}-T_{10})/80]^{0,45}\}$	06	
	$PEMe = (PEMM + PEMC) / 2$	07	
Ponto de Anilina	$PA = -969,65 - 0,139.PEMe + 72,851.(PEMe^{1/3} / SG) + 482,06.SG$	08	
Grau API	$API = (141/SG(60^\circ F)) - 131,5$	09	
Índice de Diesel	$ID = (API) (1.8PA + 32) / 100$	10	
Índice de Cetano	$ICC = 454,74 - 1641,416.SG + 774,74.SG^2 - 0,554.T_{50} + 97,083(\text{Log}_{10}T_{50})^2$	11	[24]
	$IC_ID = 0.72ID + 10$	12	
	$IC_PA = PA - 15,5$	13	
Ponto de Fulgor	$1/T_F = -0,024209 + 2,84947/T_{10} + 3,4254E-3.LnT_{10}$	14	

ME_{20} – Massa específica (kg.m^{-3})

V_{40} - Viscosidade Cinemática 40 °C ($\text{cSt} - \text{cm}^2/\text{s}$)

SG – Gravidade Específica (do inglês, Specific Gravity) ou Densidade Relativa 15,6/15,6 °C (g/mL)

T_{10} , T_{50} , T_{90} – Temperatura de 10, 50 e 90 % de destilado pela metodologia ASTM D86 (°C)

PEMV – Ponto de ebulição médio volumétrico (K)

PEMM – Ponto de ebulição médio molar (K)

PEMC – Ponto de ebulição médio cúbico (K)

PEMe – Ponto de ebulição médio mediano (K)

PA – Ponto de anilina (°C)

API – Grau API

ID – Índice de diesel

ICC – Índice de cetano calculado

IC_ID – Índice de cetano baseado no índice de diesel

IC_PA – Índice de cetano baseado no ponto de anilina

T_F – Ponto de fulgor (°C)

De acordo com a metodologia desenvolvida para obtenção dos resultados com as equações disponíveis na literatura, Figura 1, os parâmetros SG, PEMV, PEMC, PEMM, PEMe, PA, Grau API e ID foram determinados com o objetivo de serem utilizados como variáveis intermediárias para obtenção do parâmetro índice de cetano (IC).

Contudo, a viscosidade e o ponto de fulgor do óleo diesel foram determinados, com o objetivo apenas de demonstrar a possibilidade da sua obtenção por meio de método matemático, utilizando como dados de entrada da destilação atmosférica e a massa específica.

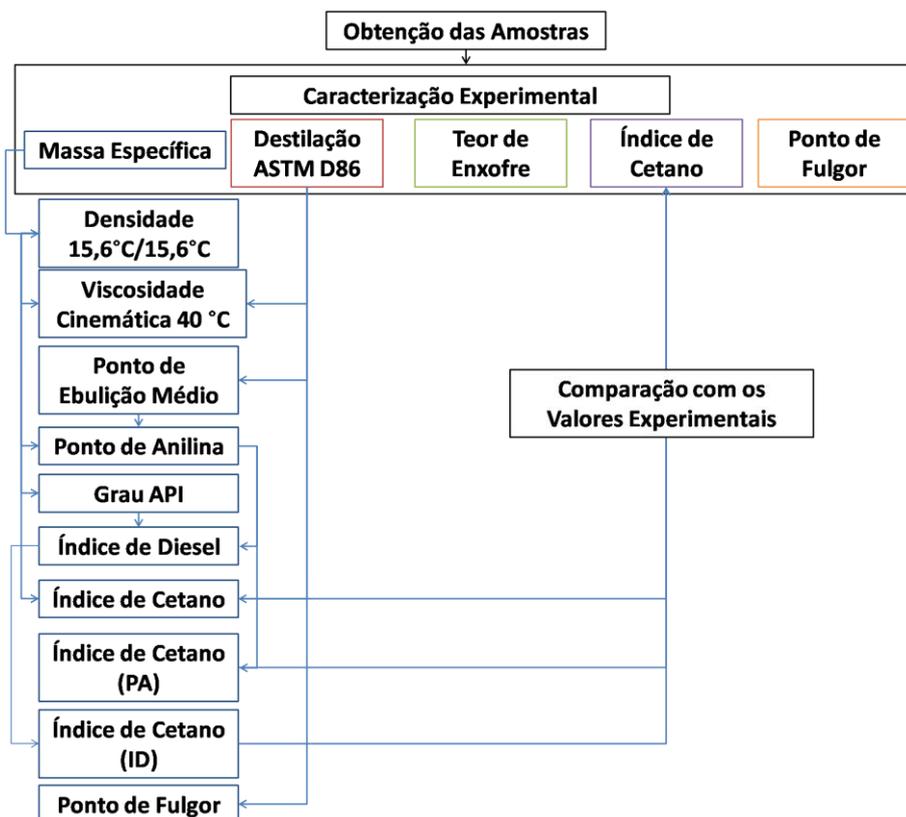


Figura 1. Fluxograma da Obtenção dos Resultados Empíricos com a indicação de quais dados foram utilizados para geração de dados por meio de Equações⁴³

As equações foram digitadas e os resultados experimentais tratados com o Software Microsoft Office Excel2007. Para verificar a linearidade entre os dados experimentais e os calculados foram realizadas análises de regressão utilizando o Software OriginPro 8 SR0.

2.3. Análises Estatísticas

Para verificar a normalidade dos resultados obtidos por metodologias ASTM e

os estimados pelas equações avaliadas, para o ponto de fulgor e índice de cetano, foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov ao nível de 5% de significância. Para o grupo de resultados que apresentou distribuição normal, foram utilizados os valores médios e aplicaram-se testes paramétricos, e para aqueles que apresentaram uma distribuição não normal foram utilizados os valores medianos e testes não-paramétricos.

A fim de avaliar os resultados obtidos por meio das equações matemáticas testadas neste trabalho, foi feita a verificação das

diferenças entre os valores obtidos pelas metodologias padrão (ASTM) e os métodos matemáticos testados, para cada amostra analisada ao nível de significância de 5%, considerando duas hipóteses:

1ª Hipótese (H_0): $\mu D = 0$

2ª Hipótese (H_1): $\mu D \neq 0$

Sendo μD a média das diferenças entre os resultados das metodologias ASTM e os resultados estimados pelas equações.

As variáveis que apresentaram distribuição normal foram analisadas pelo teste t para amostras pareadas com distribuição normal,⁴⁶ em caso contrário, foi utilizado o teste de Wilcoxon, para amostras pareadas sem distribuição normal (não paramétricas), ambos ao nível de significância de 5%.⁴⁷ O software utilizado para o teste foi o Statistical Package Science Social 18.0 (SPSS) em sua versão portátil PASW Statistics Viewer 18.0.

Também foi utilizado para comparação dos resultados das metodologias estudadas, o erro percentual absoluto médio (MAPE), Equação 15; o coeficiente de correlação (R), que é utilizado para medir a correlação entre saídas e metas, sendo que um valor de R igual a 1 significa uma relação estreita e 0 uma relação aleatória; o gráfico de boxplot, no qual podem ser exploradas as diferentes características, como o efeito de valores atípicos ou discrepantes e a assimetria dos dados; assim como o erro médio absoluto, que é a diferença entre os resultados ASTM e aqueles obtidos com as equações.

$$\frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{X_i - \hat{X}_i}{X_i} \right| (100)}{N} \quad (15)$$

onde " X_i " é a variável de interesse, " \hat{X}_i " é a variável simulada, e N é o número de amostras.

3. Resultados e Discussão

As amostras de óleo diesel aplicadas nesse estudo estão divididas em três grupos de teores de enxofre (TS50, T500 e T1880). Com resultados obtidos por meio de metodologias de análise padrão (ASTM) foram realizadas algumas estatísticas descritivas, que se encontram dispostas na Tabela 3, de acordo com o teor de enxofre.

Analisando os valores médios ou medianos de cada parâmetro do diesel, obtidos por meio de metodologias de análise padrão, separados por grupos de teores de enxofre, podemos perceber uma diminuição da temperatura do T10% e T50% de destilado, com o aumento do teor de enxofre. O inverso ocorre com a temperatura do T90% e T85%, que aumenta com o aumento do teor de enxofre. Pode-se observar também que essas diferenças são mais acentuadas entre os teores de enxofre TS50 (mediana = 5 ppm) e TS500 (mediana = 149 ppm), do que entre os teores de enxofre TS500 e TS1800 (1131,3 ppm).

Este comportamento se deve, possivelmente, ao hidrotreatamento/hidrocraqueamento utilizado para a obtenção do diesel com teores de enxofre em torno de 5ppm, que são processos severos, levando a grandes perdas de compostos polares, mais pesados, que também removem uma carga de nafta, que possuem compostos de enxofre. No processo de hidrocraqueamento, além da redução do teor de enxofre ocorre o craqueamento de moléculas mais pesadas do diesel em moléculas menores. No entanto, estas moléculas menores são um tanto mais pesadas que aquelas constituintes naturais do diesel, que destilam nas primeiras porcentagens de recuperado, na destilação ASTM D86. Assim, a temperatura média para T10% e T50% de recuperado, torna-se mais elevadas para baixos teores de enxofre.

Tabela 3. Estatísticas descritivas dos resultados obtidos com as metodologias de análise padrão por grupo de teor de enxofre TS50, TS500 e TS1800

Teor de Enxofre	Parâmetro	Normalidade	Média/ Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
TS50	TS50	Não	5,0	4,0	8,0	1,1
	T10%	Sim	210,4	199,9	220,2	5,8
	T50%	Sim	276,9	260,7	291,0	6,7
	T85%	Sim	324,9	318,3	337,7	3,6
	T90%	Sim	335,0	327,8	359,4	5,7
	ME	Sim	837,9	830,0	843,0	4,3
	PtFulgor	Sim	64,8	58,0	69,0	3,2
	ICetano	Sim	51,1	49,4	54,9	1,1
TS500	TS500	Não	149,0	82,0	1402,0	335,8
	T10%	Sim	203,3	192,5	214,5	4,8
	T50%	Sim	286,2	277,5	307,9	4,2
	T85%	Sim	349,7	341,2	361,2	4,2
	T90%	Sim	363,8	349,9	380,6	5,4
	ME	Não	835,0	831,0	849,0	3,1
	PtFulgor	Não	56,0	42,0	62,0	3,5
	ICetano	Sim	52,8	49,6	56,1	1,3
TS1800	TS1800	Sim	1131,3	226,0	1831,0	271,6
	T10%	Sim	200,7	192,4	209,0	5,6
	T50%	Sim	285,2	263,5	294,5	5,8
	T85%	Sim	351,0	343,8	363,7	4,3
	T90%	Sim	365,4	356,2	383,7	5,4
	ME	Sim	839,3	832,0	845,0	3,5
	PtFulgor	Sim	55,5	47,0	63,0	4,4
	ICetano	Sim	51,1	49,6	53,7	1,1

S50, S500 e S1800 – Teor de enxofre 50 mg/kg, 500 mg/kg e 1800 mg/kg

T10, T50, T85, T90 – Temperatura de 10, 50, 85 e 90 % de destilado pela metodologia ASTM D86 (°C)

ME – Massa específica (kg.m^{-3})

PtFulgor – Ponto de fulgor (°C)

ICetano – Índice de cetano obtido por metodologia de análise padrão

Verifica-se também que a diminuição do teor enxofre promove um aumento no ponto de fulgor, principalmente para os teores medianos de 5 ppm, o que é esperado, uma vez que este parâmetro é diretamente dependente da concentração dos compostos mais leves presentes no combustível. Desta forma, a elevação das temperaturas de T10% e T50% de recuperado está diretamente relacionada com aumento do ponto de fulgor

e, conseqüentemente, com a diminuição de leves associado à redução do teor de enxofre.

Na Tabela 4, está mostrada uma parcela dos resultados obtidos com as equações aplicadas, onde se verifica que estes apresentam comportamento similar aos obtidos com os métodos experimentais, em função da variação de teor de enxofre e suas implicações sobre as propriedades, como ponto de fulgor e viscosidade.

Tabela 4. Amostragem dos resultados dos parâmetros obtidos com equações para 162 amostras

Número da Amostra	ICC	PF	IC_PA	IC_ID	SG	V40	PEMV	PEMM	PEMC	PEMe	PA	°API
1	48,3	72,3	50,5	51,1	0,835	2,9	268,8	253,5	265,7	259,6	65,9	37,8
2	47,9	72,6	50,0	50,5	0,837	2,9	269,7	254,5	266,6	260,6	65,5	37,5
3	47,7	74,7	49,9	50,0	0,839	2,9	271,5	257,1	268,6	262,8	65,5	37,1
4	49,6	73,3	52,2	51,9	0,835	3,1	275,7	258,6	272,3	265,4	67,7	37,8
5	48,4	76,1	51,3	50,6	0,839	3,1	276,8	260,7	273,6	267,2	66,8	37,1
6	47,2	70,2	49,5	51,1	0,833	2,8	263,5	247,8	260,3	254,1	64,9	38,3
7	47,4	72,4	49,5	50,6	0,835	2,8	265,2	250,9	262,3	256,6	65,0	37,8
8	48,0	74,4	50,3	50,6	0,837	2,9	269,9	255,7	267,1	261,4	65,7	37,5
9	47,2	82,5	50,5	48,7	0,846	3,1	280,6	267,6	277,9	272,8	65,9	35,7
10	47,8	75,7	50,5	50,7	0,837	2,9	270,7	256,4	267,8	262,1	65,9	37,5
11	47,7	71,4	49,5	49,9	0,838	3,0	269,1	253,8	266,0	259,9	64,9	37,3

ICC - Índice de Cetano Calculado baseado na Destilação ASTM D86 e na Densidade Relativa

PF - Ponto de Fulgor (°C)

IC_PA - Índice de Cetano Calculado baseado no Ponto de Anilina

IC_ID - Índice de Cetano Calculado baseado no Índice de Diesel

SG - Gravidade Específica – Densidade Relativa 15,6/15,6 °C (g/mL)

V40 - Viscosidade a 40°C (cSt – cm²/s)

PEMV - Ponto de Ebulição Médio Volumétrica (K)

PEMM - Ponto de Ebulição Médio Molar (K)

PEMC - Ponto de Ebulição Médio Cúbico (K)

PEMe - Ponto de Ebulição Médio Mediano (K)

PA - Ponto de Anilina (°C)

°API - Grau API

Os resultados dos parâmetros, densidade relativa (SG), viscosidade cinemática (V_{40}), ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV), ponto de ebulição médio molar (PEMM), ponto de ebulição médio cúbico (PEMC), ponto de ebulição médio mediano (PEMe), ponto de anilina (PA), Grau API, índice de diesel (ID), ponto de fulgor (PF) e índice de cetano (IC), calculados com as equações utilizadas neste trabalho, para as 162 amostras estudadas, estão inseridos nos limites especificados pelas resoluções ANP, aprovadas para atestar a qualidade do diesel no Brasil.

3.2. Índice de Cetano

Na predição do índice de cetano foram aplicadas três diferentes equações baseadas

em diversos parâmetros, cuja amostra dos resultados pode ser visualizada na Tabela 4. A Equação 11, baseada na densidade SG e na Destilação ASTM D86 (ICC), a Equação 12, baseada no índice de diesel (IC_ID) e a Equação 13, baseada no ponto de anilina (IC_PA). Na Figura 4 (a) estão apresentados os resultados de índice de cetano ASTM D4737 e os valores empíricos, obtidos através das equações em função do número de amostras, onde é possível visualizar e comparar os resultados para ambas as metodologias utilizadas.

Assim, verifica-se que os resultados apresentam respostas bastante similares, no entanto, o método ICC, e de forma menos acentuado o IC_ID, quando comparados com método padrão (ICetano), subestimam os resultados esperados para este parâmetro. Para verificar a linearidade entre os

resultados dos métodos ICC, IC_ID e IC_PA, frente aos resultados padrões do método ASTM D4737, ICetano, foram traçadas curvas de regressão, que estão apresentadas nas Figuras 3 (b), 3 (c) e 3 (d). Com estas curvas

também é possível visualizar as amostras que estão fora dos limites inferior e superior, considerando o intervalo de 95% de confiança.

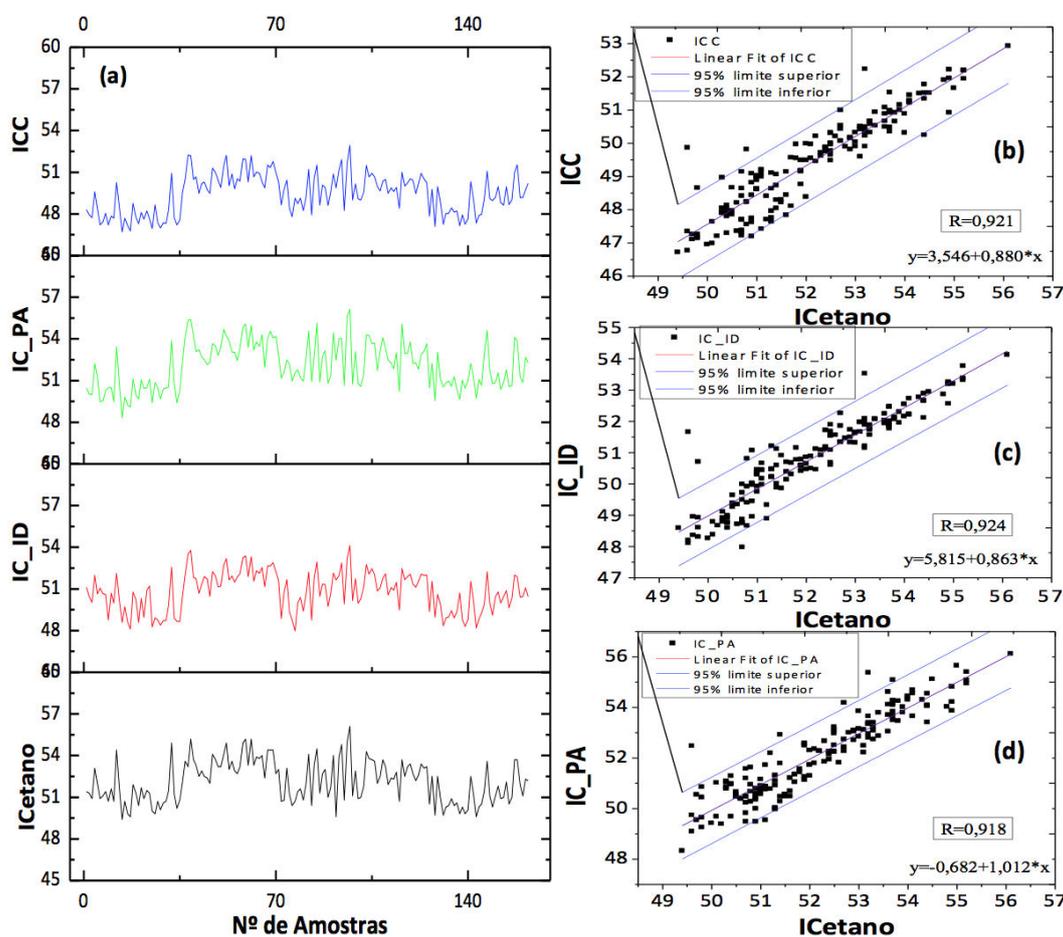


Figura 4. (a) Índice de cetano padrão e calculado x nº de amostras, (b) Curva de regressão ICC x ICetano, (c) Curva de regressão IC_ID x ICetano, (d) Curva de regressão IC_PA x ICetano. *ICetano – Índice de Cetano obtido pela metodologia de análise padrão; ICC – Índice de Cetano Calculado baseado na Destilação ASTM D86 e na Densidade Relativa; IC_ID – Índice de Cetano Calculado baseado no Índice de Diesel; IC_PA – Índice de Cetano Calculado baseado no Ponto de Anilina

Na Tabela 5, encontram-se os resultados dos coeficientes lineares (a) e angulares (b) para equação da reta ($y = a + bx$), determinados pelo modelo de regressão linear para os gráficos traçados com os resultados da metodologia de análise padrão,

em função dos resultados obtidos com as equações avaliadas. Nesta mesma tabela também são encontrados os resultados dos erros padrão para os coeficientes linear (a) e angular (b).

Tabela 5. Valores de coeficientes linear (a) angular (b) e erro padrão para os métodos de IC

Método	Coefficientes	Valor	Erro Padrão
ICC	a	3,546	1,521
	b	0,880	0,029
IC_ID	a	5,815	1,467
	b	0,863	0,028
IC_PA	a	-0,682	1,792
	b	1,012	0,034

Desta forma, avaliando os resultados apresentados na Tabela 5, o método que faz uso da Equação 13 (IC_PA) para obter o índice de cetano apresenta coeficientes mais concordantes com o esperado e pode ser considerado como o mais adequado quando comparado com a metodologia de análise padrão, uma vez que, quando dois métodos são concordantes, espera-se que o valor do coeficiente angular seja próximo a unidade, enquanto o valor do coeficiente linear tenda a zero.

Avaliando as tendências e as diferenças entre os grupos de valores dos métodos propostos, e do método padrão ASTM D4737, foi traçado o gráfico de *Boxplot*, que está apresentado na Figura 5, onde podem ser observados quatro grupos de resultados, o ICetano, que corresponde aos valores obtidos pelo método padrão, o ICC, IC_ID e IC_PA aos valores referentes às Equações 11, 12 e 13, respectivamente.

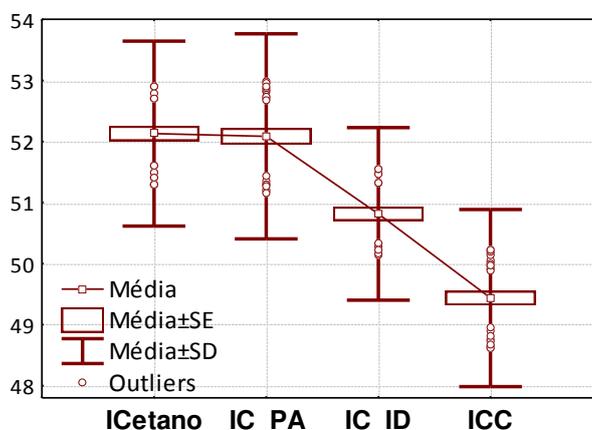


Figura 5. Gráfico Boxplot de comparação das médias para o índice de cetano padrão e calculado. *SE = Erro Padrão; SD = Desvio Padrão; ICetano – Índice de Cetano obtido pela metodologia de análise padrão; IC_PA – Índice de Cetano Calculado baseado no Ponto de Anilina; IC_ID – Índice de Cetano Calculado baseado no Índice de Diesel; ICC – Índice de Cetano Calculado baseado na Destilação ASTM D86 e na Densidade Relativa

Utilizando o gráfico *Boxplot*, Figura 5, foi possível notar que os resultados para o método IC_PA (Equação 13) apresentaram distribuição bastante similar aos obtidos pela metodologia padrão ASTM D4737. As demais Equações, 11 e 12, apresentaram resultados com tendências bem semelhantes, porém a

distribuição dos resultados ficou com valores levemente abaixo aos do método ASTM. Na Tabela 6, estão apresentados os resultados dos coeficientes de correlação (R), obtidos das curvas de regressão dos resultados da metodologia padrão ASTM D4737, em função dos resultados obtidos com as equações

avaliadas, com os quais foi efetuada uma avaliação das metodologias propostas.

Os valores obtidos para os coeficientes de correlação, R, indicam que a Equação 12 apresentou melhor predição para os valores do índice de cetano, como mostrados na

Tabela 6. No entanto, de acordo com os resultados do erro percentual absoluto médio (MAPE) apresentados na Tabela 7, podemos notar que o menor erro ocorre a partir do método IC_PA.

Tabela 6. Dados de coeficientes de correlação (R) para cada equação aplicada

Parâmetro	Método	Equação	Nº Equação	R
Índice de Cetano	ICC	$IC = 454,74 - 1641,416.SG + 774,74.SG^2 - 0,554.T50 + 97,083(\text{Log}_{10}T_{50})^2$	11	0,921
	IC_ID	$IC = 0.72ID + 10$	12	0,924
	IC_PA	$IC = PA - 15,5$	13	0,918

Tabela 7. Erro Médio Absoluto e Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE)

Parâmetro	Método	Erro Médio Absoluto	MAPE (%)
Índice de Cetano	ICC	2,7	5,2
	IC_ID	1,4	2,6
	IC_PA	0,4	0,9

De acordo com a análise estatística das metodologias propostas, foram obtidas as médias e os respectivos desvios-padrão para os resultados de cada método, assim como o resultado do teste t de *Student* e o p-valor, os

quais estão apresentados na Tabela 8. Por meio do p-valor é possível concluir que, quando o p-valor < 0,05 rejeita-se a hipótese de igualdade entre os modelos e p-valor > 0,05 se aceita a hipótese de igualdade.

Tabela 8. Resultado do teste t de *Student*

	Índice Cetano	Normalidade	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	t	p-valor
ICC	ASTM	Sim	52,1	1,5	49,4	56,1	58,32	0,000
	Estimado	Sim	49,4	1,4	46,7	52,9		
IC_ID	ASTM	Sim	52,1	1,5	49,4	56,1	28,87	0,000
	Estimado	Sim	50,8	1,4	47,9	54,1		
IC_PA	ASTM	Sim	52,1	1,5	49,4	56,1	0,81	0,380
	Estimado	Sim	52,1	1,7	48,3	56,1		

De acordo com os resultados obtidos do p-valor, é possível concluir que o IC_PA foi o único método de estimação em que não se rejeitou a hipótese de igualdade entre as médias, ou seja, o valor estimado foi estatisticamente igual ao valor obtido por metodologia ASTM D4737, no nível de significância de 5%.

Os resultados obtidos pelo teste t de *Student*, Tabela 8, são compatíveis com os resultados de MAPE, encontrados na Tabela 7, demonstrando que dentre as equações avaliadas, a Equação 13, baseada no Ponto de Anilina (IC_PA), é o melhor modelo para a determinação do Índice de Cetano. Também foi possível observar que a diferença entre as médias para o modelo IC_PA, em relação ao método padrão ASTM D4737, foi a menor obtida em comparação com as demais equações.

Com a avaliação dos resultados, fica claro que o coeficiente de correlação (R) não deverá ser a única forma de comparação entre duas metodologias, tendo em vista que, mesmo a equação IC_PA tendo apresentado um R menor que as demais equações, ela mostrou melhores resultados em relação ao erro, no gráfico de boxplot e para o teste t de *Student*, isso ocorre porque o R mede apenas o ajuste dos resultados analisados ao modelo linear.

Como observado, apenas a equação IC_PA está aprovada pelos testes estatísticos, porém este resultado não inviabiliza as demais equações, uma vez que os erros apresentados para as três equações são relativamente baixos, além destas equações serem baseadas, fundamentalmente, nos mesmos parâmetros: temperaturas de destilação (método ASTM D86) e massa específica (método ASTM 4052). A diferença apresentada também pode estar relacionada ao fato que as equações IC_PA e IC_ID necessitam da utilização de outras correlações para obtenção do ponto de anilina e do índice de diesel, que são parâmetros utilizados como variáveis de entrada para o cálculo do índice de cetano. Com os resultados da aplicação de equações matemáticas, como método alternativo na

determinação de parâmetros de especificação do diesel, este trabalho não propõe a substituição total das metodologias ASTM. A principal finalidade é disponibilizar ferramentas como testes preliminares, baseados em métodos empíricos, que são mais rápidos e de menor custo.

4. Conclusões

Por meio de métodos empíricos, utilizando equações encontradas na literatura especializada, e poucos dados experimentais, é possível prever diferentes propriedades do diesel. Esta metodologia poderá ser bastante explorada, principalmente para determinação de parâmetros onde a diferença entre os dados empíricos e experimentais for baixa, pois permitirá a redução no número de medidas e de equipamentos e, indiretamente, no custo e no tempo de análise.

Para o índice de cetano, verifica-se que os resultados para as equações utilizadas apresentaram coeficientes de correlação muito bons e próximos entre si. Além disso, com relação ao teste t de *Student*, a equação IC_PA mostrou-se mais adequada ao nível de significância de 5%, devendo-se levar em consideração, para sua aplicação, um erro médio absoluto de 0,425 e erro percentual absoluto médio (MAPE) de 0,977 %.

Este estudo avaliou a aplicabilidade de equações matemáticas disponíveis na literatura, contudo é válido esclarecer que estes modelos avaliados foram construídos a partir de bancos de dados com amostras de origem não nacional, o que também explica as possíveis diferenças encontradas. Desta forma, se faz importante avaliar e propor novas metodologias, tendo em vista a especificidade do óleo diesel brasileiro que possui 7% de biodiesel, o que compromete as equações já existentes na literatura, reforçando a necessidade de estudos específicos para o diesel brasileiro.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFRN, ao Laboratório de Caracterização de Petróleo e Derivados (LABPETROL), no IQ/UFRN, a Universidade Salvador (UNIFACS), a Universidade Federal da Bahia (UFBA), a Universidade Federal de Alagoas (UFAL), ao PRH/ANP/MCT e ao PRHPB-222 pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Fahim, M. A.; Al-Sahhaf, T. A.; Elkilani, A. S.; *Introdução ao Refino de Petróleo*, Elsevier: Rio de Janeiro, 2012.
- ² Confederação Nacional do Transporte - CNT. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília, 2012. [\[Link\]](#)
- ³ Behar, M.; *Motores Diesel*, 4a ed., Hemus: São Paulo, 1978.
- ⁴ Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M. A. Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas à Diesel - A Questão dos Particulados. Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. *Química Nova* **2003**, *27*, 472. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵ Aleme, H. G.; Barbeira, P. J. S. Determination of flash point and cetane index in diesel using distillation curves and multivariate calibration. *Fuel* **2012**, *102*, 129. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶ Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural. Rio de Janeiro: ANP, 2013, 232 p. [\[Link\]](#)
- ⁷ Ministério de Minas e Energia - MME; EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Plano Nacional de Energia 2030. Brasília: MME: EPE 2007, 322 p. [\[Link\]](#)
- ⁸ Kalligeros, S.; Zannikos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G. Impact of using automotive Diesel fuel adulterated with heating Diesel on the performance of a stationary Diesel engine. *Energy Conversion and Management* **2005**, *46*, 677. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Souza, L. M.; Mitsutake, H.; Gontijo, L. C.; Borges, Neto W. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. *Fuel* **2014**, *130*, 257. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Brandão, L. F. P.; Braga, J. W.; Suarez, P. A. Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1225*, 150. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- ¹¹ Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP n° 65, de 9 dezembro 2011. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário. Brasília: Diário Oficial da União, 12 dezembro 2011. [\[Link\]](#)
- ¹² Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP n° 45, de 20 dezembro 2012. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso não rodoviário. Brasília: Diário Oficial da União, 21 dezembro 2012. [\[Link\]](#)
- ¹³ Ghosh, P. Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels. *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 1073. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁴ Ghosh, P.; Jaffe, S. B. Detailed composition-based model for predicting the cetane number of diesel fuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 346. [\[Link\]](#)
- ¹⁵ Hashimoto, K.; Ikeda, M.; Arai, M.; Tamura, M. Cetane number improvement of diesel fuel by autoxidation. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1147. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Creton, B.; Dartiguelongue, C.; Bruin, T.; Toulhoat, H. Prediction of the cetane number of diesel compounds using the quantitative structure property relationship. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5396. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ American Society for Testing e Materials – ASTM D613. Standard test method for cetane number of diesel fuel oil. West Conshohocken: ASTM, 2009.
- ¹⁸ Yang, H. Ring, Z.; Briker, Y.; McLean, N.; Friesen, W.; Fairbridge, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition

- determined by LC and GC-MS. *Fuel* **2002**, *81*, 65. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ American Society for Testing e Materials - ASTM D4737. Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. West Washington: ASTM, 2010.
- ²⁰ Rowley, J. R.; Freeman, D. K.; Rowley, R. L.; Oscarson, J. L.; Giles, N. F.; Wilding, W. V. Flash Point: Evaluation, Experimentation and Estimation. *International Journal Thermophys* **2010**, *31*, 875. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Jones, J. C.; *Hydrocarbon process safety: a text for Students and professionals*, Whittles Pub.: Latheronwheel, 2003. 292 p.
- ²² Allard, L. N.; Webster, G.; Ryan, T.; Matheaus, A.; Baker, G.; Beregszaszy, A.; Read, H.; Mortimer, K.; Jones, G. Diesel fuel ignition quality as determined in the Ignition Quality Tester - Part IV. SAE technical paper series 2000-01-3527; 2001. [[CrossRef](#)]
- ²³ American Society for Testing and Materials – ASTM D6890. Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber. West Washington: ASTM, 2010.
- ²⁴ Riazi, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*, 1a. ed, Philadelphia, ASTM manual series - MNL50 2005. 429 p. [[Link](#)]
- ²⁵ Ladommatos, N.; Goacher, J. Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties. *Fuel* **1995**, *74*, 1083. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Pande, S. G. Literature Review of Cetane Number and its Correlations. GEO-Centers, Inc. Newton Upper Falls, MA; 1987. 70 p. [[Link](#)]
- ²⁷ Steere, D. Development of the Canadian General Standards Board (CGBS) Cetane Index. SAE Technical Paper 841344, 1984. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Yui, S. M.; Sanford, E. C. Predicting Cetane Number and ¹³C NMR Aromaticity of Bitumen-Derived Middle Distillates from Density, Aniline Point and Mid-Boiling Point. *AOSTRA Journal Research* **1991**, *17*, 47. [[Link](#)]
- ²⁹ Yang, H. Prediction of Density and Cetane Number of Diesel Fuel From Gc-Fims and Piona Hydrocarbon Composition by Neural Network. *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **2004**, *49*, 81. [[Link](#)]
- ³⁰ Shigeaki, T.; Takeshi, K.; Masayuki, Y. Method and Instrument for Measuring Cetane Value or Cetane Index. JP Patent 03-100463, **1989**.
- ³¹ Cookson, D. J.; Smith, B. E. Calculation of Jet and Diesel Fuel Properties Using ¹³C NMR Spectroscopy. *Energy & Fuel* **1990**, *4*, 152. [[CrossRef](#)]
- ³² Ramirez-Arizmendi, L.; Hamje, H. D. Fourier transform infrared (FTIR) chemometric method to determine cetane number of diesel fuels containing fatty acid alkyl ester additives. United States Patent - US7420170 B2. Sep. 2, **2008**. [[Link](#)]
- ³³ Williams, K. P. J.; Aries, R. E.; Cutler, D. J.; Lidiard, D. P.. Determination of Gas Oil Cetane Number and Cetane Index Using Near-Infrared Fourier Transform Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **1990**, *62*, 2553. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Basu, B.; Kapur, G. S.; Sarpal, A. S.; Meusinger, R. A Neural Network Approach to the Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels Using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 1570. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Caswell, K. A. et al. Rapid Prediction of Various Physical Properties for Middle Distillate Fuels Utilizing Directly Coupled Liquid Chromatography/¹H Nuclear Magnetic Resonance. *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 206.
- ³⁶ Gulder, O. L.; Glavincevski, B. Comments on "Prediction of Cetane Number by Group Additivity and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance". *Industrial Engineering Chemistry Research* **1988**, *27*, 2192. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Gulder, O. L.; Glavinceviski, B. Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels from Carbon Type Structural Composition Determined by Proton NMR Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1986**, *25*, 153. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Cookson, D. J.; Latten, J. L.; Shawt, I. M.; Smith, B. E. Property-composition

relationships for diesel and kerosene fuels. *Fuel* **1985**, *64*, 509. [[CrossRef](#)]

³⁹ American Society for Testing and Materials - ASTM D86. Standard test for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. ASTM: West Washington, 2010.

⁴⁰ American Society for Testing and Materials - ASTM D4052. Standard test for density and relative density of liquids by digital density meter. ASTM: West Washington, 2009.

⁴¹ American Society for Testing and Materials - ASTM D93. Standard Test for Flash point by Pensky-Martens closed cup tester. ASTM: West Conshohocken, 2010.

⁴² American Society for Testing and Materials - ASTM D4294-08a. Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. ASTM: West Washington, 2008.

⁴³ Oliveira, F. M.; Carvalho, L. S.; da Silva, D. R.; de Oliveira, K. G.; Silva, V. L.; Andrade, J. C. F.; Rodrigues, G. Predição de propriedades físico-químicas do óleo diesel utilizando curva de destilação e massa específica. *Petro & Química* **2014**, *356*, 54. [[Link](#)]

⁴⁴ Karonis, D.; Lois, E.; Stournas, S.; Zannikos, F. Use of Mathematical Expressions for the Estimation of Selected Diesel Fuel Properties. Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, Vol. 43, No 1, pp. 32-37, 215th ACS National Meeting, Dallas, 1998. [[Link](#)]

⁴⁵ American Petroleum Institute – API. Technical Data Book-Petroleum Refining. 6a. ed, 1997. [[Link](#)]

⁴⁶ Morettin, P. A.; Bussab, W. O.; *Estatística Básica*, 5a. ed., Saraiva: São Paulo, 2002.

⁴⁷ Campos, H.; *Estatística experimental não-paramétrica*, 4a. ed., ESALQ-USP: Piracicaba, 1983.