

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS UNIFAL-MG

DIAILISON TEIXEIRA DE CARVALHO

ABORDAGEM BAYESIANA DA ISOTERMA DE LANGMUIR

Alfenas/MG

2016

DIALISON TEIXEIRA DE CARVALHO

ABORDAGEM BAYESIANA DA ISOTERMA DE LANGMUIR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria, área de concentração em Estatística Aplicada e Biometria da Universidade Federal de Alfenas, MG, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Linha de Pesquisa: Modelagem Estatística e Estatística Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Beijo

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Carvalho, Diailison Teixeira.

Abordagem bayesiana da isoterma de Langmuir / Diailison Teixeira
Carvalho. -- Alfenas/MG, 2016.

77 f.

Orientador: Joel Augusto Muniz.

Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) -
Universidade Federal de Alfenas, 2016.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Teorema de Bays. 3. Análise de Regressão. 4. Tamanho
da Amostra. I. Muniz, Joel Augusto. II. Título.

CDD-519.536



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG
Programa de Pós-graduação em Estatística Aplicada e Biometria

Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700. Alfenas - MG CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-1392 (Secretaria) (35) 3299-1121 (Coordenação)
<https://www.unifal-mg.edu.br/ppgeab/>



DIAILISON TEIXEIRA DE CARVALHO

“ABORDAGEM BAYESIANA DA ISOTERMA DE LANGMUIR”.

A Banca Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Estatística Aplicada e Biometria pela Universidade Federal de Alfenas. Linha de Pesquisa: Modelagem Estatística e Estatística Computacional.

Aprovado em: 12 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Joel Augusto Muniz
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Luiz Alberto Beijo
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof.^a Dr.^a Patrícia de Siqueira Ramos
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof.^a Dra. Taciana Villela Savian
Instituição: ESALQ – USP

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Principalmente a DEUS, pela plenitude da vida, por se fazer presente em todos os momentos da vida e por nunca ter permitido que eu desistisse nos momentos de fraqueza.

Aos meus pais Luiz e Amélia, meu irmão Thallysson, às minhas avós Maria José e Maria dos Anjos (*in memoriam*), meus alicerces em todos os momentos, a quem devo minha vida, pelo apoio incondicional, pela compreensão nos momentos difíceis, pelos conselhos, paciência e por nunca medirem esforços para meu bem estar.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade de realizar mais esse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido.

Ao meu orientador professor Joel Augusto Muniz, pela contribuição, exemplo, palavras de incentivo e por ter compartilhado sua vasta experiência.

Ao meu coorientador, professor Luiz Alberto Beijo, a quem tenho grande admiração e respeito, pelo exemplo, paciência, profissionalismo, amizade e confiança durante todos estes anos de convivência, pelos ensinamentos não apenas profissionais, mas sobretudo éticos, ensinamentos esses que levarei por toda a vida.

Às professoras Taciana e Patrícia, membros da banca de defesa da dissertação, pela prontidão em aceitar o convite para participar da mesma e pela excelente contribuição para este trabalho.

Aos professores Denismar, Quintiliano e Patrícia, membros da banca de qualificação pela disponibilidade, prontidão e valorosas correções e sugestões para melhora deste trabalho.

Aos professores Beijo, Joel, Eric, Denismar, Fabricio e Ricardo pelo conhecimento compartilhado durante as disciplinas do curso.

Aos colegas de curso Bethania, Larissa, Pórtya, Pablo, Helen, Cristiane, Gustavo, Estela, Roger, Isabela, Renata, Lais, Mariana, Bruna e Lislaine, pela amizade e companheirismo.

A todos os membros do Instituto de Ciências Exatas, por toda ajuda que recebi quando precisei, pelas inúmeras discussões que sempre contribuíram para meu aprimoramento profissional. Pela amizade com todos e os muitos momentos de descontração. Meu sincero reconhecimento aqueles que de alguma contribuíram não apenas para o minha formação profissional, mas também como pessoa.

A todos vocês meus mais sinceros agradecimentos...

"Possuem verdadeiramente a arte de bem comandar aqueles que souberam e sabem potencializar sua força, que adquiriram uma autoridade ilimitada, que não se deixam abater por nenhum acontecimento por mais desagradável que seja, que nunca agem com precipitação, que se conduzem, mesmo quando surpreendidos, com o sangue-frio que têm habitualmente nas ações meditadas e nos casos previstos antecipadamente e agem sempre com a rapidez, fruto da habilidade, aliada a uma longa experiência. Assim, o ímpeto de quem é hábil na arte da guerra é irrefreável, e seu ataque é regulado com precisão."

SUN TZU - A Arte da Guerra

RESUMO

Os metais-traço são contaminantes altamente tóxicos presentes sobretudo no meio aquático. Uma técnica eficiente para remoção desses metais-traço é o processo de adsorção. Em estudos laboratoriais relacionados à adsorção há a geração de materiais contaminados, o que implica em riscos socioambientais, além de custos adicionais associados ao tratamento e descarte apropriado dos resíduos tóxicos gerados. Diante disso, há uma limitação prática na quantidade de amostra disponível. O processo de adsorção pode ser descrito por isotermas de adsorção, das quais a mais conhecida é a isoterma de Langmuir. Esta isoterma apresenta o parâmetro k , relacionado à energia de adsorção, e o parâmetro M , que indica a capacidade máxima de adsorção do metal em uma matriz adsorvente. A estimação destes parâmetros geralmente baseia-se em métodos assintóticos, portanto para tamanhos de amostras pequenas as estimativas tendem a apresentar baixa precisão e acurácia. Desse modo, há um impasse em como obterem-se estimativas precisas e acuradas e ao mesmo tempo utilizar-se de amostras de tamanho reduzido. Objetivando superar este problema, foi estudado neste trabalho, a aplicação da inferência bayesiana no ajuste da isoterma de Langmuir considerando *prioris* informativas e não informativas. Realizou-se então um estudo de simulação de dados com tamanhos amostrais de 5, 6, 7, 9, 12, 15, 20, 25 e 30, analisados em dois cenários com diferentes valores de M e k . Para avaliar a precisão foram utilizados o erro quadrático médio e a amplitude do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, para a acurácia o viés médio relativo absoluto. Amostras das distribuições marginais *a posteriori* dos parâmetros foram obtidas pelo amostrador de Gibbs. As inferências foram realizadas e os resultados indicaram que as estimativas obtidas com uso das *prioris* informativas apresentaram maiores precisão e acurácia mesmo em tamanhos amostrais inferiores. Posteriormente ajustou-se a isoterma sobre dados experimentais de adsorção de chumbo Pb^{2+} em cascas de laranja, considerando as *prioris* propostas e os resultados obtidos corroboraram com o estudo de simulação. Assim, a metodologia bayesiana mostrou-se eficiente para a estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir e o uso de *prioris* informativas permitiu a obtenção de estimativas com precisão e acurácia satisfatórias para tamanhos amostrais relativamente inferiores, o que permite contornar a limitação prática da quantidade de amostra disponível em estudos reais de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção. Informação *a priori*. Regressão não linear. Tamanho amostral

ABSTRACT

The trace metals are highly toxic contaminants particularly in the aquatic environment. The adsorption process is an efficient technique for removing these trace metals. There is a generation of contaminated materials in studies laboratory related to adsorption, it this implies social and environmental risks and additional costs associated with treatment and proper disposal of toxic waste. This fact brings a practical limitation on the amount of sample to be used. The adsorption process can be described by functions called adsorption isotherms. The Langmuir isotherm is one of the most used. This isotherm shows the parameter k related to the energy of adsorption, and the M parameter which indicates the maximum capacity metal adsorption. The parameter estimation is generally based on asymptotic methods therefore for small sample sizes estimates tend to have low precision and accuracy. Thus, there is a difficulty in obtaining precise and accurate estimates at the same time be used for small sample size. Aiming to overcome this problem has been studied in this work, the application of Bayesian inference in fitting isotherm Langmuir considering informative and uninformative priors. Then carried out a study of data simulation with sample sizes of 5, 6, 7, 9, 12, 15, 20, 25 and 30, they were discussed in two scenarios considering different values of M and k . For the evaluation of the precision was used the mean square error and the length of a 95% HPD credible intervals, for to evaluate the accuracy was used the mean bias relative absolute. The samples of the marginal *posterior* distributions the parameters were obtained by the Gibbs sampler. The inferences were made. The results indicated that the estimates obtained with use of informative *priors* presented greater precision and accuracy even at lower sample sizes. Subsequently the isotherm was adjusted on experimental data of adsorption lead (Pb^{2+}) in orange peel considering the *priors* proposals and the results corroborate whith the results obtained in the simulation study. Thus, the methodology bayesian was efficient for the estimation of isotherm parameters of Langmuir and the use of informative *priors*, it allowed bypass practical limitation on the amount of sample available in real adsorption studies.

Key-words: Adsorption. Information a *priori*. No linear Regression. Sample Size

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores do parâmetro M da isoterma de Langmuir para a adsorção de níquel em diferentes matrizes adsorventes e trabalho de referência	17
Tabela 2 -	Estimativas dos parâmetros, respectivos desvios padrão, variância residual do modelo e artigo de referência	34
Tabela 3 -	Critérios de convergência para as cadeias a <i>posteriori</i> obtidas no cenário I ($k = 0,032 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 100 \text{ L.mg}^{-1}$) considerando as três <i>prioris</i> : Estatística Z de Geweke (valor máximo absoluto), fator de dependência de Raftery-Lewis (máximo) e <i>valor-p</i> mínimo do teste de Heidelberger - Welch	42
Tabela 4 -	Critérios de convergência para as cadeias a <i>posteriori</i> obtidas no cenário II ($k = 0,025 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 72 \text{ L.mg}^{-1}$) considerando as três <i>prioris</i> : Estatística Z de Geweke (valor máximo absoluto), fator de dependência de Raftery-Lewis (máximo) e <i>valor-p</i> mínimo do teste de Heidelberger - Welch	43
Tabela 5 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro M e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das <i>prioris</i> uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais	44
Tabela 6 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro k e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das <i>prioris</i> uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais	47
Tabela 7 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro σ e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir de uma <i>priori</i> gama não informativa e uma informativa sob os diferentes tamanhos amostrais	49
Tabela 8 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro M e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das <i>prioris</i> uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais	51
Tabela 9 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro k e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das <i>prioris</i> uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais	54
Tabela 10 -	Médias a <i>posteriori</i> do parâmetro σ e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir de uma <i>priori</i> gama não informativa e uma informativa sob os diferentes tamanhos amostrais	56
Tabela 11 -	Critérios de convergência para as cadeias a <i>posteriori</i> obtidas com <i>prioris</i> uniforme e normal II: Estatística Z de Geweke, fator de dependência de Raftery - Lewis e <i>valor-p</i> do teste de Heidelberger - Welch	58

Tabela 12 - Estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir, desvios padrão, intervalos de credibilidade ao nível de 95% e sua amplitude obtidas a partir das <i>prioris</i> normal II e uniforme.....	58
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Relação entre a quantidade adsorvida (Q , mmol.kg^{-1}) e a concentração de equilíbrio no sobrenadante (C_{ca} , mmol.L^{-1}) para diferentes ânions em gibbsita pedogenética.	18
Figura 2 -	Dados experimentais: quantidade de Pb(II) adsorvido (mg.g^{-1}) de acordo com a concentração de Pb(II) em mg.L^{-1} na solução de estudo.....	36
Figura 3 -	Distribuições <i>a priori</i> para o parâmetro M	37
Figura 4 -	Distribuições <i>a priori</i> para o parâmetro k	38
Figura 5 -	Distribuição <i>a priori</i> gama para o parâmetro τ	39
Figura 6 -	Representações das <i>prioris</i> uniformes para os parâmetros M e k	39
Figura 7 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro M para diferentes tamanhos amostrais	45
Figura 8 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro k para diferentes tamanhos amostrais.....	48
Figura 9 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro τ para diferentes tamanhos amostrais.....	50
Figura 10 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro M para diferentes tamanhos amostrais	52
Figura 11 -	Distribuições <i>a priori</i> para o parâmetro M com representação do valor $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$	53
Figura 12 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro k para diferentes tamanhos amostrais.....	55
Figura 13 -	Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro τ para diferentes tamanhos amostrais.....	56
Figura 14 -	Estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir, desvios padrão, intervalos de credibilidade ao nível de 95% e sua amplitude obtidas a partir das <i>prioris</i> normal II e uniforme.....	75
Figura 15 -	Gráfico de traço para os parâmetros estimados com <i>prioris</i> uniforme (a) e normal (b).....	75
Figura 16 -	Gráfico de "corrida" para os parâmetros estimados com <i>prioris</i> uniforme (a) e normal (b).....	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LUNGMUIR	14
2.2	INFERÊNCIA BAYESIANA	21
2.2.1	Função de verossimilhança	22
2.2.2	Distribuições <i>a priori</i>	23
2.2.3	Distribuição <i>a posteriori</i>	26
2.2.3.1	Cadeias de Markov	27
2.2.3.2	Monte Carlo via Cadeias de Markov	28
2.2.3.3	Amostrador de Gibbs	29
2.2.3.4	Algoritmo de Metropolis-Hastings	30
2.2.3.5	Diagnósticos de convergência	31
3	MATERIAL E MÉTODO	34
3.1	OBTENÇÃO DOS DADOS	34
3.1.1	Dados simulados	34
3.1.2	Dados experimentais	35
3.2	DISTRIBUIÇÕES A <i>PRIORI</i>	36
3.2.1	<i>Prioris</i> informativas	36
3.2.2	<i>Prioris</i> não informativas	39
3.3	OBTENÇÃO DAS <i>POSTERIORIS</i>	40
3.3.1	Diagnósticos de convergência das cadeias geradas via método MCMC	41
3.4	AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	ESTUDOS DE SIMULAÇÃO	42
4.1.1	Cenário I	44
4.1.2	Cenário II	51
4.2	ANÁLISE DE DADOS REAIS DE ADSORÇÃO	58
5	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	APÊNDICE	69

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes marcas da globalização é o alto desenvolvimento tecnológico, acompanhado por um envolvimento de cada vez mais áreas do conhecimento na concepção dessas novas tecnologias. Por outro lado, um inconveniente desses avanços é a geração cada vez maior de resíduos tóxicos das mais diversas composições, dentre elas os metais pesados (tóxicos) como o chumbo. Quanto aos estudos laboratoriais relacionados à adsorção desses metais, um grande problema enfrentado é a geração de materiais contaminados, o que vai de encontro à chamada *Química verde*, que prega que os experimentos devem gerar o mínimo possível de resíduos. Além de oferecer riscos potenciais aos pesquisadores, à população e ao meio ambiente, a alta geração de resíduos ocasiona uma elevação de custos, os quais estão relacionados principalmente à necessidade de tratamento e descarte específicos dos resíduos tóxicos que são gerados. Diante disso, há uma limitação prática na quantidade de amostra disponível.

Para remoção destes metais são empregados vários métodos, dos quais um dos mais comuns é a adsorção (BARBOSA et al. 2014). O processo de adsorção pode ser entendido como a aderência ou acúmulo de substâncias sobre uma superfície mineral ou de partículas sólidas, que são a matriz adsorvente (ATKINS; JONES, 2006). Tal fenômeno pode ser descrito por modelos estatísticos chamados isotermas de adsorção (PEREIRA; SILVA, 2009).

Dentre estas isotermas, uma das mais citadas na literatura científica é a Isoterma de Langmuir (Rodrigues; Neves; Angélica, 2014), que é um modelo não linear que possui dois parâmetros, um parâmetro que indica a capacidade máxima de adsorção (M) e um parâmetro (k) relacionado à energia de adsorção entre a matriz adsorvente e o soluto adsorvido.

A estimação dos parâmetros deste modelo geralmente é feita empregando-se técnicas baseadas no método dos mínimos quadrados, utilizando uma forma linearizada da isoterma. Os estimadores fornecidos por estes métodos apresentam boas propriedades, tais como robustez, alto poder e baixo erro quadrático médio (Mood, Graybill e Boes, 1982) assintoticamente, ou seja, para amostras grandes, entretanto para amostras pequenas, não é assegurado que tais propriedades sejam mantidas (MAZUCHELI; ACHCAR, 2002). Este é um dos problemas que são enfrentados nos estudos de adsorção de metais tóxicos, visto a limitação prática na quantidade de amostra disponível, conforme apresentado no início deste texto. Como consequência, conforme Mazucheli e Achcar (2002), não há garantias de que as estimativas dos parâmetros da isoterma sejam precisas e acuradas.

Uma alternativa para contornar estes problemas é a aplicação da inferência bayesiana, uma vez que em suas concepções não há pressuposições acerca do tamanho amostral, embora, obviamente, haja melhora da qualidade do ajuste conforme aumenta-se o tamanho amostral.

A inferência bayesiana é uma das correntes da Estatística, que se dá a partir de uma generalização do teorema de Bayes, em que o conceito de probabilidade representa uma relação entre a evidência e hipótese, em que a probabilidade mede o grau de credibilidade atribuído a um evento cuja veracidade é desconhecida, considerando que o pesquisador possua uma evidência. Outra diferença marcante está na concepção do parâmetro, que para os bayesianos, se comporta como uma variável aleatória, podendo ser utilizada uma distribuição de probabilidade para quantificar a incerteza relacionada ao mesmo (DEGROOT, ACHERVISH, 2012).

A referida informação *a priori* é inserida no estudo através da especificação dos hiperparâmetros (valores dos parâmetros da função de densidade de probabilidade associada aos parâmetros do modelo em estudo) da distribuição *a priori*. Quando estão disponíveis informações concisas de fontes objetivas a respeito dos parâmetros, tem-se um caso de *priori* informativa, já nas situações em que não se dispõe de informação *a priori* palpável ou quando esse conhecimento é pouco significativo ou vago, tem-se o caso de uma *priori* não informativa ou vaga. A inferência sobre os parâmetros consiste na obtenção de uma distribuição marginal para cada parâmetro do modelo, a partir da integração da *posteriori* conjunta. A distribuição obtida contém toda informação probabilística sobre o parâmetro (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

A aplicação da inferência bayesiana está presente em vários campos do conhecimento, tais como estudos biométricos, economia, ciências sociais, ciências da saúde, entre outras. São vários os exemplos do emprego desta teoria em estudos que envolvem modelos não lineares. Por outro lado, exemplos de aplicação da inferência bayesiana à isoterma de Langmuir não foram encontrados na literatura.

Assim, pretende-se com o presente trabalho realizar o ajuste da isoterma de Langmuir sob enfoque bayesiano considerando diferentes *prioris* não informativas e informativas, avaliando via simulação, a acurácia e a precisão das estimativas obtidas sob diferentes tamanhos amostrais. Pretende-se também utilizar as *prioris* propostas no ajuste da isoterma considerando-se os dados experimentais de adsorção obtidos por Souza et al., (2012).

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão da literatura foi dividida em dois tópicos. No primeiro, intitulado isoterma de adsorção de Langmuir, são apresentadas algumas definições com a relação ao processo de adsorção, às isotermas, à isoterma de Langmuir, aos métodos de estimação de seus parâmetros e por último alguns trabalhos científicos que exemplificam aplicações desta isoterma.

No segundo tópico dessa seção, denominado Inferência bayesiana, são apresentados alguns conceitos relacionados à escola bayesiana, bem como suas principais características.

2.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LUNGMUIR

O fenômeno de adsorção pode ser considerado como a aderência de uma substância na interface entre a superfície sólida (matriz adsorvente) e a solução a qual contém o adsorvato (ATKINS; JONES, 2006; POZZA et al., 2009). Trata-se da formação de um complexo sobre a superfície de uma partícula (STUMM; MORGAN, 1996). É um método eficaz e amplamente utilizado para a remoção de poluentes em efluentes industriais (BARBOSA et al. 2014).

A adsorção pode ocorrer por dois mecanismos de interação: a adsorção química e a física. Na adsorção química, há uma reação química entre o composto adsorvido e a superfície do adsorvente por meio das valências livres do composto, havendo a formação de ligações químicas. Por outro lado, na adsorção física não há a formação de ligações químicas, a adsorção nesse caso ocorre por meio de forças eletrostáticas, como as de Van der Waals (ATKINS, 2004).

Existem modelos estatísticos específicos para descrever quantitativamente o processo de adsorção, os quais relacionam diretamente a quantidade de substância adsorvida, de acordo com uma dada quantidade de adsorvente, em função da concentração de substância, mantendo-se a temperatura constante. Essas expressões são denominadas isotermas de adsorção, sendo as principais as de Langmuir, de Freundlich, de Langmuir-Freundlich, de Redlich-Peterson e a Isoterma de Tóth (RODRIGUES; NEVES; ANGÉLICA, 2014).

Conforme Atkins e Paula (2006), a aplicação destas isotermas envolve três premissas:

- a) A adsorção não pode prosseguir além da cobertura monocamada;
- b) Todos os sítios de adsorção na matriz são equivalentes;

c) A capacidade de uma molécula se adsorver num dado local é independente da ocupação de sítios vizinhos, isto é, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Conforme Langmuir (1918), esta isoterma é descrita pela equação 2.1:

$$q_i = \frac{M \times k \times c_i}{1 + k \times c_i} + e_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.1)$$

Nesta expressão, q_i é a quantidade de metal adsorvido no meio de estudo, c_i é a concentração da substância na solução de equilíbrio, M é a capacidade máxima de adsorção, k é a constante relacionada com a energia de adsorção do metal ao meio de estudo, podendo indicar também o quão rápido a adsorção atinge a capacidade máxima de adsorção (saturação da superfície da matriz adsorvente), e_i trata do erro associado ao processo, assumindo que o mesmo é independente e normalmente distribuído com média 0 e variância constante σ^2 , n é o tamanho amostral.

A isoterma de Langmuir é um modelo de regressão não linear. Mazucheli e Achcar (2002) definem um modelo de regressão não linear como sendo aquele em que pelo menos um dos seus parâmetros aparecem de forma não linear, o que pode ser observado nessa isoterma, uma vez que ao se fazer a derivada parcial em relação aos parâmetros, nota-se uma dependência, conforme observado a seguir:

$$\frac{\partial q}{\partial M} = \frac{k \times c_i}{1 + k \times c_i}.$$

$$\frac{\partial q}{\partial k} = \frac{M \times c_i}{(1 + k \times c_i)^2}.$$

Verifica-se que a quantidade de substância adsorvida, q_i , tende ao parâmetro M conforme aumento da concentração dessa substância, sendo M uma assíntota horizontal de q_i .

$$\lim_{c_i \rightarrow \infty} \frac{M \times k \times c_i}{1 + k \times c_i} =$$

$$M \lim_{c_i \rightarrow \infty} \frac{k \times c_i}{1 + k \times c_i} =$$

Por L' Hopital tem-se que

$$M \lim_{c_i \rightarrow \infty} \frac{k}{k} = M$$

Uma das aplicações da isoterma de Langmuir de grande destaque é a modelagem da adsorção de metais traço. Também conhecidos como metais pesados, embora geralmente estejam presentes em quantidades relativamente pequenas em um determinado ambiente, podem apresentar alta toxicidade. Com o desenvolvimento industrial e o avanço da fronteira agrícola nas últimas décadas houve um aumento considerável na concentração desses metais no meio ambiente, sobretudo no meio aquático. Fatores como práticas agrícolas com aumento progressivo do uso de agroquímicos, despejo de resíduos urbanos e a deposição atmosférica podem contribuir para a contaminação das bacias de drenagem (OLIVEIRA; MARINS, 2011; TAGLIAFERRO et al., 2011).

Devido à sua alta toxicidade, atenção deve ser dada a estes metais, sobretudo em locais quando a concentração atinge níveis maiores que o permitido por regulamentações (Cotta; Resende; Piovani, 2006; PINHEIRO et al., 2013). Os metais tóxicos não são biodegradáveis, permanecendo nos ciclos biogeoquímicos (Cotta; Resende; Piovani, 2006), podendo assim entrar na cadeia alimentar e contaminar até mesmo os seres humanos.

Diversos efeitos prejudiciais relacionados à saúde humana, tem sido associados a estes metais, como por exemplo comprometimento do sistema endócrino (Alpatova et al. 2004), ao mercúrio (Hg) estão relacionados efeitos teratogênicos e neurotóxicos, ao chumbo (Pb), quando em contaminação aguda, são comuns sintomas como sede intensa, inflamações gastrointestinais, vômitos, entre outras.

Diante da iminente necessidade de remoção destes metais do ambiente, a adsorção tem se mostrado um processo eficaz para remoção desses metais (Barbosa et al. 2014), sobretudo por quantificar a capacidade máxima de adsorção, permitindo a discriminação entre diferentes materiais adsorventes e assim facilitar o entendimento da relação custo/benefício com a utilização de um ou outro.

Para adsorção de determinado metal, os valores para o parâmetro M podem variar conforme a matriz adsorvente utilizada. Para ilustrar essa variabilidade, são apresentados na Tabela 1 a seguir diferentes publicações de estudos, com dados experimentais, da adsorção de níquel (Ni^{2+}) em diferentes matrizes adsorventes:

Tabela 1 – Valores do parâmetro M da isoterma de Langmuir para a adsorção de níquel em diferentes matrizes adsorventes e trabalho de referência

Matriz adsorvente	M ($mg.g^{-1}$)	Referência
Argila calcinada	0,47	Araujo et al. (2013)
8-hidroxiquinolina im. PVDF	0,66	Salehi, Madaeni e Heidary (2012)
Caulinita cru	1,67	Yavuz, Altunkaynak, Guzel (2003)
Resina XAD-16-PAN	4,70	Narin et al. (2003)
Palha de coco	6,20	Monteiro et al. (2008)
ZrO-caulinita	8,80	Bhattacharyya e Gupta (2008)
Carvão e cinzas de zeólito	8,96	Hui, Chao e Kot (2005)
Caulinita	10,40	Bhattacharyya e Gupta (2009)
Caulinita ácido-ativada	11,90	Bhattacharyya e Gupta (2009)
Alumina nanométrica (Al ₂ O ₃)	12,20	Bhattacharyya e Gupta (2007)
<i>Coir pith</i>	15,95	Parab et al. (2006)
Fibras CA/Z	16,95	Ji et al. (2012)
ZrO-montmorilonita	22,00	Bhattacharyya e Gupta (2008)
Montmorilonita	28,40	Bhattacharyya e Gupta (2007)
Montmorilonita ácido-ativada	29,50	Bhattacharyya e Gupta (2007)
Nano-hydroxiapatita	46,17	Mobasherpour; Salehi; Pazouki (2011)
GNS/MnO ₂	46,60	Ren et al. (2011)
DTPA-quitosana	53,10	Repo et al. (2010)
Alga marinha Sargassum sp livre	53,57	Barquilha e Cossich (2014)
Alga imobilizada Sargassum sp 0,5%	61,89	Barquilha e Cossich (2014)
Alga imobilizada Sargassum sp 0,25%	66,20	Barquilha e Cossich (2014)
EDTA-quitosana	71,00	Repo et al. (2010)
Alginato em branco	71,67	Barquilha e Cossich (2014)
γ -Fe ₂ O ₃ nanotubes	86,21	Roy e Bhattacharya (2013)
Nanotúbulos de de magnetita	95,42	Karami (2013)
<i>M. o.</i> em pó quimicamente modificada	138,04	Reddy et al. (2012)

Fonte: Adaptado de Roy e Bhattacharya (2013)

Ao que se pode observar da Tabela 1, há uma variedade de matrizes adsorventes, as quais podem ser desde materiais simples como algas marinhas até os mais complexos, como nanotúbulos de carbono. Uma das questões que impedem o uso comercial de matrizes mais complexas é o seu alto custo (GUPTA et al. 2003).

Uma mesma matriz adsorvente pode apresentar diferentes valores para o parâmetro M de acordo com a substância (metal tóxico por exemplo) a ser adsorvida. Essa situação é ilustrada na Figura 1, mostrando diferentes isotermas de Langmuir ajustadas para adsorção de alguns ânions em gibbsita pedogenética (POZZA et al. 2009).

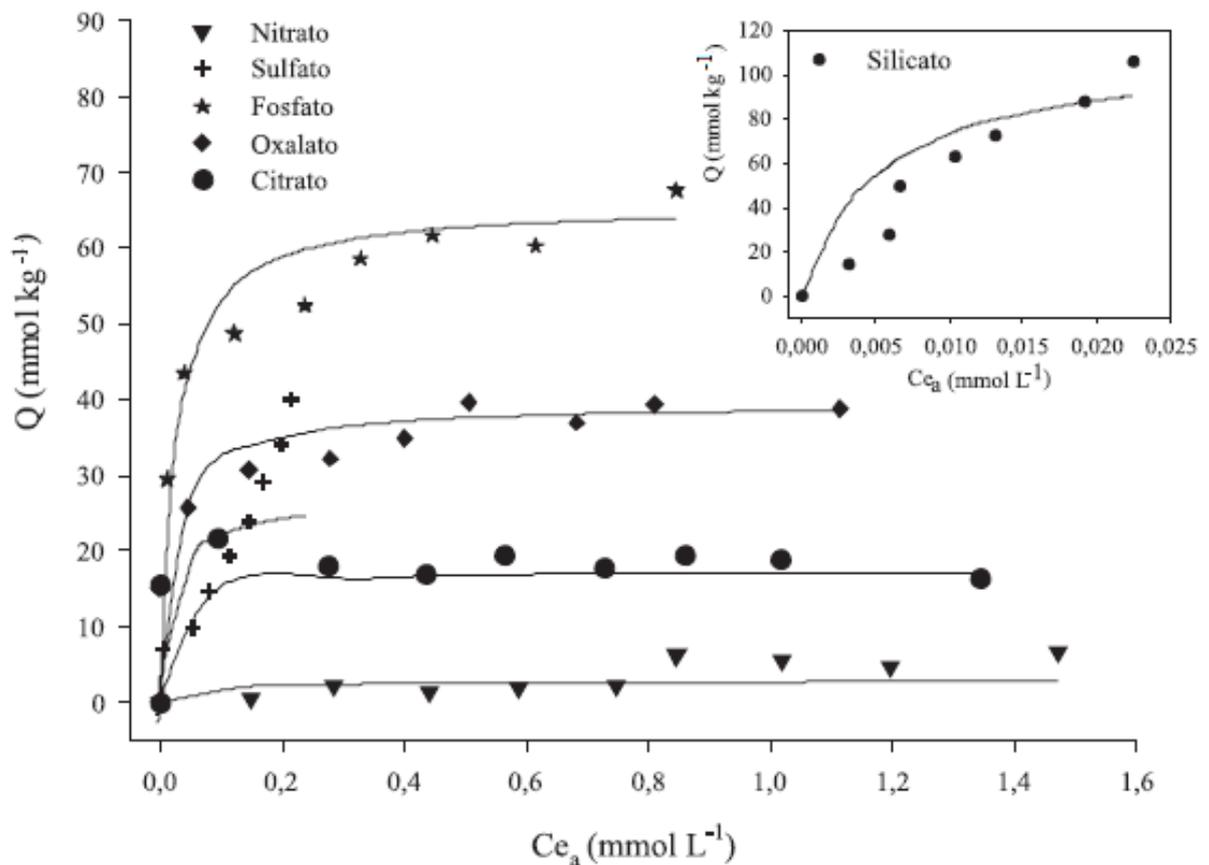


Figura 1 – Relação entre a quantidade adsorvida (Q , mmol.kg^{-1}) e a concentração de equilíbrio no sobrenadante (C_{e_a} , mmol.L^{-1}) para diferentes ânions em gibbsita pedogenética.

Fonte: POZZA et al. (2009).

Os valores de capacidade máxima de adsorção para cada isoterma representada na Figura 1, em mmol.kg^{-1} e seus desvios padrão, de acordo com os respectivos ânions são: nitrato 2,79 ($\pm 1,09$), citrato 17,33 ($\pm 0,32$), sulfato 27,01 ($\pm 0,51$), oxalato 39,38 ($\pm 0,71$), fosfato 65,80 ($\pm 1,14$) e silicato 110,76 ($\pm 8,88$).

Haja vista às isotermas mostradas na Figura 1 e os valores de M , nota-se claramente a distinção das isotermas, evidenciadas pelas diferenças nas curvas quanto à quantidade de ânions adsorvidas (Q). Percebe-se por exemplo que para o nitrato a capacidade máxima de adsorção é bem reduzida ($2,79 \text{ mmol.kg}^{-1}$), já para fosfato esse valor é relativamente maior ($65,80 \text{ mmol.kg}^{-1}$). É importante observar que para o silicato, M é atingido com concentrações bem reduzidas desse ânion, quando comparado aos demais.

Frente a busca por novos materiais adsorventes economicamente viáveis, uma estratégia que vem sendo utilizada pelos pesquisadores é a modificação da superfície da matriz adsorvente, como por exemplo via ligação química com grupos orgânicos funcionais (Klug et al. 1998), a fim

de aumentar a capacidade máxima de adsorção (M) dessas matrizes. Muitas dessas matrizes são de origem natural, como casca de laranja. O uso de casca de laranja (OP) como material biossorvente apresenta um grande potencial por conter altas concentrações de celulose, pectina (ácido galacturônico), hemicelulose e lignina. Por apresentar um baixo custo, o uso da casca de laranja é atrativo para remoção destes metais (FENG et al. 2011).

Para o caso específico da adsorção de chumbo (Pb), alguns autores tem estudado a adsorção em biomassas simples e modificadas por processos químicos. Liang et al. (2009) compararam a adsorção de Pb em casca de laranja e em casca de laranja modificada por *Xanthation* (o processo foi conduzido basicamente de acordo com Wing, Doane e Russel (1975), produzido com algumas modificações). Os autores basearam-se nos valores do parâmetro M para compararem a eficiência das duas matrizes adsorventes quanto à adsorção do Pb. Para casca de laranja *in natura* estimaram $M = 89,77 \text{ mg.g}^{-1}$ e para a casca de laranja modificada por Xanthation $M = 204,50 \text{ mg.g}^{-1}$.

Em estudo semelhante, Feng et al. (2011) estudaram a adsorção de chumbo (Pb) em casca de laranja modificada pelo processo de *grafted copolymerization* (FENG; GUO; LIANG, 2009). Para casca de laranja *in natura* estimaram $M = 113,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e para a casca de laranja modificada $M = 476,1 \text{ mg.g}^{-1}$.

No mesmo âmbito, Souza et al. (2012) estudaram a adsorção de chumbo (Pb) em casca de laranja *in natura* e seu bagaço comparando com a adsorção em casca de laranja e bagaço modificados com hidróxido de sódio e ácido cítrico para introduzir grupos carboxilato na superfície da biomassa, estudando também o bagaço dessa laranja. Para casca de laranja *in natura* estimaram $M = 55,52 \text{ mg.g}^{-1}$, e para a casca de laranja modificada $M = 84,53 \text{ mg.g}^{-1}$, para para adsorção no bagaço $M = 46,90 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o bagaço modificado $M = 80,19 \text{ mg.g}^{-1}$, por último, para a mistura de casca *in natura* com bagaço $M = 32,55 \text{ mg.g}^{-1}$ e para a mistura de modificados $M = 73,37 \text{ mg.g}^{-1}$.

Aqui foi discutida apenas a aplicação da isoterma de Langmuir para modelagem do processo de adsorção de metais traço, entretanto na literatura são vários os trabalhos encontrados nas mais diversas áreas que descrevem o emprego da isoterma de Langmuir, tais como adsorção de α -lactalbumina do soro de leite em hidroxapatita (SOUSA et al. 2014), adsorção de Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em argilas da Formação Solimões (Cardoso; Lemos, 2013), remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado (Barbosa et al. 2014); adsorção de azul de metileno de solução aquosa utilizando-se zeólitas de cinza de carvão

(Fungaro; Bruno, 2014), adsorção de surfactante catiônico em fosfato de nióbio hidratado (Pereira; Silva, 2009), entre outros. Mais exemplos podem se encontrados em Klug et al. (1998), Dias et al. (2001), Cotta; Rezende e Piovani (2006), Pereira e Silva, (2009).

Depois dessa breve explanação acerca dos parâmetros da isoterma de Langmuir, a questão que surge é qual o método mais adequado para estimação dos mesmos. Para Klug et al. (1998), um dos atrativos para aplicação da isoterma de Langmuir para interpretação de dados de adsorção é a facilidade de linearização deste modelo e conseqüentemente a possibilidade de seus parâmetros serem estimados graficamente, entretanto esta forma simplificada não considera que, na análise dos dados, muitas vezes revelam-se desvios sistemáticos da isoterma ajustada.

Para modelos na forma linear (sejam de natureza linear ou linearizados), um dos métodos mais utilizados para estimação de seus parâmetros é o método de mínimos quadrados, o qual se baseia na minimização da soma de quadrados do resíduo e_i (FERREIRA, 2009).

Existem algumas medidas para avaliar a precisão e acurácias das obtidas para os parâmetros de um modelo. Para avaliar a precisão, uma das medidas utilizadas é o erro quadrático médio (EQM) de um estimador. Para avaliação da acurácia de estimativas dos parâmetros pode-se utilizar o viés. Casella e Berger (2010) definem o viés de um estimador pontual W de um parâmetro θ , como a diferença entre o valor esperado de W e θ , isto é, $viés_{\theta}W = E_{\theta}W - \theta$. Um estimador cujo viés é identicamente (em θ) igual a 0 é chamado de não enviesado e satisfaz $E_{\theta}W = \theta$ para todo θ .

Mazucheli e Achcar (2002) dizem que em modelos de regressão linear, as melhores propriedades dos estimadores de mínimos quadrados são aquelas em que não há viés, quando são normalmente distribuídos e ainda possuem variância mínima possível e constante. Entretanto para o caso não-linear, essas propriedades somente são válidas assintoticamente, isto é, quando o tamanho da amostra é suficientemente grande.

Desse modo, os múltiplos parâmetros da isoterma são melhor ajustáveis através de um método de estimação específicos para regressão não linear, sendo esta a melhor forma de estimar-se os parâmetros de adsorção, pois tais métodos geralmente não apresentam desvios sistemáticos da isoterma ajustada (KLUG et al. 1998).

Existem vários métodos iterativos propostos que permitem a obtenção das estimativas de mínimos quadrados dos parâmetros de modelos de regressão não-linear, exemplos são o método de Gauss-Newton ou método da linearização, o método *Steepest-Descent* ou método do gradiente e o método de Marquardt (MAZUCHELI; ACHCAR, 2002). Muitos já se encontram

implementados em softwares livre como o R Core Developmente (2015).

Para o caso dos estudos que envolvem adsorção de metais tóxicos, há uma limitação prática quanto ao tamanho amostral, visto que nesses estudos são geradas materiais contaminados que necessitam de tratamento e descarte apropriado, o que acaba por necessitar de recursos especializados, aumentando o custo financeiro. Assim, há a necessidade de estabelecerem metodologias de estudo em que possam ser obtidas estimativas para os parâmetros da isoterma de Langmuir com precisão e acurácia, sob a menor quantidade de amostra possível.

Para isso os métodos de estimação baseados na inferência Bayesiana podem ser bastante úteis para solucionar este problema, visto que em sua essência não há pressuposições acerca do tamanho amostral, embora obviamente quanto maior a quantidade de amostra mais precisas e acuradas serão as estimativas, sejam pontuais ou intervalares.

2.2 INFERÊNCIA BAYESIANA

Seja θ uma quantidade de interesse cujo verdadeiro valor é desconhecido e dotado de incertezas, o objetivo é tentar reduzir este desconhecimento. Todavia, existem diferentes graus de incerteza relativa a θ , os quais constituem a chamada probabilidade subjetiva. Sob a ótica bayesiana, estes diferentes graus de incerteza são representados através de modelos probabilísticos para θ . Assim, podem existir diferentes modelos, conforme o grau de incerteza sobre o parâmetro θ .

A informação a respeito de θ é conhecida como informação *a priori*, resumida probabilisticamente através de $p(\theta)$ (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003). Esta informação pode ser aumentada com os dados experimentais, especificados por uma variável aleatória Q . A distribuição amostral $p(q|\theta)$ define a relação entre ambas.

De acordo com Paulino, Turkman e Murteira. (2003), a teoria da inferência bayesiana está fundamentada no teorema de Bayes, o qual é um resultado simples de probabilidade condicional. Seja $Q = q$, o teorema de Bayes é a regra de atualização utilizada para quantificar o aumento de informação proveniente dos dados junto ao conhecimento *a priori*.

A expressão matemática do Teorema de Bayes é dada por:

$$p(\theta | q) = \frac{p(q, \theta)}{p(q)} = \frac{p(q | \theta)p(\theta)}{p(q)} = \frac{p(q | \theta)p(\theta)}{\int p(\theta, q)d\theta} \quad (2.2)$$

O denominador $p(q)$ não depende de θ , trata-se apenas de uma constante normalizadora de $p(\theta | q)$, dessa forma pode sair da expressão (2.2), de modo que agora

$$p(\theta | q) \propto p(q | \theta) p(\theta) \quad (2.3)$$

em que \propto representa proporcionalidade.

Considerando-se um determinado valor fixo de q , a função $L(\theta | q) = p(q | \theta)$ fornece a *verossimilhança* de cada um dos possíveis valores de θ enquanto $p(\theta)$ é conhecida como distribuição *a priori*. Combinando a distribuição *a priori* e a *verossimilhança* obtém-se a distribuição *a posteriori* de θ , $p(\theta | q)$ (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

$$p(\theta | q) \propto L(\theta | q) p(\theta). \quad (2.4)$$

A expressão (2.4) pode ser entendida como

$$posteriori \propto verossimilhana \times priori$$

A distribuição *a posteriori* de θ contém toda a informação probabilística relacionada a esse parâmetro e sua função de densidade *a posteriori* é a melhor descrição do processo de inferência.

As incertezas sobre uma estimativa paramétrica pontual podem ser descritas por intervalos, que em inferência bayesiana são chamados de intervalo de credibilidade. Estes intervalos são obtidos com base na distribuição *a posteriori* de θ . Segundo Paulino, Turkman e Murteira. (2003), estas regiões de credibilidade são definidas numericamente, admitindo uma interpretação probabilística direta e inequívoca.

Nas próximas páginas serão apresentados alguns conceitos relacionados à verossimilhança, distribuições *a priori* e à distribuição *a posteriori*

2.2.1 Função de verossimilhança

Seja $f(Q | \theta)$ denotando uma função de densidade *fdp* ou uma função de probabilidade *fp* conjunta de uma amostra aleatória de tamanho n de uma variável aleatória $Q = Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ com $\theta \in \Theta$ em que Θ é o espaço paramétrico. Então dado que $Q = q$ é observado, a função de

θ correspondente à amostra aleatória observada é expressa por

$$L(\theta) = L(\theta|q) = \prod_{i=1}^n f(q_i|\theta) \quad (2.5)$$

na qual $f(q_i)$ é a função densidade de probabilidade de θ e $L(\theta)$ expressa a plausibilidade que é atribuída para cada $\theta \in \Theta$, quando se sabe da ocorrência da amostra aleatória (CASELLA, BERGER, 2010; FERREIRA, 2009; MOOD et al. 1982).

Para a isoterma de Langmuir, a função de verossimilhança pode ser obtida conforme a expressão (2.6):

$$L(q_i|\theta) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{n}{2}}} \exp \left\{ -\frac{1}{(2\sigma^2)} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k \times M \times c_i}{1 + k \times c_i} \right]^2 \right\} \quad (2.6)$$

2.2.2 Distribuições *a priori*

De acordo com Degroot e Schervich (2012) e Paulino, Turkman e Murteira. (2003), a informação que se dispõe sobre uma quantidade de interesse θ , que pode ser especificada probabilisticamente, constitui uma distribuição *a priori*, trata-se de uma distribuição de probabilidade de um parâmetro θ antes da obtenção dos dados experimentais, sendo esse parâmetro abordado como uma variável aleatória.

Existem dois tipos principais de distribuições *a priori* quanto ao grau de informação a respeito de θ : a *a priori* informativa e a não informativa ou vaga.

De acordo com Box e Tiao (1992), quando a verossimilhança é dominante ou deseja-se representar o desconhecimento sobre θ , a ideia inicial é considerar todos os possíveis valores para θ como equiprováveis, da forma $p(\theta) \propto \nu$, sendo ν uma constante e θ limitado em um intervalo real.

O emprego da *a priori* informativa visa uma quantificação das incertezas sobre o θ quando se dispõe de informações para esse fim, por outro lado a *a priori* não informativa não representa necessariamente o desconhecimento do pesquisador sobre θ , mas pode ser entendida como uma forma de possibilitar a modelagem bayesiana (BOX; TIAO, 1992).

Segundo Paulino, Turkman e Murteira. (2003), uma *a priori* é dita informativa quando se dispõe de informações, contidas de elementos subjetivos, radicadas em fontes objetivas (dados

históricos do problema ou de situações análogas, fatos, artigos científicos, experiência de um especialista, etc.) que levam o especialista a formalizar probabilisticamente suas crenças sobre as incertezas relacionadas a θ .

Para especificação da informação a *priori* há um relativo consenso quanto à forma funcional que a distribuição a *priori* deve possuir e o problema da sua especificação resume-se a eliciar os parâmetros da distribuição de probabilidade (*priori*) de θ , chamados hiperparâmetros para distingui-los do parâmetro de interesse θ (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

A *priori* informativa tem maior impacto quando a quantidade n de dados experimentais é pequena, de modo que as informações disponíveis são escassas ou pouco informativas. Nos casos em que há um grande volume de dados (como por exemplo um grande número de concentrações de Pb em um estudo de adsorção), as informações a *priori* tendem a ser absorvidas ou dominadas pela função de verossimilhança (RESENDE, 2000). A aplicação do inferência bayesiana proporciona uma solução precisa para o conjunto de dados, independente do seu tamanho (GIANOLA; FERNANDO, 1986).

Conforme Reis et al. (2008) e Resende (2000), quando em determinado estudo o pesquisador tem pouca ou nenhuma informação para ser incorporada na modelagem, considera-se uma *priori* não informativa ou vaga. De acordo com Paulino, Turkman e Murteira. (2003), uma *priori* não informativa é uma representação formal de situações em que não existe informação a *priori* palpável ou em que esse conhecimento é pouco significativo ou vago relativamente à informação amostral. Do ponto de vista probabilístico, θ pode assumir, de modo equiprovável, qualquer valor no espaço paramétrico Θ .

Existem algumas formas de implementar uma *priori* não informativa, tais como o método de Jeffreys (1961), ou com uma *priori* uniforme, entre outros.

De acordo com Paulino, Turkman e Murteira. (2003), a *priori* não informativa de Jeffreys (1961) baseia-se na informação esperada de Fisher. Para tal definição, seja uma observação Q com função densidade de probabilidade $f(q | \theta)$. A medida de informação esperada de Fisher, sobre θ através de Q é definida por:

$$I(\theta) = -E \left[\left(\frac{\partial^2 \ln L(Q | \theta)}{\partial \theta^2} \right) \right] \quad (2.7)$$

na qual L é o logaritmo da verossimilhança de $f(q | \theta)$.

Para o caso uniparamétrico a *priori* de Jeffreys é proporcional à raiz quadrada da informação de Fisher:

$$p(\theta) \propto (I(\theta))^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Para o caso multiparamétrico, a *priori* não informativa de Jeffreys segue o mesmo princípio, utilizando agora a matriz de informação esperada de Fisher, dada por:

$$I_{ij}(\theta) = -E \left[\left(\frac{\partial^2 \ln L(Q | \theta)}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right) \right] \quad (2.9)$$

A priori de Jeffreys é proporcional à raiz quadrada do determinante da matriz de informação esperada de Fisher:

$$p(\theta) \propto | I_{ij}(\theta) |^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Para a isoterma de Langmuir, a função de verossimilhança é:

$$L(q_i | \theta) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{n}{2}}} \exp \left\{ -\frac{1}{(2\sigma^2)} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k \cdot M \cdot c_i}{1 + k \cdot c_i} \right]^2 \right\} \quad (2.11)$$

Considerando $\theta = (m, k)$, a matriz de informação esperada de Fisher $I_{ij}(\theta)$ é dada:

$$I_{ij}(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{k \times c_i}{k \times c_i + 1} \right)^2 & \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times k \times c_i^2}{(k \times c_i + 1)^3} \right)^2 \\ \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times k \times c_i^2}{(k \times c_i + 1)^3} \right)^2 & \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times c_i}{(k \times c_i + 1)^2} \right)^2 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Logo, pela expressão 2.10, a *priori* não informativa de Jeffreys tem a forma 2.13

$$P(\theta) \propto \left[\frac{1}{(\sigma^2)^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{k \times c_i}{k \times c_i + 1} \right)^2 \times \sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times c_i}{(k \times c_i + 1)^2} \right)^2 - \frac{1}{(\sigma^2)^2} \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times k \times c_i^2}{(k \times c_i + 1)^3} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

Assim, a *posteriori* obtida tem a forma:

$$P(\theta | q_i) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{n}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{(2\sigma^2)} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k \times M \times c_i}{1 + k \times c_i} \right]^2 \right] \times \left[\frac{1}{(\sigma^2)^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{k \times c_i}{k \times c_i + 1} \right)^2 \times \sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times c_i}{(k \times c_i + 1)^2} \right)^2 - \frac{1}{(\sigma^2)^2} \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{m \times k \times c_i^2}{(k \times c_i + 1)^3} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Uma outra estratégia de implementação de *priori* não informativa é a utilização de um

priori uniforme.

Ao assumir que θ tem distribuição uniforme $\theta \sim U(a, b)$, parte-se do pressuposto de que θ pode assumir de modo equiprovável qualquer valor no intervalo delimitado pelos hiperparâmetros a e b . De acordo com Mood, Graybill e Boes (1982), se $\theta \sim U(a, b)$ então a função de densidade de probabilidade de θ é dada por:

$$f(\theta) = \frac{1}{b-a} I_{[b,a]}(\theta)$$

2.2.3 Distribuição a posteriori

A distribuição a *posteriori* de θ é obtida através da combinação da *priori* e da verossimilhança conforme a expressão 2.4 já discutida. A *posteriori* contém toda a informação probabilística de interesse a respeito de θ . Assim, a inferência sobre o parâmetro é realizada por meio desta distribuição (REIS et al. 2008).

As estimativas dos parâmetros podem ser observadas na média da distribuição a *posteriori*. Um modo de representar as incertezas sobre uma estimativa pontual é a utilização de intervalos, que na inferência bayesiana são chamados de intervalos de credibilidade $100(1-\alpha)\%$ (ICr), podendo ser obtidos a partir da distribuição a *posteriori*.

Conforme Paulino, Turkman e Murteira. (2003), o intervalo $a < \theta < b$ será chamado de intervalo de credibilidade $100(1 - \alpha)\%$ para θ se:

$$\int_{-\infty}^a \pi(\theta | x) d\theta = \int_b^{\infty} \pi(\theta | x) d\theta = \frac{\alpha}{2} \quad (2.15)$$

A região de credibilidade (intervalo de credibilidade) é definida numericamente admitindo uma interpretação probabilística direta e inequívoca. O objetivo é obter uma região (intervalo) que englobe todos os valores de θ mais credíveis. Embora exista uma infinidade desses intervalos com o mesmo grau de credibilidade, existe apenas um, conhecido como região de alta densidade a *posteriori*, abreviadamente região HPD (*Highest Posterior Density*), que apresenta a menor amplitude dentre todos os possíveis intervalos (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

Paulino, Turkman e Murteira (2003) propõem que o uso de informação a *priori* na modelagem possibilita a obtenção de intervalos de credibilidade mais estreitos para θ , quando

comparados aos intervalos obtidos com o uso de *prioris* não informativas.

Na inferência bayesiana o intervalo com 95% de credibilidade ($ICr_{95\%}$) da *posteriori* marginal reflete um intervalo de valores para θ cujas probabilidades somam 0,95. Em contraste na inferência frequentista, com o intervalo de confiança, ($IC_{95\%}$), tem-se a expectativa de que se o experimento for repetido inúmeras vezes, em 95% dos casos será obtido um intervalo que contém θ , portanto, não é feita uma afirmação probabilística sobre θ mas sim sobre o intervalo calculado (KINAS; ANDRADE, 2014).

Considerando θ um vetor de parâmetros, para se inferir sobre qualquer elemento θ_k , para $k > 1$, a distribuição a *posteriori* conjunta dos parâmetros, $p(\theta | q)$, deve ser integrada em relação a todos os elementos desse vetor (ROSA, 1998).

Assim, se o interesse do pesquisador se concentra sobre determinado elemento de θ , tem-se a necessidade da obtenção da distribuição $p(\theta_i | q)$, dada por:

$$p(\theta_i | q) = \int_{\theta \neq \theta_i} p(\theta | q) d\theta_{\theta \neq \theta_i} \quad (2.16)$$

Conforme Sorensen (1996), a integração da distribuição conjunta a *posteriori* para a obtenção das distribuições marginais pode não possuir expressão analítica, havendo a necessidade de utilizarem-se algoritmos iterativos especializados tais como o amostrador de Gibbs e o Algoritmo de Metropolis-Hastings, os quais fazem parte de uma classe denominada de MCMC (*Markov Chain Monte Carlo*), os quais fundamentam os algoritmos supracitados.

O amostrador de Gibbs é indicado quando as distribuições condicionais completas são identificáveis (Casella e George, 1993), caso contrário pode-se implementar o algoritmo de Metropolis Hastings (HASTINGS, 1970).

Antes que o amostrador de Gibbs e o algoritmo de Metropolis Hastings sejam apresentados, é importante apresentar alguns conceitos relacionados às Cadeias de Markov e aos métodos de MCMC.

2.2.3.1 Cadeias de Markov

Segundo Gamerman (1997), uma cadeia de Markov é um processo estocástico X_0, X_1, \dots, X_t , tal que a distribuição de X_t , dados todos os valores anteriores X_0, \dots, X_{t-1} , depende de X_{t-1} . Matematicamente,

$$P(X_t \in A | X_0, \dots, X_{t-1}) = P(X_t \in A | X_{t-1}) \quad (2.17)$$

para qualquer subconjunto A .

Os métodos MCMC requerem ainda que a cadeia seja:

- a) homogênea, i.e., as probabilidades de transição de um estado para outro são invariantes;
- b) irredutível, i.e., cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro em um número finito de iterações;
- c) aperiódica, i.e., não haja estados absorventes.

Os algoritmos que serão apresentados aqui satisfazem estas condições.

2.2.3.2 Monte Carlo via Cadeias de Markov

Os métodos de Monte Carlo via cadeias de Markov (MCMC) são uma alternativa aos métodos não iterativos para solução de problemas complexos. Trata-se de um método de simulação estocástica que possibilita a estimação de integrais múltiplas que necessitam da utilização de métodos numéricos não praticáveis (SORENSEN, 1996).

O princípio é a obtenção de uma amostra da distribuição *a posteriori* e o cálculo das estimativas amostrais de características desta distribuição. A diferença é que neste caso usam-se técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov, e assim os valores gerados não serão mais independentes. A ideia básica é simular um passeio aleatório no espaço de θ que converge para uma distribuição estacionária, que é a distribuição marginal, sendo considerada uma amostra aproximada da distribuição do parâmetro de interesse (GAMERMAN, 1997; SILVA et al. 2007).

A ideia inicial é que um processo iterativo teria fim apenas quando o número de iterações tendesse ao infinito. Mas para fins práticos admite-se que a cadeia atingiu a convergência quando alcança um estado de estacionaridade, significando que as condicionais completas estão suficientemente próximas das distribuições marginais (NOGUEIRA et al. 2003).

2.2.3.3 Amostrador de Gibbs

No amostrador de Gibbs a cadeia irá sempre se mover para um novo valor, i.e não existe mecanismo de aceitação-rejeição.

De acordo com Gamerman (1997), trata-se de um processo Markoviano por sustentar uma memória curta, sendo que a variável gerada só dependente da variável gerada anteriormente. O algoritmo de Gibbs fornece uma forma alternativa para gerar sucessivos valores de uma distribuição condicional completa.

Tal algoritmo utiliza a simulação de Monte Carlo para a geração de dados ou mais especificamente, de valores para os parâmetros a partir de distribuições de probabilidades conhecidas, com o emprego da teoria das Cadeias de Markov (GAMERMAN, 1997).

Para Nogueira (2014), o amostrador de Gibbs é essencialmente um esquema iterativo de amostragem de uma cadeia de Markov cujo núcleo de transição é formado pelas distribuições condicionais completas. É uma técnica para gerar variáveis aleatórias de uma distribuição (marginal) sem que se conheça a sua densidade.

Gamerman (1997) descreve o amostrador de Gibbs da seguinte forma:

- a) Inicia-se o contador de iterações da cadeia $j = 1$ e escolhe-se valores iniciais $\theta^0 = (\theta_1^{(0)}, \dots, \theta_p^{(0)})$;
- b) Obtenha um novo valor $\theta^j = (\theta_1^{(j)}, \dots, \theta_p^{(j)})$, a partir de $\theta^{(j-1)}$ por meio de sucessivas gerações de valores

$$\theta_1^{(j)} \sim \pi(\theta_1 | \theta_2^{(j-1)}, \dots, \theta_p^{(j-1)})$$

$$\theta_2^{(j)} \sim \pi(\theta_2 | \theta_1^{(j)}, \theta_3^{(j-1)}, \dots, \theta_p^{(j-1)})$$

⋮

$$\theta_p^{(j)} \sim \pi(\theta_p | \theta_1^{(j)}, \dots, \theta_{p-1}^{(j)})$$

- c) Muda-se o contador j para $j + 1$ e retorna-se ao segundo passo até que a convergência seja atingida.

O período constituído pelas l primeiras iterações costuma-se designar-se por período de aquecimento (*burn-in*). Este período pode ser mais ou menos longo, para contornar ou não no

estado de equilíbrio (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003). Conforme o número de iterações aumenta, a cadeia gradualmente esquece os valores iniciais e eventualmente converge para uma distribuição de equilíbrio. Assim, em aplicações práticas é comum que as iterações iniciais sejam descartadas, como se formassem uma amostra de aquecimento.

Importantes questões para a aplicação do amostrador de Gibbs envolvem várias execuções com valores iniciais diferentes ou apenas uma única corrida e depois - com uma queima em fase - cada valor do dispositivo de amostragem de Gibbs ou a utilização de uma sub-amostra e como julgar a convergência do amostrador de Gibbs (ARMINGER; MUTHÉN, 1998).

2.2.3.4 Algoritmo de Metropolis-Hastings

O algoritmo de Metropolis-Hastings baseia-se na geração de um valor de uma distribuição auxiliar e a aceitação com uma dada probabilidade. Este mecanismo de correção garante a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio: a *posteriori* (GAMERMAN, 1997).

Suponha-se que a cadeia esteja no estado θ e um valor θ' é gerado de uma distribuição auxiliar proposta $r(\cdot|\theta)$.

Ressalta-se que a distribuição auxiliar proposta pode depender do estado atual da cadeia. De acordo com Gamerman (1997), Hastings(1970) propõe que o novo valor θ' é aceito com a seguinte probabilidade:

$$\alpha(\theta, \theta') = \min\left(1, \frac{\pi(\theta')q(\theta|\theta')}{\pi(\theta)q(\theta'|\theta)}\right) \quad (2.18)$$

em que π é a distribuição de interesse.

Em termos práticos, o algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser estruturado nos seguintes passos:

- a) Inicia-se o contador de iteração $j = 1$ e define-se um valor inicial arbitrário $\theta^{(0)}$.
- b) Gere um novo valor θ' a partir da densidade $r(\cdot|\theta)$.
- c) Calcule a probabilidade de aceitação $\alpha(\theta, \theta')$ e gere $u \sim U(0,1)$.
- d) Se $u < \alpha$ então aceite o novo valor e faça $\theta^{(t+1)} = \theta'$, caso contrário rejeite $\theta^{(t+1)} = \theta$.
- e) Incrementa-se o contador de t para $t + 1$ e volta-se ao segundo passo.

2.2.3.5 Diagnósticos de convergência

Os métodos MCMC são simulações iterativas, e por conseguinte necessitam de métodos (critérios) para diagnóstico de convergência.

Gamerman (1997) define os métodos de convergência em métodos formais e informais. Segundo o autor os métodos informais foram inicialmente propostos por Gelfand e Smith (1990), consistindo na análise visual da trajetória da cadeia ao longo das iterações. Se o gráfico após um certo período apresenta exhaustivamente o mesmo comportamento tanto quantitativa quanto qualitativamente, então pode se concluir pela convergência da cadeia.

Já os métodos formais, Gamerman (1997) faz referência aos seguintes métodos de convergência: Raftery e Lewis (1992), Geweke (1992), Heidelberger e Welch (1993).

O critério Raftery e Lewis (1992) é um método que determina quantas iterações são necessárias para que o amostrador de Gibbs atinja a convergência até a distribuição estacionária, fornecendo as informações para essa finalidade.

De acordo com Nogueira (2004) deve haver uma sequência de tamanho com um tamanho mínimo, que é o menor número de iterações necessárias para que se as referidas informações fornecidas pelo critério apresentem precisão. Este método indica os valores do número de iterações que devem ser descartadas, a chamada amostra de aquecimento (*burn-in*), o número total de iterações que devem ser contabilizadas e a distância mínima (*thin*) de uma interação à outra para diminuir a autocorrelação amostral até chegar-se a independência.

Outro valor importante fornecido pelo critério de Raftery e Lewis (1992) é o fator de dependência, o qual é responsável pelo valor multiplicativo ao número de iterações necessárias para atingir a convergência, quando o fator de dependência ultrapassa o valor 5, rejeita-se a hipótese de convergência da cadeia.

Um segundo critério, proposto por Geweke (1992), baseia-se na divisão da cadeia de Markov em duas partes e no teste se os valores da primeira parte da cadeia são iguais em média aos valores da segunda, se a distribuição for estacionária. A primeira parte corresponde aos primeiros 10% das iterações após o período de aquecimento e a segunda aos últimos 50% das iterações da cadeia.

De acordo com Beijo (2006), o critério de Geweke (1992) indica a não convergência da média a *posteriori* da quantidade amostrada, $g(\theta)$, em uma única cadeia. Conforme Nogueira (2004), considerando a função real $g(\theta)$ e sua trajetória $g(\theta^{(1)})$, $g(\theta^{(2)})$... construída a partir de

$g^{(i)} = g(\theta^{(i)})$, para $i = 1, 2, \dots, n$, obtém-se a partir dessa trajetória uma série temporal.

Nogueira (2004) resume o critério proposto por Geweke (1992) do seguinte modo:

- a) Divide-se a cadeia gerada de tamanho N em duas partes, de modo que a uma possua as N_a primeiras iterações e a segunda as N_b últimas. As médias devem ser construídas após o descarte da amostra de aquecimento e que sejam usados os valores $N_a = 0,1N$ e $N_b = 0,5N$.
- b) Calculam-se então as médias \hat{g}_a e \hat{g}_b e as variâncias assintóticas $\hat{S}_a(0)$ e $\hat{S}_b(0)$, respectivamente. As variâncias são determinadas pela estimação da densidade espectral.

É demonstrável que as razões $\frac{N_a}{N}$ e $\frac{N_b}{N}$ são fixas e $N \rightarrow \infty$,

$$\frac{\hat{g}_a - \hat{g}_b}{\sqrt{\frac{\hat{S}_a(0)}{N_a} + \frac{\hat{S}_b(0)}{N_b}}} \sim N(0,1)$$

Assim, há uma teste e se a diferença padronizada entre as médias for muito grande, existe a indicação de não convergência da cadeia.

Para o critério de Geweke (1992), rejeita-se a hipótese de convergência da cadeia, considerando um nível de 5% de significância, se o valor da estatística Z obtida não estiver contido no intervalo de -1,96 a 1,96.

Outro critério muito utilizado é o de Heidelberger e Welch (1983), o qual permite a determinação do valor inicial de uma sequência discreta de eventos, que pode ser apropriada para avaliar a convergência de alguns métodos MCMC. Tal critério utiliza testes estatísticos para avaliar a hipótese nula de estacionariedade da amostra *a posteriori* gerada.

Pode-se testar a hipótese de nulidade utilizam-se vários testes estatísticos, os quais testam se os valores amostrados são oriundos de uma distribuição estacionária. Caso a hipótese nula seja rejeitada para um dado valor, descarta-se os 10% iniciais das iterações e repete-se o teste. Se a hipótese mais uma vez for rejeitada então descarta-se mais 10%. Repete-se este processo até que se obtenha uma proporção de 50% (10%, 20%, ..., 50%). Se novamente rejeitar-se a hipótese ou caso não seja possível aplicar o teste, isto indica falta de estacionariedade, fazendo-se necessário um maior número de iterações. Por outro lado, se o teste for satisfatório, o número de iterações descartadas inicialmente é indicado como tamanho da amostra de aquecimento (*burn-in*) (NOGUEIRA, 2004).

Com base no critério de Heidelberger e Welch (1983), a hipótese de convergência da cadeia é rejeitada quando o *valor-p* resultante do teste é menor que o nível de significância

adotado pelo pesquisador.

Na prática, a convergência é atingida quando o processo estocástico alcança um estado de estacionariedade (equilíbrio), significando que as condicionais completas estão próximas das distribuições marginais *a posteriori*, o que pode deve ser verificado com a utilização de diferentes critérios (NOGUEIRA et al. 2004).

3 MATERIAL E MÉTODO

A seção de materiais e métodos está dividida em três subseções: a primeira refere-se à obtenção dos dados simulados e experimentais, a segunda na proposta dos diferentes tipos distribuições *a priori*, na terceira trata-se da obtenção das distribuições *a posteriori* e na última da avaliação da estimativas obtidas.

3.1 OBTENÇÃO DOS DADOS

Esta subseção é subdividida em duas partes, na primeira é descrito todo processo de obtenção dos dados via simulação e na segunda há uma breve descrição da metodologia experimental utilizada por Souza et al., (2012) no estudo real de adsorção de chumbo em cascas de laranja.

3.1.1 Dados simulados

Os dados simulados referem-se à quantidade de chumbo (Pb^{2+}) adsorvido (mg) em cascas de laranja (g), considerando uma aproximação dos dados obtidos a partir dos gráficos de dispersão, apresentados nos respectivos trabalhos utilizados como referência (TABELA 2).

Estimou-se os parâmetros M e k , calculou-se o desvio padrão σ de suas estimativas e a variância residual do modelo, através da função *nls*, disponível no pacote *stats* do Sistema computacional R (R CORE TEAM, 2015). Os resultados são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 – Estimativas dos parâmetros, respectivos desvios padrão, variância residual do modelo e artigo de referência

Valor M	Dp de M	Valor k	Dp de k	Var. residual	Referência
113,500	5,189	0,034	0,007	6,342	Feng et al. (2011)
89,764	7,348	0,030	0,007	5,075	Liang et al. (2009)
55,523	4,017	0,022	0,006	4,103	Massocatto et al. (2010)

Dp: Desvio padrão; Var.: variância

Os tamanhos amostrais (quantidade de concentrações) foram estipulados em $n = 5, 6$,

7, 9, 12, 15, 20, 25 e 30 e os valores destas concentrações c_i foram definidos no intervalo de 5 a 500 mg.L^{-1} , valores estes, baseados nos trabalhos de Liang et al. (2009) e Feng e Guo (2012).

A partir da Tabela 2, obtiveram-se os quartis das estatísticas descritivas dos parâmetros k e M , utilizando-se o 1° e o 3° quartis como os cenários para a avaliação da precisão e acurácia das estimativas dos parâmetros. Os cenários foram então definidos como:

Cenário I $k = 0,025 \text{ L/mg}$ e $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$ (1° quartil);

Cenário II $k = 0,032 \text{ L/mg}$ e $M = 100 \text{ mg.g}^{-1}$ (3° quartil).

O processo de simulação foi realizado utilizando-se o modelo da Isoterma de Langmuir (3.1) assumindo os valores paramétricos dos dois cenários, com o erro aleatório e_i seguindo uma distribuição normal com média 0 e variância constante σ^2 , ou seja, $e_i \sim N(0, \sigma^2)$. Para o desvio padrão amostral, em todos os tamanhos amostrais estudados, foi utilizado o valor $\sigma = 2$, tratando-se de uma aproximação da média dos desvios padrão obtidos a partir da variância residual dos modelos, conforme apresentado na Tabela 2.

$$q_i = \frac{M \times k \times c_i}{k \times c_i + 1} + e_i \quad (3.1)$$

Foram realizadas 1200 simulações para cada tamanho amostral em cada um dos cenários definidos.

3.1.2 Dados experimentais

Os dados experimentais foram obtidos a partir de Souza et al. (2012), no qual as soluções de íons (Pb^{2+}) foram preparadas em diferentes concentrações variando-se de 100 a 1000 mg.L^{-1} a $30^\circ C$. As cascas de laranja foram secadas a $60^\circ C$, trituradas e peneiradas, para obtenção de partículas com tamanhos o mais homogêneo possível. A modificação química foi feita com adição de NaOH e posterior agitação. Posteriormente tomou-se 50 mL de solução de chumbo sob pH 5 e agitou-a juntamente com $0,5 \text{ g}$ de casca de laranja (*in natura* e depois com a modificada) em um agitador por 24 h. A mistura foi filtrada e a solução analisada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS). Os dados são apresentados na Figura 2 a seguir:

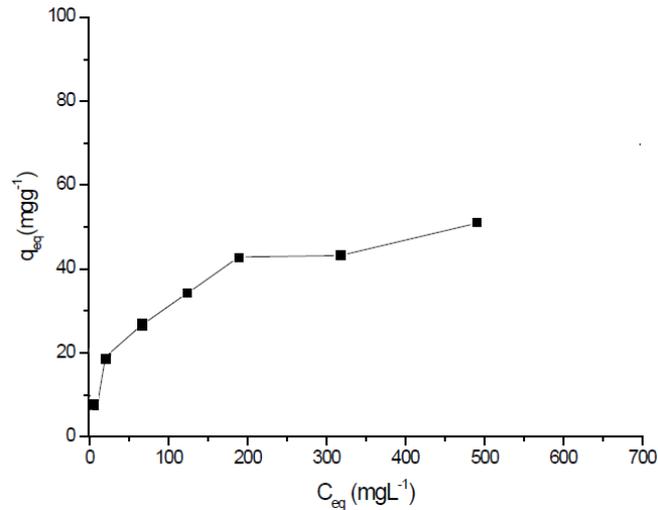


Figura 2 – Dados experimentais: quantidade de $Pb(II)$ adsorvido ($mg.g^{-1}$) de acordo com a concentração de $Pb(II)$ em $mg.L^{-1}$ na solução de estudo

Fonte: Souza et al. (2012)

3.2 DISTRIBUIÇÕES A PRIORI

Para cada cenário estudado, foram propostos três tipos de distribuições *a priori* para obtenção das estimativas dos parâmetros M e k : uma não informativa uniforme e duas informativas normais. Já para τ foram propostas duas *prioris* gama: uma informativa e uma não informativa.

3.2.1 *Prioris* informativas

Assumiu-se que os parâmetros k e M seguem uma distribuição normal, com hiperparâmetros média μ_0 e precisão τ_0 . Ressalta-se que a programação no software *OpenBUGS* utiliza a precisão τ_0 , que é inverso da variância ($1/\sigma^2$), como hiperparâmetro da distribuição normal.

Para especificação do hiperparâmetro média de ambas as distribuições *a priori* normais de M , utilizou-se a mediana das três estimativas de M apresentadas na Tabela 2. Para especificação do hiperparâmetro precisão (τ_{M0}), na *priori* normal I, utilizou-se o inverso do quadrado do maior valor do desvio padrão dentre os três obtidos ($\tau_{M0} = 1/\sigma^2$), já na normal II, utilizou-se o inverso do quadrado do produto do maior valor do desvio padrão por 1,5 ($\tau_{M0} = 1/(\sigma \times 1,5)^2$).

Essa diminuição da precisão na normal II, objetiva aumentar o intervalo de variação de τ_{M0} , de modo a quantificar a incerteza relacionada ao parâmetro M .

Para a *priori* normal I, os valores dos hiperparâmetros média μ_0 e desvio padrão σ_0 da distribuição normal foram 90 e 7,35, ou seja, $M \sim N(90; 7,35)$. Para a *priori* normal II esses valores foram 90 e 11,02 respectivamente, ou seja, $M \sim N(90; 11,02)$.

A expressão 3.2 corresponde à distribuição *a priori* normal proposta, diferindo nos valores do hiperparâmetro τ para cada tipo de *priori*. Para ambas as *prioris* informativas $M_0 = 90$, e considerando τ_{M0} como o inverso do quadrado do desvio padrão σ_0 , os valores da precisão foram $\tau_{M0} = 0,019$ e $0,013$ para as normais I e II respectivamente.

$$p(M) \propto \frac{\tau_{M0}^n}{(2\pi)^n} \exp \left[- \frac{\tau_{M0} \times (M - M_0)^2}{2} \right] \quad (3.2)$$

Na Figura 3 são representadas as distribuições *a priori* obtidas para o parâmetro M . Fica evidente que a densidade dos possíveis valores de M são mais concentrados em torno de 90. Nota-se também que a *priori* normal II, representada pela linha contínua, atribui maior variabilidade para M , uma vez que há uma maior variação nos possíveis valores deste parâmetro.

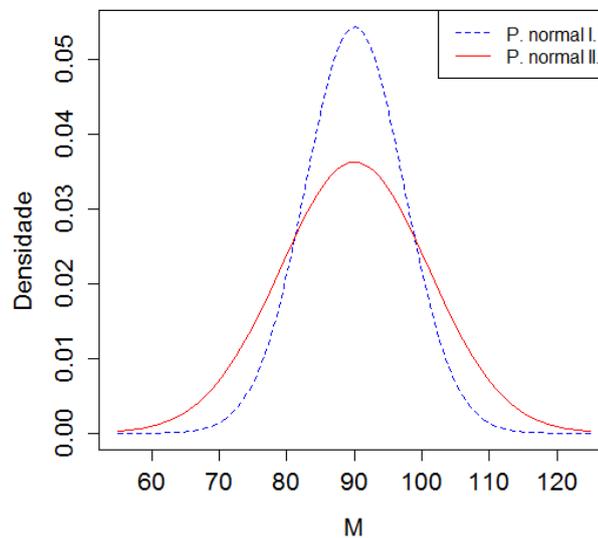


Figura 3 – Distribuições *a priori* para o parâmetro M
Fonte: Elaborado pelos autores.

Para especificação dos hiperparâmetros das distribuições *a priori* normais de k , utilizou-se o mesmo procedimento que o utilizado para obtenção das *prioris* normais de M . Para a *priori* normal I de k , os valores dos hiperparâmetros μ_0 e σ_0 foram 0,025 e 0,007, ou seja, $k \sim N(0,025; 0,007)$. Para a normal II esses valores foram 0,025 e 0,011 respectivamente, $k \sim N(0,025; 0,011)$.

A expressão 3.3 corresponde à distribuição *a priori* normal proposta, com $k_0 = 0,025$ para ambas e precisão $\tau_{k0} = 20400$ e 16900 para as normais I e II.

$$p(k) \propto \frac{\tau_{k0}^n}{(2\pi)^n} \exp \left[-\frac{\tau_{k0} \times (k - k_0)^2}{2} \right] \quad (3.3)$$

Na Figura 4 são representadas as distribuições *a priori* obtidas para o parâmetro k , nas quais observa-se um comportamento semelhante à *prioris* do parâmetro M .

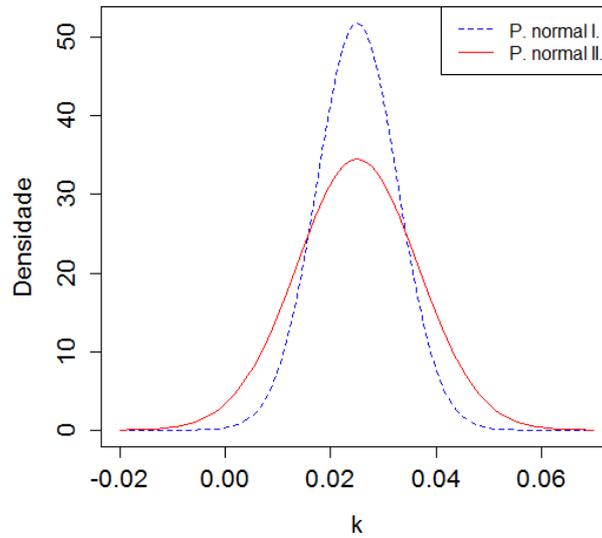


Figura 4 – Distribuições *a priori* para o parâmetro k
Fonte: Elaborado pelos autores.

Para o parâmetro precisão τ , que é o inverso da variância residual, foi assumida uma distribuição gama, pelo fato de que a variância segue uma distribuição gama inversa. Para especificação dos hiperparâmetros a_0 e b_0 , baseou-se no valor aproximado da média da raiz quadrada das variâncias residuais ($\sigma = 2$) dos modelos apresentados na Tabela 2. O referido valor $\sigma = 2$, foi utilizado como desvio padrão para simulação dos dados.

A *a priori* gama de τ é apresentada na expressão 3.4, na qual os valores para os hiperparâmetros são $\alpha_0 = 4$ e $\beta_0 = 12$, com a forma $\tau \sim G(4, 12)$.

$$p(\tau) \propto \frac{\beta_0^{\alpha_0} \tau_0^{\alpha_0-1} e^{-\beta_0 \tau_0}}{\Gamma(\alpha_0)} \quad (3.4)$$

Para o parâmetro τ , utilizou-se uma única distribuição *a priori* gama informativa. Essa distribuição é apresentada a seguir na Figura 5:

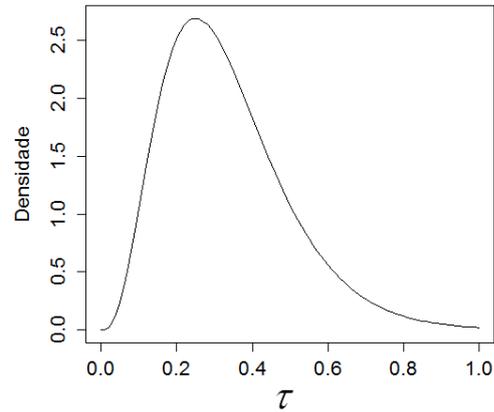


Figura 5 – Distribuição a *priori* gama para o parâmetro τ
 Fonte: Elaborado pelos autores.

3.2.2 *Prioris* não informativas

Para k e M assumiu-se uma distribuição uniforme, com hiperparâmetros a e b com valores de 0,0001 e 1000 respectivamente, ou seja, $k \sim U(0,0001; 1000)$ e $M \sim U(0,0001; 1000)$. Tais valores para os hiperparâmetros foram selecionados pelo fato de que k e M não assumem valores negativos. Para a precisão τ foi assumida uma distribuição gama, com a forma $\tau \sim G(0,01; 0,01)$. Na Figura 6 são apresentadas as *prioris* uniformes para os parâmetros M e k .

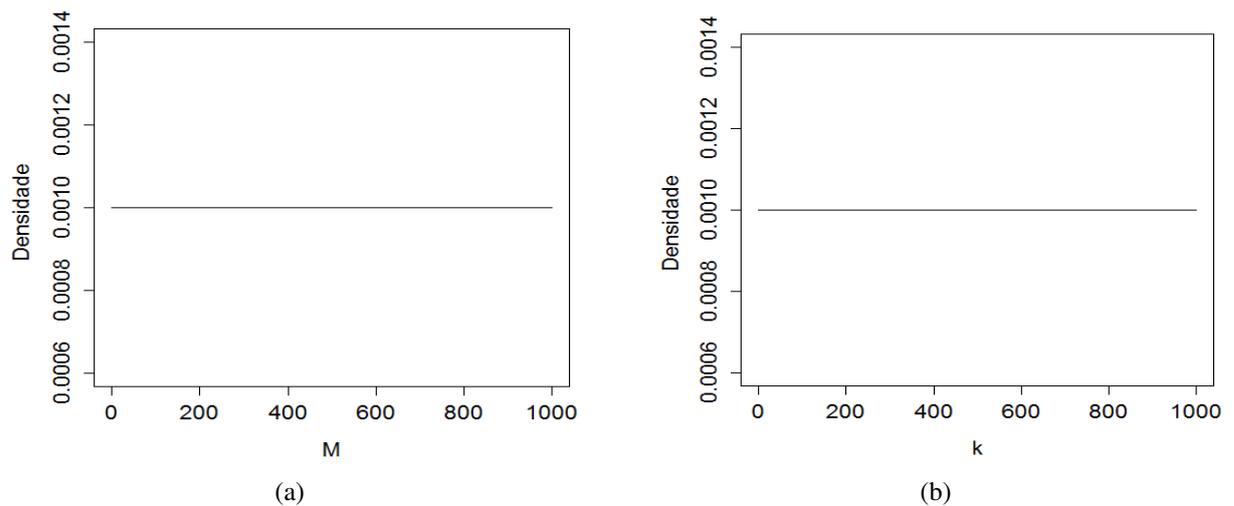


Figura 6 – Representações das *prioris* uniformes para os parâmetros M e k
 Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir da Figura 6 nota-se que M e k podem assumir qualquer valor no espaço paramétrico de modo equiprovável.

3.3 OBTENÇÃO DAS *POSTERIORIS*

Com as distribuições *a priori* não informativas e informativas e a função de verossimilhança da isoterma de Langmuir, dada pela expressão 3.5, obtiveram-se as distribuições *a posteriori* conjuntas, representadas nas expressões 3.6 e 3.7.

$$L(q_i|\theta) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{n}{2}}} \exp \left\{ -\frac{1}{(2\sigma^2)} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k \times M \times c_i}{1 + k \times c_i} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

Considerando θ como o vetor de parâmetros $\theta = (M, k, \tau)$ e as respectivas distribuições *a priori* não informativas, a distribuição *a posteriori* conjunta de θ é dada pela expressão 3.6:

$$P(\theta | q_i) \propto \frac{1}{b_{M0} - a_{M0}} \times \frac{1}{b_{k0} - a_{k0}} \times \frac{\beta_0^{\alpha_0} \tau_0^{\alpha_0-1} e^{-\beta_0 \tau_0}}{\Gamma(\alpha_0)} \times \\ \times \frac{\tau_0^{\frac{n}{2}}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \times \exp \left[-\frac{\tau_0}{2} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k_0 \times M_0 \times c_i}{1 + k_0 \times c_i} \right]^2 \right] \quad (3.6)$$

Considerando agora as informativas para θ , a distribuição *a posteriori* conjunta fica:

$$P(\theta | q_i) \propto \frac{\tau_{k0}^n}{(2\pi)^n} \times \exp \left[-\frac{\tau_{k0} \times (k - k_0)^2}{2} \right] \times \frac{\tau_{M0}^n}{(2\pi)^n} \times \exp \left[-\frac{\tau_{M0} \times (M - M_0)^2}{2} \right] \times \\ \times \frac{\beta_0^{\alpha_0} \tau_0^{\alpha_0-1} e^{-\beta_0 \tau_0}}{\Gamma(\alpha_0)} \times \frac{\tau_0^{\frac{n}{2}}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \times \exp \left[-\frac{\tau_0}{2} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \frac{k_0 \times M_0 \times c_i}{1 + k_0 \times c_i} \right]^2 \right] \quad (3.7)$$

Como as expressões 3.6 e 3.7 não possuem solução analítica, foi necessário o emprego de um método iterativo para obtenção das marginais. O algoritmo escolhido foi o amostrador de Gibbs, implementado no software *OpenBUGS*, utilizado em interface com o R por meio do pacote *R2OpenBUGS* (STURTZ et al. 2005). Cada cadeia de MCMC foi obtida utilizando-se 104000 iterações, um *burn-in* de 4000, e um *thin* de 50. Foram descartadas as simulações em que houve a violação de pelo menos um dos critérios de convergência. Os códigos R utilizados para obtenção das *posteriors* estão disponíveis nos apêndices A e B respectivamente.

3.3.1 Diagnósticos de convergência das cadeias geradas via método MCMC

A convergência das cadeias foi monitorada utilizando-se o pacote CODA - *Convergence Diagnostics and Output Analysis Software for Gibbs Sampling Output* (PLUMMER et al. 2006), disponível no Sistema computacional R (R CORE TEAM, 2015).

Para verificação da convergência das cadeias geradas por MCMC baseou-se no critério de Raftery e Lewis (1992), sendo rejeitadas as cadeias em que o fator de dependência foi maior ou igual a 5, a estatística Z de Geweke (1992), sendo rejeitadas aquelas cadeias em que $|z| \geq 1,96$ e o critério de Heidelberger e Welch (1993), ao nível de significância de 5%, rejeitando-se as cadeias em que $p < 0,05$.

3.4 AVALIAÇÃO DAS ESTIMATIVAS

Para avaliar a precisão (não confundir com o parâmetro precisão τ), utilizou-se a amplitude do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade e o valor do EQM, conforme 3.8. Para avaliar a acurácia, baseou-se no viés médio relativo absoluto (VMR), conforme expressão 3.9.

Segundo Casella e Berger (2010), o EQM pode ser obtido pela expressão:

$$EQM = \frac{1}{ns} \sum_{i=1}^{ns} (\hat{\theta}_i - \theta)^2. \quad (3.8)$$

em que ns é o número final de simulações, $\hat{\theta}_i$ é o valor estimado na i -ésima simulação e θ é o valor real do parâmetro.

O viés médio relativo absoluto (VRM) pode ser obtido a partir da expressão:

$$VMR = \frac{1}{ns} \sum_{i=1}^{ns} \left| \frac{\hat{\theta}_i - \theta}{\theta} \right| \times 100. \quad (3.9)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são divididos em duas subseções: na primeira são apresentados os estudos de simulação considerando os diferentes cenários. Na segunda é apresentada uma aplicação das *prioris* propostas em no ajuste da isoterma de Langmuir utilizando-se dados reais de adsorção.

4.1 ESTUDOS DE SIMULAÇÃO

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para os critérios de análise de convergência para os cenários.

Tabela 3 – Critérios de convergência para as cadeias *a posteriori* obtidas no cenário I ($k = 0,032 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 100 \text{ mg.g}^{-1}$), considerando as três *prioris*: Estatística Z de Geweke (valor máximo absoluto), fator de dependência de Raftery-Lewis (máximo) e *valor-p* mínimo do teste de Heidelberger-Welch

Par.	n	Priori uniforme			Priori normal I			Priori normal II					
		Ncad	ZG	RL	pHW	Ncad	ZG	RL	pHW	Ncad	ZG	RL	pHW
M	5	282	1,9586	4,980	0,0504	1007	1,9587	1,110	0,0501	999	1,926	1,14	0,0507
k	5	282	1,9572	3,120	0,0506	1007	1,9572	1,030	0,0507	999	1,958	1,03	0,0506
σ	5	282	1,9590	4,95	0,0503	1007	1,9580	1,020	0,0507	999	1,952	1,02	0,0524
M	6	665	1,9598	2,980	0,0503	1052	1,9509	1,140	0,0501	1011	1,928	1,15	0,0502
k	6	665	1,9467	2,200	0,0526	1052	1,9529	1,030	0,0503	1011	1,952	1,04	0,0510
σ	6	665	1,9456	2,990	0,0507	1052	1,9571	1,020	0,0512	1011	1,951	1,03	0,0508
M	7	814	1,9593	1,990	0,0503	1033	1,9478	1,130	0,0501	1029	1,939	1,14	0,0502
k	7	814	1,9565	1,170	0,0506	1033	1,9547	1,030	0,0501	1029	1,958	1,04	0,0509
σ	7	814	1,9575	1,990	0,0505	1033	1,9483	1,030	0,0505	1029	1,939	1,02	0,0506
M	9	975	1,9598	1,580	0,0504	1032	1,9523	1,180	0,0504	1035	1,957	1,17	0,0507
k	9	975	1,9527	1,100	0,4968	1032	1,9538	1,030	0,0519	1035	1,95	1,03	0,0513
σ	9	975	1,9569	1,040	0,5325	1032	1,9527	1,020	0,0517	1035	1,958	1,02	0,0509
M	12	1036	1,9474	1,100	0,0521	1035	1,9555	1,190	0,0520	1052	1,95	1,21	0,0503
k	12	1036	1,9581	1,520	0,0527	1035	1,9598	1,050	0,0508	1052	1,953	1,05	0,0503
σ	12	1036	1,9318	1,020	0,0504	1035	1,9293	1,020	0,0501	1052	1,957	1,03	0,0512
M	15	1048	1,9509	1,260	0,0507	1044	1,9479	1,240	0,0515	1060	1,947	1,27	0,0503
k	15	1048	1,9563	1,070	0,0504	1044	1,9585	1,050	0,0502	1060	1,954	1,05	0,0514
σ	15	1048	1,9578	1,030	0,0507	1044	1,9471	1,020	0,0511	1060	1,952	1,02	0,0503
M	20	1058	1,9551	1,270	0,0512	1030	1,9405	1,230	0,0501	1057	1,951	1,27	0,0513
k	20	1058	1,9454	1,120	0,0508	1030	1,9260	1,080	0,0505	1057	1,953	1,07	0,0533
σ	20	1058	1,9525	1,030	0,0501	1030	1,9434	1,030	0,0504	1057	1,955	1,03	0,0509
M	25	953	1,9516	1,27	0,0504	1073	1,9243	1,300	0,0504	1069	1,945	1,24	0,0504
k	25	953	1,9568	1,110	0,0515	1073	1,9246	1,090	0,0501	1069	1,954	1,08	0,0518
σ	25	953	1,9591	1,020	0,0527	1073	1,9591	1,030	0,0506	1069	1,954	1,03	0,0517
M	30	1062	1,9599	1,420	0,0512	1048	1,9587	1,490	0,0508	1031	1,959	1,35	0,0543
k	30	1062	1,9550	1,110	0,0505	1048	1,9536	1,090	0,0512	1031	1,958	1,08	0,0512
σ	30	1062	1,9398	1,030	0,0504	1048	1,9583	1,030	0,0505	1031	1,956	1,03	0,0507

Fonte: Elaborado pelos autores.

Par.: parâmetros; n: tamanho amostral; Ncad: número de cadeias convergentes; ZG: valor máximo em módulo da estatística Z de Geweke; RL: Critério de Raftery Lewis; pHW: valor- p do teste de Heidelberger-Welch

Nota-se, na Tabela 3 que os valores de máximo absoluto das estatísticas Z para o critério de Geweke estão todos abaixo de 1,96. Os *valores-p* para o teste de Heidelberger e Welch não

foram significativos, visto que os menores valores são maiores que o nível de significância adotado (5%) e os fatores de dependência de Raftery Lewis não foram maiores que 5, logo não há evidências de não convergência das cadeias a *posteriori*.

Houve um aumento no número de cadeias que atingiram a convergência, conforme o tamanho amostral e devido à introdução da informação à *priori*, o que é evidenciado quando se comparam as *posteriors* obtidas com *prioris* uniforme ou informativa considerando o mesmo tamanho amostral.

Tabela 4 – Critérios de convergência para as cadeias a posteriori obtidas no cenário II ($k = 0,025 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$) considerando as três *prioris*: Estatística Z de Geweke (valor máximo absoluto), fator de dependência de Raftery-Lewis (máximo) e *valor-p* mínimo do teste de Heidelberger-Welch

Par.	n	<i>Priori</i> uniforme			<i>Priori</i> normal I			<i>Priori</i> normal II					
		Ncad	ZG	RL	pHW	Ncad	ZG	RL	pHW	Ncad	ZG	RL	pHW
M	5	182	1,9451	4,98	0,0503	1035	1,9547	1,030	0,0523	1013	1,953	1,04	0,0506
k	5	182	1,9599	4,21	0,0513	1035	1,9590	1,040	0,0514	1013	1,936	1,03	0,0503
σ	5	182	1,9338	4,98	0,0503	1035	1,9442	1,030	0,0515	1013	1,952	1,02	0,053
M	6	555	1,9543	3,99	0,0501	1022	1,9509	1,040	0,0524	1001	1,935	1,04	0,0503
k	6	555	1,9313	3,14	0,0511	1022	1,9347	1,040	0,0502	1001	1,952	1,03	0,0529
σ	6	555	1,9493	3,99	0,0515	1022	1,9588	1,030	0,0508	1001	1,954	1,02	0,0506
M	7	614	1,9380	1,990	0,0515	1038	1,9570	1,009	0,0514	1017	1,953	1,04	0,0513
k	7	614	1,9151	1,160	0,0510	1038	1,9550	1,040	0,0520	1017	1,936	1,03	0,0503
σ	7	614	1,9598	2,980	0,0508	1038	1,9083	1,002	0,0503	1017	1,952	1,02	0,0512
M	9	1017	1,9441	1,150	0,0502	1033	1,9354	1,040	0,0543	1031	1,953	1,04	0,0511
k	9	1017	1,9526	1,090	0,0518	1033	1,9363	1,040	0,0501	1031	1,936	1,03	0,0514
σ	9	1017	1,9303	1,030	0,0501	1033	1,9547	1,020	0,0501	1031	1,952	1,02	0,0519
M	12	1062	1,9493	1,090	0,0516	1041	1,9591	1,050	0,0513	1037	1,956	1,06	0,0544
k	12	1062	1,9556	1,080	0,0515	1041	1,9573	1,060	0,0504	1037	1,951	1,07	0,052
σ	15	1062	1,9506	1,020	0,0502	1041	1,9552	1,030	0,0517	1037	1,955	1,03	0,0513
M	15	1062	1,9587	1,100	0,0502	1041	1,9580	1,050	0,0508	1059	1,959	1,05	0,0512
k	15	1062	1,9335	1,060	0,0502	1041	1,9583	1,060	0,0505	1059	1,958	1,05	0,0508
σ	15	1062	1,9584	1,020	0,0504	1041	1,9494	1,030	0,0502	1059	1,948	1,02	0,0503
M	20	1087	1,9561	1,100	0,0504	1067	1,9444	1,090	0,0515	1061	1,957	1,07	0,0505
k	20	1087	1,9578	1,080	0,0504	1067	1,9508	1,080	0,0509	1061	1,957	1,08	0,0511
σ	20	1087	1,9592	1,020	0,0510	1067	1,9255	1,030	0,0511	1061	1,957	1,03	0,0507
M	25	1036	1,9580	1,150	0,0509	1061	1,9444	1,100	0,0505	1081	1,938	1,11	0,0515
k	25	1036	1,9356	1,140	0,0504	1061	1,9206	1,110	0,0514	1081	1,952	1,12	0,0522
σ	25	1036	1,9596	1,030	0,0503	1061	1,9532	1,030	0,0505	1081	1,939	1,03	0,0505
M	30	1091	1,9539	1,140	0,0503	1072	1,9530	1,100	0,0508	1056	1,958	1,11	0,0515
k	30	1091	1,9498	1,110	0,0509	1072	1,9430	1,110	0,0527	1056	1,934	1,12	0,0515
σ	30	1091	1,9536	1,030	0,0502	1072	1,9586	1,020	0,0505	1056	1,958	1,03	0,051

Fonte: Elaborado pelos autores.

Par.: parâmetros; n: tamanho amostral; Ncad: número de cadeias convergentes; ZG: valor máximo em módulo da estatística Z de Geweke; RL: Critério de Raftery Lewis; pHW: valor-p do teste de Heidelberger-Welch

As discussões sobre os resultados apresentados na Tabela 4 são análogas às discussões referentes à Tabela 3.

4.1.1 Cenário I

Para o cenário I, com $k = 0,032 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 100 \text{ mg.g}^{-1}$, as estatísticas descritivas para as *posteriores* referentes ao parâmetro M , obtidas com uso de *prioris* uniforme e com as informativas normais I e II são apresentadas na Tabela 5. Os valores do VMR e do EQM são apresentados na Figura 7.

Tabela 5 – Médias a *posteriori* do parâmetro M e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das *prioris* uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Uniforme	5	100,07	1,865	96,65	103,42	6,772
Uniforme	6	99,93	20,438	95,91	103,85	7,938
Uniforme	7	100,04	19,128	96,22	103,78	7,560
Uniforme	9	99,96	1,699	96,56	103,3	6,741
Uniforme	12	99,98	1,539	96,91	102,99	6,085
Uniforme	15	100,01	14,975	97,03	102,94	5,902
Uniforme	20	99,95	1,323	97,33	102,52	5,195
Uniforme	25	100,02	13,088	97,43	102,56	5,125
Uniforme	30	99,96	0,961	98,07	101,81	3,746
Normal I	5	99,83	1,718	96,4	103,18	6,772
Normal I	6	99,74	1,666	96,42	102,98	6,562
Normal I	7	99,85	1,534	96,8	102,84	6,016
Normal I	9	99,83	1,376	97,09	102,5	5,404
Normal I	12	99,88	1,323	97,26	102,44	5,223
Normal I	15	99,79	1,333	97,15	102,37	5,171
Normal I	20	99,86	1,224	97,44	102,23	4,781
Normal I	25	99,88	1,213	97,49	102,23	4,733
Normal I	30	99,92	0,905	98,13	101,65	3,517
Normal II	5	99,947	1,795	96,373	103,461	7,088
Normal II	6	100,071	1,737	96,612	103,465	6,854
Normal II	7	99,978	1,592	96,818	103,087	6,27
Normal II	9	99,95	1,406	97,156	102,683	5,527
Normal II	12	99,984	1,361	97,293	102,632	5,339
Normal II	15	99,948	1,358	97,259	102,579	5,32
Normal II	20	99,941	1,246	97,48	102,353	4,873
Normal II	25	99,873	1,227	97,455	102,243	4,788
Normal II	30	99,984	0,915	98,182	101,74	3,558

Fonte: Elaborado pelos autores.

n: Tamanho amostral; Dp: Desvio padrão; LI: Limite inferior; LS: Limite superior; Amp: Amplitude do intervalo HPD 95 % de credibilidade

Todas as estimativas do parâmetro M foram significativas, uma vez que os respectivos intervalos HPD com 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão (TABE-

LAS 5). Todas as estimativas de M apresentaram valores bem próximos, diferindo nas medidas do desvio padrão associado, os quais oscilaram muito conforme o tamanho amostral para as estimativas de M obtidas com uso da *priori* uniforme, de modo que não foi possível afirmar que exista uma relação. Por outro lado, para as estimativas obtidas com as normais I e II, nota-se um decréscimo no desvio padrão conforme aumento do tamanho amostral.

Observa-se um aumento na precisão das estimativas de M evidenciado pela redução do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade (Tabelas 5) conforme aumento do tamanho amostral. Por outro lado, houve um inesperado aumento dessa amplitude do tamanho amostral $n = 5$ para $n = 6$ (*amplitude* = 6,772*), acredita-se que esse aumento é decorrente do baixo número de cadeias que não violaram os critérios de convergência com uso da *priori* uniforme, sendo que este valor não condiz com a verdadeira baixa precisão nesse tamanho amostral. Nota-se que a amplitude do HPD 95% de credibilidade variou de 7,94 para $n = 6$ a 3,75 para $n = 30$ com uso da *priori* uniforme, de 6,77 para $n = 5$ e 3,52 para $n = 30$ com a normal I e de 7,08 a 3,56 com a normal II para os tamanhos amostrais.

O aumento da precisão é reforçado pela Figura 7(b), a qual mostra o decréscimo do EQM conforme o tamanho amostral, apresentando valores para o EQM de 3,66 em $n = 5$ e 0,82 para $n = 30$ com uso da *priori* uniforme. Para as informativas, com a normal I, sob esses mesmos tamanhos amostrais, esses valores foram de 2,85 e 0,79 respectivamente e para a normal II de 3,00 a 0,82.

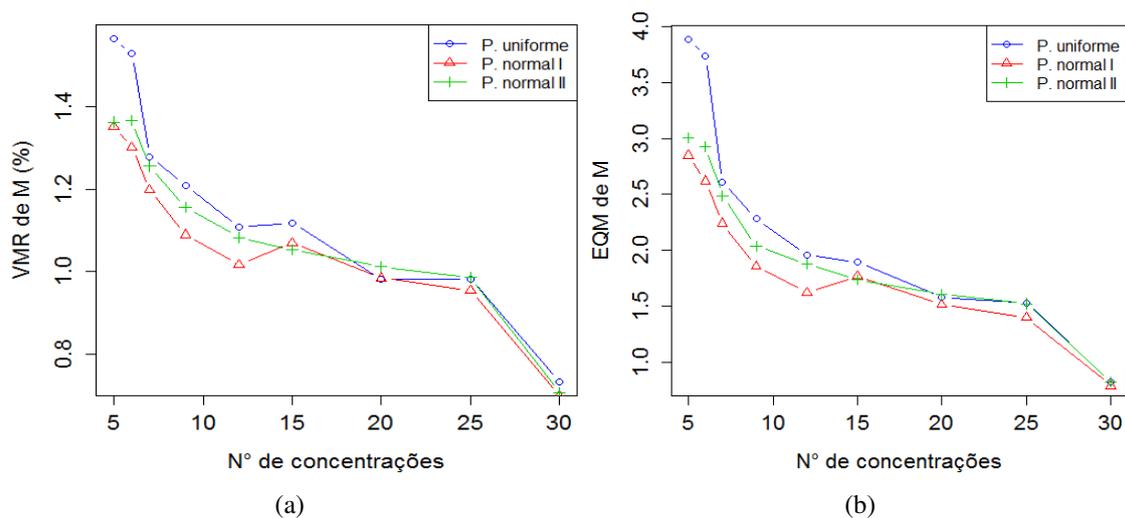


Figura 7 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro M para diferentes tamanhos amostrais
Fonte: Elaborado pelos autores.

O aumento na acurácia de M ficou evidenciado pela redução do VMR (Figura 7(a)) conforme o aumento do tamanho amostral, apresentando valores de 1,53% para $n = 5$ e 0,73% para $n = 30$ com a *priori* uniforme, de 1,35% a 0,70% com a normal I e 1,36% a 0,71% com a normal II nos mesmos tamanhos amostrais respectivamente.

Esse aumento de precisão e acurácia com o uso da *priori* informativa normal (I ou II), do ponto de vista prático, representa uma importante vantagem, por exemplo, a partir da Figura 7(a) pode-se observar que para o cenário estudado, ao utilizar-se a *priori* normal I, obteve-se o mesmo VMR de estimativa (1,20%) no tamanho amostral $n = 7$ comparado a $n = 9$ uso da *priori* uniforme, situação parecida observa-se para o VMR de M em $n = 9$ na informativa (1,09%), que é menor que o VMR de $n = 15$ na uniforme (1,12%).

No mesmo aspecto, resultados semelhantes são obtidos quando se considera o EQM (Figura 7(b)), com a *priori* normal I, obteve-se um valor de EQM associado à estimativa de M de 1,85 em $n = 9$, valor bem próximo dos 1,89 obtido para $n = 15$ com a uniforme. O ganho de precisão com o uso da *priori* normal I fica mais evidente ao se analisar a amplitude do intervalo HPD (Tabela 5), no qual se obteve um valor de 6,02 no em $n = 7$, valor bem próximo dos 5,90 obtido para $n = 15$ com a uniforme.

Embora o tipo de dados a que estes modelos são aplicados não possuem nenhuma relação com dados de adsorção, o uso da metodologia bayesiana aplicados a alguns tipos de testes, bem como outros modelos de regressão não linear apresentam resultados semelhantes aos obtidos com este estudo.

BLASCO et al., (2003) em estudos sobre o efeito da seleção sobre a taxa de crescimento de coelhos, utilizando para isso um modelo de Gompertz sob enfoque bayesiano, com o uso de uma *priori* normal, obtiveram estimativas mais precisas, uma redução do número de estimativas viesadas e uma menor amplitude do intervalo de credibilidade, mesmo utilizando uma quantidade menor de informações.

As estatísticas descritivas para as *posteriors* referentes ao parâmetro k , obtidas com uso da *priori* uniforme e das informativas normais I e II são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Médias a *posteriori* do parâmetro k , respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das *prioris* uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Uniforme	5	0,032	0,005	0,028	0,037	0,009
Uniforme	6	0,032	0,003	0,027	0,038	0,01
Uniforme	7	0,032	0,003	0,027	0,038	0,011
Uniforme	9	0,032	0,002	0,028	0,037	0,009
Uniforme	12	0,032	0,002	0,028	0,036	0,007
Uniforme	15	0,032	0,001	0,029	0,035	0,006
Uniforme	20	0,032	0,001	0,029	0,035	0,005
Uniforme	25	0,032	0,001	0,03	0,034	0,005
Uniforme	30	0,032	0,001	0,03	0,034	0,005
Normal I	5	0,032	0,002	0,028	0,037	0,009
Normal I	6	0,032	0,002	0,028	0,036	0,008
Normal I	7	0,032	0,002	0,028	0,036	0,008
Normal I	9	0,032	0,002	0,029	0,036	0,007
Normal I	12	0,032	0,002	0,029	0,035	0,006
Normal I	15	0,032	0,001	0,029	0,035	0,005
Normal I	20	0,032	0,001	0,03	0,035	0,005
Normal I	25	0,032	0,001	0,03	0,034	0,004
Normal I	30	0,032	0,001	0,03	0,034	0,004
Normal II	5	0,032	0,002	0,027	0,037	0,01
Normal II	6	0,032	0,002	0,028	0,036	0,009
Normal II	7	0,032	0,002	0,028	0,037	0,009
Normal II	9	0,032	0,002	0,029	0,036	0,007
Normal II	12	0,032	0,002	0,029	0,035	0,006
Normal II	15	0,032	0,001	0,029	0,035	0,006
Normal II	20	0,032	0,001	0,03	0,035	0,005
Normal II	25	0,032	0,001	0,03	0,034	0,005
Normal II	30	0,032	0,001	0,03	0,034	0,004

Fonte: Elaborado pelos autores.

n: Tamanho amostral; Dp: Desvio padrão; LI: Limite inferior; LS: Limite superior; Amp: Amplitude do intervalo HPD 95 % de credibilidade

Todas as estimativas do parâmetro k foram significativas, uma vez que os respectivos intervalos HPD com 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão (TABELA 6). Os valores do desvio padrão para as estimativas do parâmetro k obtidas com uso dos três tipos *prioris* diminuiram conforme aumento do tamanho amostral. Ressalta-se que estes valores foram praticamente os mesmos com as *prioris* normais, os quais foram inferiores comparados à *priori* uniforme.

A estimação de k com uso das *prioris* normais I e II proporcionaram a obtenção de valores relativamente menores para a amplitude do intervalo HPD, EQM e VMR, conforme observado na redução do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade (Tabela 6) e do EQM

(Figura 8) conforme aumento do tamanho amostral.

O aumento da precisão foi constatado pela redução da amplitude do HPD de 95% de credibilidade, na qual os valores reduziram de 0,011 para $n = 7$ a 0,005 para $n = 30$ com a *priori* uniforme e de 0,009 para $n = 5$ e 0,004 para $n = 30$ com a informativa. O aumento na precisão é reforçado pela diminuição do EQM (Figura 8(b)): $7,41 \times 10^{-06}$ para $n = 5$ e $1,28 \times 10^{-06}$ para $n = 30$ com o uso da *priori* uniforme e $4,79 \times 10^{-06}$ para $n = 5$ e $1,20 \times 10^{-06}$ para $n = 30$ com a normal I.

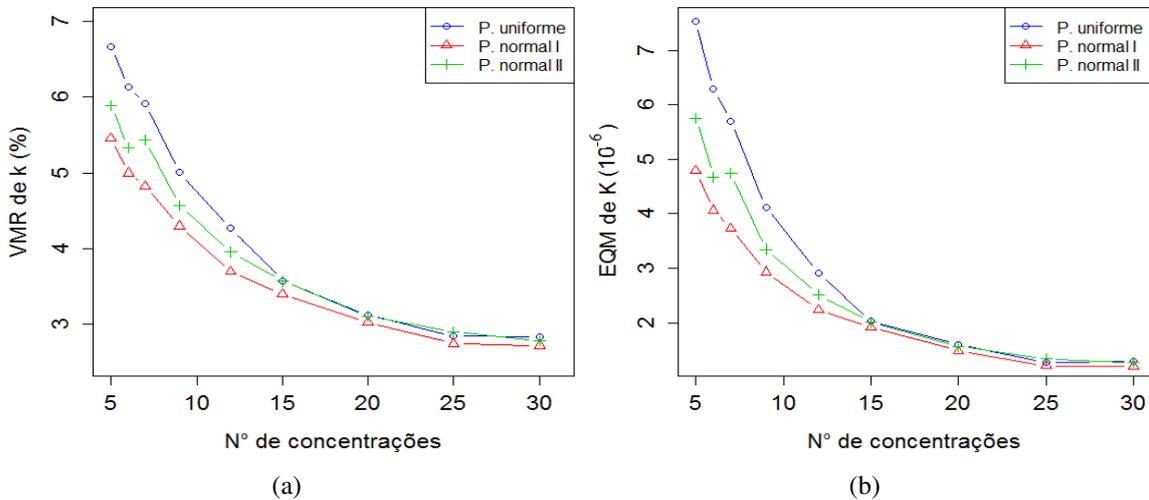


Figura 8 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro k para diferentes tamanhos amostrais

Fonte: Elaborado pelos autores.

O aumento da acurácia da estimativa de k é visualizado na Figura 8(a) pela redução do VMR, apresentando valores de 6,69% para $n = 5$ e 2,83% para $n = 30$ com o uso da uniforme e 5,46% para $n = 5$ e 2,72% para $n = 30$ com a normal. A partir da Figura 8, pode-se observar que a utilização da *priori* normal I possibilita a obtenção de um menor VMR (5,46%) no tamanho amostral $n = 5$ quando comparado ao VMR (6,1%) para $n = 7$ com a *priori* uniforme. Situação semelhante se observa para os valores do EQM: $4,79 \times 10^{-06}$ em $n = 5$ e $5,70 \times 10^{-06}$ em $n = 7$ com a *priori* informativa.

Observa-se que o VMR de k (Figura 8(a)) em $n = 9$ com *priori* informativa (4,30%), é bem próximo de $n = 12$ na uniforme (4,13%), analogamente, o EQM em $n = 9$ com a informativa ($2,93 \times 10^{-06}$) é bem próximo de $n = 12$ com a uniforme ($2,91 \times 10^{-06}$). Considerando-se agora a amplitude do intervalo HPD (Tabela 5), pode-se obter um valor de 0,008 no tamanho amostral $n = 6$, valor bem próximo dos 0,009 obtido para $n = 12$ com a uniforme. Percebe-se que a partir de $n = 15$, o VMR, o EQM e a amplitude do HPD da

estimativa de k tendem a apresentar valores próximos, seja com o uso da *prioris* normais ou da uniforme.

O terceiro parâmetro avaliado foi o parâmetro σ , para o qual foi notório o aumento da precisão e da acurácia com o uso da *priori* gama informativa. Foi comprovado que o tamanho amostral exerce maior influência sobre as estimativas de σ obtidas com uso da gama não informativa, visto pela queda acentuada das medidas de amplitude do intervalo HPD, do VRM e do EQM, as quais são apresentadas na Tabela 7 e na Figura 9 respectivamente.

Tabela 7 – Médias *a posteriori* do parâmetro σ e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir de uma *priori* gama não informativa e uma informativa sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Gama não informativa	5	1,112	1,230	0,689	37,308	37,753
Gama não informativa	6	1,575	1,872	1,020	11,703	10,679
Gama não informativa	7	1,770	2,225	1,183	7,352	6,169
Gama não informativa	9	1,969	2,695	1,375	5,243	3,868
Gama não informativa	12	1,962	2,935	1,429	3,991	2,562
Gama não informativa	15	1,980	3,163	1,485	3,523	2,038
Gama não informativa	20	1,963	3,409	1,524	3,086	1,562
Gama não informativa	25	1,998	3,679	1,586	2,936	1,350
Gama não informativa	30	1,995	3,860	1,612	2,800	1,187
Gama informativa	5	1,816	2,909	1,363	3,211	2,091
Gama informativa	6	1,804	2,833	1,343	3,305	1,962
Gama informativa	7	1,816	2,909	1,363	3,211	1,841
Gama informativa	9	1,839	3,049	1,401	3,077	1,676
Gama informativa	12	1,853	3,213	1,438	2,916	1,489
Gama informativa	15	1,893	3,411	1,491	2,848	1,345
Gama informativa	20	1,905	3,619	1,529	2,716	1,186
Gama informativa	25	1,928	3,827	1,571	2,645	1,074
Gama informativa	30	1,933	3,982	1,595	2,579	0,984

Fonte: Elaborado pelos autores.

n: Tamanho amostral; Dp: Desvio padrão; LI: Limite inferior; LS: Limite superior; Amp: Amplitude do intervalo HPD 95 % de credibilidade

As estimativas de σ foram significativas, visto que os intervalos HPD com 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão (TABELA 7). Os valores para o desvio padrão associados às estimativas de σ apresentaram um pequeno aumento conforme o tamanho amostral tanto para a *priori* gama não informativa quanto para a informativa. Nota-se que os valores desse desvio padrão obtidas com a gama não informativa apresentaram maior variação, com valores de 1,23 para $n = 5$ e 3,86 para $n = 30$, já para a informativa esses valores foram de 2,91 e 3,98 sob os referidos tamanhos amostrais.

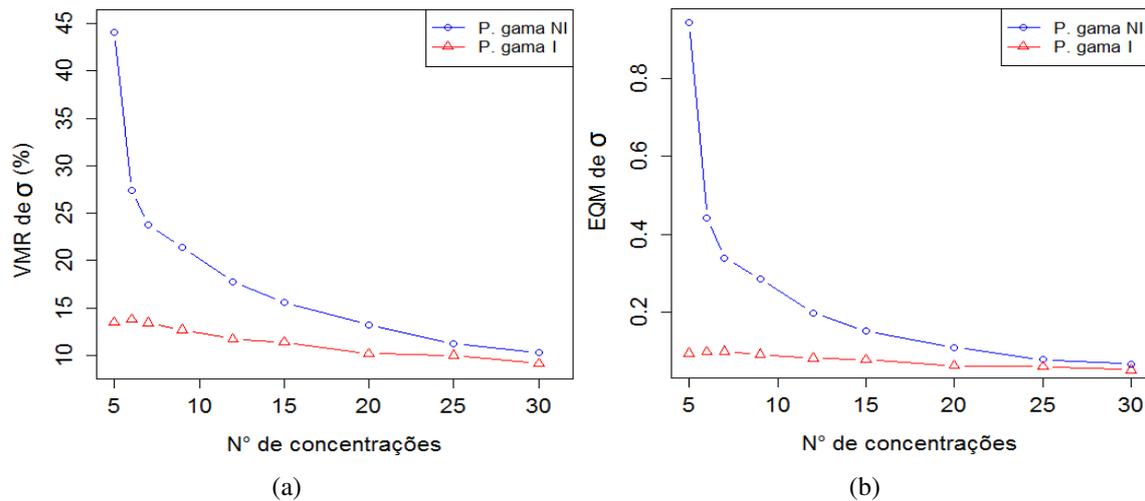


Figura 9 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro σ para diferentes tamanhos amostrais

Fonte: Elaborado pelos autores.

A estimação com o uso da gama informativa diminuiu consideravelmente a influência do tamanho amostral sobre a precisão e acurácia das estimativas de σ , visto a pequena variação nos valores de VMR, EQM observado nas Figuras 9(a) e 9(b) e amplitude HPD 95% na Tabela 7. O aumento na acurácia da estimativa do parâmetro σ é facilmente visualizado na Figura 9(a), a qual mostra uma expressiva queda: de 44,51% em $n = 5$ para 10,32% em $n = 30$ com o uso da *priori* uniforme e 13,50% para $n = 5$ e 9,15% para $n = 30$ com a informativa.

A Figura 9(b) mostra o decréscimo do EQM, com valores de 0,96 para $n = 5$ a 0,07 para $n = 30$ com o uso da não informativa e 0,09 e 0,05 com a informativa para estes tamanhos amostrais, sendo reforçado pela diminuição da amplitude do HPD 95% de credibilidade: com valores de 36,81 em $n = 5$ a 1,19 em $n = 30$ com a não informativa e de 2,09 em $n = 5$ a 0,98 em $n = 30$ com a informativa.

O uso da gama informativa possibilitou a obtenção de estimativas de σ em $n = 5$ com VMR e EQM e amplitude do intervalo HPD relativamente próximos aos obtidos em $n = 20$ com a não informativa. Percebe-se que a partir de $n = 20$, o VMR, o EQM e a amplitude do HPD 95% de credibilidade das estimativas de σ tendem a apresentar valores mais próximos seja com o uso da *priori* informativa ou da uniforme.

4.1.2 Cenário II

Para o cenário II, com $k = 0,025 \text{ L.mg}^{-1}$ e $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$, as estatísticas descritivas relacionadas ao parâmetro M são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Médias a *posteriori* do parâmetro M e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das *prioris* uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Uniforme	5	72,07	1,660	69,01	75,07	6,054
Uniforme	6	72,00	2,059	67,96	75,95	7,986
Uniforme	7	72,00	1,892	68,22	75,73	7,512
Uniforme	9	71,9	1,815	68,26	75,5	7,238
Uniforme	12	71,88	1,674	68,52	75,19	6,663
Uniforme	15	71,98	1,638	68,72	75,22	6,502
Uniforme	20	71,98	1,478	69,04	74,88	5,845
Uniforme	25	71,94	1,436	69,08	74,75	5,670
Uniforme	30	71,97	1,057	69,87	74,04	4,166
Normal I	5	73,24	2,079	69,26	77,4	8,143
Normal I	6	73,15	1,966	69,36	77,08	7,725
Normal I	7	73,01	1,814	69,51	76,63	7,125
Normal I	9	72,77	1,589	69,67	75,93	6,256
Normal I	12	72,75	1,535	69,74	75,79	6,043
Normal I	15	72,78	1,522	69,8	75,79	5,992
Normal I	20	72,62	1,406	69,86	75,39	5,532
Normal I	25	72,61	1,366	69,93	75,3	5,373
Normal I	30	72,31	1,018	70,3	74,3	4,001
Normal II	5	72,44	1,937	68,63	76,29	2,128
Normal II	6	72,44	1,919	68,66	76,25	1,990
Normal II	7	72,31	1,618	69,11	75,52	1,870
Normal II	9	72,28	1,582	69,16	75,41	1,698
Normal II	12	72,28	1,524	69,27	75,29	1,497
Normal II	15	72,20	1,515	69,20	75,18	1,364
Normal II	20	72,17	1,409	69,39	74,94	1,198
Normal II	25	72,22	1,369	69,52	74,91	1,072
Normal II	30	72,11	1,015	70,10	74,09	0,981

fonte: Elaborado pelos autores.

n: Tamanho amostral; Dp: Desvio padrão; LI: Limite inferior; LS: Limite superior; Amp: Amplitude do intervalo HPD ao nível de 95 % de credibilidade

Todas as estimativas de M foram significativas, uma vez que os respectivos intervalos HPD com 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão. A partir da Tabela 8 nota-se que as estimativas de M apresentaram valores relativamente próximos, embora com a *priori* normal I estes valores foram ligeiramente maiores. Ao analisar-se o desvio padrão

das estimativas de M , observa-se um decréscimo conforme aumento do tamanho amostral para estimação com os três tipos de *prioris*. Ressalta-se ainda que os desvios padrão apresentaram valores bem próximos para cada um dos respectivos tamanhos amostrais.

Quanto à precisão, o uso das *prioris* uniforme e normal I levaram a obtenção de valores de amplitude de intervalo HPD de 95% de credibilidade bem próximas, ao passo que essa amplitude com a normal II foi consideravelmente menor que as outras *prioris*. Observa-se uma inesperada menor amplitude (6,054) do HPD 95% de credibilidade em $n = 5$, (Tabela 8), acredita-se que isso foi decorrente do baixo número de cadeias *posteriori* que não violaram os critérios de análise de convergência (Tabela 4), ao passo que a baixa convergência ocasiona valores de amplitudes do intervalo HPD de 95% que não condizem com a realidade.

De modo geral, quando se compara a precisão e a acurácia de M , as *prioris* normais I, II e a uniforme apresentaram diferentes efeitos sobre a estimação. De modo geral, a normal I ocasionou uma diminuição da acurácia e da precisão de M quando comparada com a uniforme, o que é evidenciado pelo aumento do VMR e do EQM conforme mostrado nas Figuras 10(a) e 10(b) respectivamente. Por outro lado a normal II possibilitou um aumento de precisão e acurácia das estimativas de M .

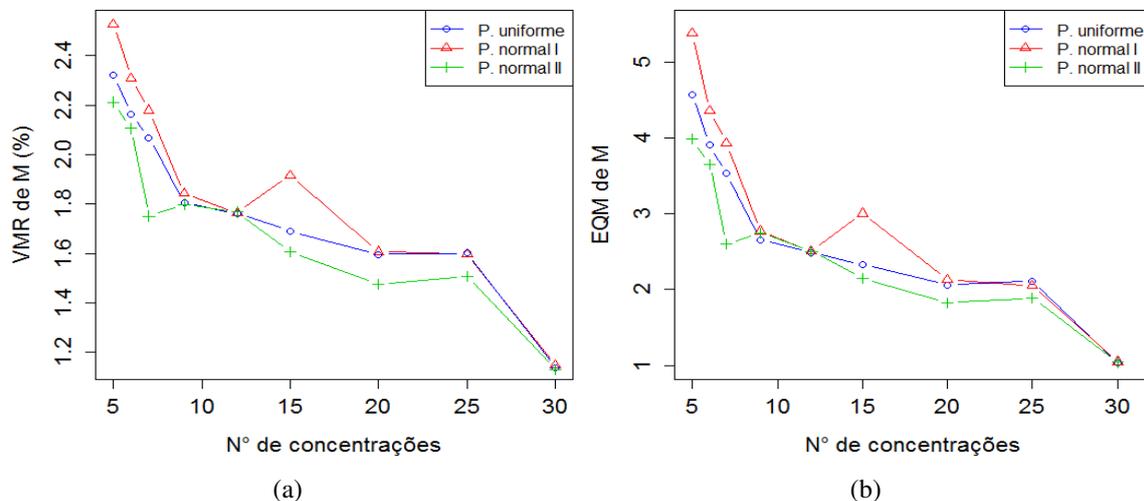


Figura 10 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro M para diferentes tamanhos amostrais

Fonte: Elaborado pelos autores.

A explicação mais plausível para esse aumento do VMR e do EQM, é de que, conforme observado no gráfico da distribuições a *prioris* normais I e II (Figura 11), o valor $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$, representado na Figura 11 pela linha vertical tracejada, está distante da região mais densa para a normal I, desse modo possui menor probabilidade de ocorrência, o que não ocorre

com a normal II, a qual atribui maior variabilidade a M conforme evidenciado pela curva de densidade.

Na literatura científica, resultados semelhantes foram observados nos estudos de abordagem bayesiana de valores extremos de Beijo (2006), no qual o autor observou uma queda na acurácia (aumento do viés) das estimativas para o parâmetro de forma ξ da distribuição GEV (*Generalized Extreme Value*).

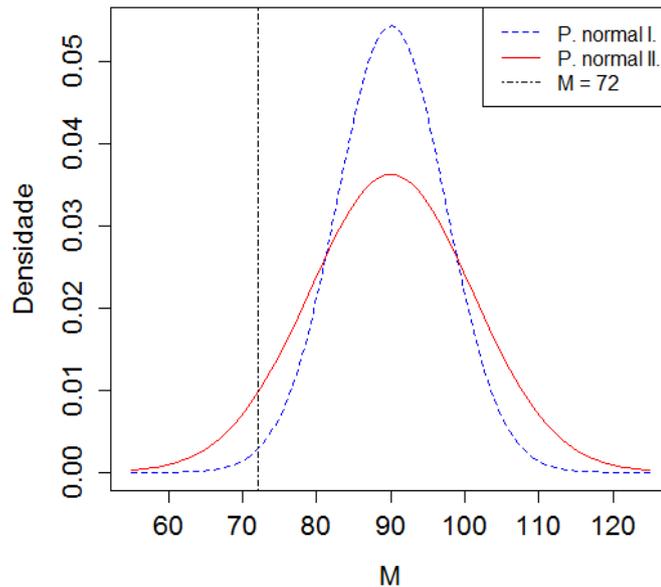


Figura 11 – Distribuições a *priori* para o parâmetro M com representação do valor $M = 72 \text{ mg.g}^{-1}$
 Fonte: Elaborado pelos autores.

Pelo fato de o uso da *priori* normal I ter diminuído a acurácia e a precisão das estimativas de M , a normal II mostrou-se mais aplicável pois possibilitou um aumento da acurácia, visto a redução do VMR e do EQM conforme o tamanho amostral, mostrados nas Figuras 10(a) e 10(b) e da amplitude do HPD 95% de credibilidade apresentada na Tabela 8. As discussões referentes às vantagens pela utilização *priori* normal II como forma de obterem-se estimativas com menores valores de VMR, EQM e amplitude do intervalo HPD 95% sob menores tamanhos amostrais são análogas às discussões realizadas no cenário I.

De modo geral, os resultados apresentados nas Figuras 10(a) e 10(b) indicam um comportamento irregular dos valores do VMR e do EQM, apresentando uma queda nesses valores em alguns momentos e um leve aumento em outros, soma-se o pico em $n = 15$, o qual provavelmente deve estar relacionado com os valores de concentrações estabelecidos. Observa-se também que a partir de $n = 25$ o VMR e o EQM tendem a apresentar valores bem próximos.

Na Tabela 9 são apresentadas as estatísticas descritivas relacionadas às estimativas do parâmetro k obtidas com uso dos três tipos de *prioris* estudadas.

Tabela 9 – Médias *a posteriori* do parâmetro k e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir das *prioris* uniforme e normais I e II sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Uniforme	5	0,025	0,005	0,021	0,030	0,009
Uniforme	6	0,026	0,005	0,020	0,031	0,010
Uniforme	7	0,025	0,003	0,020	0,031	0,010
Uniforme	9	0,025	0,002	0,021	0,030	0,010
Uniforme	12	0,025	0,002	0,021	0,029	0,008
Uniforme	15	0,025	0,002	0,022	0,029	0,007
Uniforme	20	0,025	0,001	0,022	0,028	0,006
Uniforme	25	0,025	0,001	0,022	0,028	0,005
Uniforme	30	0,025	0,001	0,023	0,028	0,005
Normal I	5	0,024	0,003	0,019	0,029	0,010
Normal I	6	0,024	0,002	0,02	0,029	0,009
Normal I	7	0,024	0,002	0,02	0,029	0,009
Normal I	9	0,024	0,002	0,021	0,028	0,008
Normal I	12	0,024	0,002	0,021	0,028	0,007
Normal I	15	0,024	0,001	0,021	0,028	0,006
Normal I	20	0,025	0,001	0,022	0,027	0,005
Normal I	25	0,025	0,001	0,022	0,027	0,005
Normal I	30	0,025	0,001	0,022	0,027	0,005
Normal II	5	0,025	0,003	0,020	0,030	0,011
Normal II	6	0,025	0,002	0,020	0,030	0,009
Normal II	7	0,025	0,002	0,020	0,030	0,009
Normal II	9	0,025	0,002	0,021	0,029	0,008
Normal II	12	0,025	0,002	0,021	0,028	0,007
Normal II	15	0,025	0,002	0,022	0,028	0,006
Normal II	20	0,025	0,001	0,022	0,028	0,006
Normal II	25	0,025	0,001	0,022	0,027	0,005
Normal II	30	0,025	0,001	0,023	0,027	0,005

Fonte: Elaborado pelos autores.

Dp: Desvio padrão; LI: Limite inferior do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade; LS: Limite superior; Amp: Amplitude do intervalo

Observa-se que todas as estimativas do parâmetro k foram significativas pelo fato de que seus respectivos intervalos HPD ao nível de 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão. Observa-se que estimativas obtidas com uso dos três tipos de *prioris* apresentaram praticamente os mesmos valores independente do tamanho amostral. As estimativas obtidas com as *prioris* normais I e II apresentaram os mesmos valores para o desvio padrão sob os respectivos tamanhos amostrais, sendo estes valores ligeiramente menores que aqueles das

estimativas obtidos com a uniforme.

A partir da Tabela 9 percebe-se que os valores da amplitude do intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade pouco se alteraram conforme o tipo de distribuição *a priori*, sendo que com as normais os valores foram os mesmos independentes do tamanho amostral, sendo estes valores ligeiramente menores que aqueles obtidos em relação ao uso da uniforme. O uso das normais possibilitou um aumento na precisão e acurácia das estimativas de k , conforme evidenciado nas Figuras 12(a) e 12(b) pela redução d VMR e do EQM conforme aumento no tamanho amostral.

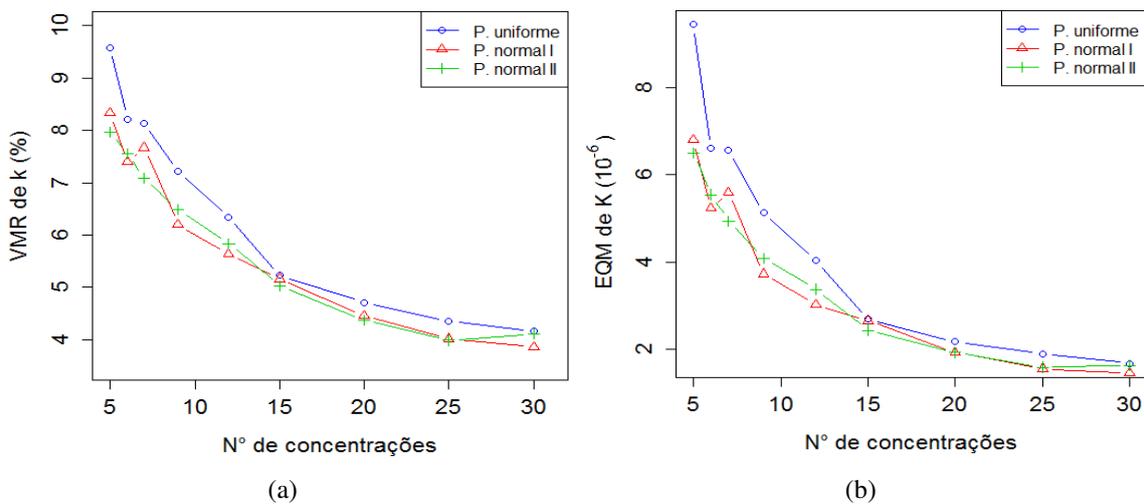


Figura 12 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro k para diferentes tamanhos amostrais

Fonte: Elaborado pelos autores.

O uso de ambas as *prioris* normais reduziram o VMR de k para todos os tamanhos amostrais, apresentando valores próximos entre si. Na Figura 12(b) observa-se uma redução do EQM em todos os tamanhos amostrais, apresentando valores de $9,467 \times 10^{-06}$ para $n = 5$ e $1,66 \times 10^{-06}$ para $n = 30$ com o uso da *priori* uniforme e $6,805 \times 10^{-06}$ para $n = 5$ e $1,435 \times 10^{-06}$ para $n = 30$ com normal II. Com a utilização da normal II, obteve-se um EQM ($5,233 \times 10^{-06}$) no tamanho amostral $n = 6$ relativamente próximo aos $5,124 \times 10^{-06}$ encontrados em $n = 9$ com a uniforme.

As *prioris* normais exerceram maior influência nas estimativas obtidas a partir dos tamanhos amostrais menores que 15, sendo que nos tamanhos superiores a este as estimativas de k apresentaram valores de VMR e EQM relativamente próximos. Nota-se que estas *prioris* não apresentaram diferenças marcantes quanto à precisão e acurácia no processo de estimação.

A seguir, na Tabela 10 e nas Figuras 13(a) e 13(b) são apresentados as informações referentes à estimação do parâmetro σ .

Tabela 10 – Médias *a posteriori* do parâmetro σ e respectivos desvios padrão e intervalo HPD ao nível de 95% de credibilidade, obtidas a partir de uma *priori* gama não informativa e uma informativa sob os diferentes tamanhos amostrais

Priori	n	Média	Dp	LI	LS	Amp
Gama não informativa	5	0,902	0,998	0,559	31,662	31,103
Gama não informativa	6	1,438	1,708	0,931	11,859	10,928
Gama não informativa	7	1,583	1,989	1,058	6,642	5,584
Gama não informativa	9	1,909	2,610	1,332	5,078	3,746
Gama não informativa	12	1,930	2,886	1,406	3,929	2,524
Gama não informativa	15	1,961	3,132	1,470	3,490	2,020
Gama não informativa	20	1,960	3,403	1,521	3,079	1,558
Gama não informativa	25	1,978	3,643	1,570	2,907	1,337
Gama não informativa	30	1,977	3,825	1,597	2,773	1,176
Gama informativa	5	1,820	2,765	1,335	3,586	2,250
Gama informativa	6	1,837	2,856	1,362	3,448	2,087
Gama informativa	7	1,837	2,918	1,374	3,306	1,932
Gama informativa	9	1,856	3,058	1,410	3,141	1,730
Gama informativa	12	1,882	3,248	1,457	2,983	1,525
Gama informativa	15	1,902	3,413	1,495	2,876	1,380
Gama informativa	20	1,916	3,629	1,536	2,739	1,203
Gama informativa	25	1,922	3,806	1,565	2,643	1,078
Gama informativa	30	1,936	3,985	1,598	2,587	0,989

Fonte: Elaborado pelos autores.

n: Tamanho amostral; Dp: Desvio padrão; LI = Limite inferior; LS = limite superior; Amp: Amplitude do intervalo HPD 95 % de credibilidade

A partir da Tabela 10, observa-se que as estimativas de σ foram significativas, pois seus respectivos intervalos HPD ao nível de 95% de credibilidade não continham o valor zero.

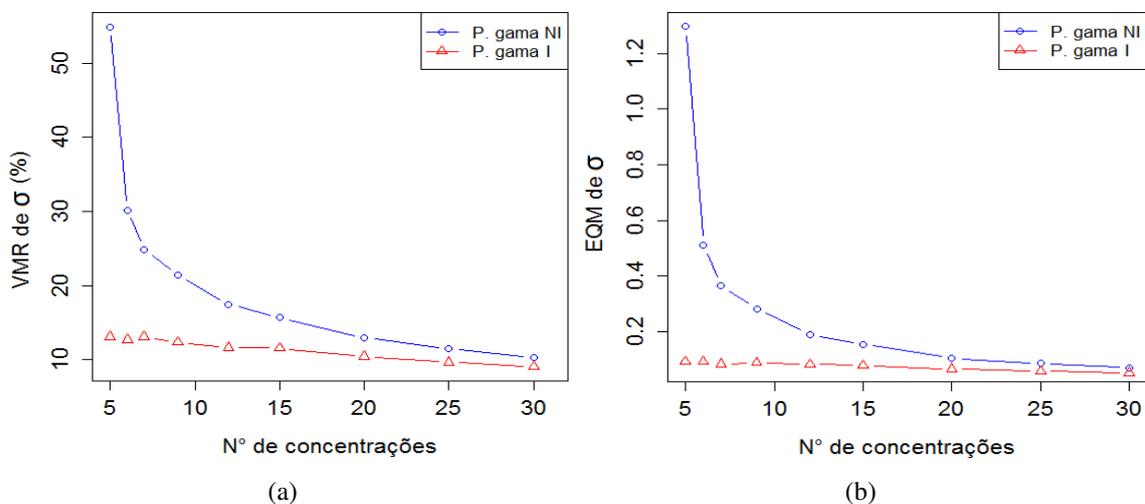


Figura 13 – Viés médio relativo absoluto e erro quadrático médio associados ao parâmetro σ para diferentes tamanhos amostrais

Fonte: Elaborado pelos autores.

As interpretações acerca dos resultados apresentados na Tabela 10 e nas Figuras 13(a) e 13(b) são praticamente os mesmos já discutidos para estimação de σ no Cenário I.

Para o Cenário II, embora as *prioris* normais apresentaram resultados satisfatórios em termos de aumento de precisão e acurácia para os parâmetros k e σ , apenas a normal II proporcionou melhores resultados na estimação do parâmetro M , vale lembrar que na maioria das situações práticas de ajuste da isoterma de Langmuir em estudos de adsorção o interesse dos pesquisadores está em estimar a capacidade máxima de adsorção de uma determinada entidade química em diferentes matrizes adsorventes, sendo as estimativas de M utilizadas como referencial para comparação da eficiência da adsorção nestas diferentes matrizes.

De modo geral, os resultados obtidos para ambos os cenários corroboram com Gianola e Fernando (1986), no sentido de que a inferência bayesiana proporciona uma solução precisa para o conjunto de dados, independente do seu tamanho, e com Paulino, Turkman e Murteira (2003) em que o uso de informação *a priori* possibilita a obtenção de intervalos de credibilidade mais estreitos para θ .

A melhora na precisão das estimativas de parâmetros obtidas sob enfoque bayesiano com a utilização de *prioris* informativas também foi observada em Beijo, Vivanco e Muniz (2009), em que os autores mostraram que metodologia bayesiana apresentou resultados mais acurados e precisos na estimação dos parâmetros da distribuição GEV (*Generalized Extreme Value*).

Em um estudo de melhoramento genético de gado nelore utilizando uma abordagem bayesiana de modelos auto-regressivos e considerando diferentes *prioris* informativas e não informativas no ajuste, Silva et al., (2008), ao utilizarem *prioris* informativas, obtiveram estimativas com precisão e acurácia expressivamente superiores em comparação às obtidas com *prioris* não informativas.

Este trabalho soma-se à uma gama variada de trabalhos, além dos supracitados, como Martins Filho et al., (2008), Silva et al., (2005), Nogueira et al., (2003) e Silva et al., (2007) Andrade Filho et al., (2010). que mostram que a metodologia bayesiana é eficiente na estimação de parâmetros, e diferentes abordagens de *priori* podem ser adotadas, variando conforme o tipo de modelo e tipo de informação que se tem disponível a respeito da variabilidade dos parâmetros dos respectivos modelos.

4.2 ANÁLISE DE DADOS REAIS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da análise de convergência associados às *posterioris* para os parâmetros da isoterma de Langmuir estimados a partir de dados reais de adsorção obtidos de Souza et al. (2012).

Tabela 11 – Critérios de convergência para as cadeias *a posteriori* obtidas com *prioris* uniforme e normal II: Estatística *Z* de Geweke, fator de dependência de Raftery - Lewis e *valor-p* do teste de Heidelberg - Welch

Parâmetro	Priori Normal II			Priori Uniforme		
	Geweke	Raftery	Heidelberg	Geweke	Raftery	Heidelberg
M	1,129	1,00	0,5656	0,63	3,31	0,7814
k	-0,684	1,03	0,9573	0,79	2,15	0,3246
σ	-0,564	1,01	0,7367	0,04	3,29	0,5848

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nota-se, na Tabela 11 que para ambos os tipos de *priori* os valores do critério de Geweke estão todos abaixo de 1,96. Os *valores-p* para o teste de Heidelberg e Welch não foram significativos, visto que são maiores que o nível de significância adotado (5%) e os fatores de dependência de Raftery Lewis não foram maiores que 5, logo não há evidências de não convergência das cadeias *a posteriori*. No Apêndice A são apresentados gráficos referentes à análise gráfica da convergência das cadeias *a posteriori*, os quais corroboram com os resultados apresentados na Tabela 11.

Na Tabela 12 são apresentados as estatísticas descritivas obtidas com as *posterioris*.

Tabela 12 – Estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir, desvios padrão, intervalos de credibilidade ao nível de 95% e sua amplitude obtidas a partir das *prioris* normal II e uniforme

Método	Parâmetro	Estimativa	Dp	LI	LS	Amplitude
Priori normal II	M	56,66	2,782	51,43	62,2	10,77
	k	0,0177	0,0031	0,0117	0,0239	0,0123
	σ	2,177	3,456	1,627	3,881	2,254
Priori uniforme	M	54,73	5,16	44,70	65,25	20,55
	k	0,0220	0,0165	0,0082	0,0391	0,0309
	σ	3,38	4,190	2,256	20,307	18,051

Fonte: Elaborado pelos autores.

Dp: Desvio padrão; LI = Limite inferior; LS = limite superior; Amplitude: Amplitude do intervalo HPD 95 % de credibilidade

A partir da Tabela 12, observa-se que as estimativas de *M*, *k* e σ foram significativas,

pois seus respectivos intervalos HPD ao nível de 95% de credibilidade não continham o valor zero em sua extensão. A estimação com uso da *priori* normal II possibilitou a obtenção de estimativas mais precisas para os parâmetros M e k do que aquelas obtidas com a uniforme, uma vez que apresentou menores valores de desvio padrão e amplitudes do intervalo HPD 95%. O alto valor da amplitude dos intervalos HPD, com uso da uniforme foi decorrente da dificuldade de obterem-se cadeias *a posteriori* que não violassem os critérios de convergência, prova disso são os valores relativamente altos dos fatores de dependência de Raftery - Lewis (TABELA 11).

Baseado na estimativa de M obtida com a *priori* informativa (Tabela 12), a capacidade máxima de adsorção de chumbo (Pb^{2+}) por cascas de laranja é em média $57,17 \text{ mg.g}^{-1}$, acredita-se com 95% de credibilidade, que este valor esteja entre 50,83 e $64,06 \text{ mg.g}^{-1}$. Baseado na estimativa do parâmetro k , a energia de adsorção do chumbo (Pb^{2+}) nas cascas de laranja é em média $0,017 \text{ L.mg}^{-1}$, acredita-se com 95% de credibilidade, que este valor esteja entre 0,010 e $0,024 \text{ L.mg}^{-1}$.

As estimativas aqui obtidas para os parâmetros M e k são próximas das obtida por Souza et al. (2012), que através da linearização da isoterma de Langmuir estimaram $M = 55,52$ e $k = 0,018$. Entretanto essa forma de estimação ocasiona uma perda de precisão das estimativas (aumento do desvio padrão e da amplitude intervalar) conforme observado por Carvalho, Beijo e Muniz (2015), em que os autores mostraram, por um estudo de simulação, que a linearização da isoterma de Langmuir provoca um aumento no viés máximo e no erro quadrático médio das estimativas, em alguns cenários, o aumento do erro é tão expressivo que pode tornar a estimativa do parâmetro não significativa ($p > 0,05$), situação que é um forte indicativo de erro do tipo II.

5 CONCLUSÕES

As distribuições a *posteriori* foram obtidas e apresentaram resultados satisfatórios na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir. Com isso a metodologia bayesiana apresentou um elevado potencial para modelagem do processo de adsorção.

O uso da distribuição a *priori* informativa normal com maior variabilidade proporcionou a obtenção de estimativas mais precisas e acuradas que aquelas obtidas com a *priori* uniforme. Em algumas situações, com o uso da *priori* informativa normal para estimação dos parâmetros foi possível obterem-se estimativas com precisão e acurácia maiores em tamanhos amostrais inferiores que as estimativas obtidas com a uniforme sob tamanhos amostrais superiores.

O ajuste bayesiano da isoterma de Langmuir sobre dados experimentais de adsorção de chumbo em cascas de laranja evidenciaram o potencial da metodologia bayesiana na modelagem do processo de adsorção, de modo que o uso da *priori* normal informativa possibilitou um aumento expressivo da precisão das estimativas dos parâmetros.

Para prosseguimento deste trabalho sugere-se o emprego e comparação de outros tipos de distribuições a *prioris* não informativas, tais como a de Jeffreys com e sem a suposição de independência entre os parâmetros M e k , densidades a priori normais com variância grande ou ainda uma *priori flat* (uniforme imprópria). Outra sugestão é a abordagem bayesiana, semelhante ao que foi feito neste trabalho, de outras isotermas de adsorção, tais como a de Freundlich.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPATOVA, A. et al. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation - ultrafiltration process. **Separation and Purification Technology**, 40, p. 155-162, 2004.

ANDRADE FILHO, M. G. et al. Uma abordagem bayesiana para curvas de crescimento com diferentes densidades a priori. **Revista Brasileira de Biometria**. São Paulo, v. 28 , n. 2 , p. 161-181, 2010.

ARAÚJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de Ni^{2+} e Zn^{2+} em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, 59, p. 382-388, 2013.

ARMINGER, G.; MUTHÉN, B. C. Bayesian approach to nonlinear latent variable models using the gibbs sampler and the Metropolis-Hastings algorithm. **Psychometrika**. V. 63, n. 3, p. 271-300, 1998.

ASSIS, G. M. L. et al. Estimação de componentes de variância sob influência de genes de efeito principal, comparando-se metodologias Bayesiana e clássica sob diferentes cenários. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 36, n. 5, p. 1266-1274, 2007.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Brookman, 2006.

ATKINS, P. **Físico-Química**. v. 3, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2006.

ÁVILA, T. C. et al. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. **Química Nova**, Vol. 33, No. 2, 301-308, 2010.

BARBOSA, C. S. et al. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (**Eichhornia crassipes**): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S. Biossorção de íons níquel em alga marinha *Sargassum* sp. Livre e imobilizada em alginato. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014, Florianópolis (SC), 19-22 out. 2014.

BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from water on montmorillonite: influence of acid activation. **Journal Colloid Interface Science**, 310, p. 411 - 424, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of Fe (III), Co (II) and Ni (II) on ZrO-kaolinite and ZrO montmorillonite surfaces in aqueous medium, **Colloids Surf.** 317, p. 71-79, 2008.

BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) Ions from water onto kaolinite: influence of acid activation, **Adsorption Science Technology**. 27, p. 47-68, 2009.

BEIJO, L. A. **Construção de uma priori para os parâmetros do modelo de valores extremos generalizados baseadas em quantis com Distribuição Gumbel**. 2006. 110 p. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2006.

BEIJO, L. A.; VIVANCO, M. J. F.; MUNIZ, J. A. Análise bayesiana no estudo do tempo de retorno das precipitações pluviiais máximas em Jaboticabal (SP). **Ciência agrotec**, Lavras, v. 33, n. 1, p. 261-270, jan./fev., 2009.

BLASCO, A. et al. Bayesian analysis of the effect of selection for growth rate on growth curves in rabbits. **Genetics Selection Evolution**, v. 35, p. 21-41, 2003.

BOX, G. E. P.; TIAO, G. **Bayesian inference in statistical analysis**. New York: Wiley, 1992.

CARVALHO, D. T.; BEIJO, L. A. ; MUNIZ, J. A. Comparação das estimativas dos parâmetros da isoterma de Lagmuir obtidas por regressão linear e não linear. In: 60ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE BIOMETRIA E 16º SIMPÓSIO DE ESTATÍSTICA APLICADA À EXPERIMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, 2015, Presidente Prudente. Programa e resumos da 60ª Reunião Anual da RBras e 16ª SEAGRO, 2015.

CASELLA, G.; GEORGE, E. Explaining the gibbs sampler. **The American Statistician**. Washington, v. 46, p. 167-174, 1993.

CASELLA, G.; BERGER, R. L. **Inferência estatística**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010, 588p.

CHUAN, F. N.; XUE, G. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 22, p. 1224-1231, 2012.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**. v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DEGROOT, M. H.; SCHERVISH, M. J. **Probability and statistics**. Pearson Education. Boston. 4 ed. 2012.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**. 164, p. 1286-1292, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, 185, p. 49-54, 2011.

FENG, N.; GUO, X. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 22, p. 1224-1231, 2012.

FERREIRA, F. D. **Estatística básica**. 2 ed. Lavras: Editora UFLA, 2009.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, 1(1), p. 49-63, 2009.

GAMERMAN, D. **Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference**. Texts in Statistical Sciences. Chapman and Hall/CRC, 1997.

GELMAN, A.; CARLIN, J. B.; STERN, H. S.; RUBIN, D. B. **Bayesian Data Analysis**. 2 ed. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, 2003.

GELFAND, A. E.; SMITH, A. F.M. Sampling-based approaches to calculating marginal densities. **Journal of the American Statistical Association**. 85, p. 398-409, 1990.

GEWEKE, J. **Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of posterior moments (with discussion) in Bayesian Statistics**. 4^o ed. Oxford University Press, Oxford, p. 169-193, 1992.

GIANOLA, D.; FERNANDO, R.L. Bayesian methods in animal breeding theories. **Journal Animal Science**, v. 63, p. 217-244, 1986.

GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash sugar industry waste. *Water Research*, 37, p. 4038-4044, 2003.

HASTINGS, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov Chain and their applications. **Biometrika**, 57, p. 97-109, 1970.

HEIDELBERGER, P.; E WELCH, P. D. Simulation run length control in the presence of an initial transient. **Operations Research**, 31, p. 97-109, 1983.

HUI, K.S.; CHAO, C.Y.H.; KOT, S.C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, **Journal of Hazardous Materials**, 127, p. 89-101, 2005.

JEFFREYS, H. **Theory of probability**. Oxford: Clarendon, 1961.

JL, F. et al. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. **Chemistry Engineering Journal**, 209, p. 325-333, 2012.

KARAMI, H. Heavy metals removal from water by magnetite nanorods. **Chemistry Engineering Journal**, 219, p. 209 - 216, 2013.

KINAS, P. G.; ANDRADE, H. A. **Introdução à Análise Bayesiana (com R)** 1. ed. Buqui, 2014.

KLUG, M.; SANCHES, M, N, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) E Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, 21(4). 1998.

LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemistry Society**, 40, p. 1361-1403, 1918.

LASHEEN, M, R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. **Solid State Sciences**, 14, p. 202-210, 2012.

LIANG, S. et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 170, p. 425-429, 2009.

LUGO, V. L. et al. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode. **Journal of Hazardous Materials**, 161, p. 1255-1264, 2009.

MARTINS FILHO, S. et al. Abordagem Bayesiana das curvas de crescimento de duas cultivares de feijoeiro. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.6, p. 1516-1521, 2008.

MASSOCATTO, C.L. et al. Utilização da casca de laranja como adsorvente de chumbo. **In: 33° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**. Águas de Lindóia, 2010.

MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum**. Maringá, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.

MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; PAZOUKI, M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite. **Journal of Saudi Chemical Society**, 15, p. 105-112, 2011.

MONTEIRO, R. A. et al. Adsorção de Níquel pelas Fibras de Coco Verde. **7° Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Campina Grande (PB), 25 a 27 Jun, 2008.

MOOD, A. M.; GRAYBILL, F. A.; BOES, C. D. **Introduction to the theory of Statistics**. 3 ed. New York: Joh Wiley & Sons. 1982.

NARIN, I. et al. Preparation of a Chelating Resin by Immobilizing 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol on Amberlite XAD-16 and Its Application of Solid Phase Extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in Natural Water Samples. **Analytical Letters**, v. 36, n. 3, p. 641-658, 2003.

NOGUEIRA, D. A. et al. Análises clássica e Bayesiana de um modelo misto aplicado ao melhoramento animal: uma ilustração. **Ciência agrotec.** Lavras, p. 1614-1624, 2003.

NOGUEIRA, D. A. **Proposta e avaliação de critérios de convergência para o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov: casos uni e multivariados.** 2004. 135 p. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavra - MG, 2004.

NOGUEIRA, D. A.; SÁDAFI, T.; FERREIRA, D.F. Avaliação de critérios de convergência para o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov. **Revista Brasileira de Estatística**, v. 65, p. 59-88, 2004.

OLIVEIRA, M.P.; FURLAN, L.; ZAMBIAZI, R.C. Aplicação de carvão ativado na remoção do corante azul de metileno. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA: Meio ambiente e energia. **Anais.** São Luiz. MA. 2011.

OLIVEIRA, R. B. C.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, v.3, n.2, p.88-102, 2011.

PARAB, H. et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith. **Process Biochemistry**, 41, p. 609-615, 2006.

PAULINO, C. D.; TURKMAN, M. A. A.; MURTEIRA, B. **Estatística Bayesiana.** Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 2003.

PEREIRA, H. F. P.; SILVA, M. L. C. P., Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 7-11, 2009.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V. P.; DANTAS, K. G. F. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 272-278, 2013.

PLUMMER, M. et al. "coda: Convergence Diagnosis and Output Analysis for MCMC." **R News**, 6(1), p7-11. 2006.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 99-105, 2009.

R CORE TEAM: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em <<http://www.r-project.org>>. Acesso: 09 novembro de 2015.

RAFTERY, A. E.; LEWIS, S. **How many iterations in the Gibbs sampler, in Bayesian Statistics**. 4. ed, Oxford University Press, Oxford, p. 763-773, 1992.

REDDY, D. H. K. et al. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. **Carbohydrate Polymers**, 88, p. 1077-1086, 2012.

REIS, R. L. et al. Inferência Bayesiana na análise genética de populações diplóides: estimação do coeficiente de endogamia e da taxa de fecundação cruzada. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 5, p.1258-1265, 2008.

REN, Y. et al. Graphene/d-MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. **Chemistry Engineering Journal**, 175, p. 1-7, 2011.

REPO, E. et al. Adsorption of Co (II) and Ni (II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling. **Chemistry Engineering Journal**. 161, p. 73-82, 2010.

RESENDE, M. D. V. Inferência Bayesiana e simulação estocástica (amostragem de Gibbs) na estimação de componentes de variância e de valores genéticos em plantas perenes. **Embrapa Florestas**. Documentos 46. Colombo, PR. 2000.

RODRIGUES, G. M. A.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA R. S. Beneficiamento de uma argila tipo paligorskita da bacia de S. Luis-Grajaú, região de Alcântara, MA, e sua utilização como adsorvente de fósforo. **Cerâmica**, n. 60, p. 117-126, 2014.

ROSA, G. J. M. **Análise Bayesiana de modelos mistos robustos via amostrador de Gibbs**. 1998. 57p. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agrônômica) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 1998.

ROY, A.; BHATTACHARYA, J. A binary and ternary adsorption study of wastewater Cd(II), Ni(II) and Co(II) by c-Fe₂O₃ nanotubes. **Separation and Purification Technology**, 115, p. 172-179, 2013.

SALEHI, E.; MADAENI, S.S.; HEIDARY, F. Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane: Isotherms, thermodynamics and kinetics. **Separation and Purification Technology**, 94, p. 1-8, 2012.

SILVA, F. F. et al. Abordagem Bayesiana da curva de lactação de cabras Saanen de primeira e segunda ordem de parto. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 40, n. 1, p. 27-33, 2005.

SILVA, N. A. M. et al. Estudo de parâmetros de crescimento de bezerros nelore por meio de um modelo de regressão linear: uma abordagem bayesiana. **Ciência Animal Brasileira**, v.7, n.1, p.57-65, 2006.

SILVA, N. A. M. et al. Aplicação do método bayesiano na estimação de curva de crescimento em animais da raça nelore. **Revista Ceres**, v. 54, n. 312, p. 192-199, 2007.

SILVA, F. F. et al. Comparação bayesiana de modelos de previsão de diferenças esperadas nas progênes no melhoramento genético de gado Nelore. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 43, n. 1, p.37-45, jan., 2008.

SOUSA, R. C. S. et al. Adsorção de α -lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. **Química Nova**, v.37, n.6, p. 950-955, 2014.

SOUZA, J. V. T. M. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution with Orange sub-products chemically modified as biosorbent. **BioResources**, 7 (2), p. 2300-2318, 2012.

STURTZ, S.; LIGGES, U.; GELMAN, A. R2WinBUGS: A Package for Running WinBUGS from R. **Journal of Statistical Software**, 12(3), p. 1-16, 2005.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

WING, R. E.; DOANE, W. M.; RUSSEL, C. R. Insoluble starch xanthates: use in heavy metal removal. **Journal Applied Polymer Science**, 19, p. 847 - 854, 1975.

TZU, S. **A arte da guerra**: os treze capítulos originais. São Paulo: Jardim dos Livros. 2007.

YAVUZA, O.; ALTUNKAYNAK, Y.; GUZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. **Water Research**, 37, p. 948-952, 2003.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Códigos R utilizadas para obtenção da distribuição a *posteriori* utilizando-se a *priori* uniforme

Estes são os códigos R utilizados para obtenção da distribuição a *posteriori* utilizando-se a *priori* uniforme considerando o tamanho amostral $n = 7$ no cenário $k = 0,032$ e $M = 100$, para o outro cenário e os demais tamanhos amostrais a configuração é análoga.

```
##### Rotina de simulação de dados #####

ns=1200 #Número de simulações
P<-matrix(0,ns,33)
for (i in 1:ns) {
k=0.032 #Valor do parâmetro k para a simulação
mm=100 #Valor do parâmetro M para a simulação

x<-c(10, 35, 60, 100, 200,300, 500) #Valores de concentração
n<-length(x)
sig<-2

#Gerando um vetor de erros aleatórios normais com
#média 0 e desvio padrão 2

e<-rnorm(n,0,sig)
y<-(mm*k*x/(1+k*x)) + e

##### Ajuste bayesiano #####

### Programando a isoterma considerando uma priori uniforme ###

sink("IsotLangNI.txt")
cat("
model{
  for( i in 1 : N ) {
    y[i] ~ dnorm(mu[i], tau2)
    mu[i] <- (kbeta*x[i]*mbeta)/((kbeta*x[i])+1)
  }
  mbeta ~ dunif(0.0001, 1000)
  kbeta ~ dunif(0.0001, 1000)
  tau2 ~ dgamma(0.01, 0.01)
}
",fill=TRUE)
sink()

N = length(x)
```

```

data = list("x","y","N")
inits = function(){
list(mbeta=90,kbeta=0.02,tau2=0.25)} #Chutes iniciais

### Obtenção das posteriores com a função bugs ###

library(R2OpenBUGS)
nonlinear.sim = bugs(data,inits,
  model.file="IsotLangNI.txt",
  parameters=c("mbeta","kbeta","tau2"),
  n.chains=1,n.iter=104000,n.burnin=4000,n.thin=50,
  codaPkg=TRUE)

### Realizando o diagnóstico de convergência ###

library(coda)
m.coda <- read.bugs(nonlinear.sim)
post<-summary(m.coda)
m.coda2 <- as.mcmc(as.matrix(m.coda))

#Obtenção do intervalo HPD

hpd<-HPDinterval(m.coda);hpd

#Valor do critério de Geweke
cg<-geweke.diag(m.coda);cg

#Valor do fator de dependência de Rafterey-Lewis
crl<-rafterey.diag(m.coda);crl

#Valor-p do teste de Heideberger-Welch
hd<-heidel.diag(m.coda);hd

R<-matrix(0,1,33)

R[,1]<-post[[1]][[2]] #Média do parâmetro k
R[,2]<-post[[1]][[3]] #Média do parâmetro M
R[,3]<-1/(post[[1]][[4]])^0.5 #Média do parâmetro sigma

R[,4]<-post[[1]][[6]] #Desvio padrão de k
R[,5]<-post[[1]][[7]] #Desvio padrão de M
R[,6]<-1/(post[[1]][[8]])^0.5 #Desvio padrão de sigma

R[,7]<-post[[2]][[10]] #Mediana do parâmetro k
R[,8]<-post[[2]][[11]] #Mediana do parâmetro M
R[,9]<-1/(post[[2]][[12]])^0.5 #Mediana do parâmetro sigma

R[,10]<-hpd[[1]][[2]] #Limite inferior do HPD de k

```

```

R[,11]<-hpd[[1]][[3]]          #Limite inferior do HPD de M
R[,12]<-1/(hpd[[1]][[4]])^0.5  #Limite inferior do HPD de sigma

R[,13]<-hpd[[1]][[6]]         #Limite superior do HPD de k
R[,14]<-hpd[[1]][[7]]         #Limite superior do HPD de M
R[,15]<-1/(hpd[[1]][[8]])^0.5 #Limite superior do HPD de sigma

R[,16]<-crl[[1]][[2]][[14]]   #Valor do crit. de Raftery para k
R[,17]<-crl[[1]][[2]][[15]]   #Valor do crit. de Raftery para M
R[,18]<-crl[[1]][[2]][[16]]   #                               para sigma

R[,19]<-hd[[1]][[10]]         #Valor-p do teste de Heideberg. para k
R[,20]<-hd[[1]][[11]]         #Valor-p do teste de Heideberg. para M
R[,21]<-hd[[1]][[12]]         #Valor-p do teste de Heideberg. para sigma

R[,22]<-cg[[1]][[1]][[2]]     #Valor do crit. de Geweke para k
R[,23]<-cg[[1]][[1]][[3]]     #Valor do crit. de Geweke para M
R[,24]<-cg[[1]][[1]][[4]]     #Valor do crit. de Geweke para sigma

R[,25]<-(R[,1]-k)/k           #Valor do VMR de k
R[,26]<-(R[,2]-mm)/mm         #Valor do VMR de M
R[,27]<-(R[,3]-sig)/sig       #Valor do VMR de sigma

R[,28]<-(R[,1]-k)^2           #Valor do EQM de k
R[,29]<-(R[,2]-mm)^2         #Valor do EQM de M
R[,30]<-(R[,3]-sig)^2         #Valor do EQM de sigma

R[,31]<-R[,13]-R[,10]         #Valor da amplitude HPD de k
R[,32]<-R[,14]-R[,11]         #Valor da amplitude HPD de M
R[,33]<-R[,15]-R[,12]         #Valor da amplitude HPD de sigma

dimnames(P)<-list(c(),c("MediaK", "MediaM", "MediaSigma",
"DPK", "DPM", "DPSigma",
"MedianaK", "MedianaM", "MedianaSigma",
"LIK", "LIM", "LISigma",
"LSK", "LSM", "LSSigma",
"RaftK", "RaftM", "RaftSigma",
"HeidelK", "HeidelM", "HeidelSigma",
"GewekeK", "GewekeM", "GewekeSigma",
"ViesK", "ViesM", "ViesSigma",
"EQMK", "EQMM", "EQMSigma",
"AmpliHPDK", "AmpliHPDM", "AmpliHPDSigma"))
P[i,]<-R}
summary(P)
MatrizP<-data.frame(P)

#Criando uma matriz para salvar os dados em um arquivo .txt
write.table(MatrizP, "PUnifDadosk032M100nc7.txt")

```

APÊNDICE B - Códigos R utilizadas para obtenção da distribuição *a posteriori* utilizando-se *a priori* informativa

Estes são os códigos R utilizados para obtenção da distribuição *a posteriori* utilizando-se a *priori* informativa normal, considerando o tamanho amostral $n = 7$ no cenário $k = 0,032$ e $M = 100$, para o outro cenário e os demais tamanhos amostrais a configuração é análoga.

```
##### Simulação de dados #####

## Idêntico ao tópico anterior

### Programando a isoterma considerando uma priori normal ###

sink("IsotLangInform.txt")
cat("
model{
  for( i in 1 : N ) {
    y[i] ~ dnorm(mu[i], tau2)
    mu[i] <- (kbeta*x[i]*mbeta)/((kbeta*x[i])+1)
  }
  mbeta ~ dnorm(90, 0.019)
  kbeta ~ dnorm(0.025, 16900)
  tau2 ~ dgamma(4, 12)
}
",fill=TRUE)
sink()

N      = length(x)
data   = list("x","y","N")
inits  = function(){
list(mbeta=100, kbeta=0.02,tau2=0.25)
}

library(R2OpenBUGS)
nonlinear.sim = bugs(data,inits,
  model.file="IsotLangInform.txt",
  parameters=c("mbeta","kbeta","tau2"),
  n.chains=1,n.iter=104000,n.burnin=4000,n.thin=50,
  codaPkg=TRUE)

library(coda)
m.coda <- read.bugs(nonlinear.sim)
post<-summary(m.coda)
m.coda2 <- as.mcmc(as.matrix(m.coda))
hpd<-HPDinterval(m.coda);hpd
cg<-geweke.diag(m.coda);cg
```

```

crl<-raftery.diag(m.coda);crl
hd<-heidel.diag(m.coda);hd

R<-matrix(0,1,33)

R[,1]<-post[[1]][[2]]
R[,2]<-post[[1]][[3]]
R[,3]<-1/(post[[1]][[4]])^0.5

R[,4]<-post[[1]][[6]]
R[,5]<-post[[1]][[7]]
R[,6]<-1/(post[[1]][[8]])^0.5

R[,7]<-post[[2]][[10]]
R[,8]<-post[[2]][[11]]
R[,9]<-1/(post[[2]][[12]])^0.5

R[,10]<-hpd[[1]][[2]]
R[,11]<-hpd[[1]][[3]]
R[,12]<-1/(hpd[[1]][[4]])^0.5

R[,13]<-hpd[[1]][[6]]
R[,14]<-hpd[[1]][[7]]
R[,15]<-1/(hpd[[1]][[8]])^0.5

R[,16]<-crl[[1]][[2]][[14]]
R[,17]<-crl[[1]][[2]][[15]]
R[,18]<-crl[[1]][[2]][[16]]

R[,19]<-hd[[1]][[10]]
R[,20]<-hd[[1]][[11]]
R[,21]<-hd[[1]][[12]]

R[,22]<-cg[[1]][[1]][[2]]
R[,23]<-cg[[1]][[1]][[3]]
R[,24]<-cg[[1]][[1]][[4]]

R[,25]<-(R[,1]-k)/k
R[,26]<-(R[,2]-mm)/mm
R[,27]<-(R[,3]-sig)/sig

R[,28]<-(R[,1]-k)^2
R[,29]<-(R[,2]-mm)^2
R[,30]<-(R[,3]-sig)^2

R[,31]<-R[,13]-R[,10]
R[,32]<-R[,14]-R[,11]
R[,33]<-R[,15]-R[,12]

```

```
dimnames(P) <- list(c(), c("MediaK", "MediaM", "MediaSigma",  
"DPK", "DPM", "DPSigma",  
"MedianaK", "MedianaM", "MedianaSigma",  
"LIK", "LIM", "LISigma",  
"LSK", "LSM", "LSSigma",  
"RaftK", "RaftM", "RaftSigma",  
"HeidelK", "HeidelM", "HeidelSigma",  
"GewekeK", "GewekeM", "GewekeSigma",  
"ViesK", "ViesM", "ViesSigma",  
"EQMK", "EQMM", "EQMSigma",  
"AmpliHPDK", "AmpliHPDM", "AmpliHPDSigma"))  
P[i,] <- R  
}  
summary(P)  
  
MatrizP <- data.frame(P)  
write.table(MatrizP, "PInfDadosk032M100nc7.txt")
```

APÊNDICE C - Gráficos relacionados à análise de convergência para as *posteriors* obtidas utilizando-se as respectivas *prioris*

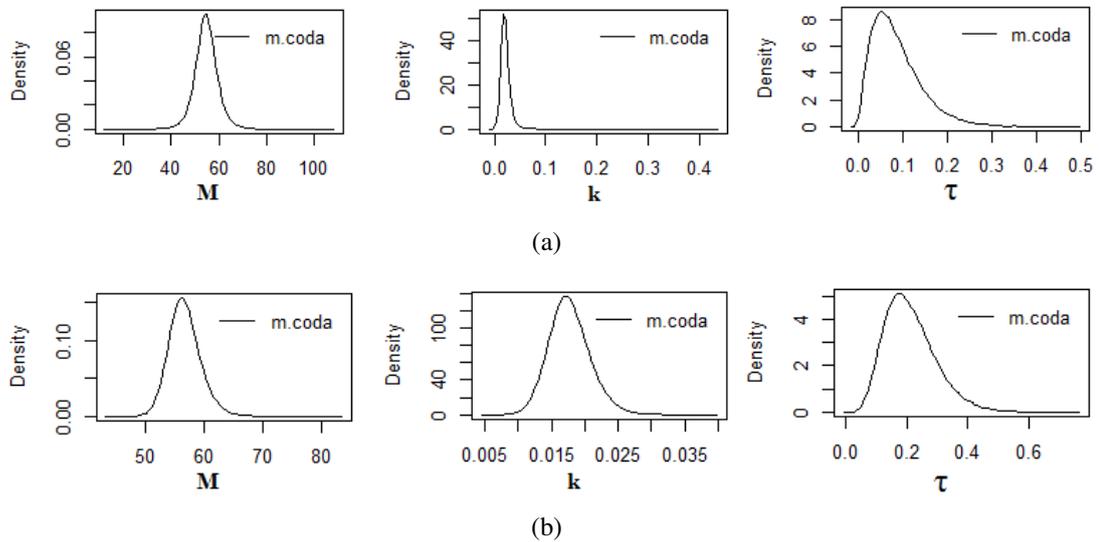


Figura 14 – Gráfico das densidades a *posteriori* para os parâmetros estimados com *prioris* uniforme (a) e normal (b)

Fonte: Elaborado pelos autores.

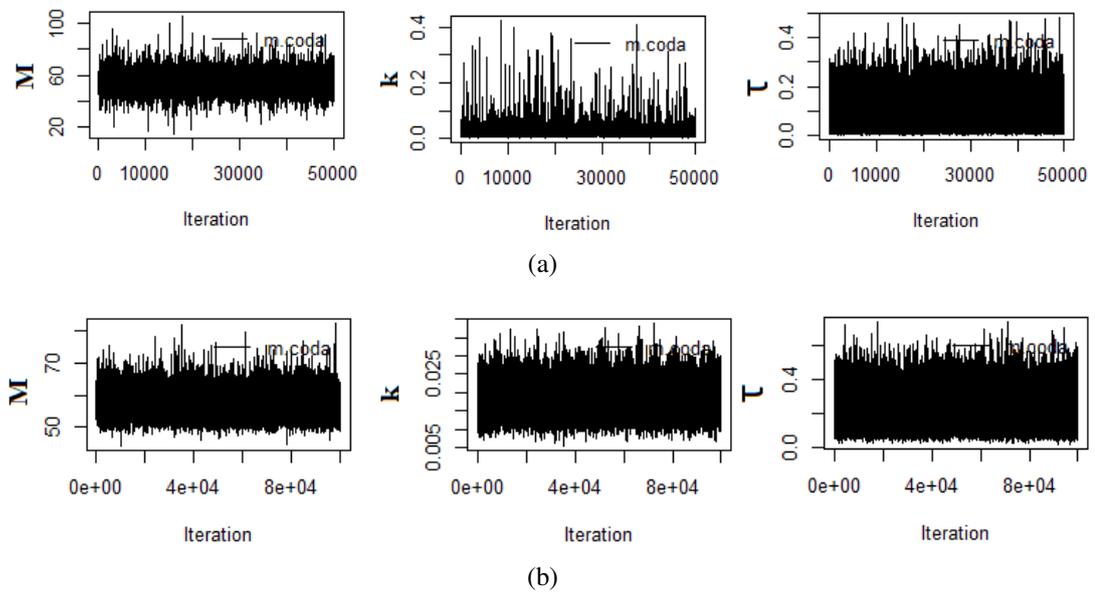
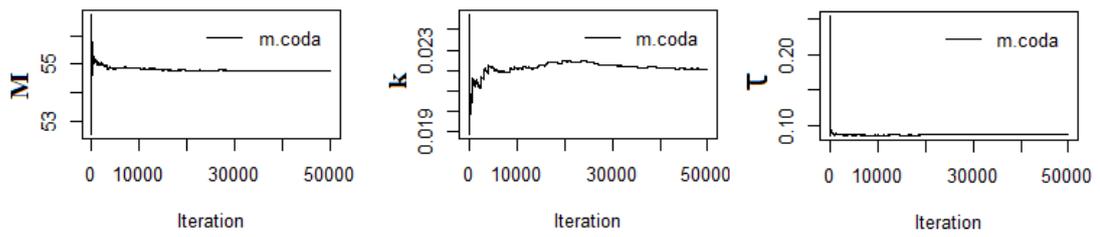
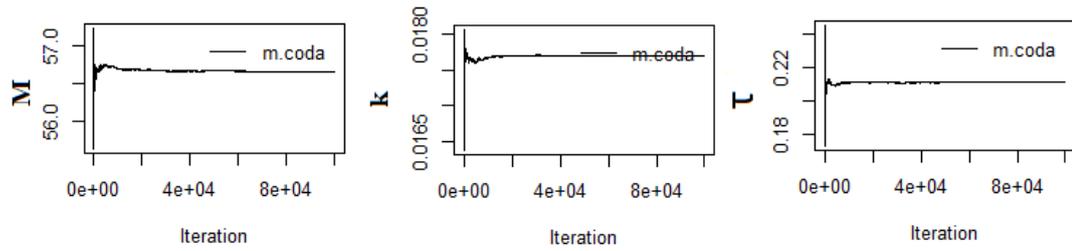


Figura 15 – Gráfico de traço para os parâmetros estimados com *prioris* uniforme (a) e normal (b)

Fonte: Elaborado pelos autores.



(a)



(b)

Figura 16 – Gráfico de "corrida" para os parâmetros estimados com *prioris* uniforme (a) e normal (b)
 Fonte: Elaborado pelos autores.