



## **ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM MODELOS EMPÍRICOS DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIAS DE MARKOV**

BERILO C. M. JUNIOR<sup>1\*</sup>, CAMILA S. DIAS<sup>1</sup>, CARLOS H. R. MOURA<sup>1</sup>, MAILSON B. VILHENA<sup>1</sup>, FERNANDA M. PANTOJA<sup>2</sup>, DIEGO C. ESTUMANO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Pará, Faculdade de Biotecnologia/Engenharia de Bioprocessos  
\*e-mail: berilojunior7@hotmail.com

**RESUMO** – Os produtos alimentícios como frutas e vegetais são ricos em compostos bioativos, substâncias que apresentam diversos benefícios à saúde do ser humano. Esses compostos são utilizados na composição de fármacos para auxiliar o tratamento de doenças crônicas. Porém esses bioativos apresentam um alto valor de mercado e complexidade no seu processo de extração. Com isso, este trabalho avalia quatro modelos de cinética para extração de óleo de semente de framboesa por fluido supercrítico (dióxido de carbono). Quatro equações cinéticas empíricas foram utilizadas para a modelagem do processo, no qual, a partir desses modelos empregou-se o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov, com algoritmo de Metropolis-Hastings, para estimativa dos parâmetros, bem como para obtenção do perfil da variável de estado do sistema analisado. Foi utilizado com base os dados experimentais de (Pavlic *et al.*, 2020), no processo de extração de fluido supercrítico por dióxido de carbono de semente de framboesa para as seguintes condições operacionais: taxa de fluxo de dióxido de carbono (0,4 kg/h), pressão (35MPa), temperatura (50° C) e o tamanho médio das partículas (200-400 µm). As estimativas mostraram que o método teve aplicabilidade em representar a dinâmica de extração por fluido supercrítico, assim como obteve-se boas estimativas e coeficientes de determinação próximos dos valores máximos.

### **INTRODUÇÃO**

A falta de alimentos para a população mundial, é um grande problema dos tempos atuais. Com a expansão populacional, há uma necessidade de desenvolver técnicas capazes de aumentar o rendimento nos produtos alimentícios, assim como, ter cautela nos processos de produção, para garantir um menor impacto ao meio ambiente. O processamento de produtos da indústria de alimentos, principalmente em frutas e legumes, surge como uma parcial solução para este problema da falta de consumo alimentar (Couto, 2008).

Visando essa parcial solução, a produção de framboesa (*Rubus idaeus*) no mundo todo

quase dobrou nos últimos 20 anos. Essa crescente produtividade está relacionada com a conscientização das pessoas, sobre os diversos benefícios que essas frutas geram ao ser humano, da mesma forma, um maior interesse em dietas saudáveis aumentou a demanda dessa fruta. As framboesas são comumente vendidas no mercado e outros lugares similares, a longa vida útil de prateleira é um importante parâmetro de qualidade, desde que, sejam manuseadas e comercializadas em ambientes higiênicos (Palonen *et al.*, 2017). É oportuno ressaltar a análise da composição química da extração lenta da semente de framboesa, essa análise das sementes exibe diversos benefícios à saúde, tais como: são ricas em fibras, proteínas, carboidratos e amido. Além do mais,

essas sementes de framboesa contêm aproximadamente 15% de óleo, contendo uma parte de compostos bioativos (Kosmala *et al.*, 2015). Alguns compostos bioativos como: os ácidos graxos, apresentam alto valor financeiro. Por essa razão, existe uma grande procura por técnicas que possam recuperar esses compostos. O óleo das sementes de framboesa exibiu uma grande quantidade de ácido graxo poli-insaturado, esse produto pode ser valorizado como matéria-prima para o ácido graxo, desde que extraído de maneira correta (Gallego *et al.*, 2019).

O processo de extração com solvente são procedimentos convencionais utilizados na recuperação de óleos vegetais e seus compostos bioativos. Entretanto, solventes orgânicos demonstram um alto custo financeiro, além de ocasionar uma poluição ambiental e toxicidade, tornando assim pouco viável sua utilização (Belwal *et al.*, 2018). Já a extração por fluidos supercríticos (SFE) é uma excelente alternativa para substituir esses processos tradicionais, apresentando um alto potencial para a recuperação do óleo vegetal e seus compostos. Em meio a isso, o dióxido de carbono supercrítico está demonstrando ser um promissor solvente para a extração, por possuir baixa tensão superficial e viscosidade (Yamini *et al.*, 2008).

Este trabalho teve como objetivo, estimar os parâmetros de quatro modelos empíricos de extração por fluido supercrítico de óleo de semente de framboesa, tomando como referência o trabalho de (Pavlic' *et al.*, 2020). Essa estimativa dos parâmetros se dá através da inferência Bayesiana com a utilização da técnica de Monte Carlo via Cadeia de Markov, detalhadas posteriormente no presente trabalho. Realizando uma comparação com os dados experimentais fornecidos por (Pavlic' *et al.*, 2020), no qual, adota-se dois cenários. O primeiro, considerando que a (SFE) do óleo de semente de framboesa entrou em regime permanente, ou seja, os parâmetros tornam-se constante. Já a segunda hipótese, é

considerando o processo de (SFE) do óleo de semente de framboesa, não entrou em regime permanente, ou seja, há variações dos parâmetros com o tempo.

## METODOLOGIA

### Processo Experimental

Segundo Pavlic' (2020), a framboesa foi processada em extrator de suco/purê e as sementes de framboesa foram separadas como subproduto que foram doadas por Mondi Lamex. Antes da moagem, as sementes foram secas a 40°C por 12 h em secador de laboratório. Após a secagem, foi analisado o teor de água ( $3,25 \pm 0,16\%$ ) em sementes, no qual foram moídas em um laboratório. Foi utilizado dióxido de carbono comercial para agir como solvente na extração de fluido supercrítico.

O processo de SFE da semente de framboesa foi realizado em escala laboratorial. Para cada experimento,  $70,0 \pm 0,01$  g de sementes de framboesa foram colocadas em um vaso extrator. Para avaliar a dinâmica e a cinética da recuperação do óleo de semente de framboesa, o rendimento total de extração (Y) de todas as amostras foi medido sucessivamente após 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 min do processo (Pavlic' *et al.*, 2020).

Para este presente trabalho foram selecionados os dados experimentais com os seguintes parâmetros: taxa de fluxo de dióxido de carbono (0,4 kg/h), pressão (35MPa), temperatura (50° C) e o tamanho médio das partículas (200-400 µm) (Pavlic' *et al.*, 2020).

### Modelagem Matemática

As curvas de SFE para o óleo de sementes de framboesa foram adquiridas do trabalho de (Pavlic' *et al.*, 2020), no qual, foram ajustadas a quatro modelos obtidos a partir de equações empíricas, aplicados para o ajuste da cinética SFE da semente da framboesa de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Modelos empíricos comumente usados aplicados para ajuste de óleo de semente de framboesa SFE.

Número	Modelo	Referência
1	$Y = Y_{\infty}(1 - e^{-kt})$	(Brunner 2013)
2	$Y = Y_{\infty}[1 - e^{-(at+b)}]$	(Reverchon <i>et al.</i> , 1994) (Zekovic' <i>et al.</i> , 2001)
3	$Y = Y_{\infty} \left( \frac{t}{k + t} \right)$	(Naik <i>et al.</i> , 1989) (Papamichail <i>et al.</i> , 2000)
4	$Y = Y_{\infty} \{1 - [f_1 e^{(-k_1 t)} + f_2 e^{(-k_2 t)}]\}$	(Kandiah <i>et al.</i> , 1990)

Para este presente trabalho, foi realizado a estimativa dos parâmetros em cada modelo empírico. Buscando um melhor ajuste para comparação com os dados experimentais e o modelo de (Pavlic' *et al.*, 2020). No qual, no primeiro cenário não foi estimado o rendimento total em tempo infinito de processo de extração [ $Y_{\infty}$ ], considerando que o processo entrou em regime permanente. A Tabela 2, representa os parâmetros iniciais para estimativa.

Tabela 2: Parâmetros iniciais para estimativa no primeiro cenário.

Modelo	Parâmetros de Partida	
Modelo 1	<b>k</b>	0,0057
Modelo 2	<b>a</b>	- 0,0065
	<b>b</b>	0,0236
Modelo 3	<b>k</b>	260,65
	<b>f<sub>1</sub></b>	0,5410
Modelo 4	<b>k<sub>1</sub></b>	0,00647
	<b>f<sub>2</sub></b>	0,4820
	<b>k<sub>2</sub></b>	0,00647

Fonte: (Pavlic' *et al.*, 2020)

Para a segunda hipótese foi estimado o rendimento total em tempo infinito de processo de extração [ $Y_{\infty}$ ] sendo o máximo dos dados experimentais (Pavlic' *et al.*, 2020), considerando que o processo não entrou em regime permanente. A Tabela 3, demonstra os parâmetros iniciais para estimativa.

Tabela 3: Parâmetros iniciais para estimativa, no segundo cenário.

Modelo	Parâmetros de Partida	
Modelo 1	<b>K</b>	0,0057
	<b>Y<sub>∞</sub></b>	18,1223
Modelo 2	<b>a</b>	- 0,0065
	<b>b</b>	0,0236
Modelo 3	<b>Y<sub>∞</sub></b>	18,1223
	<b>k</b>	260,65
Modelo 4	<b>f<sub>1</sub></b>	0,541
	<b>k<sub>1</sub></b>	0,00647
	<b>f<sub>2</sub></b>	0,4820
	<b>k<sub>2</sub></b>	0,00647
	<b>Y<sub>∞</sub></b>	18,1223

Fonte: (Pavlic' *et al.*, 2020)

## INFERÊNCIA BAYESIANA

A inferência bayesiana proporciona uma estrutura, na qual, o conhecimento da distribuição de probabilidade *a priori* dos parâmetros e as incertezas intrínsecas aos dados experimentais são considerados simultaneamente na análise de um fenômeno. Esta junção resulta em uma distribuição chamada de *posteriori*, e dela, é possível extrair informações a respeito dos parâmetros dadas as medidas. A combinação formal dessas informações é representada pelo Teorema de Bayes, cuja formulação matemática é mostrada na Equação (1) (Pasqualetto *et al.*, 2017; Orlande *et al.*, 2008).

$$\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})\pi(\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (1)$$

Sendo  $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$  a verossimilhança, onde as informações das medidas estão contidas,  $\pi(\mathbf{P})$  é

a distribuição *a priori* dos parâmetros e o denominador  $\pi(\mathbf{Y})$  funciona apenas como uma constante de normalização.

### MONTE CARLO VIA CADEIAS DE MARKOV (MCMC)

Técnicas de amostragens são muito utilizadas quando a distribuição *a posteriori* não pode ser obtida através de expressões analítica ou simulação numérica (Teixeira *et al.*, 2015).

Neste caso, o método de Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC) é uma alternativa para extrair amostras da densidade de probabilidade *a posteriori*, e a partir dessas amostras, obter informações sobre a distribuição alvo (Kumar *et al.*, 2018; Moura *et al.*, 2021). O MCMC é um método estocástico no qual cada parâmetro simulado  $P_i$ , depende apenas de seu antecessor  $P_{i-1}$  essa é a estrutura que sustenta a ideia de cadeia (Luengo *et al.*, 2020; Dias *et al.*, 2020).

Neste trabalho foi utilizado o algoritmo de Metropolis-Hastings (MH) para estimar os parâmetros do modelo de extração. A ideia deste algoritmo consiste no método de aceitação/rejeição, em que são obtidos valores candidatos para os parâmetros, valores esses que pertencem a uma distribuição auxiliar definida pelo usuário. O MH pode ser implementado de acordo com a seguinte sequência (Gamerman e Lopes, 2006):

1. Inicialize o contador de iterações  $i = 1$  e estabeleça um valor inicial arbitrário  $\mathbf{P}^{(0)}$ .

2. Gere um novo valor  $\mathbf{P}^*$  a partir de uma distribuição auxiliar  $q(\mathbf{P}^*|\mathbf{P})$ . Neste trabalho, foi utilizada como distribuição auxiliar uma Gaussiana.

3. Gera-se um número aleatório  $u$  a partir de uma distribuição uniforme,  $u \sim U(0,1)$ .

4. Avalie a probabilidade de aceitação do movimento  $\alpha(\mathbf{P}, \mathbf{P}^*)$  dado por

$$\alpha(\mathbf{P}, \mathbf{P}^*) = \min \left\{ 1, \frac{p(\mathbf{P}^*|\mathbf{Y})q(\mathbf{P}|\mathbf{P}^*)}{p(\mathbf{P}|\mathbf{Y})q(\mathbf{P}^*|\mathbf{P})} \right\}$$

Se  $u \leq \alpha(\mathbf{P}, \mathbf{P}^*)$  o movimento é aceito e faz-se  $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$ . Caso contrário, cadeia não se move e faz-se  $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$ .

5. Incrementa o contado  $i$  para  $i + 1$ . Retorna-se ao passo 2 até que a convergência

seja alcançada ou o número de estados da cadeia seja atingido.

### RESUTADOS

Para a primeira hipótese foi realizado a estimativa dos parâmetros, considerando os dados experimentais de (Pavlic' *et al.*, 2020). Exceto  $[Y_\infty]$  que seu valor utilizado é de 18,1223 (%) o máximo dos dados experimentais, com as seguintes condições operacionais (pressão: 35MPa; temperatura: 50° C; taxa de fluxo de dióxido de carbono: 0,4kgCO<sub>2</sub>/h; tamanho médio das partículas: 200-400  $\mu\text{m}$ ).

Com isso foi obtido os seguintes resultados para a estimativa dos parâmetros fazendo a comparação do modelo empírico versus o estimado, utilizando a técnica Bayesiana com o método MCMC com os seguintes critérios apresentados na Tabela 4. A métrica aplicada foi o Coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A Figura 1 representa a comparação entre os dados experimentais retirados de (Pavlic' *et al.*, 2020), os resultados dos modelos e a porcentagem de extração estimada para os respectivos modelos com o seu intervalo de credibilidade, considerando o primeiro cenário, não estimando o parâmetro do rendimento total de extração  $[Y_\infty]$ , fixando seu valor em 18,1223 (%).

É possível observar pela Figura 1, que para todos os modelos avaliados houve uma boa concordância entre a estimativa e os dados experimentais. O que é corroborado pela Tabela 4, que apresenta o coeficiente de determinação. Verifica-se que o modelo 2 obteve o maior  $R^2$ , o que permite concluir que, esse modelo foi o mais adequado para representar o fenômeno físico, conforme observado pelos dados experimentais.

A Tabela 5 demonstra que os parâmetros estimados ficaram compreendidos entre o intervalo de credibilidade (95%). Esse intervalo de credibilidade é muito utilizado em estatística descritiva sendo calculado a partir da distribuição *a posteriori*. Esses valores estimados são úteis, como informação *a priori* para trabalhos futuros de modelagem na área de extração de fluido supercrítico em sementes de framboesa.

Tabela 4: Critérios e métrica de ajuste dos modelos.

Modelos	Desvio	Nº de Cadeias de Markov	Passo de procura	R <sup>2</sup>
<b>Modelo 1</b>	5 %	10000	0,003	0.9466
<b>Modelo 2</b>	5 %	10000	0,003	0.9597
<b>Modelo 3</b>	5 %	10000	0,003	0.8758
<b>Modelo 4</b>	5 %	10000	0,003	0.9495

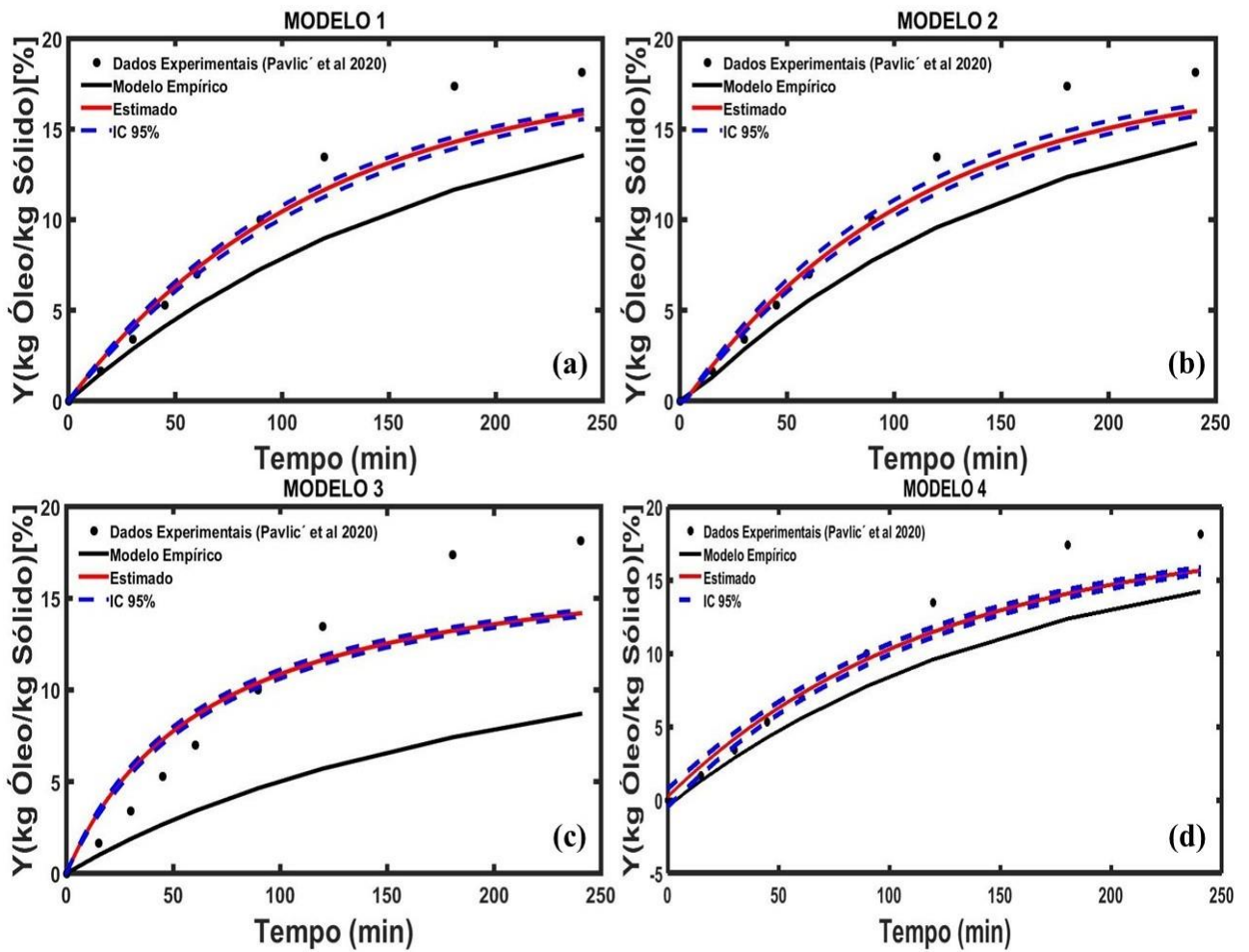


Figura 1: Comparação entre medidas experimentais, modelo empírico e percentagem de extração estimada para os modelos: a) modelo 1, b) modelo 2, c) modelo 3 e d) modelo 4.

Tabela 5: Parâmetros estimados em cada modelo, com intervalo de credibilidade.

Modelo	Parâmetros de Partida	Estimados	Intervalo de Credibilidade		
			Limite Inferior	Limite Superior	
Modelo 1	<b>k</b>	0,0057	0,0087	0,0081	0,0092
Modelo 2	<b>a</b>	- 0,0065	-0,0092	-0,0098	-0,0086
	<b>b</b>	0,0236	0,0248	0,0217	0,0285
Modelo 3	<b>k</b>	260,65	65,9957	60,8148	70,3057
Modelo 4	<b>f<sub>1</sub></b>	0,5410	0,5231	0,4584	0,5976
	<b>k<sub>1</sub></b>	0,00647	0,0087	0,0079	0,0093
	<b>f<sub>2</sub></b>	0,4820	0,4836	0,4256	0,5335
	<b>k<sub>2</sub></b>	0,00647	0,0086	0,0078	0,0097

Para a segunda hipótese foi realizado a estimativa de todos os parâmetros, considerando os dados experimentais de (Pavlic' *et al.*, 2020). Neste cenário foi realizado a estimativa para o parâmetro  $Y_{\infty}$ , fixando seu valor para chute inicial de 18,1223 (%), para as mesmas condições operacionais do cenário anterior.

Nesta hipótese é adotado que o processo não entrou em regime permanente, ou seja, há variações do parâmetro  $Y_{\infty}$  para um tempo muito elevado. Realizando a estimativa de

todos os parâmetros para uma comparação com os modelos otimizados de (Pavlic' *et al.*, 2020). A Tabela 6 demonstra os critérios e métrica utilizados com a mesma técnica Bayesiana e o mesmo método MCMC.

A partir desses resultados pode-se inferir que os modelos estimados obtiveram um bom ajuste e assemelham-se aos modelos otimizados de (Pavlic' *et al.*, 2020). A Figura 2, faz uma comparação entre os dados experimentais, os modelos otimizados e o estimado para cada modelo e o seu intervalo de credibilidade.

Tabela 6: Critérios e métrica de ajuste dos modelos otimizados.

Modelos	Desvio	Nº de Cadeias de Markov	Passo de procura	R <sup>2</sup>
<b>Modelo 1</b>	5 %	10000	0,003	0.9873
<b>Modelo 2</b>	5 %	10000	0,003	0.9922
<b>Modelo 3</b>	5 %	10000	0,003	0.9629
<b>Modelo 4</b>	5 %	10000	0,003	0.9884

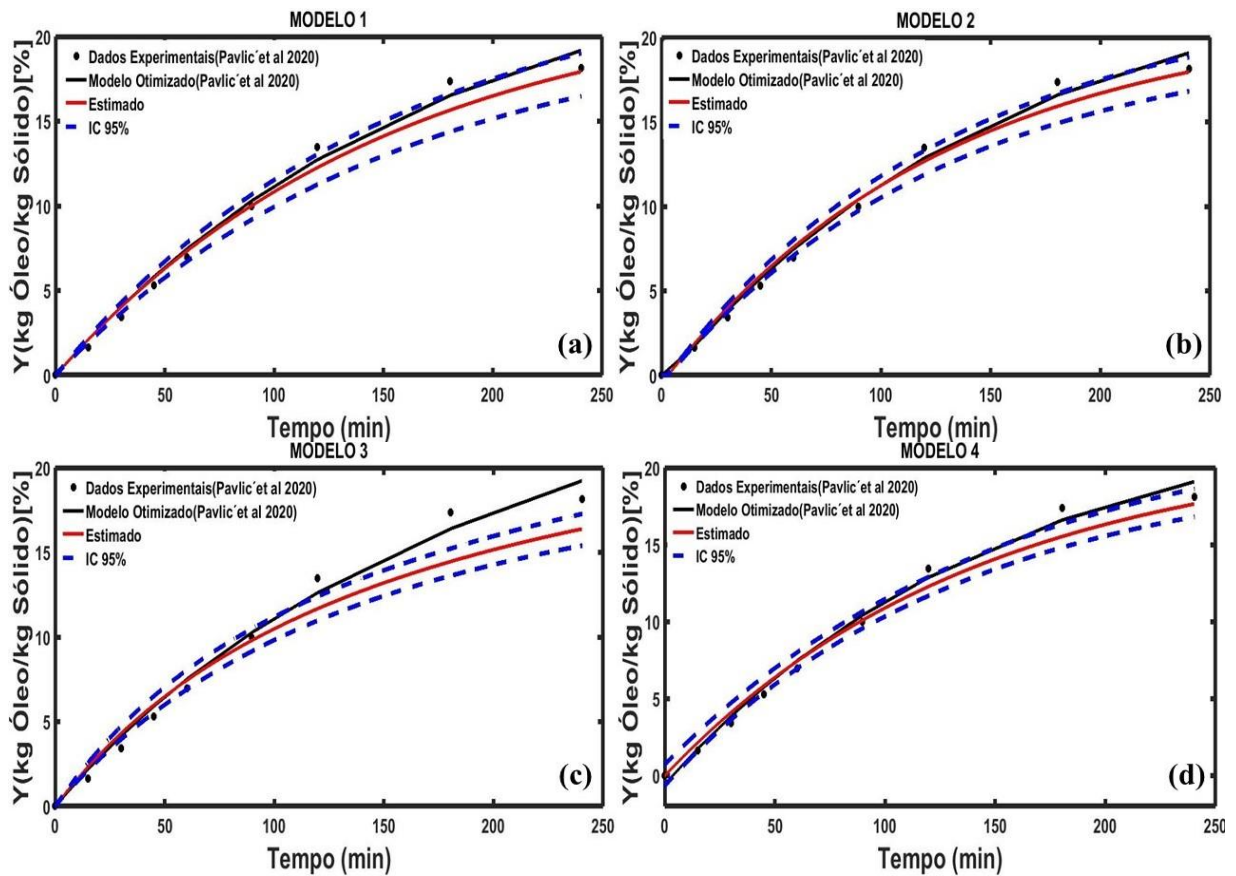


Figura 2: Comparação entre os dados experimentais, modelos otimizados e a porcentagem de extração estimada para os seguintes modelos: a) modelo 1, b) modelo 2, c) modelo 3 e d) modelo 4.

Verifica-se que os resultados do coeficiente de determinação, apresentou valores satisfatórios para todos os modelos estimados. Nota-se que como no primeiro cenário o modelo 2 também obteve o maior  $R^2$ , podemos afirmar que esse modelo é o que melhor representa o processo de SFE para sementes de framboesa.

É observado pela Figura 2, que os resultados dos modelos estimados tiveram um ótimo ajuste comparados aos dados experimentais e ficaram bem próximos dos modelos otimizados descritos pelo autor.

A Tabela 7 demonstra que os parâmetros estimados ficaram contidos entre o intervalo de credibilidade (95%), esses valores estimados são importantes, como informação à priori para trabalhos futuros de modelagem na área de extração de fluido supercrítico em sementes de framboesa. A Tabela 8 faz a comparação do coeficiente de determinação dos modelos estimados com os modelos otimizados de (Pavlic'et al., 2020).

Tabela 7: Parâmetros estimados em cada modelo, com intervalo de credibilidade.

Modelo	Parâmetros de Partida	Estimados	Intervalo de Credibilidade		
			Limite Inferior	Limite Superior	
Modelo 1	<b>K</b>	0,0057	0,0063	0,0056	0,0069
	<b><math>Y_{\infty}</math></b>	18,1223	23,3807	21,8417	24,8218
Modelo 2	<b>a</b>	- 0,0065	-0,0067	-0,0077	-0,0063
	<b>b</b>	0,0236	0,0262	0,0198	0,0307
	<b><math>Y_{\infty}</math></b>	18,1223	23,2384	21,5690	24,7049
	<b>k</b>	260,65	157,3515	128,6471	180,8760
Modelo 3	<b><math>Y_{\infty}</math></b>	18,1223	27,6779	24,3081	29,9731
	<b><math>f_1</math></b>	0,541	0,5211	0,4740	0,5899
Modelo 4	<b><math>k_1</math></b>	0,00647	0,0069	0,0060	0,0075
	<b><math>f_2</math></b>	0,4820	0,4986	0,4482	0,5331
	<b><math>k_2</math></b>	0,00647	0,0072	0,0062	0,0079
	<b><math>Y_{\infty}</math></b>	18,1223	22,1858	20,7729	24,4980

Tabela 8: Comparação dos coeficientes de determinação.

Modelos	<b>R<sup>2</sup> Modelo otimizado</b> (Pavlic' <i>et al.</i> , 2020)	<b>R<sup>2</sup> Estimado</b>
<b>Modelo 1</b>	0.992	0.9873
<b>Modelo 2</b>	0.992	0.9922
<b>Modelo 3</b>	0.990	0.9629
<b>Modelo 4</b>	0.992	0.9884

## CONCLUSÃO

A extração por fluido supercrítico é muito importante para remover compostos bioativos com elevado valor de mercado. Nesse sentido é relevante o estudo de modelos matemáticos capaz de representar a dinâmica de extração. Nesse intuito o presente trabalho teve como objetivo, o estudo de quatro modelos empíricos que vasta aplicação na literatura para representar o processo de SFE da semente de framboesa.

Nesse estudo a técnica Bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov se apresentou como uma ferramenta útil para estimar os parâmetros dos quatros modelos avaliados. Tomando como base em dois

cenários, o primeiro considerando regime permanente e o outro não o considerando.

Avalia-se que para o primeiro cenário os modelos estimados apresentaram um bom ajuste com os dados experimentais, e uma melhor representação que os modelos empíricos para os mesmos valores iniciais. Para a segunda hipótese os modelos estimados tiveram um ótimo ajuste, entrando em concordância com os modelos otimizados de (Pavlic' *et al.*, 2020). Isso é demonstrado pela Tabela 8, que compara o coeficiente de determinação para cada modelo.

Nota-se que para o modelo 2, o estimado apresentou um maior valor no coeficiente de determinação, concluindo que este modelo foi o que melhor representou este processo de extração por fluido supercrítico de



sementes de framboesa. Com isso, os valores estimados obtidos são relevantes como informação à priori para trabalhos futuros nesta área.

## NOMENCLATURA

a – Parâmetro ajustável (adimensional)  
 b – Fator de correção (adimensional)  
 CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
 f – Fração de soluto extraída (adimensional)  
 k – Constante de taxa (min<sup>-1</sup>) (modelos 1 e 4)  
 k – Constante de taxa (min) (modelo 3)  
 MCMC – Monte Carlo Via Cadeias de Markov  
 R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação  
 SFE – Extração por Fluido Supercrítico.  
 t – Tempo de extração (min)  
 Y<sub>∞</sub> – Rendimento total em tempo infinito de processo de extração (%)

## REFERÊNCIAS

- BELWAL, T.; EZZAT, S.M.; RASTRELLI, L. BHATT, I.D.; DAGLIA, M.; BALDI, A.; DEVKOTA, H.P.; ORHAN, I.E.; PATRA, J.K.; DAS, G.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C.; GOMEZ, L.; NABAVI, S.F.; NABAVI, S.M.; ATANASOV, A.G. A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: trends, priorities, industrial uses and optimization strategies, *Trends Analyt. Chem.* 100 (2018) 82–102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.018>.
- BRUNNER, G. (2013), *Gas Extraction, An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, Springer-Verlag, Berlin.
- COUTO, S. R. Exploitation of biological wastes for the production of value-added products under solid-state fermentation conditions, *Biotechnol. J.* 3 (2008) 859–870, <http://dx.doi.org/10.1002/biot.200800031>.
- DIAS, C. S.; MATOS JUNIOR, B. C. de; VIEGAS, B. M.; RIBEIRO, N. F. da P.; MACÊDO, E. N.; ESTUMANO, D. C. (2020), Análise da influência do kernel de transição na estimativa de parâmetros em modelo aplicado ao processo de produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae*, *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 6, p.34023-34042. DOI:10.34117/bjdv6n6-087
- GALLEGO, R.; BUENO, M.; HERRERO, M. Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae – an update, *Trends Anal. Chem.* 116 (2019) 198–213, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.030>.
- GAMERMAN, Dani; LOPES, Hedibert F. Markov chain Monte Carlo: stochastic simulation for Bayesian inference. CRC press, 2006.
- KANDIAH, M.; SPIRO, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with supercritical carbon dioxide, *Int. J. Food Sci. Technol.* 25 (1990) 328–338, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1989.tb00685.x>.
- KOSMALA, M. Z.; ZDÚNCZYK, JUSKIEWICZ, J.; JURGÓNSKI, A.; KARLÍNSKA, E.; MACIERZYŃSKI, J.; JAŃCZAK, R.; RÓJ, E. Chemical composition of defatted strawberry and raspberry seeds and the effect of these dietary ingredients on polyphenol metabolites, intestinal function, and selected serum parameters in rats, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 2989–2996, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc>.
- KUMAR, H., KUMAR, S., GNANASEKARAN, N., BALAJI, C. A Markov chain Monte Carlo-Metropolis Hastings approach for the simultaneous estimation of heat generation and heat transfer coefficient from a teflon cylinder. *Heat Transfer Engineering*, v. 39, n. 4, p. 339-352, 2018.
- LUENGO, D., MARTINO, L., BUGALLO, M., ELVIRA, V., SÄRKKÄ, S. A survey of Monte Carlo methods for parameter estimation. *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing*, v. 2020, p. 1-62, 2020.
- MOURA, C. H. R.; VIEGAS, B. M.; TAVARES, M. R. M.; MACÊDO, E. N.; ESTUMANO, D. C.; QUARESMA, J. N. N. (2021). Parameter estimation in population balance through Bayesian

- technique Markov Chain Monte Carlo, *Journal of Applied and Computational Mechanics*, v. 7, n. 2. DOI: 10.22055/JACM.2021.35741.2725
- NAIK, S.N.; LENTZ, H.; MAHESHWARI, R.C. Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions, *Fluid Phase Equilib.* 49 (1989) 115–126, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80009-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(89)80009-3).
- ORLANDE, H.R.B., COLAÇO, M.J., DULIKRAVICH, G.S., Approximation of the likelihood function in the Bayesian technique for the solution of inverse problems, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 16, 2008, 677–692.
- PALONEN, P.; PINOMAA, A.; TOMMILA, T.. The influence of high tunnel on yield and berry quality in three florican raspberry cultivars.
- PAPAMICHAIL, I., V. LOULI, K. MAGOULAS, Supercritical fluid extraction of celery seed oil, *J. Supercrit. Fluids* 18 (2000) 213–226, [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00066-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00066-8)
- PASQUALETTE, M. A., ESTUMANO, D. C., HAMILTON, F. C., COLAÇO, M. J., LEIROZ, A. J., ORLANDE, H. R., DULIKRAVICH, G. S. Bayesian estimate of pre-mixed and diffusive rate of heat release phases in marine diesel engines. *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 39, 1835–1844, 2017.
- PAVLIC', B.; PEZO, L.; MARIC', B.; TUKULJAC, L. P.; ZEKOVIC', Z.; SOLAROV, M. B.; TESLIC', N. (2020). Supercritical fluid extraction of raspberry seed oil: Experiments and modelling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 157 (2020) 104687. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104687>
- REVERCHON, L. E.; OSSEO, S. (1994), Modeling the supercritical extraction of basil oil, in: P. Brunner (Ed.), *Proc. 3rd Int. Symp. Supercrit. Fluids*, Strasbourg, p.189.
- TEIXEIRA, J. da S.; STUTZ, L. T.; KNUPP, D. C.; NETO, A. J. da S.; MESA, M. I.; SANTIAGO, O. L. (2015). Estimação de parâmetros cinéticos do modelo de transferência de massa da cromatografia em coluna empregando o método de Monte Carlo com Cadeia de Markov, *Proceeding of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics*, v. 3, n. 2. DOI: 10.5540/03.2015.003.02.0123
- YAMINI, Y.; KHAJEH, M.; GHASEMI, E.; MIRZA, M.; JAVIDNIA, K. Comparison of essential oil compositions of *Salvia mirzayanii* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods, *Food Chem.* 108(2008) 341–346, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.036>.
- ZEKOVIC', Z.; LEPOJEVIC', Z.; TOLIC', A. Modeling of the thyme-supercritical carbon dioxide extraction system. I. The influence of carbon dioxide flow rate and grinding degree of thyme, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 3459–3472, <http://dx.doi.org/10.1081/SS-100107914>.