

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO NA ESTIMATIVA DA TAXA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO β -CAROTENO

ESTIMATION OF β -CAROTENE THERMAL DEGRADATION RATE APPLYING MONTE CARLO METHOD

Mariane de Carvalho Sabarense¹; Pedro Prates Valério²

1 Engenheira Química. Centro Universitário UNA, 2016. Belo Horizonte, MG. marianecarvalhos@ymail.com.

2 Doutor em Engenharia Química. UFMG, 2017. Professor do Centro Universitário UNA. Professor do Centro Universitário de Belo Horizonte- UniBH. Belo Horizonte, MG. pedro.valerio@unibh.br.

Recebido em 11/02/2018; Aceito em 26/12/2018; Publicado em 28/12/2018

RESUMO: A compreensão dos parâmetros de reações químicas é essencial para o desenvolvimento de processos industriais mais eficazes. O presente trabalho apresenta a aplicação do método estocástico de Monte Carlo com Cadeias de Markov, utilizando a abordagem de Metropolis-Hastings, no contexto de simulações cinéticas de sistemas reacionais. Avaliou-se a viabilidade do desenvolvimento de um algoritmo que simule o comportamento da degradação térmica do composto β -caroteno, em matriz oleica vegetal – óleo de palma. Para tanto, os valores de energia de ativação $86,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $109,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ são considerados como parâmetros, em relação aos quais avaliam-se as temperaturas de reação $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e determinam-se as constantes cinéticas e as taxas da reação. Os resultados foram sintetizados em forma de tabelas e gráficos e então comparados a estudos experimentais prévios encontrados na literatura. A comparação indicou eficiência parcial do algoritmo desenvolvido na determinação dos parâmetros cinéticos supracitados, sendo sua eficácia restrita à menor temperatura analisada.

PALAVRAS-CHAVE: β -caroteno. Método de Monte Carlo. Simulação.

ABSTRACT: To understand chemical reactions parameters is vital to the development of more effective industrial processes. This paper presents the application of Monte Carlo with Markov Chains stochastic method, using Metropolis-Hastings approach, in chemical reaction systems kinetic simulations context. The possibility of developing an algorithm to simulate the behaviour of β -carotene compounds in a vegetable oil matrix - Palm oil – during heat treatment was evaluated. Therefore, activation energies of $86,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $109,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ were established as parameters and reaction temperatures of $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $230 \text{ }^\circ\text{C}$ were analysed to determine corresponding kinetic constants and reaction rates. Results were organised in charts and spreadsheets and compared to previous experimental data found in the literature. The algorithm developed was partially efficient to calculate the reactional parameters analysed, presenting higher efficiency for the lower temperature of simulation.

KEYWORDS: β -carotene. Monte Carlo Method. Simulation.

1 INTRODUÇÃO

Os carotenoides são compostos amplamente distribuídos na natureza. Ocupando posição de

destaque entre pigmentos de ocorrência natural, os carotenoides presentes em matérias-primas vegetais são tetraterpenoides (C₄₀) sintetizados pelas plantas como metabólitos secundários. Possuindo importantes

propriedades fisiológicas, com efeitos benéficos para a saúde humana, tais compostos em questão dividem-se em duas classes de moléculas: Carotenos (hidrocarbonetos) e Xantofilas (estrutura química contendo pelo menos uma função oxigênio). Na classe dos carotenos, destaca-se o β -caroteno que, além de ser um potente antioxidante, oferece uma gama de benefícios à saúde que incluem a redução do risco de doenças cardíacas e alguns tipos de câncer, proteção contra degeneração macular relacionada à idade (DMRI) e aumento do desempenho do sistema imunológico (GUL *et al.*, 2015; MAGOSSO *et al.*, 2016).

A biodisponibilidade do β -caroteno decorre, principalmente, da ingestão de alimentos vegetais ou de seus derivados. Nesse contexto, o óleo (RODRIGUEZ-AMAYA; RODRIGUEZ; AMAYA-FARFAN, 2006) extraído da palmeira *Elaeis guineensis* se destaca como importante fonte do composto. Ressalta-se que o óleo de palma vem sendo amplamente utilizado pela indústria alimentícia, apresentando aplicação crescente e também difundida nas indústrias cosmética e oleoquímica – é usualmente encontrado entre matérias-primas utilizadas para fabricação de emolientes, cremes dentais, além de ceras, lubrificantes e, mais recentemente, para a produção de biocombustíveis. Retomando a atenção referente ao β -caroteno, na natureza, este carotenoide é geralmente encontrado em sua forma termodinâmica mais estável e menos solúvel – *todo-trans* (GUL *et al.*, 2015). A estrutura química altamente insaturada desse composto contribui com o aumento de sua sensibilidade e labilidade a degradações tanto enzimáticas quanto não enzimáticas. A isomerização dos *todo-trans*-carotenos para *cis* ocorre como uma das etapas iniciais e principais da degradação promovida por suas exposições a temperaturas elevadas e, em menor intensidade, à incidência luminosa. Autores observam que a quantidade de isômeros *cis* tende a aumentar

com incrementos em temperatura e tempo, em etapas de processamento (MARX *et al.*, 2003; HIRANVARACHAT; SUVARNAKUTA; DEVAHASTIN, 2008; GUL *et al.*, 2015).

É válido considerar que isômeros *cis* e *trans* apresentam propriedades biológicas distintas e que a atividade antioxidante do isômero *trans* tende a ser potencializada em relação ao isômero *cis* (BOHM *et al.*, 2002). Assim sendo, torna-se importante conhecer tanto o comportamento quanto os parâmetros cinéticos das reações de isomerização térmica do β -caroteno, como forma de se obter uma estimativa do efeito do processamento térmico de matérias-primas sobre retenção e a proporção dos isômeros deste composto em determinado produto final.

Nesse âmbito, uma alternativa é a utilização de métodos matemáticos para simulação do comportamento reacional de interesse. Esses métodos podem ter abordagens de natureza determinística ou estocástica. A abordagem determinística considera apenas as condições iniciais de determinado sistema, como concentração, pressão e temperatura, por exemplo, como forma de se obter um resultado final, sendo modelada a partir de uma série de equações diferenciais – para cada espécie envolvida na reação, uma equação diferencial ordinária (EDO) é solucionada (CACCHIANI, 2007). A abordagem estocástica, por sua vez, considera cada uma das etapas de reação envolvidas em determinado processo, calculando-se a probabilidade definida como a razão entre a taxa desta etapa sobre a soma da taxa de todas demais etapas envolvidas. Nesse caso, com o objetivo de simular uma reação, um número aleatório é gerado e comparado com as probabilidades existentes. Basicamente, o algoritmo é executado pelo decréscimo do número de moléculas de reagentes e aumento do número de moléculas dos produtos de acordo com os coeficientes estequiométricos da reação. Um novo número aleatório é gerado e o procedimento se repete até o

término do processo reacional (TIGHEZZA; ALDHAYAN; ALMTHAR, 2011).

Atualmente, diversos métodos estocásticos têm sido utilizados em simulações cinéticas de sistemas reacionais químicos ou bioquímicos, especialmente homogêneos (TIGHEZZA; ALDHAYAN; ALMTHAR, 2011). Um desses métodos, denominado Monte Carlo, tem sido amplamente aplicado nos estudos cinéticos cujas reações são de primeira e de segunda ordem (FARIAS, 2012). Nesse contexto, o presente trabalho apresenta como objetivo a aplicação de conceitos do Método de Monte Carlo na criação de um algoritmo que simule o comportamento da degradação térmica do β -caroteno presente no óleo vegetal de palma e na determinação da taxa desta reação a partir dos dados simulados pelo algoritmo criado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os carotenoides presentes em alimentos são tetraterpenoides C₄₀ formados por oito unidades isoprenoides C₅ ligadas na forma cabeça-cauda, com exceção do centro, no qual as unidades se ligam na forma cauda-cauda, resultando em moléculas simétricas. A característica mais proeminente desses compostos, e que é responsável por suas funções físico-químicas e biológicas, é um extenso sistema de duplas ligações conjugadas centralmente simétricas (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Enquanto pigmentos naturais, os carotenoides são sintetizados por plantas, algas, fungos, leveduras e bactérias. A maioria dos animais, incluindo o ser humano, é incapaz de sintetizá-los, acumulando-os a partir da dieta. Os carotenoides estão entre os compostos pigmentares mais importantes na alimentação em função de seus efeitos benéficos à saúde – relatam-se imunomodulação e redução do risco de contrair doenças crônicas degenerativas

como câncer, doenças cardiovasculares, catarata, degeneração macular e fortalecimento do sistema imunológico. Além dos efeitos benéficos mencionados, alguns carotenoides são precursores da vitamina A, sendo utilizados no combate à deficiência desta vitamina (RODRIGUEZ-AMAYA; RODRIGUEZ; AMAYA-FARFANIL, 2006).

Dentre os mais de 600 carotenoides identificados atualmente, aproximadamente 50 atuam como precursores da vitamina A, sendo a presença de pelo menos um anel β -ionona não substituído, em suas estruturas, o pré-requisito para esta característica. Em função de o composto todo-*trans*- β -caroteno possuir dois anéis β -ionona, ele pode ser clivado em duas moléculas de vitamina A, possuindo a maior atividade pró-vitáminica A entre os demais carotenoides (SCHIEBER; CARLE, 2005; PALMERO *et al.*, 2013).

Por apresentarem estruturas químicas altamente insaturadas, os carotenoides encontram-se ainda mais susceptíveis à oxidação e a isomerizações durante etapas diversas de processamento e armazenamento das matérias-primas que os contêm. No caso do β -caroteno, a isomerização da forma todo-*trans* para isômeros *cis* implica em alteração do seu metabolismo e na biodisponibilidade da molécula, além da redução da atividade pró-vitáminica A. Em comparação com o todo-*trans*- β -caroteno, o isômero 13-*cis*- β -caroteno e o isômero 9-*cis*- β -caroteno, ambos comumente relatados em frações oleicas processadas termicamente, apresentam, respectivamente, 53% e 38% da atividade pró-vitáminica A (MINGUEZ-MOSQUERA; HORNERO-MENDEZ; PEREZ-GALVEZ, 2002; BOVI, 2015).

2.1 ÓLEO DE PALMA

A relevância industrial e científica da palma (*Elaeis guineensis*) se relaciona, inclusive, ao fato de seu óleo ser um dos mais comercializados no mercado mundial

de compostos graxos. Na safra 2015/2016 essa cultura contribuiu com aproximadamente 40% dos 178 milhões de toneladas métricas de óleos vegetais extraídos e distribuídos mundialmente – também se destacam a soja (29%), a canola (15%) e o girassol (8%). Atualmente, o Brasil ocupa a segunda posição entre os maiores produtores de oleaginosas, com produção superior a 109 milhões de toneladas métricas, precedido pelos Estados Unidos, cuja produção se aproxima de 116 milhões de toneladas métricas (DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS, 2018). Particularmente, o óleo de palma tem sido largamente utilizado nos segmentos alimentício, cosmético e oleoquímico devido à crescente demanda por produtos que contenham constituintes bioativos, adicionados ou preservados. Incrementos na demanda também se relacionam com a necessidade de maior rendimento em óleo vegetal por área cultivada (SAMPAIO, 2011). Em sua forma bruta, o óleo da palma possui entre 500 e 1.500 mg.kg⁻¹ de carotenoides, dependendo de sua variedade, os quais lhe conferem coloração vermelho-alaranjada. Desses carotenoides, cerca de 90% correspondem a α e β -carotenos (MAYAMOL *et al.*, 2007).

Sabidamente, o processamento de óleos vegetais envolve etapas de refino que tem por objetivo a remoção de impurezas. Esse refino pode ser realizado por via química ou por via física.

Particularmente para o óleo de palma, o refino físico tende a ser aplicado nos casos em que índices de acidez elevados tendem a contribuir com perdas excessivas de óleo no refino químico, devido a reações de saponificação e arraste mecânico deste óleo pela emulsão formada, além da remoção de pigmentos durante o tratamento alcalino (ROSSI *et al.*, 2001).

Nos processos físicos, o óleo é submetido a temperaturas relativamente altas (entre 200 e 260 °C)

e, devido à esta exposição, estima-se que seja destruída no refino uma quantidade de β -caroteno suficiente para suprir a necessidade de vitamina A da população mundial (MAYAMOL *et al.*, 2007).

Considerando que a perda mencionada resulta também da conversão das espécies *trans*- β -caroteno em seus isômeros *cis*, é razoável verificar que o estudo do comportamento cinético deste carotenoide durante o processamento térmico se justifica na predição do teor de retenção do isômero *trans*.

Até o presente momento não há consenso sobre a ordem da reação de degradação do β -caroteno durante o tratamento térmico, havendo relativa escassez de estudos em relação aos parâmetros cinéticos desta reação. Há autores que sugerem modelos de degradação de primeira ordem (VALÉRIO; CREN, 2017; XIAO *et al.*, 2018), de ordem zero (SILVA, 2015) e ainda de terceira ordem (ARCHIR *et al.*, 2010), o que leva à necessidade da utilização de modelos matemáticos como ferramentas para a melhor compreensão e extrapolação dos dados obtidos experimentalmente.

2.2 MODELAGEM CINÉTICA

De acordo com (ARCHIR *et al.*, 2010), a modelagem cinética da degradação térmica pode ser genericamente representada pela Equação 1.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

A taxa de reação, representada pela variação da concentração ao longo do tempo (dC/dt) é proporcional à enésima potência da concentração do reagente, sendo n a ordem da reação e k a constante de reação (FOGLER, 2016). Integrando a equação

entre C_0 e C do tempo zero até o tempo t , obtém-se a Equação 2:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = - \int_0^t k \cdot dt \quad (2)$$

Nessa equação não se aplica para $n=1$, pois neste caso se tornaria indeterminada, portanto, têm-se as Equações 3 e 4.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (n = 1) \quad (3)$$

$$C = [C_0^{1-n} - (1-n)kt]^{1/1-n} \quad (n \neq 1) \quad (4)$$

Assume-se que a constante de reação varia com a temperatura absoluta segundo a lei de Arrhenius (Equação 5).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Em que k_0 representa o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$), T a temperatura (K) - considerada constante durante o tratamento térmico - e R a constante dos gases ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$). Combinando a Equação 5 com as Equações 1, 3 e 4, obtém-se, respectivamente, as Equações 6, 7 e 8.

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C^n \quad (6)$$

$$C = C_0 \exp\left(-\left[k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right] t\right) \quad (n = 1) \quad (7)$$

$$C = \left[C_0^{1-n} - (1-n)\left[k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right] t\right]^{1/1-n} \quad (n \neq 1) \quad (8)$$

Apesar de ser possível o cálculo experimental da taxa de reação, a simulação matemática permite estimar esta taxa em diversas condições de reação diferentes auxiliando, também, no planejamento experimental.

2.3 ABORDAGENS MATEMÁTICAS

A abordagem determinística, desenvolvida em meados do século XX, envolve a utilização de equações diferenciais ordinárias (EDO's) para resolver uma série de reações químicas, considerando as concentrações das espécies como variáveis (CACCHIANI, 2007). Essa abordagem, no entanto, apresenta limitações referentes aos seguintes aspectos randômicos do sistema: mesmo que o sistema evolua de forma específica em relação à posição, velocidade e população molecular de cada espécie química, ele não se mantém constante, especificamente, em relação à população das espécies isoladamente; a indeterminância quântica não pode ser evitada - em uma reação unimolecular é impossível determinar o momento exato em que ocorre a isomerização da molécula, por exemplo; os sistemas químicos raramente são mecanicamente isolados, com interferência em seu comportamento (GILLESPIE, 2007).

Considerem-se as quantidades de cada espécie química em um vetor de estado, de acordo com a Equação 9.

$$X(t) = \begin{bmatrix} X_1(t) \\ X_2(t) \\ \dots \\ X_n(t) \end{bmatrix} \quad (9)$$

Na qual $X_i(t)$ é um valor inteiro não negativo que representa a quantidade de moléculas da espécie i presentes no momento t . Esse vetor é alterado no momento em que qualquer uma das reações às quais o sistema está sujeito ocorrem. Assim sendo, a abordagem das alterações do sistema em termos de probabilidade de ocorrência de uma das reações a partir do estado atual torna-se mais simplificada do que seguir toda a dinâmica do sistema (HIGHAM, 2008).

Esse raciocínio leva à abordagem estocástica que, através de conceitos probabilísticos, busca descrever o comportamento real do sistema ao levar em consideração suas especificidades e aleatoriedades (GILLESPIE, 2007). Dentre os diversos métodos estocásticos, o Método de Monte Carlo se diferencia dos demais por apresentar um erro absoluto de estimação da ordem de $n^{-1/2}$ enquanto os demais possuem erros que decrescem, nos melhores casos, à taxa $n^{-1/m}$, em que m representa o número de elementos do problema (MULLER, 2008). Em termos práticos, essa diferença representa aumento da eficiência computacional ao se utilizar os métodos estocásticos, dentre os quais o Método de Monte Carlo.

2.4 MÉTODO DE MONTE CARLO

Em uma abordagem generalista, o método estocástico de Monte Carlo se divide em três etapas básicas: estabelecimento das populações de interesse e de seus respectivos comportamentos distribucionais; amostragem aleatória e criação da distribuição de frequência da estatística de interesse (MULLER, 2008).

A partir desse conceito, diversos modelos com diferentes objetivos têm sido formulados nas últimas décadas. Dentre esses, destacam-se: Simulação Direta de Monte Carlo, Monte Carlo Cinético, Monte Carlo Quântico, Monte Carlo com Cadeias de Markov e Quase-Monte Carlo (MULLER, 2008).

Particularmente sobre a dinâmica de Monte Carlo com Cadeias de Markov, ou MCMC, a abordagem de Metropolis-Hastings, permite a análise de partículas (ou moléculas) que obedecem à distribuição de Boltzmann, que descreve a maneira como uma dada energia E se distribui ao longo de um grande número de partículas em um sistema em equilíbrio térmico com volume e número de partículas definido,

considerando as probabilidades de transição de estado das moléculas (P) dependentes tanto da energia de ativação como da temperatura do sistema (FARIAS, 2012) de acordo com a Equação 10.

$$P = \exp(-\beta E_a) \quad (10)$$

em que E_a representa a energia de ativação e β é a constante de Boltzmann representada pela Equação 11.

$$\beta = (k_b T)^{-1} \quad (11)$$

na qual k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Considerando a reação de degradação térmica do todo-*trans*- β -caroteno como uma isomerização irreversível, tem-se a Equação 12.



Em que A representa o todo-*trans*- β -caroteno, k representa a constante de reação e representa os isômeros *cis* formados.

Para determinar o número de moléculas de A em tempos posteriores ao momento inicial da reação ($t > 0$) utilizando o MCMC, torna-se necessária a formulação de um algoritmo que, seguindo uma sequência de passos pré-estabelecidos, permita o cálculo do parâmetro de interesse. Apesar da existência de estudos que envolvem o desenvolvimento de algoritmos para simulação de reações químicas unimoleculares (CONCEIÇÃO, 2004; FARIAS, 2012; NASCIMENTO, 2013; TAMAKI; WESTPHAL; PEREIRA, 2002), não foram encontrados algoritmos específicos para a degradação térmica do β -caroteno.

2.5 TEORIA DE COLISÕES E FATOR DE PROBABILIDADE

Segundo Russel (1994), a Teoria das Colisões, formulada no início do século XX, afirma que a ocorrência de uma reação depende da colisão entre moléculas. Segundo essa teoria, a velocidade de reação é diretamente proporcional, portanto, à frequência de colisões 'Z' (colisões por tempo) entre as moléculas. A velocidade também é diretamente proporcional à concentração dos reagentes '[A]' e depende da fração destas moléculas que possuem energia igual ou maior que a energia de ativação da reação. Em aderência, tal fração pode ser expressa pela distribuição de Maxwell-Boltzmann ($e^{-E_a/RT}$).

Ainda de acordo com Russel (1994), apesar de não fazer parte originalmente da Teoria de Colisões, é importante considerar um fator adicional: para que uma reação ocorra é necessário que a orientação relativa das moléculas envolvidas seja favorável a tal reação. Esse efeito, denominado efeito estérico, limita a reação a colisões bem-sucedidas. O fator estérico, ou fator de probabilidade, 'p' representa a fração de colisões bem-sucedidas em relação ao total de colisões.

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA

De acordo com as definições descritas por Gerhardt e Silveira (2009), este trabalho se caracteriza como um estudo teórico e original. A metodologia utilizada mesclou revisão bibliográfica e procedimentos experimentais para atingir os objetivos deste estudo, podendo estes serem descritos como explicativos, buscando a identificação da influência de determinados fatores no fenômeno estudado, e a abordagem adotada é qualitativa, comparando o comportamento dos dados obtidos com situações semelhantes, descritas em literatura.

3.2 COLETA DE DADOS

Os dados iniciais necessários para a realização das simulações foram obtidos dos estudos de Archir e colaboradores (2010) e SAMPAIO (2013).

Foram determinadas como parâmetros de simulação as temperaturas de 170 °C, 190 °C, 210 °C e 230 °C - assumindo que a reação aconteça em condições isotérmicas - por serem valores pertencentes à faixa de temperatura usual de tratamento térmico do óleo de palma, mais especificamente, à faixa de temperatura aplicada ao refino físico do óleo de palma. As concentrações iniciais para cada temperatura foram determinadas com base no estudo de degradação de carotenoides realizado por Sampaio (2013), assumindo que a concentração de β -caroteno corresponda à totalidade dos carotenoides medidos no óleo de palma no momento que o sistema atinge condições isotérmicas nas temperaturas definidas, conforme descrito na Tabela 1. Sendo assim, salienta-se que duas energias de ativação (E_a) distintas foram consideradas: 86,00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 109,4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de acordo com os valores propostos nos estudos experimentais supramencionados (ARCHIR *et al.*, 2010; SAMPAIO, 2013).

Tabela 1 - Parâmetros iniciais para simulação

Temperatura (°C)	Energia de Ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Concentração Inicial de β -caroteno ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ óleo)
170	86 e 109,4	1074,0
190	86 e 109,4	974,0
210	86 e 109,4	579,0
230	86 e 109,4	23,0

Fonte - Próprio autor.

3.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Os parâmetros pré-determinados foram utilizados como *inputs* em um algoritmo de Monte Carlo com a

dinâmica de Metropolis-Hastings desenvolvido durante este estudo. Esse algoritmo considerou a aplicação de uma função de probabilidade baseada na distribuição de Boltzmann como parâmetro determinante da ocorrência ou não da reação estudada e para a determinação da variação da concentração de β -caroteno no óleo de palma, ao longo do tempo, a partir da comparação desta probabilidade com números gerados de forma aleatória. Os resultados foram obtidos a partir da média de uma série de repetições do procedimento de cálculo (passo de Monte Carlo). O algoritmo desenvolvido foi codificado na linguagem computacional MATLAB (*software* Matlab® - versão R2015a) na forma de um *script* para realização dos cálculos. Os resultados foram sintetizados em forma de tabelas e gráficos para a realização da análise e discussão dos resultados.

A influência do fator estérico na probabilidade de reação foi avaliada, posteriormente, como forma de concluir sobre a relevância deste parâmetro na análise. Para determinar o fator estérico mais adequado para cada temperatura estudada foram realizados testes com simulações preparatórias, considerando seu valor entre 0,1 e 1,0. Os dados obtidos foram comparados com o comportamento observado experimentalmente, como forma de se determinar o valor inicial mais adequado para este parâmetro. Considerando que ao longo da reação o consumo do reagente reduz a quantidade de moléculas sujeitas à colisão e, conseqüentemente, o fator estérico se reduz, este parâmetro foi considerado variável também nas simulações, convencionando-se redução de seu valor inicial em 0,002 unidade a cada intervalo de medição, ao longo do tempo total de reação.

Os resultados obtidos após a inserção do fator estérico foram comparados com o comportamento experimental registrado no estudo de Sampaio (2013), sendo utilizados para determinar a constante e a taxa de reação referentes à cada temperatura associada às

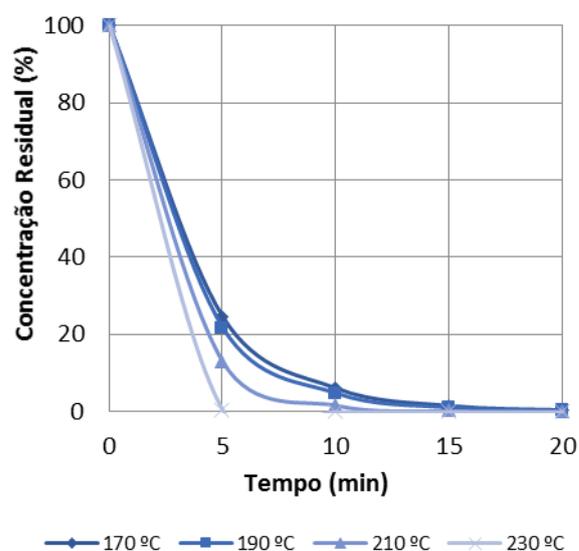
energias de ativação pré-determinadas. A reação foi assumida como sendo de primeira ordem (XIAO *et al.*, 2018) e o coeficiente de correlação (R2) correspondente foi utilizado para avaliar o ajuste dos dados obtidos. As determinações da constante e da taxa de reação foram realizadas por meio da aplicação das concentrações iniciais experimentais (SAMPAIO, 2013) aos dados de degradação percentuais obtidos a partir da simulação proposta e posterior regressão das curvas de concentração (mg.kg^{-1} óleo) em função do tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES PRELIMINARES DA DEGRADAÇÃO DE β -CAROTENO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

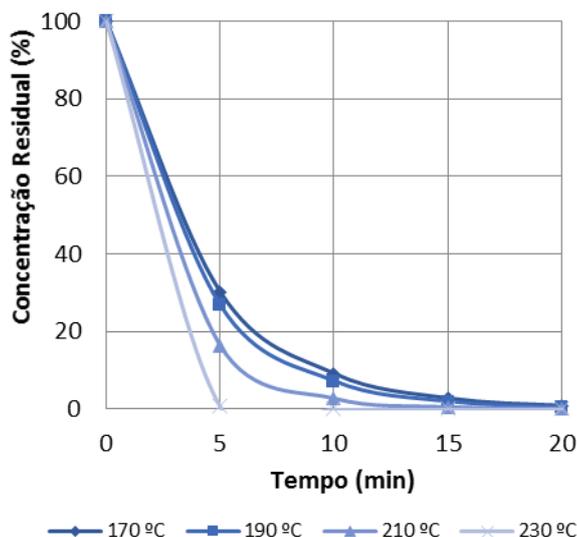
Considerando a probabilidade de ocorrência de reação de acordo com a distribuição de Boltzmann, sem influência do fator estérico ($p = 1$), foram obtidos os resultados descritos nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Variação da concentração de β -caroteno considerando energia de ativação de 86 kJ.mol^{-1}



Fonte - Próprio autor.

Figura 2 - Variação da concentração de β -caroteno considerando energia de ativação de $109,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Fonte - Próprio autor.

Observa-se que, de acordo com essas simulações, para ambas as energias de ativação propostas, o reagente é rapidamente consumido, não havendo retenção de β -caroteno após 20 minutos de reação, para todas as temperaturas estudadas.

A diferença nas energias de ativação propostas para simulação exerceu pouca influência no resultado observado. Ainda assim, verificou-se que, de forma discreta, o aumento da energia de ativação resultou em reduzida variação da concentração ao longo do tempo, trazendo coerência ao considerar que quanto mais elevada é a energia de ativação maior é o aporte de energia necessária para que determinada reação ocorra.

Os resultados obtidos são coerentes com aqueles realizados por Garcia e Valério (2017), que observou consumo quase total a partir de 30 minutos para uma temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, porém, divergem do observado por Sampaio (2013), cujos experimentos indicaram o consumo total de carotenoides apenas a partir de 60 minutos de reação e somente para

temperaturas acima de 210°C . Considerando o exposto por Valério e Cren (2017), a análise de diferentes estudos relacionados à degradação térmica de carotenoides indica que este processo seja complexo e dependa de fatores associados à matrix e ao alimento estudado e, ainda, considerando a relevância da Teoria das Colisões no processo em questão, o fator estérico foi inserido no cálculo de probabilidade como forma de aproximar o comportamento simulado ao comportamento observado no estudo experimental utilizado como base.

4.2 APLICAÇÃO DO FATOR ESTÉRICO À ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO

Os fatores estéricos, definidos após os testes com simulações preparatórias, para cada temperatura analisada, de acordo com a aproximação do comportamento simulado em relação ao comportamento observado experimentalmente (GERHARDT; SILVEIRA, 2009), assim como o valor determinado para a variação deste parâmetro ao longo dos intervalos de medição, foram inseridos no algoritmo de simulação, estando descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Fatores Estéricos adotados

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fator Estérico (p)	Redução do Fator Estérico por Iteração
170	0,10	0,002
190	0,15	0,002
210	0,38	0,002
230	0,40	0,002

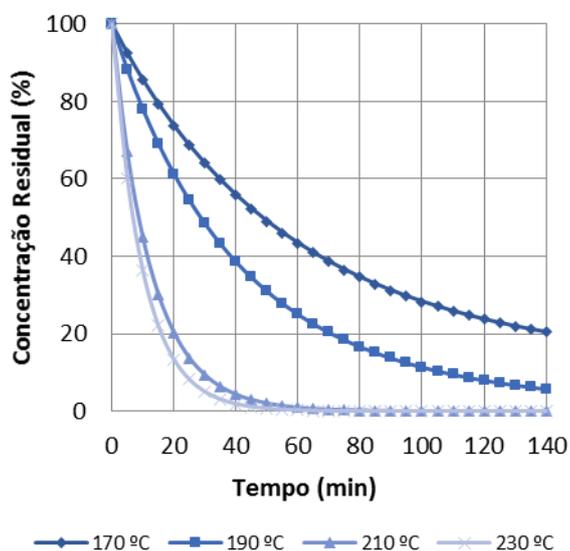
Fonte - Próprio autor.

Observa-se que, à medida que a temperatura se eleva, o fator estérico adotado também tende a apresentar valor maior, o que ocorre, provavelmente, em função do aumento da agitação das moléculas, com aumento do número de colisões e, por consequência, da probabilidade de colisões efetivas.

É possível perceber que a variação dos valores do fator estérico ocorre de forma mais considerável para as temperaturas de 190 °C e 210 °C, indicando que tal parâmetro tende a variar de forma não linear.

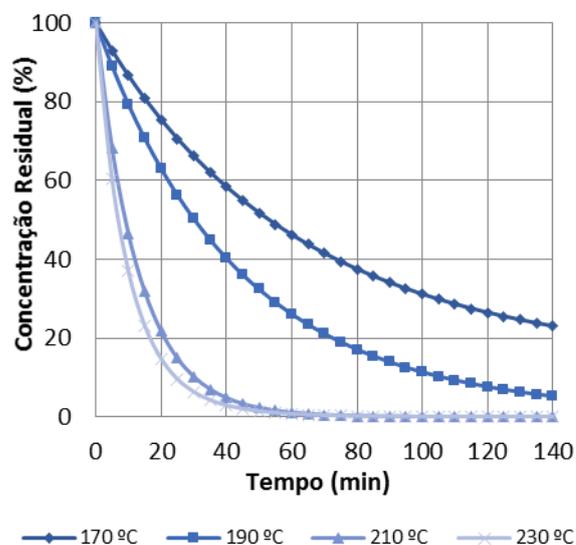
As Figuras 3 e 4 apresentam resultados obtidos a partir da aplicação dos fatores descritos na Tabela 2, como parâmetros de simulação, considerando um período de reação igual a 140 minutos.

Figura 3 - Variação da concentração de β -caroteno ao longo do tempo considerando energia de ativação de 86 kJ.mol⁻¹



Fonte - Próprio autor.

Figura 4 - Variação da concentração de β -caroteno ao longo do tempo considerando energia de ativação de 109,4 kJ.mol⁻¹



Fonte - Próprio autor.

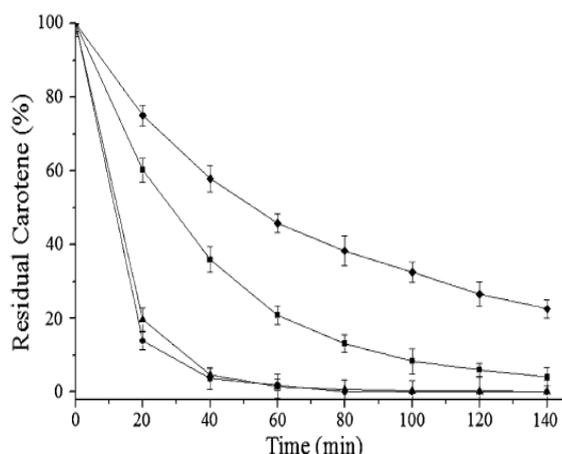
Considerando os valores das energias de ativação 86,0 kJ.mol⁻¹ e 109,4 kJ.mol⁻¹ estudadas, observou-se sua influência sobre o comportamento da reação simulada. A degradação do β -caroteno ocorreu de forma discretamente mais significativa para o valor de E_a igual a 86 kJ.mol⁻¹. Para essa energia de ativação a concentração de β -caroteno se reduziu para 38,6% após 70 minutos de reação, enquanto para a energia de ativação igual a 109,4 kJ.mol⁻¹, após o mesmo período de tempo, a concentração remanescente se reduziu para 41,5%.

Em comparação com os resultados obtidos sem a inserção do parâmetro fator estérico, as simulações realizadas com sua inserção resultaram em maior retenção do carotenoide, para ambas as energias de ativação avaliadas. Particularmente, para as temperaturas iguais a 170 °C e 190 °C, observou-se β -caroteno remanescente mesmo após 140 minutos de reação.

Para as temperaturas 210 °C e 230 °C, no entanto, em comparação com 170 °C e 190 °C, a degradação ocorreu de forma mais acentuada, havendo uma redução brusca da concentração de β -caroteno nos primeiros 40 minutos de reação, com consumo quase total do reagente após este momento.

No que se refere ao comportamento observado experimentalmente (SAMPAIO, 2013), a inserção do fator estérico resultou na aproximação dos resultados simulados daqueles observados por SAMPAIO (2013) e reproduzidos na Figura 5. Observa-se, tanto nas simulações quanto nos resultados experimentais, o consumo quase total de β -caroteno após 40 minutos de reação para as temperaturas de 210 °C e 230 °C.

Figura 5 - Variação da concentração de β -caroteno ao longo do tempo de reação



Fonte - SAMPAIO, 2013.

As simulações ainda, analogamente aos resultados experimentais, retratam degradação mais lenta nas temperaturas mais baixas, com mais de 20% de β -caroteno remanescente após 140 minutos de reação para 170 °C e com reagente remanescente, ainda que em baixa concentração, após 140 minutos de reação para 190 °C. Tal semelhança indica que os dados

resultantes das simulações possam ser utilizados para estimar parâmetros da reação em questão, incluindo a taxa de degradação.

4.3 CÁLCULO DAS CONSTANTES E DAS TAXAS DE REAÇÃO

Considerando um tempo total de reação igual a 140 minutos (SAMPAIO, 2013), com medições realizadas em intervalos de tempo iguais a cinco minutos, as simulações possibilitaram estimar a variação da concentração de β -caroteno ao longo do tempo, para cada temperatura e para cada energia de ativação analisadas. Os resultados podem ser visualizados nas Tabelas 3 e 4.

A partir dos dados tabelados, considerando uma reação de primeira ordem e utilizando uma regressão exponencial, foram obtidas as funções que relacionam a concentração de β -caroteno com o tempo. Essas funções, assim como os seus respectivos coeficientes de correlação, estão expressas na Tabela 5.

É razoável observar que os coeficientes de correlação para as três temperaturas mais baixas possuem valores próximos a um, reforçando a indicação de que a reação de degradação térmica do β -caroteno segue uma cinética de primeira ordem, diferentemente do proposto por Sampaio (2013), que considera a reação de degradação térmica do β -caroteno como sendo de ordem fracionária e igual a 1,3.

Para a temperatura de 230 °C, o coeficiente de correlação apresenta valor consideravelmente inferior aos demais. Tal resultado pode indicar que o modelo desenvolvido não se aplica adequadamente a essa condição experimental, sendo necessária revisão futura do modelo para ampliar sua abrangência.

Tabela 3 - Variação da concentração (mg.kg^{-1}) de β -caroteno para energia de ativação de 86 kJ.mol^{-1}

Tempo (minutos)	170 °C	190 °C	210 °C	230 °C
0	1074,00	974,00	579,00	23,00
5	992,81	859,46	387,58	13,85
10	919,45	795,82	260,03	8,37
15	852,86	673,03	174,97	5,07
20	792,29	597,16	118,00	3,08
25	737,30	530,73	79,79	1,88
30	678,25	472,49	54,14	1,15
35	641,72	421,26	36,82	0,71
40	599,94	376,45	25,01	0,43
45	561,92	336,91	17,08	0,27
50	527,23	302,04	11,70	0,17
55	495,33	271,36	7,99	0,10
60	466,22	244,08	5,50	0,06
65	439,48	219,93	3,82	0,04
70	414,99	198,60	2,61	0,03
75	392,33	179,70	1,85	0,02
80	371,60	162,76	1,27	0,01
85	352,49	147,76	0,87	0,01
90	334,87	134,31	0,64	0,00
95	318,66	122,24	0,41	0,00
100	303,83	111,62	0,29	0,00
105	290,09	101,98	0,23	0,00
110	277,31	93,31	0,17	0,00
115	265,60	85,61	0,12	0,00
120	254,75	78,60	0,06	0,00
125	244,66	72,37	0,06	0,00
130	235,42	66,62	0,06	0,00
135	226,94	61,56	0,06	0,00
140	219,10	56,88	0,06	0,00

Fonte - Próprio autor.

Tabela 4 - Variação da concentração (mg.kg^{-1}) de β -caroteno para energia de ativação de $109,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tempo (minutos)	170 °C	190 °C	210 °C	230 °C
0	1074,00	974,00	579,00	23,00
5	998,00	866,96	394,70	13,86
10	930,51	772,28	296,41	8,52
15	867,90	688,42	184,06	5,33
20	810,76	614,11	125,93	3,41
25	758,57	548,17	86,27	2,21
30	710,77	498,92	59,12	1,47
35	667,17	438,11	40,59	0,99
40	627,00	392,23	27,91	0,68
45	590,27	351,42	19,22	0,47
50	556,33	315,28	13,26	0,34
55	525,19	282,85	9,15	0,24
60	496,51	254,02	6,31	0,18
65	470,09	228,40	4,63	0,13
70	445,82	205,51	3,01	0,10
75	423,37	185,06	2,08	0,08
80	402,64	166,75	1,45	0,06
85	383,53	150,39	1,04	0,05
90	365,80	135,68	0,69	0,04
95	349,59	122,53	0,52	0,03
100	334,34	110,74	0,35	0,03
105	320,37	100,22	0,23	0,02
110	307,38	90,78	0,17	0,02
115	295,24	82,21	0,12	0,02
120	284,18	74,51	0,06	0,01
125	273,76	67,60	0,06	0,01
130	264,20	61,46	0,06	0,01
135	255,40	55,91	0,06	0,01
140	247,13	50,84	0,06	0,01

Fonte - Próprio autor.

A partir das funções descritas na Tabela 5, de acordo com (3), foram obtidas as constantes de reação para cada temperatura simulada. Através da derivação destas funções, de acordo com (1), foram calculadas as taxas iniciais de reação para cada energia de ativação proposta. Os valores das taxas e constantes de reação estão descritos na Tabela 6.

Tabela 5 - Funções da concentração de β -caroteno em relação ao tempo de reação

Energia de Ativação	$86,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$		$109,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
	Temperatura	C (t)	r^2	C (t)	r^2
170 °C		$C = 970,92 e^{-0,011t}$	0,9891	$C = 978,26 e^{-0,010t}$	0,9891
190 °C		$C = 872,77 e^{-0,020t}$	0,9959	$C = 924,96 e^{-0,021t}$	0,9992
210 °C		$C = 434,86 e^{-0,071t}$	0,9914	$C = 481,20 e^{-0,071t}$	0,9932
230 °C		$C = 8,2569 e^{-0,072t}$	0,9297	$C = 8,3201 e^{-0,055t}$	0,9590

Fonte - Próprio autor.

Tabela 6 - Constantes e taxas de reação estimadas

Energia de Ativação	$86,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$		$109,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
	Temperatura	k (min^{-1})	Taxa Inicial (min^{-1})	C (t)	r^2
170 °C		0,0110	11,8140	0,0100	10,7400
190 °C		0,0200	19,4800	0,0210	20,4540
210 °C		0,0710	41,1090	0,0710	41,1090
230 °C		0,0720	1,6560	0,0550	1,2650

Fonte - Próprio autor.

O valor obtido para a constante de reação referente à temperatura 170 °C se aproxima de valores registrados em trabalhos precedentes que consideram procedimentos analíticos experimentais (SAMPAIO, 2013). No entanto, para as demais temperaturas percebeu-se divergência crescente dos valores estimados. Tal divergência pode ser consequência da labilidade inerente ao composto β -caroteno, e fundamenta a necessidade de estudos futuros que

visem à determinação de uma função de probabilidade de reação que melhor se adeque ao comportamento desta substância.

O valor calculado para as taxas de reação, de forma análoga, se mostra próximos a valores correspondentes experimentais (ARCHIR *et al.*, 2010) apenas para a temperatura de 170 °C. Para as demais temperaturas observou-se que o aumento da taxa de reação ocorreu em menor proporção em relação ao esperado, reforçando o potencial para a realização de estudos que complementem o tema proposto no sentido da otimização da aplicação da ferramenta de simulação desenvolvida.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo mostram que a aplicação do método estocástico de Monte Carlo com Cadeias de Markov, utilizando a abordagem de Metropolis-Hastings, se mostra promissora no contexto de simulações cinéticas de sistemas reacionais. O algoritmo desenvolvido foi capaz de simular o comportamento da degradação

térmica do composto β -caroteno, presente em matriz vegetal – óleo de palma – possibilitando a verificação de valores próximos aos obtidos em estudos experimentais anteriores. Foi possível realizar o cálculo da constante, da taxa e da ordem da reação, parâmetros cinéticos de fundamental importância para o estudo e análise de reações químicas, obtendo resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente para uma das temperaturas analisadas.

Em função da labilidade do composto estudado, observa-se o acelerado decréscimo de sua concentração, consequência da incidência de temperatura ao longo do tempo. Diante disso, verificou-se a necessidade de estudos futuros para o aprimoramento da aplicação do algoritmo desenvolvido no sentido de adequá-lo à alta labilidade do β -caroteno, permitindo que a simulação através do Método de Monte Carlo seja representativa considerando variações na temperatura do processo analisado.

REFERÊNCIAS

ARCHIR, N. *et al.* Kinetic Study of β -carotene and Lutein Degradation in Oils During Heating Treatment. **Eur. J. Lipid Sci Technol.** v.112. p. 349-361. 2010. ISSN: 1438-9312.

BOHM, V. *et al.* Trolox Equivalent Antioxidant Capacity of Different Geometrical Isomers of α -carotene, β -carotene, Lycopene and Zeaxanthin. **Journal Agric Food Chem.** v.50, p.221-226. 2002. ISSN: 0021-8561.

BOVI, G. G. **Óleo de Buriti (Mauritia flexuosa L.) nanoemulsionado: produção pr método de baixa energia, caracterização físico-química das dispersões e incorporação em bebida isotônica.** Universidade de São Paulo USP. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Pirassununga, SP. 2015.

CACCHIANI, L. **Simulation and Analysis of Chemical Reactions using Stochastic Differential Equations.** Università Degli Studi di Torino – Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali. Torino, Itália. 2007.

CONCEIÇÃO, E. L. T. **Uma Comparação por Simulação de Monte Carlo de Estimadores de Regressão Não-Linear Robustos em Problemas de Engenharia Química.** Universidade de Coimbra – Departamento de Engenharia Química. Coimbra, Portugal. 2004.

DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS. **Oilseeds: Markets Trade.** 2018.

- FARIAS, R. R. **Uma Análise das Reações Químicas Homogêneas e Elementares via Método de Monte Carlo**. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – Departamento de Química e Exatas. Jequié, BA. 2012.
- FOGLER H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Prentice Hall PTR. 5ª Edição. 2016.
- GARCIA, C. G.; VALÉRIO, P. P. Estudo da Cinética de Degradação Térmica do Óleo Vegetal de Palma. **Revista Exacta**. v. 10. nº 2. 2017. ISSN: 1984-3151.
- GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de Pesquisa**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS Editora. 1ª edição. 2009. ISBN: 978-85-386-0071-8.
- GILLESPIE, D. T. Stochastic simulation of chemical kinetics. **Annu Rev. Phys. Chem.** 2007. 58. 35-55.
- GUL, K. T. *et al* Chemistry, Encapsulation and Health Benefits of β -carotene – A Review. **Cogent Food & Agriculture**. vol. 1. 2015. ISSN: 2331-1932.
- HIGHAM, D. J. Modeling and Simulating Chemical Reactions. **Society for Industrial and Applied Mathematics Review**. vol. 50. p.347-368. 2008. ISSN: 1095-7200.
- HIRANVARACHAT, B.; SUVARNAKUTA, P.; DEVAHASTIN, S. Isomerization Kinetics and Antioxidant Activities of β -carotene in Carrots Undergoing Different Drying Techniques and Conditions. **Food Chemistry**. v.107, p.1538-1546. 2008. ISSN: 0308-8146.
- MAGOSSO, M. F. *et al*. Acrocomia aculeata prevents toxicogenetic damage caused by the antitumor agent cyclophosphamide. **Genetics and Molecular Research**, 2016. v.15 p. 1-14.
- MARX, M. *et al*. Effects of Thermal Processing on *trans-cis*-isomerization of β -carotene in Carrot Juices and Carotene-containing Preparations. **Food Chemistry**. v. 83. P. 609-617. 2003. ISSN: 0308-8146.
- MAYAMOL, P. N. *et al*. Process Technology for the Production of Micronutrient Rich Red Palm Olein. **J. Am. Oil Chem Soc.** v. 84. p.587-596. 2007. ISSN: 1558-9331.
- MULLER. A. **Simulação Estocástica: o Método de Monte Carlo**. Universidade Federal do Paraná – Departamento de Estatística. Curitiba – PR. 2008.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M. I.; HORNERO-MENDEZ, D.; PEREZ-GALVEZ, A. **Carotenoids and Provitamin A in Functional Foods**. Methods of Analysis for Functional Foods and Nutraceuticals. W. J. Hurst (Ed.) p. 101-157. 2002. ISBN: 978-15-667-6824-5.
- NASCIMENTO, F. P. **Uma Introdução ao Estudo de Reações Químicas Mononucleares e Elementares Via Método de Monte Carlo**. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – Departamento de Química e Exatas. Jequié, BA. 2013.
- PALMERO, P. *et al*. Novel targeted approach to better understand how natural structural barriers govern carotenoid in vitro bioaccessibility in vegetable-based systems. **Food Chemistry**. 2013. v.141. p.2036-2043.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; RODRIGUEZ, E. B.; AMAYA-FARFAN, J. **Advances in Food Carotenoid Research: Chemical and Technological Aspects, Implications in Human Health**. Mal J. Nutri. Vol. 12; p. 101-121. 2006. ISSN: 1394-035X.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA; M. AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenoides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenoides em Alimentos**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. 2008. ISBN: 978-85-773-8111-1.
- ROSSI, M. *et al*. The Effects of Bleaching and Physical Refining on Color and Minor Components of Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.78. p. 1051-1055. 2001. ISSN: 1558-9331.
- RUSSEL, J. B. **Química Geral**. Volume 2. 2ª edição. Editora Pearson. 1994. ISBN: 978-85-346-0151-1.
- SAMPAIO, K. A. **Desacidificação por Via Física de Óleo de Palma: Efeito da Composição do Óleo, das Perdas de Compostos Nutracêuticos e Cinéticas de Degradação**. UNICAMP – Departamento de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP. 2011.
- SAMPAIO, K. A. Thermal Degradation of Carotenoids in Palm Oil. **J Am Oil Chem Soc.** v.90. p. 191-198. 2013. ISSN: 1558-9331.
- SILVA, C. E. L. **Termodinâmica de Interação entre β -caroteno e Proteínas do Leite**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Minas Gerais, 2015.
- SCHIEBER, A.; CARLE, R. Occurrence of Carotenoid *cis*-isomers in Food: Technological, Analytical and Nutritional Implications. **Trends in Food Science & Technology**. v.16. p. 416-422. 2005. ISSN: 0924-2244.
- TAMAKI, R. N. L.; WESTPHAL, T. M.; PEREIRA, R. D. **Simulação Estocástica Aplicada às Reações Químicas**. Universidade Federal do Rio Grande FURG. Rio Grande, RS. 2002.

TIGHEZZA, A.; ALDHAYAN, D.; ALMTHAR, A. Implementation of Net-Event Monte Carlo Algorithm in Chemical Kinetics Simulation Software of Complex Isothermal Reacting Systems. **Journal of Saudi Chemical Society**. v.15, p.351-355. 2011. ISSN: 1319-6103.

VALÉRIO, P. P.; CREN, E.C. Kinetic Predictions of Total Carotenoids Retention in Macauba Oil Under Interesterification Conditions. **Sodebras Journal**. 2017. 12(141):219–224. ISSN 1809-3957.

XIAO, Y. *et al.* Thermal Degradation Kinetics of all-*trans* and *cis*-carotenoids in a Light-induced Model System. **Food Chemistry**. 2018. v.239. p.360-368. ISSN: 0308-8146.