



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO LEITE DE VACA
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA,
TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG) E CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

Thiago Gomes Ricci

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande – 2015

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa Postal 549 Fone/Faz 067 xx 3345-7009 Fone 067 xx 3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> email: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO LEITE DE VACA
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA,
TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG) E CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

Thiago Gomes Ricci

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande – 2015

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa Postal 549 Fone/Faz 067 xx 3345-7009 Fone 067 xx 3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> email: pgquimica.propp@ufms.br



TERMO DE DEFESA

(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação

ALUNO
Thiago Gomes Ricci

TÍTULO DO TRABALHO
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO LEITE DE VACA ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

Defesa de qualificação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (**Resolução nº 114/2015**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Lincoln Carlos Silva de Oliveira	UFMS	
Felipe André dos Santos	UFMS	FELIPE SANTOS
João Batista Gomes de Souza	UFGD	João Batista Gomes de Souza

Campo Grande, 29 de julho de 2015.

Instituto de Química – UFMS

DEDICATÓRIA

À minha família, por ter me proporcionado meios para que esta etapa fosse conquistada, por me prover bons exemplos de dedicação e me ensinarem o valor do mérito.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelas inúmeras oportunidades e realizações por Ele proporcionadas.

À minha família, Maria Roseli da Silva Gomes Ricci – mãe; Sandro Alberto Ricci – pai e Thaysse Gomes Ricci – irmã; pelo apoio, incentivos e conforto sempre que me fora necessário, e empenho e educação proveram, que me proporcionaram conquistar de mais esta etapa.

A Alex Fujimoto, por seu companheirismo, apoio e suporte durante esta etapa.

Ao Professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira, por me orientar, encorajar, apoiar e proporcionar estudos afim de concluir meu mestrado.

A Maria Zelia Velozo Leal, por fornecer o leite utilizado neste estudo.

Aos amigos Sávio Mestre Lopes, Wellyta de Oliveira Ferreira, Joice Ferreira de Queiro, Aline Souza Herrero, Gemima Santos e Silvanice Lopes pelo apoio técnico científico que foram relevantes para a fundamentação e execução deste estudo, pela amizade e companheirismo na conquista desta etapa.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Marcus Vinicius, Marcelo Misutsu, Érico Vinicius Sanches, Geovanna Vivalva, Breno Leite, Emerson Brito, Romeu Viana Neto, pelo apoio e parceria durante o desenvolvimento deste estudo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, de suma importância para a realização deste estudo.

A UFMS e INQUI por proporcionarem os meios e a infraestrutura para execução deste estudo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Leite	12
1.1.1 Composição do leite.....	13
1.1.2 Tipos de leite.....	13
1.1.3 Determinação de contaminação no leite	15
1.2 Formaldeído	15
1.3 Peróxido de hidrogênio	17
1.4 Ureia.....	18
1.5 Análises térmicas	18
1.6 Calorimetria exploratória diferencial.....	19
1.6.1 Célula DSC	19
1.6.2 Entalpia	21
1.6.3 Solidificação.....	22
1.6.4 Fusão	23
1.6.5 Decomposição térmica.....	23
1.6.6 Propriedades coligativas	23
1.7 Termogravimetria	24
1.7.1 Termogravimetria Derivada.....	25
1.8 Coeficiente de correlação de Pearson	25
2 OBJETIVOS	26
2.1 Objetivo geral	26
2.2 Objetivos específicos	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 Amostragem.....	27
3.2 Contaminação	27
3.2.1 Reagentes	28

3.3	Razoes de aquecimento.....	28
3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	28
3.5	Termogravimetria	29
3.5.1	Termogravimetria Derivada.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Influências no comportamento térmico	30
4.2	Formaldeído	32
4.2.1	Solidificação.....	34
4.2.2	Fusão	35
4.2.3	Termo decomposição	36
4.3	Peróxido de Hidrogênio	37
4.3.1	Solidificação.....	40
4.3.2	Fusão	41
4.3.3	Termo decomposição	42
4.4	Ureia.....	43
4.4.1	Solidificação.....	44
4.4.2	Fusão	45
4.4.3	Termo decomposição	46
4.5	Formaldeído e Peroxido de Hidrogênio.....	47
4.5.1	Solidificação.....	48
4.5.2	Fusão	49
4.5.3	Termo decomposição	50
4.6	Formaldeído e Ureia	51
4.6.1	Solidificação.....	51
4.6.2	Fusão	52
4.6.3	Termo decomposição	53
4.7	Peroxido de Hidrogênio e Ureia	54
4.7.1	Solidificação.....	54
4.7.2	Fusão	55
4.7.3	Termo decomposição	56
5	CONCLUSÃO.....	57
6	REFERENCIAS	58
	ANEXO I – LISTA DE ABREVIATURAS	62
	ANEXO II – LISTA DE EQUAÇÕES.....	63

ANEXO III – LISTA DE SÍMBOLOS	64
ANEXO IV – LISTA DE FIGURAS	65
ANEXO V – LISTA DE TABELAS	75
ANEXO VI – CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:LEITE	77
ANEXO VII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 3.....	80
ANEXO VIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 4	81
ANEXO IX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 5	83
ANEXO X – CURVAS DSC – PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO:LEITE.....	85
ANEXO XI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 6	88
ANEXO XII – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA –TABELA 7.....	89
ANEXO XIII - REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 8	91
ANEXO XIV - CURVAS DSC – UREIA:LEITE	93
ANEXO XV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 9	96
ANEXO XVI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 10.....	97
ANEXO XVII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 11.....	99
ANEXO XVIII – CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:PERÓXIDO DE HIDROGENIO:LEITE	101
ANEXO XIX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 12	104
ANEXO XX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 13	105
ANEXO XXI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 14	107
ANEXO XXII - CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:UREIA:LEITE.....	109
ANEXO XXIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 15	112
ANEXO XXIV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 16	113
ANEXO XXV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 17.....	115
ANEXO XXVI - CURVAS DSC – PERÓXIDO DE HIDROGENIO:UREIA:LEITE	117
ANEXO XXVII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 18.....	120
ANEXO XXVIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 19.....	121
ANEXO XXIX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 20	123

RESUMO

Considerado uma das principais fontes de proteínas na alimentação de animais jovens e de humanos de todas as idades, o leite pode ser considerado o alimento mais completo da natureza e o único que satisfaz as necessidades nutricionais dos animais recém-nascidos tornando-o amplamente comercializado. Sua ampla distribuição e acesso do grande número de consumidores lhe torna alvo de crescentes casos de adulteração de leite, principalmente com a adição de formaldeído, peróxido de hidrogênio, e ureia, leva a busca de metodologias analíticas que viabilizem a detecção de falsificações deste produto amplamente consumido pela população. Almejando investigar as mudanças de propriedades físico-químicas do leite, pela análise das mudanças entalpias, e temperaturas envolvidas nos processos de mudanças de fase da fase aquosa presente no leite, as técnicas de análise térmica: termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); mostram-se relevantes e eficientes nesta investigação. O estudo das influências das razões de aquecimento e das concentrações dos contaminantes mais utilizados, gera assim perfil e base analítica e estatística para que o padrão de comportamento térmico do leite e o gerado pelas contaminantes sejam traçados e assim possibilitem a elaboração de metodologia de análise baseada nas técnicas de análise térmica.

Palavras chave: adulteração do leite, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial

ABSTRACT

Considered one of the main sources of proteins in the feeding of young animals and humans of all ages, milk can be considered the most complete food of nature and the only one that meets the nutritional needs of newborn animals making it widely marketed. Its wide distribution and access of the large number of consumers makes you the target of increasing cases of adulteration of milk, especially with the addition of formaldehyde, hydrogen peroxide, and urea, leads the search for analytical methodologies that enable the search for fakes of this product widely consumed by the population. To investigate the changes of physicochemical properties of milk, for examining changes in enthalpies and temperatures involved in the processes of aqueous phase phase's changes present in milk, the techniques of thermal analysis: thermogravimetry/derivative thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC); are relevant to the efficient in this investigation. The study of the influences of heating and of concentrations of most contaminants used generates thermal behavior profile and analytical and statistical basis for the milk and the generated contaminants are strokes and thus allow the elaboration of methodology of analysis based on thermal analysis techniques.

Key words: milk adulteration, thermogravimetry, differential scanning calorimetry

1 INTRODUÇÃO

O leite e seus derivados constituem um grupo de alimentos de grande valor nutricional, por consideradas fontes de proteínas de alto valor biológico, além de vitaminas e minerais. O consumo de leite do Brasil segundo CUSTÓDIO LEITE et al., 2006, começou a apresentar relevância a partir de 1531, quando os primeiros bovinos foram trazidos ao Brasil na capitania de São Vicente a fim de proporcionar carne e leite.

No Brasil o leite é considerado um dos seis mais importantes produtos da agropecuária, ficando assim à frente de produtos como café e arroz, sendo de suma importância para geração de empregos e renda a população. Em 2014, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), as indústrias processadoras de leite adquiriram 6,186 bilhões de litros de leite, indicando o aumento de 8,9 % de produção do leite comparando o primeiro trimestre de 2014 com o de 2013 apresentando as regiões Sul e Sudeste como as principais produtoras de leite, 33,8 % e 41,4 % da produção total, respectivamente (EMBRAPA, 2002; IBGE, 2014).

Por ser um produto amplamente distribuído, e baixo custo e fácil acesso, casos de adulteração de leite tem sido amplamente divulgados por veículos de mídia mostrando casos onde grandes empresas estão envolvidas, em 2007 as empresas Parmalat, Calu, Centenário e cooperativas de Minas Gerais foram acusadas de apresentar adulteração por hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, em 2009 a bebida láctea Toddynho, no Rio Grande do Sul, também fora acusada de adulteração de seu produto por hidróxido de sódio, onde análises apresentaram potencial hidrogeniônico (pH) em 13,3, tal produto deve ser comercializado com seu pH próximo a 7, onde é considerado neutro; em 2010 as empresas Mumu, Italcac e Líder foram acusadas de apresentar adulteração por ureia, aproximadamente 900.000 L de leite; em 2013 as empresas Parmalat, Italcac, Líder, Mumu e Lacvida foram acusadas de apresentar contaminação por formaldeído e diluição por água; e os dois casos mais recentes, em 2014 pelas Parmalat e Líder e Lajeado Grande foram acusadas de apresentar adulteração por formaldeído e Piá (Via Flores) por álcool etílico.

Tendo por base estes casos, tomam as adulterações por formaldeído, peróxido de hidrogênio, e ureia, a necessidade de busca de metodologias analíticas que viabilizem a detecção de adulterações deste produto amplamente consumido pela população relevante a fim de evitar que tais produtos sejam comercializados.

A prática de adulteração no leite pode ocorrer em parte dos estabelecimentos industriais envolvidos com a produção, beneficiamento ou envase do leite, podendo as fraudes ser

caracterizadas em dois tipos sanitários: adição de substâncias estranhas ao leite com o intuito de mascarar deficiências do produto, podendo tais substâncias causar mal à saúde e econômica: adição de substâncias inócuas, que aumentam o volume de leite, mas não causam mal à saúde (ABLV, 2007).

Os casos de fraudes ocorrem no momento que o leite é ordenhado, quando é armazenado ou transportado, geralmente, antes de ser encaminhado para o laticínio e obrigatoriamente antes da homogeneização. Entende-se por falsificação a adição ou subtração parcial ou total de qualquer substância na composição do produto. A falsificação, pode ser descrita como o delito resultante da desnaturação de um produto, visando tirar lucro ilícito, isto é, lesar e enganar, seja por adição de um elemento que não faça parte da composição no produto ou pela subtração de um dos seus elementos, em condições tais que não corresponda ao produto normal. As fraudes mais generalizadas são – a adição de água ao leite, remoção de gorduras com a desnatação parcial ou adição de leite desnatado e, ainda, a adição de água e leite desnatado conjuntamente (BEHMER, 1984).

1.1 Leite

O leite, produto de secreção das glândulas mamárias, é um fluido viscoso constituído de uma fase líquida e partículas em suspensão, formando uma emulsão natural, estável em condições normais de temperatura ou de refrigeração, oriundo da ordenha completa e ininterrupta em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. É uma das principais fontes de proteínas na alimentação de animais jovens e de humanos e pode ser considerado um dos alimentos mais completos da natureza e o único que satisfaz as necessidades nutricionais dos animais recém-nascidos (BRASIL, 2002; SGARBIERI, 1996).

Segundo Torres et al. (2002), o leite tipo C apresenta a média de 87,95% de água na sua composição, por apresentar teor aquoso alto, sua alteração é facilitada pela adição do soro, que não lhe causará alterações no sabor ou aparência do produto (TORRES et al., 2000). Este é um líquido verde-amarelado que pode ser definido como a fração aquosa do leite que é separada da caseína durante a fabricação de queijos, correspondendo a cerca de 90% do volume de leite dependendo do tipo de queijo processado (FRANCISCO; MARTINS, 2009).

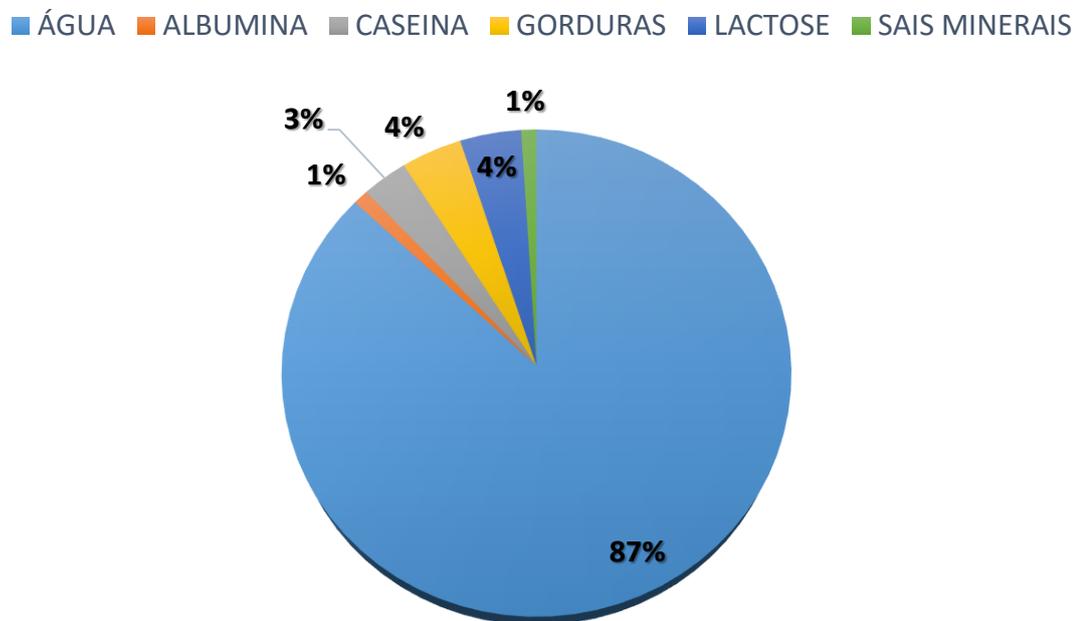
A qualidade do leite consumido no país é uma constante preocupação das autoridades ligadas à área de saúde e laticínios. A legislação brasileira, e a de outros países desenvolvidos, proíbe a adição de soro de queijo ao leite de consumo. Caso a adição seja feita, o produto final

deverá chamar-se “bebida láctea” e não poderia ser considerado leite (tipo A, B, C, esterilizado, etc.) (DRACZ, 1996).

1.1.1 Composição do leite

O leite apresenta, majoritariamente, água em sua composição aproximadamente 87 % de sua composição, como estabelecido pela instrução Normativa nº 51 de 18 de setembro de 2002, seguido pela lactose, gorduras, caseína, albumina e sais minerais, como apresentado na figura 1 (ABLV, 2007).

Figura 1 - Composição do leite



Fonte: adaptado de (ABLV, 2007).

1.1.2 Tipos de leite

O leite tem sua classificação oriunda da quantidade de gordura, modo que são produzidos e forma de tratamento. Conforme apresentado na tabela 1, as propriedades e qualificação do leite são oriundas do tipo ordenha, se for manual ou mecânica, a quantidade de gordura, classificando-o em integral, semidesnatado e desnatado, e seu tipo de pasteurização, que leva também a apresentação do padrão microbiológico, diretamente ligado ao tipo de processamento (ABLV, 2007; BRASIL, 2002).

Tabela 1 - Classificações do leite por quantidade de gordura, modo de produção e forma de tratamento.

Classificações do leite		
Teor de gordura (%)		
Integral		>3,0
Semidesnatado		0,6-2,9
Desnatado		<0,5
Tipo de processamento		
Tipo A	ordenha	Mecânica
	pasteurização e envaze	própria fazenda
	padrão microbiológico	< 10.000 bactérias mL ⁻¹
Tipo B	ordenha	Mecânica
	pasteurização e envaze	Fora da fazenda
	padrão microbiológico	< 50.000 bactérias mL ⁻¹
Tipo C ou UHT	ordenha	Mecânica ou manual
	pasteurização e envaze	Fora da fazenda
	padrão microbiológico	< 350.000 bactérias mL ⁻¹
Tipo de tratamento		
Pasteurizado	Lenta	65 °C por 30 min
	Rápida	75 °C por 15-20 s
Ultrapasteurizado ou esterilizado	-	130-150 °C por 3-5 s

Fonte: adaptado de (ABLV, 2007; BRASIL, 2002).

1.1.3 Determinação de contaminação no leite

Dentre as metodologias de análise de leite encontram-se:

Tabela 2 - metodologias de análise do leite

Método	Resultados investigados
Densidade do leite	Informações sobre a quantidade de gordura presente no leite
Determinação de adição de água por crioscopia	Investigação da diminuição da temperatura de congelamento do leite, podendo variar com a época do ano, região geográfica, raça e alimentação do gado
Determinação de acidez	Indicação do estado de conservação do leite; o aumento da acidez indica a acidificação por da lactose, causada por microrganismos presentes no leite
Determinação do extrato seco total	Analisa o extrato seco do leite, obtido após evaporação da água e substâncias voláteis. Permite a investigação de adulteração por adição de água.
Determinação do extrato seco desengordurado	Verificação de adulteração do leite por adição de água, medindo o valor total de gordura presente.
Prova do alizarol	Utilizado na plataforma de recepção do leite pela presença da alizarina, atua como indicador de pH, auxiliando na diferenciação entre o desequilíbrio salino e a acidez excessiva.

Fonte: adaptado de (FREIRE, 2006; MAPA, 2002)

1.2 Formaldeído

O formaldeído é um composto orgânico, pertencente ao grupo dos aldeídos, é o aldeído mais simples, de fórmula molecular H_2CO (figura 2) e nome oficial metanal, seguindo regras de nomenclatura da IUPAC. Apresenta-se como um gás incolor em temperatura ambiente, com forte odor característico, e altamente inflamável; apresenta massa molar $30,03 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão $-117,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e ebulição $-19,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (FAVRE; POWELL, 2013; GERBERICH; SEAMAN, 2000; SAFFIOTI, 1968).

Figura 2 - Estrutura do formaldeído

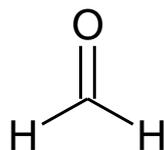


Imagem: autoria própria.

Amplamente utilizado na produção de resinas sintéticas, ureia-formol, melaminicas e fenólicas, agente conservante de produtos cosméticos e de limpeza, e no embalsamento e conservação de cadáveres e peças anatômicas, adesivos, fertilizantes, auxiliar na indústria têxtil, couro, borracha, cimento, como agente bactericida, germicida e desinfetante (ELEKEIROZ, 2014); o formaldeído, oficialmente denominado metanal, tornou-se um dos mais importantes produtos da indústria e pesquisa, mundialmente (GERBERICH; SEAMAN, 2000).

Sua fabricação é viabilizada através da oxidação parcial do metanol, método utilizado desde o início do século XX, também é produzido em na forma sólida como o seu trímico cíclico, trioxano e como seu polímero paraformaldeído. Comercialmente é encontrado na forma de soluções aquosas entre 37% em volume ou 30-50% em massa, onde é adicionado metanol como estabilizante para limitar a oxidação e polimerização (DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, 2012; GERBERICH; SEAMAN, 2000; SAFFIOTI, 1968).

Embora o formaldeído seja um metabólito intermediário originado da biossíntese de purinas e alguns aminoácidos, é altamente reativo e pode causar irritação em tecidos quando há contato. Em estudos realizados em humanos e animais o contato com o vapor em certas concentrações, 0,4 – 3 ppm, causa irritação das vias aéreas e olhos (KRAKOWIAK et al., 1998; LUNDOV et al., 2010; PAZDRAK et al., 1993).

Quando absorvido pelo organismo, o formaldeído, neste caso em meio aquoso, aditado a alimentos e bebidas, pode formar ligações cruzadas com proteínas e DNA – ácido desoxirribonucleico – de cadeia simples; várias enzimas são aptas a metabolizar o formaldeído, entre elas o FDH – frutose desidrogenase – eliminando-o em forma de ácido fórmico e CO₂, quando a metabolização não é possível, a formação de ligações cruzadas é possível; assim excreção ocorre pela transpiração ou urina e expiração (CASANOVA-SCHMITZ; HECK, 1983).

Quando utilizado em maiores concentrações é capaz de precipitar proteínas; a exposição a longo prazo leva a degradação da mucosa nasal e oprime os mecanismos de defesa relacionados ao formaldeído, como a enzima FDH e reparação do DNA, levando a dano celular e tecidual pelo formaldeído não metabolizado, seguido por hiperplasia – aumento do número

celular em um órgão ou tecido – resultando no aumento da probabilidade de geração de células defeituosas, por ser um agente genotóxico (LOOMIS, 1979).

Sua relevância neste estudo tange seu uso no aumento do volume do produto e como meio de aumentar a tempo de utilização do leite para comercialização acobertamento do indicio da contaminação e do início decomposição do leite.

1.3 Peróxido de hidrogênio

Também conhecido por água oxigenada, o peróxido de hidrogênio 35%, líquido incolor, de fórmula estrutural H_2O_2 (figura 3), massa molar $34,01 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão $- 24,00 \text{ °C}$ e ponto de ebulição $107,00 \text{ °C}$, tem ampla atuação na indústria, pesquisa, principalmente em processos oxidativos avançados (ATKINS, 2012; LUIZ DE MATTOS et al., 2003).

Figura 3 - Estrutura peróxido de hidrogênio

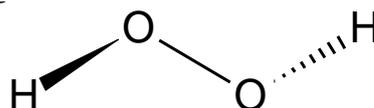


Imagem: autoria própria.

Considerado um dos mais versáteis oxidante existente, ultrapassando o cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, e podendo ser convertido em hidroxila, o peróxido de hidrogênio apresenta as mais diversas aplicações na indústria, desde a indústria têxtil, do papel e celulose, a produção e manipulação de medicamentos. Está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto das várias oxidases, quando decomposto gera oxigênio molecular e água. Em processos oxidativos avançados, tem grande destaque pela geração de radical hidroxila, que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de compostos poluentes em pouco tempo (LUIZ DE MATTOS et al., 2003).

É apresentado em aparência semelhante à da água, miscível em qualquer proporção, odor característico e não inflamável, é comercializado em solução a 35% massa-volume. Sob condições adequadas de armazenamento apresenta perda de até 1% ao ano. Altamente oxidante pode causar queimaduras químicas, inalado causa irritação e comprometimento da mucosa das vias aéreas. Acima de 51% massa-volume, pode ser empregado em processos químicos especiais, tal como em combustíveis pela grande quantidade de oxigênio aumentando consideravelmente a taxa de queima e ainda em detonação e decomposição explosiva (LUIZ DE MATTOS et al., 2003).

Apresenta relevante papel, pois é utilizado em processos adulterantes para branqueamento do leite, e controle de pH.

1.4 Ureia

Composto orgânico cristalino, branco, inodoro, de fórmula molecular $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Figura 4), com um ponto de fusão de $132,7\text{ }^\circ\text{C}$, massa molar $60,07\text{ g mol}^{-1}$ (GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2007).

Figura 4 – Estrutura da ureia

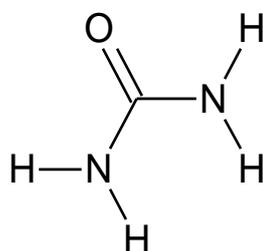


Imagem: autoria própria.

Vastamente utilizada nas indústrias de plásticos, principalmente em resinas ureia-formaldeído, como fertilizante agrícola e explosivo de nitrocelulose, a ureia também tem importante papel no metabolismo de animais de compostos que contenham nitrogênio (COCIMANO; LENG, 1966; GRDADOLNIK; MARÉCHAL, 2002).

Em animais a ureia apresenta papel vital no metabolismo dos mamíferos no ciclo de excreção de ureia pelos rins, e também permitindo a reabsorção de água e íons críticos da urina excretada (BORON, W; BOULPAEP, 2011).

A ureia é relevante nesse estudo pois é o principal composto da urina, neste caso a bovina, que é aditada ao leite, após sua obtenção pela ordenha ou quando transportado, apresentando assim a necessidade do estudo de seu comportamento.

1.5 Análises térmicas

Técnicas analíticas que possibilitam a análise de uma ou mais propriedades físicas de um material, por relação a variação controlada da temperatura, viabilizando assim a obtenção de informações como: entalpia, emissão de luz, dimensão, propriedades óticas, mecânicas, magnéticas, acústicas, elétricas e variações de massa e temperatura (BROWN, 2001; IONASHIRO, 2005).

Neste estudo, as propriedades analisadas foram a entalpia e a variação de massa e temperatura, e a entalpia, pelas técnicas calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, e análise térmica diferencial, respectivamente.

1.6 Calorimetria exploratória diferencial

Técnica onde se analisa diferencialmente a temperatura entre uma amostra e um material de referência inerte, provocada por um fluxo contínuo de calor, em função de uma variação controlada de aquecimento ou resfriamento (ΔT). É uma técnica bastante semelhante à DTA, pois ambas analisam a diferença de temperatura e o fluxo de calor entre uma amostra e uma referência aquecidas simultaneamente num mesmo forno (IONASHIRO, 2005).

Quando uma amostra de um determinado material sofre uma transformação química ou uma mudança de estado físico, uma quantidade característica de calor (Q) é absorvida ou liberada, o que resulta em efeitos endotérmicos ou exotérmicos, respectivamente. Como exemplo podemos citar a fusão onde se observa um efeito endotérmico, ou uma decomposição ou ainda uma adsorção onde se observa um efeito exotérmico, já uma transição cristalina pode apresentar tanto um efeito endotérmico quanto exotérmico (IONASHIRO, 2005).

Integrando-se a área destes picos, obtém-se a variação de entalpia (ΔH) relativa ao processo, ou seja, DTA e DSC são técnicas que fornecem dados termodinâmicos do processo. Neste ponto surgem, contudo, as diferenças entre as técnicas, pois os equipamentos de DSC possuem um “software” que calcula o ΔH , enquanto que os DTA não, logo o cálculo tem que ser feito posteriormente (IONASHIRO, 2005).

Entretanto os equipamentos DSC devido ao seu esquema de montagem só operam até temperaturas em torno de 700 °C com atmosferas inertes e em torno de 400 °C para ar sintético, enquanto que os DTA vão a 1400 °C. Por estes motivos normalmente se utilizam as curvas DTA para análises qualitativas e os DSC para análises quantitativas (IONASHIRO, 2005).

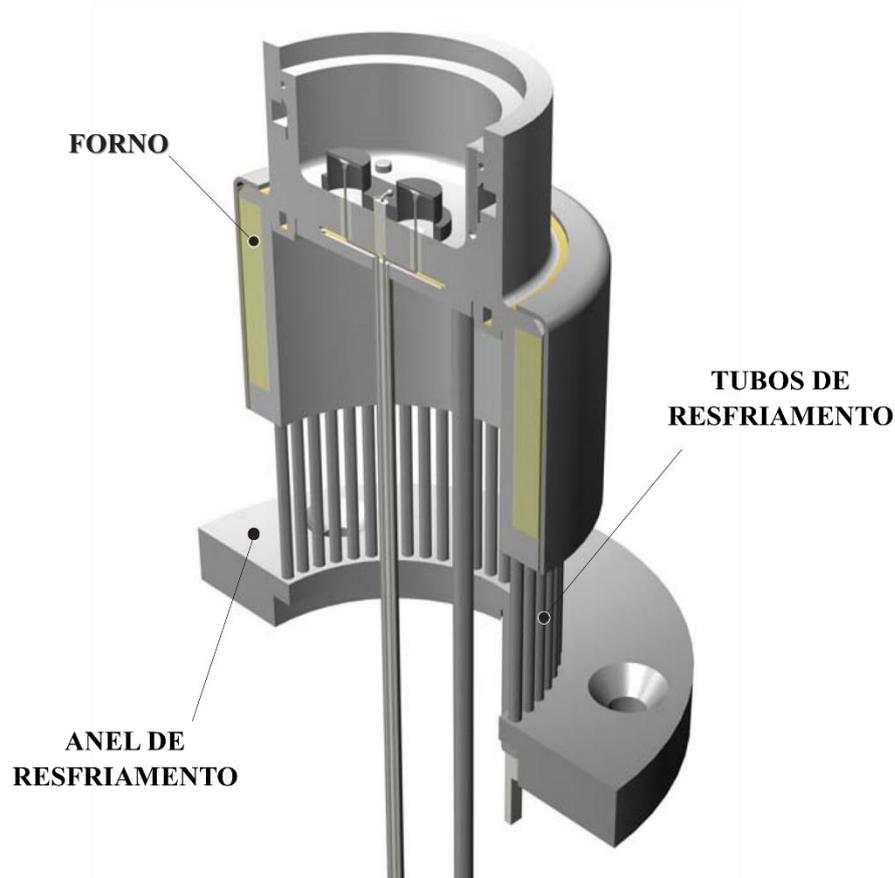
As técnicas de DTA e DSC possuem um amplo campo de aplicação, tais como: análises de fenômenos de adsorção e dessorção, transições cristalinas, cristalização, fusão, vaporização, sublimação, degradação oxidativa, decomposição, desidratação, quimissorção, reações de oxirredução e reações no estado sólido (BROWN, 2001).

1.6.1 Célula DSC

A célula tem a função de monitorar o fluxo de calor, a temperatura, e o resfriamento da amostra. É composta por um forno (*furnace*), anel de resfriamento (*cooling ring*) e os tubos de

resfriamento (*cooling rods*). A figura 5 mostra o esquema da célula do DSC, onde há no centro disco termoeletrico, no qual é colocado a panela de referência e no outro disco a panela com a amostra, há a entrada dos gases, nitrogênio e oxigênio, selecionado de acordo com o tipo de decomposição esperada, térmica em atmosfera inerte ou oxidante; e a purga dos gases (TA, 2014).

Figura 5 - Esquema da célula DSC.



Fonte: adaptado de (TA, 2014)

Como a temperatura muda, geralmente seguindo uma taxa linear de aquecimento ou resfriamento, o fluxo de calor diferencial da amostra e da referência é obtida usando a equivalente termal a lei de Ohm (equação 1).

Equação 1 - Equivalente térmica a lei de Ohm; q = fluxo de calor da amostra; ΔT = diferença de temperatura entre a amostra e a referência; R = resistência do disco termoeletrico.

$$q = \frac{\Delta T}{R}$$

Fonte: adaptado de (TA, 2014).

O sensor de célula consiste de um corpo do *constantan* – liga metálica utilizada na produção de fios para a fabricação de resistores elétricos, termopares para instrumentação; devido à sua propriedade característica de exibir a resistividade elétrica praticamente constante em um amplo intervalo de temperatura, composto por 55% de cobre, 44% de níquel e 1% de manganês e resíduos de ferro (NEKHENDZI; KHARITONOV, 1962; TA, 2014).

De acordo com o fabricante TA instruments Equação 2 (TA, 2014):

As plataformas elevadas separadas para manter a amostra e a referência. As plataformas são conectadas para o bloco de aquecimento (base) por tubos de paredes finas que criam resistências térmicas entre as plataformas e a base. Detectores de área (termopares) na parte inferior de cada plataforma medem a temperatura da amostra e referência. Um terceiro termopar mede a temperatura na base. A equação mostra o modelo de rede térmicas que representa este arranjo celular e a resultante:

Equação 2 – Modelo de rede térmica do arranjo celular e resultante; ΔT = temperatura medida da amostra (T_s) menos a temperatura medida na referência (T_r); ΔT_0 = temperatura medida do sensor menos a temperatura medida da amostra ($T_0 - T_s$); T_0 = temperatura de controle; R_r = resistência termal do sensor da referência; R_s = resistência termal do sensor da amostra; C_r = capacidade calorífica do sensor de referência; C_s = capacidade calorífica do sensor da amostra.

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{R_r - R_s}{R_r R_s} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt}$$

Fonte: adaptado de (TA, 2014).

E assim TA Instruments explana acerca da equação 2 (TA, 2014):

O primeiro termo nesta é equivalente a expressão de fluxo de calor de DSC single-termo convencional. Os segundo e terceiros termos esclarecem as diferenças entre a amostra e a referência de resistências e inter eletrodos respectivamente. Estes termos têm o maior impacto durante as regiões da curva térmica, onde a capacidade calorífica da amostra é o contribuinte predominante para o fluxo de calor. O quarto termo é responsável para a diferença de taxa entre a amostra e a referência de aquecimento. Este termo tem seu maior impacto durante eventos entálpicos (por exemplo, fusão). Esta equação pode ser modificada ainda mais em conta para efeitos de fluxo de calor de panela.

1.6.2 Entalpia

Por definição da IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*, “entalpia (H) é a energia interna (U) de um sistema mais o produto da pressão (P) e volume (V). Sua mudança no sistema é igual a calor trazido pelo sistema em pressão constante”, representado na Equação 3 (IUPAC, 1997).

Equação 3 – Cálculo da entalpia

$$H = U + PV$$

Fonte: adaptado de (O’MALLEY, 1983).

As mudanças sofridas por qualquer material ou composto, sejam estas químicas ou físicas terão assim mudanças entálpicas, provendo mudanças endotérmicas ou exotérmicas.

1.6.2.1 Transições de Fase de Primeira Ordem

Transições de fase de primeira ordem são aquelas na qual a energia livre de Gibbs ou energia molar de Helmholtz das duas fases são iguais na temperatura de transição, porém suas derivadas primeiras em relação a temperatura e pressão, entalpia específica de transição, são descontínuas no ponto de transição, e as duas fases coexistem, e podem ser transformadas de acordo com a variação de pressão, temperatura ou campo magnético ou elétrico (IUPAC, 2005).

1.6.3 Solidificação

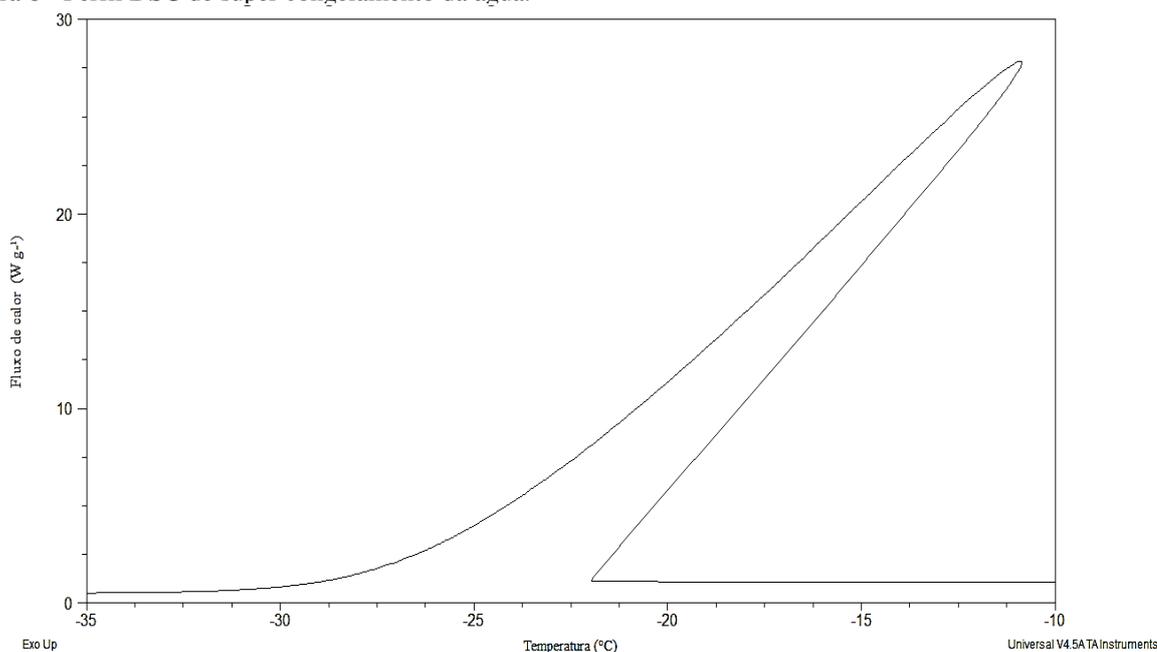
É caracterizada pela mudança de fase na qual um líquido se torna sólido pelo processo exotérmico de diminuição de temperatura abaixo do ponto de congelamento (IUPAC, 2005). Pode ser apresentada por cristalização, super-congelamento – evento primordial para este estudo – exotermicidade ou vitrificação (ATKINS, 2006; KRUPYANKO, 2002).

1.6.3.1 Super-congelamento

A segunda lei da termodinâmica estabelece que “todo processo termodinâmico natural ocorre de modo que a soma das entropias de todos os corpos presentes no processo aumenta; em processos reversíveis a soma das entropias não é alterada”; contudo, a cristalização de líquidos puros começa, geralmente, em temperaturas inferiores ao ponto de fusão, devido a energia de ativação de nucleação homogênea. Implicando na formação de uma interface com os limites da nova fase de modo que essa interface seja criada é necessário o gasto de energia (JEFFERY; AUSTIN, 1997; KOZLOWSKI, 2009; WIDMANN; RIESEN, 1998).

O congelamento não começa até que a temperatura seja baixa o suficiente para que a nucleação estável ocorra (Figura 6). Quando há alguma impureza, como sólidos ou cristais pré-formados, ocorre a nucleação heterogênea, neste caso aproximando a temperatura de congelamento a temperatura de congelamento teórico (JEFFERY; AUSTIN, 1997; KOZLOWSKI, 2009).

Figura 6 - Perfil DSC de super congelamento da água.



Fonte: autoria própria.

1.6.4 Fusão

Por definição da IUPAC, “fusão é a conversão de um sólido a um líquido, pela aplicação de calor ou pressão” (IUPAC, 2005). Em relação a termodinâmica, na fusão a energia livre de Gibbs do material é zero, porém a entalpia e entropia do material crescem, assim a fusão ocorre quando a energia livre de Gibbs do líquido se torna menor que a do sólido (PONYATOVSKY; YU TONKOV, 2004).

1.6.5 Decomposição térmica

Decomposição térmica é nominada também por termólise, é compreendida como uma reação química onde uma substância química se decompõe em pelo menos duas substâncias químicas quando aquecida. Essa reação é de modo geral endotérmica devido ao aquecimento necessário para a viabilização da ruptura das ligações químicas do composto durante a decomposição. A temperatura de decomposição de uma substância é possível quando é alcançada a temperatura na qual a substância decompõe-se em menores moléculas ou em seus átomos constituintes (IONASHIRO, 2005).

1.6.6 Propriedades coligativas

De modo geral as propriedades coligativas das soluções são propriedades físicas que são somadas devido a presença de um ou mais solutos e dependem única e exclusivamente do

número de partículas que estão dispersas na solução,. Onde assim sua presença causa alterações nas temperaturas de mudanças de fase das soluções, sendo assim denominadas (ATKINS, 2001):

- Tonoscopia: diminuição da pressão máxima de vapor.
- Ebulioscopia: aumento da temperatura de ebulição.
- Crioscopia: decaimento da temperatura de solidificação.
- Osmometria: aumento da pressão osmótica

1.7 Termogravimetria

Técnica na qual se avalia a variação de massa ($\Delta m =$ ganho ou perda), sofrida por uma amostra ao ser aquecida a uma razão programada de temperatura (ΔT). À medida que algum processo, tal como: uma desidratação, decomposição, oxirredução, ocorre com a mesma, a quantitativa variação de massa, correspondente ao evento é medida por uma balança (termobalança) que, acoplada a um microprocessador, registra uma curva de variação de massa em função da variação de temperatura ($\Delta m/\Delta T$) (IONASHIRO, 2005).

Esta curva apresenta uma sequência de patamares e inflexões correspondentes aos processos ocorridos, o que permite, valendo-se de cálculos estequiométricos simples uma análise quantitativa do evento, ou seja, pode-se, por exemplo, determinar o número total de moléculas de água presentes, e se estão fracamente ou fortemente ligadas ao composto em estudo; pode-se também avaliar se o processo de decomposição se dá em uma ou mais etapas, e se em várias etapas, quais fragmentos estão sendo eliminados, assim como o grau de pureza da amostra, entre outras possibilidades (IONASHIRO, 2005).

Como apresentado na figura 7 para que tal análise possa ser realizada, é necessário o aparato composto por um forno de cerâmica com aquecimento por resistência, suporte para cadinho e cadinho de platina, para amostra, entrada e saída de ar, tanto para resfriamento quanto para atmosfera de trabalho, quando inerte N_2 e oxidava O_2 e sensor de temperatura. Na figura 8 é apresentado um cadinho de platina, com amostra de leite.

Figura 7 - Esquema forno TG, entradas e saída de gases; cadinho de platina;



Fonte: adaptado de (TA, 2014)

Figura 8 - Cadinho de platina com amostra de leite.

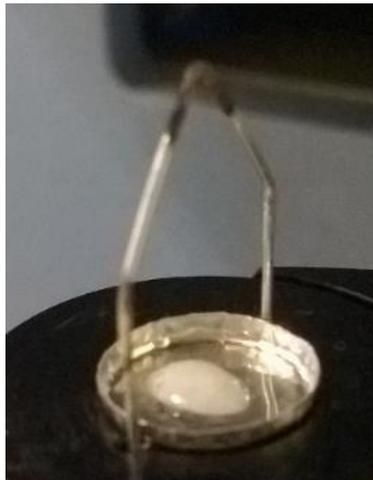


Imagem: autoria própria

1.7.1 Termogravimetria Derivada

Recurso matemático que através da derivada primeira da curva TG, transforma uma inflexão num pico, cuja área é proporcional a variação de massa ocorrida, além de mostrar os limites de temperatura onde cada evento ocorre (inicial: T_i) e (final: T_f), respectivamente, assim como a temperatura de pico que indica a inflexão máxima da curva. Permite a determinação do número de etapas de reação em caso de processos consecutivos (IONASHIRO, 2005).

1.8 Coeficiente de correlação de Pearson

Ferramenta estatística desenvolvida por Karl Pearson e Francis Galton que possibilita o estudo do grau de relações por associação bivariada de duas variáveis, apresentando assim a direção e o grau de relação linear entre duas variáveis, conforme equação 4 (FILHO; JÚNIOR, 2009).

Equação 4 - Correlação de Pearson

$$R = \frac{1}{n-1} \sum \left(\frac{xi - \bar{X}}{Sx} \right) \left(\frac{yi - \bar{Y}}{Sy} \right)$$

Fonte: adaptado de (FILHO; JÚNIOR, 2009)

O coeficiente é relevante na compreensão de correlação e linearidade, ao afirmar que quaisquer variáveis apresentam correlação, referimos que as variáveis podem se associar a partir da semelhança da distribuição de seus escores, ou associar a partir das frequências ou compartilhamento de variâncias (FILHO; JÚNIOR, 2009).

A interpretação é dada pelo coeficiente de Pearson (R) que varia de - 1 a 1, onde o sinal positivo ou negativo indica a direção do relacionamento, crescente ou decrescente, respectivamente, e valor indica a força da relação entre as variáveis, quando mais próximo a - 1 ou 1, melhor a correlação, e quando mais próximo a 0 indica a inexistência de correlação entre as variáveis (FILHO; JÚNIOR, 2009).

Esse estudo foi realizado almejando compreender e proporcionar base de conhecimento para investigação de comportamento térmico do leite de acordo com a presença de adulterantes amplamente utilizados na falsificação do produto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento térmico do leite através de análises térmicas de substâncias utilizadas na adulteração do leite, visando compreender sua relação com a mudança de concentração de adulterantes e determinação de razão de aquecimento mais eficiente para seu estudo, visando a elaboração de procedimento que possa ser adotado como meio de análise eficiente para detecção de adulterantes.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar o comportamento e as propriedades físico-químicas do leite em diversas concentrações de adulterantes presentes no meio.
- Qualificação de espécies que adulteram os padrões do leite comercial por: adulteração do teor de água, adição de peróxido de hidrogênio, formol e ureia.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostragem

Para este estudo fora utilizado leite bovino, proveniente de uma vaca da raça Holandesa alimentada com pasto, criada em fazenda nas redondezas da cidade de Campo Grande, Mato Grosso do Sul; para o estudo fora utilizado leite *in natura*, não pasteurizado, recolhido semanalmente, o leite fora obtido por ordenha manual. O leite fora armazenado em geladeira, em recipiente hermético.

3.2 Contaminação

A fim de realizar a contaminação do leite para o estudo, fora utilizado a relação volume:volume 1, 2, 3, 4, 5 e 10 % contaminante(s):leite, com sua soma o volume final de 10 mL. A contaminação controlada do leite fora realizada no dia de sua análise, com as seguintes combinações:

- Formaldeído – leite
- Peroxido de hidrogênio – leite
- Ureia – leite
- Formaldeído : peróxido de hidrogênio – leite
- Formaldeído : ureia – leite
- Peroxido de hidrogênio : ureia – leite

No estudo a realização do estudo com os três contaminantes não foi julgado necessário pois esse tipo de contaminação tripla não ocorre por tornar inviável a distribuição do leite.

3.2.1 Reagentes

- Formaldeído – Dinâmica Química Contemporânea LTDA. CAS [05-00-0]; FORMALDEÍDO P.A – ACS. Lote 62774; 10/2013; teor 36,5-38%
- Peróxido de hidrogênio – Dinâmica Química Contemporânea LTDA. CAS [7722-84-1]; PEROXIDO DE HIDROGÊNIO P.A – ACS. Lote 69733; 09/2014; teor 35%
- Uréia – Dinâmica Química Contemporânea LTDA. CAS [57-13-6]; UREIA P.A – ACS; lote 69357; 08/2014; teor 99%

3.3 Razoes de aquecimento

O estudo do comportamento do leite foi realizado nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para que pudesse ser avaliada qual apresentaria melhor resolução e eficiência na determinação da presença dos contaminantes estudados e variações das propriedades coligativas estudadas.

3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-Q20 da TA Instrumentos (figura 9), utilizando-se como suporte de amostra, cadinhos de alumínio com tampa perfurada, e como referência, um cadinho similar, vazio, atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 5 , 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Este equipamento pertence ao laboratório de química analítica do curso de Química.

As curvas foram realizadas na faixa de temperatura iniciando em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura final $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 9 – Equipamento DSC-Q20 TA Instruments.



Imagem: autoria própria.

Para as análises foram utilizados cadinhos de alumínio da TA INSTRUMENTS cadinhos de alumínio *Tzero pan* 901683.901 e tampa hermética *Tzero Hermetic Lid* 901684.901. As curvas foram realizadas com cadinhos fechados com auxílio de uma prensa da fabricante.

3.5 Termogravimetria

As curvas TG-DTG foram obtidas no equipamento TGA-Q50 da TA Instruments – figura 10, em atmosferas de nitrogênio, com fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 5, 10 e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em cadinhos de platina (Pt) como suporte. Este equipamento pertence ao laboratório LP6 do Instituto de Química da UFMS.

As curvas TG foram realizadas no intervalo de temperatura tendo início em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura final $450 \text{ }^\circ\text{C}$, com cadinho de platina modelo 962018.906.

Figura 10 – Equipamento TGA – Q50 TA Instruments.



Imagem: autoria própria

3.5.1 Termogravimetria Derivada

Recurso matemático que através da derivada primeira da curva TG, transforma uma inflexão num pico, cuja área é proporcional a variação de massa ocorrida, além de mostrar os limites de temperatura onde cada evento ocorre (inicial: T_i) e (final: T_f), respectivamente, assim como a temperatura de pico que indica a inflexão máxima da curva. Permite a determinação do número de etapas de reação em caso de processos consecutivos (IONASHIRO, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influências no comportamento térmico

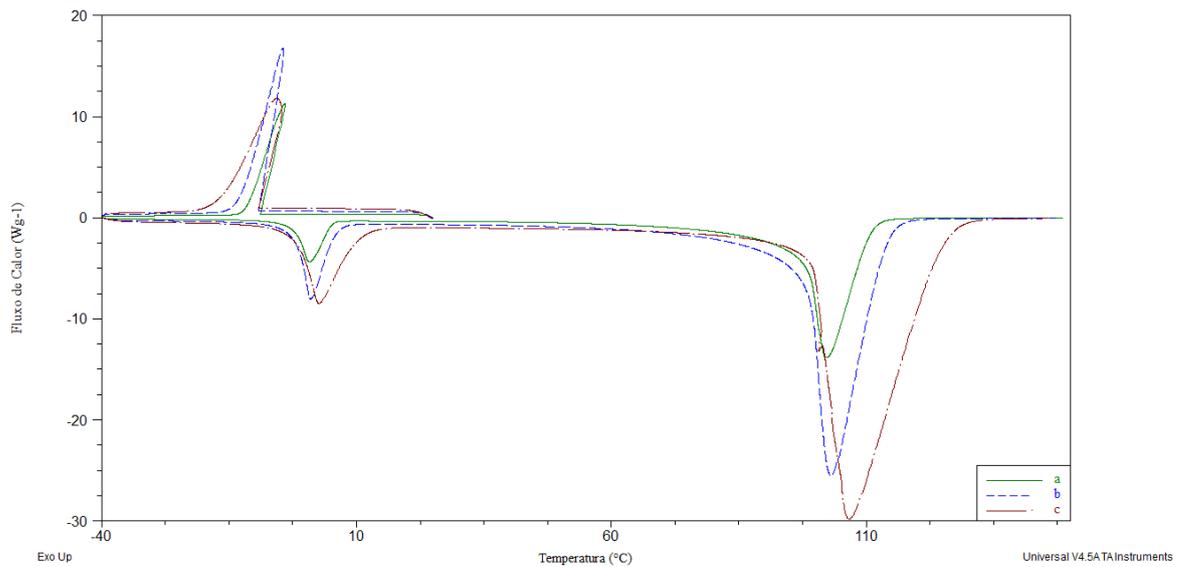
A tendência comportamental do leite é dada relacionando as concentrações de contaminantes e a razão de aquecimento, assim proporcionando um padrão de comportamento térmico nas três etapas de mudanças de estado da fase aquosa, alterando as faixas iniciais e finais de temperatura das etapas e suas respectivas entalpias.

Percebemos que tem direta influencia na determinação da energia e etapas das mudanças de estado da composição da matriz, quando em baixas razões de aquecimento, como na figura

11, as mudanças ocorrem em temperaturas menores aos valores para solidificação, fusão e solidificação, assim como suas entalpias de mudanças de fase.

A fim de discussões as curvas realizadas na razão de aquecimento $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ apresentaram melhor resolução expondo eficientemente a os eventos investigados.

Figura 11 - Influências da razão de aquecimento no comportamento térmico do leite puro em razões de aquecimento distintas. a = $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; b = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; c = $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; curvas realizadas na faixa de -40 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

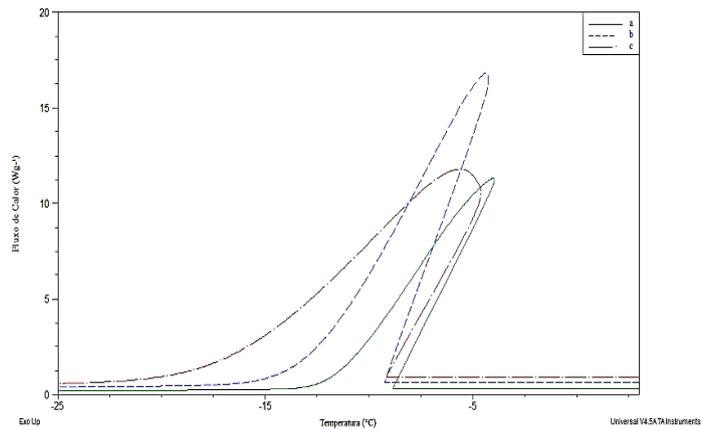


Fonte: autoria própria

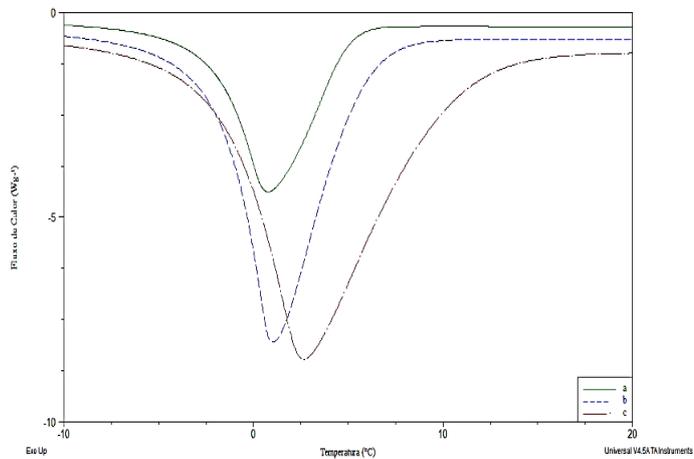
Na figura 12, com a ampliação de cada mudança de fase, é possível verificar as alterações que a razão de aquecimento causa a cada curva.

Figura 12 – Ampliação da figura 11; figura 12.1. Solidificação do leite; figura 12.2 fusão do leite; figura 12.3 vaporização do leite; onde a = 5 °C min⁻¹; b = 10 °C min⁻¹; c = 15 °C min⁻¹.

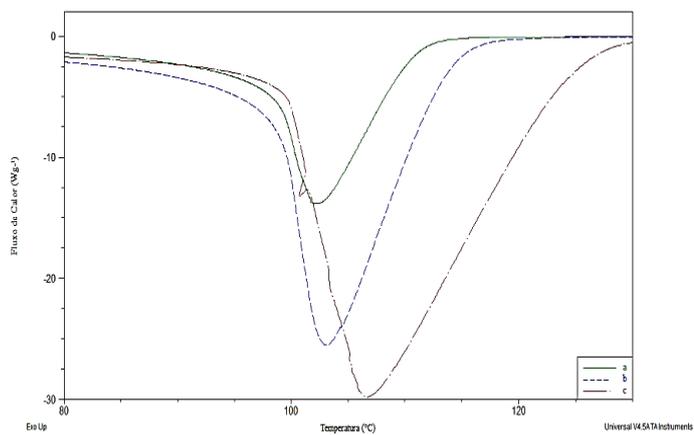
1.



2.



3.



Fonte: autoria própria

4.2 Formaldeído

Nas curvas são apresentadas a progressão das curvas de DSC do leite aditado com formaldeído, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min⁻¹, onde há considerável

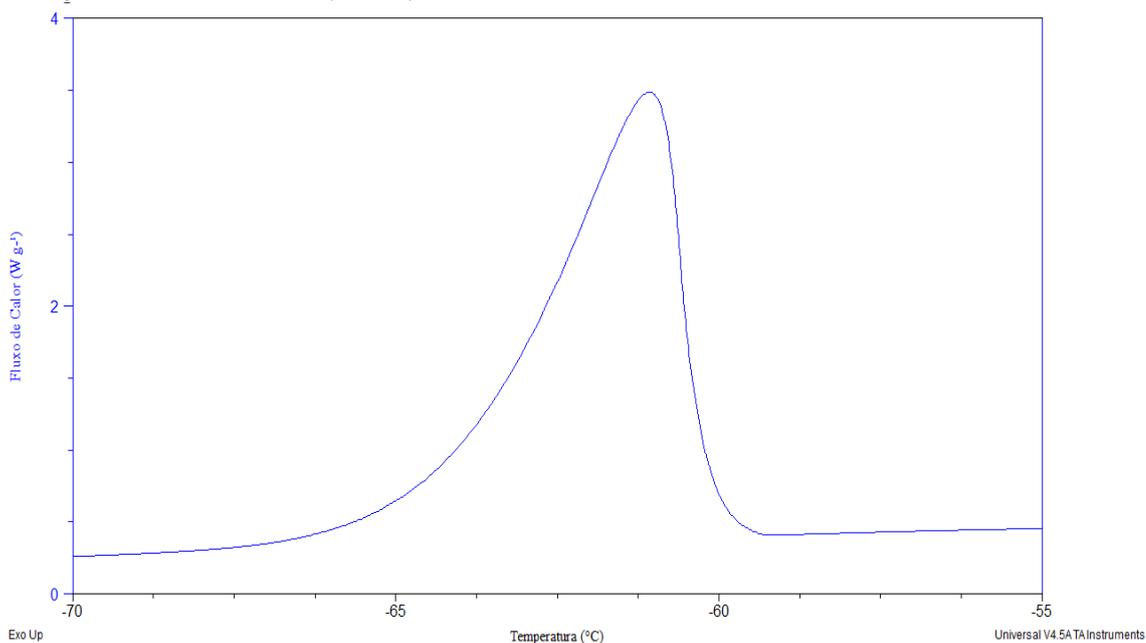
deslocamento nas temperaturas de solidificação e deslocamento e diminuição das entalpias nas mudanças de estado, na fusão e termo decomposição, indicando que baixas concentrações, independentemente da razão de aquecimento, há a obtenção de mudanças das características de comportamento do leite.

Conforme Tabela 3 apresentam, a diminuição da entalpia de solidificação; apresentando a diminuição considerável da entalpia de cada um dos processos de solidificação do leite, onde a solidificação e fusão apresentam comportamentos parecidos, tendo diminuição da entalpia em aproximadamente 42% da inicial em $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e aproximadamente 62 % da inicial em $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, todavia a vaporização apresenta comportamento oposto, apresentando aumento da entalpia em 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mostrando-se quase estável e diminuição na concentração 1 % em 43 % da entalpia e progressivo aumento conforme aumento das concentrações em $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Pela análise dos gráficos e suas projeções lineares, que proporcionam o coeficiente de correlação aponta que a variação da concentração é proporcional à mudança das temperaturas e com a concentração mínima aditada, é percebido uma grande variação entalpia. A razão de aquecimento $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ se mostrou mais eficiente pela rapidez de análise e melhor resolução dos dados obtidos, onde sua entalpia inicial, do leite puro passa de $-432,60\text{ J g}^{-1}$ para $-215,20\text{ J g}^{-1}$.

A figura 13 apresenta o perfil do formaldeído em solução, nomeado formol; a solidificação do formol não pôde detectada pois é muito menor que o limite do equipamento, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, todavia é notável o deslocamento causado pelo aditado a água, diminuindo em $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura de solidificação da água, e alteração do perfil da curva, que apresentaria o perfil de super-solidificação.

Figura 13 - perfil DSC formaldeído (formol).



Fonte: autoria própria.

4.2.1 Solidificação

A tabela 3 apresentam as pequenas variações de entalpias nas razões de aquecimento 10 e 15 °C min⁻¹, diminuição da energia liberada no processo de solidificação, pela contribuição do formaldeído, alterando em até 271 J g⁻¹ em 5 °C min⁻¹ e até 100 J g⁻¹ a energia de solidificação do leite puro e com a maior concentração. Representando a relação direta entre a temperatura de solidificação e a concentração de formaldeído.

As variações de temperaturas apresentadas têm em média variação de 10 °C, que apresenta grande relevância na determinação das mudanças das propriedades do leite, acusando assim a presença de contaminante.

Tabela 3 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 432,60	- 215,00	- 212,20	- 205,10	- 177,50	- 197,40	- 160,80	0,6331
10 °C min⁻¹	- 236,20	- 166,00	- 199,20	- 201,60	- 176,20	- 159,70	- 132,80	0,8083
15 °C min⁻¹	- 222,90	- 223,10	- 206,70	- 177,00	- 171,10	- 161,10	- 127,50	0,9588
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 3,93	- 6,87	- 7,26	- 6,91	- 11,27	- 10,82	- 11,19	- 0,8069
10 °C min⁻¹	- 4,01	- 7,02	- 8,69	- 8,33	- 10,23	- 12,60	- 15,64	- 0,9587
15 °C min⁻¹	- 6,73	- 6,90	- 7,93	- 10,12	- 10,12	- 13,52	- 16,95	- 0,9737
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 9,68	- 12,31	- 12,92	- 14,24	- 16,91	- 18,05	- 17,10	- 0,7979
10 °C min⁻¹	- 11,04	- 14,63	- 16,89	- 17,56	- 18,97	- 19,70	- 25,43	- 0,9707
15 °C min⁻¹	- 16,20	- 16,17	- 19,14	- 19,20	- 24,34	- 25,78	- 27,21	- 0,8997

Fonte: autoria própria.

Para melhor compreensão dos dados, a projeção da tabela 3 (ANEXO VII), os gráficos apresentados possibilitam a visualização das variações.

4.2.2 Fusão

A tabela 4 apresenta a diminuição da entalpia apresenta comportamento parecido ao da solidificação, pois há grande contribuição do formaldeído nesta mudança de fase. Assim como na solidificação a fusão também apresenta papel importante na discussão da presença de adulterantes no leite, uma vez que apresenta decaimento considerável da temperatura inicial e final em relação ao aumento da concentração de contaminante. O como fator R apresentado, aponta que há correlação e explicação dos eventos, entre variação das concentrações com o decaimento da temperatura nessa etapa.

Tabela 4 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	440,70	227,40	219,90	191,20	193,70	198,30	160,10	- 0,6517
10 °C min⁻¹	233,40	173,10	203,40	212,50	183,30	146,50	132,50	- 0,8100
15 °C min⁻¹	236,20	225,50	184,30	178,00	182,00	148,00	140,20	- 0,8775
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 1,62	- 3,63	- 5,28	- 7,12	- 10,44	- 11,44	- 11,38	- 0,8483
10 °C min⁻¹	- 1,59	- 3,83	- 5,79	- 1,06	- 10,31	- 11,05	- 15,98	- 0,8885
15 °C min⁻¹	- 1,20	- 4,52	- 6,47	- 6,48	- 10,17	- 11,54	- 15,13	- 0,9518
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	1,70	0,32	- 1,12	- 1,68	- 3,94	- 4,18	- 4,38	- 0,8454
10 °C min⁻¹	1,76	0,47	- 0,38	- 7,05	- 3,20	- 3,69	- 6,40	- 0,7515
15 °C min⁻¹	3,33	0,63	- 0,02	- 1,57	- 2,79	- 2,89	- 6,61	- 0,9642

Fonte: autoria própria

4.2.3 Termo decomposição

Analisando as mudanças de entalpia apresentados na tabela 5, e a linear de cada razão de aquecimento, a evidencia da inatividade do formaldeído nessa etapa é verídica, não podendo assim ser utilizado como parâmetro na determinação de adulterantes. Há baixa variação de temperatura baixa, e irregular aponta que essa etapa não apresenta relevância na determinação de contaminantes no leite, assim como apresentado pelos fatores R.

Tabela 5 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	3109,00	1764,00	1863,00	1863,00	2075,00	2242,00	1839,00	- 0,3974
10 °C min⁻¹	1803,00	1391,00	1831,00	1838,00	1907,00	1812,00	1938,00	0,5306
15 °C min⁻¹	1665,00	1829,00	1769,00	1660,00	1855,00	1847,00	1840,00	0,5208
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	
5 °C min⁻¹	95,14	94,45	93,33	98,30	100,39	97,73	97,61	0,5003
10 °C min⁻¹	98,66	99,90	96,08	98,56	98,83	99,85	96,92	- 0,2998
15 °C min⁻¹	99,61	94,24	96,93	96,70	97,76	96,85	97,04	- 0,0499
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	
5 °C min⁻¹	102,91	102,77	101,41	101,83	101,62	103,42	103,00	0,2620
10 °C min⁻¹	103,81	103,97	105,63	104,01	103,91	104,82	107,67	0,8158
15 °C min⁻¹	107,25	107,65	103,86	106,79	105,50	108,25	105,71	- 0,1559

Fonte: autoria própria.

A tabela 5 apresenta no ANEXO IX suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

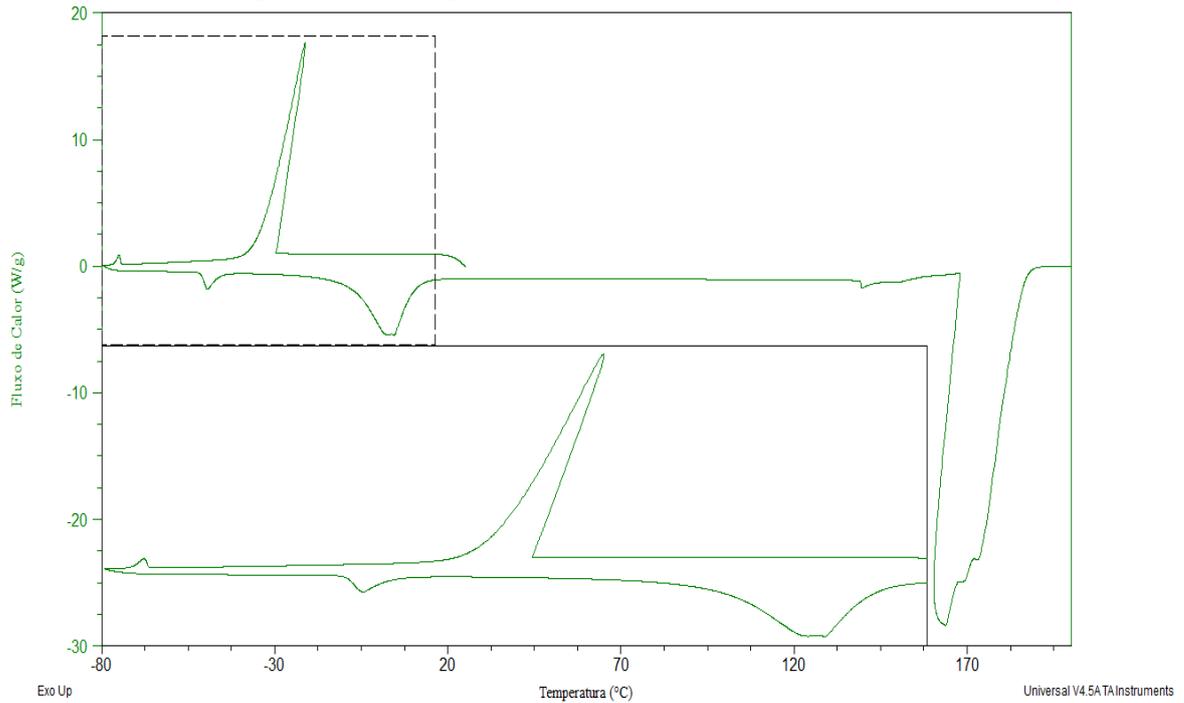
4.3 Peróxido de Hidrogênio

As curvas apresentam o comportamento do leite aditado com ureia nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹, assim como na contaminação do formaldeído, as mudanças de temperatura nas etapas de solidificação e fusão se apresentam de grande relevância na mudança de temperaturas e valores de entalpias.

A segunda mudança de fase, fusão, não apresentou relevância na determinação de parâmetros ou comportamento que pudesse indicar que há contaminante presente na amostra. As entalpias ao longo do processo, de modo geral se mantiveram constantes, exceto na razão de aquecimento 5 °C min⁻¹, porém como as temperaturas apresentadas nesta razão tem variação de 1 a 2 °C, não é adequado considerar essa mudança de entalpia, pois demais fatores, como a pressão da panela ou sistema, podem proporcionar a variação. O mesmo efeito foi apresentado na vaporização nas entalpias e variações de temperatura.

Na figura 14 é apresentado o perfil da curva DSC do peróxido de hidrogênio 35% volume-volume peróxido de hidrogênio:água, neste é possível visualizar o decaimento considerável em aproximadamente 30 °C da temperatura de solidificação da água, decaindo de 0 °C para - 30 °C.

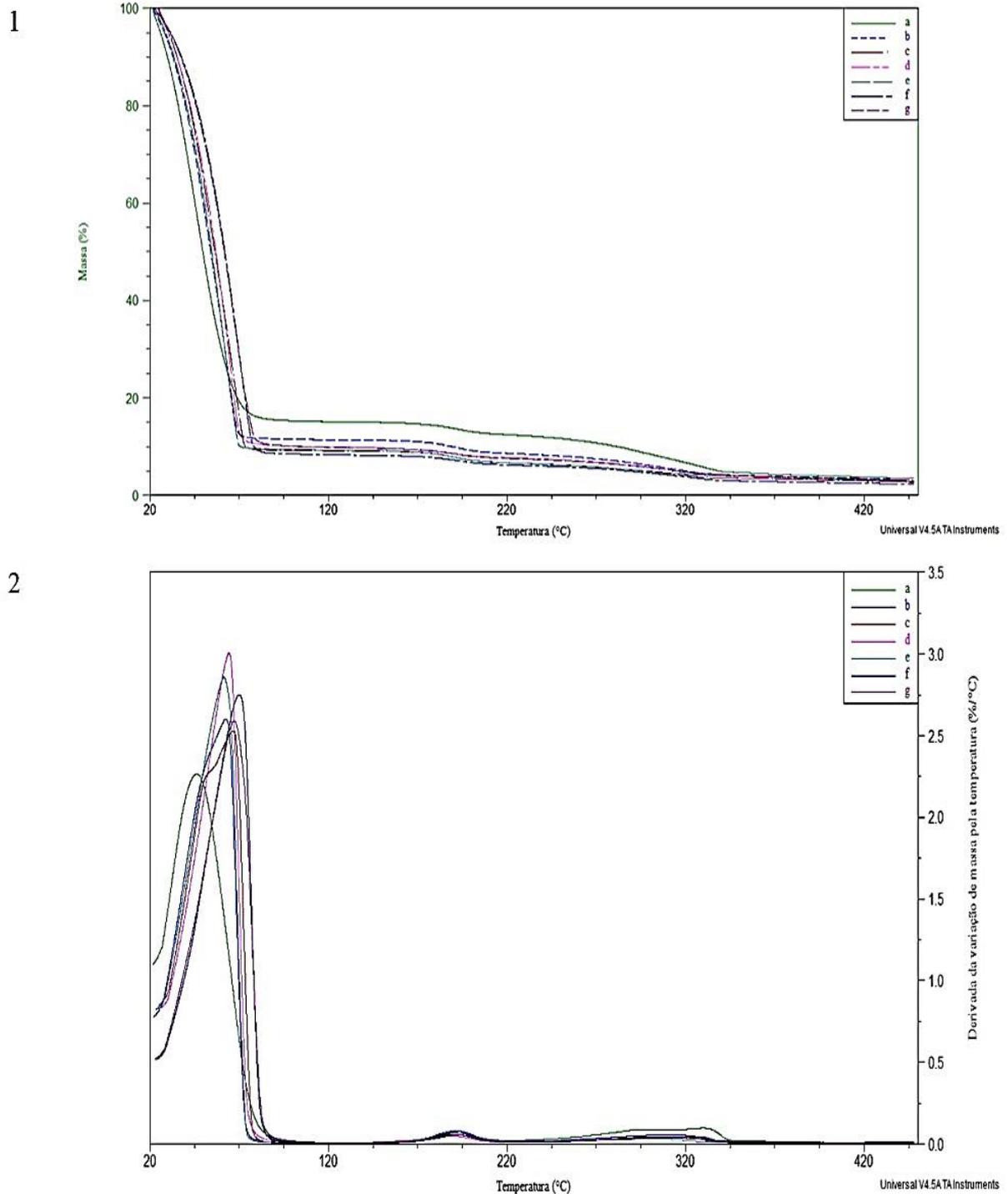
Figura 14 - Curva DSC do peróxido de hidrogênio 35%



Fonte: autoria própria.

Apresentado na figura 15, a curva TG, demonstra a comportamento padrão apresentado pelos contaminantes deste estudo, em comportamento padrão, com perda de água, aproximadamente 85% do seu volume, mas sem registros relevantes em variações de massa relacionadas a presença de adulterantes.

Figura 15 – Curva TG do leite aditado com peróxido de hidrogênio: 1) TG; 2)DTG; . Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite.



Fonte: autoria própria.

A curva TG de leite adulterado com peróxido, apresentada na figura 15, foi colocada como representativa de todas as curvas TG, uma vez que apresentam comportamentos muito similares, de modo que não mostram eventos com características individuais significativas que mereçam discussões detalhadas. As curvas TG poderão ser avaliadas em trabalhos futuros.

4.3.1 Solidificação

Na solidificação a amostra com peróxido de hidrogênio apresentou comportamento de mudança entálpica atípica, onde há mudanças crescentes e decrescentes de entalpia, de acordo com a concentração e razão de aquecimento como apresentado na Tabela 6, nas razões de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, não apresentam variação relevante em sua entalpia, assim como nas temperaturas iniciais e finais.

Apresentam comportamentos de mudança de entalpia quase inalterados, vide tabela 6, desde as amostras com 0 % a 10% de concentração peróxido de hidrogênio:leite, embora apresente mudanças ao longo das concentrações, do leite puro ao leite com 10% de peróxido de hidrogênio, a entalpia final, média linear apresenta pouca mudança de angulação. Que implica em coeficiente de correlação próximo a 0 e assim a baixa ou quase nenhuma contribuição do peróxido de hidrogênio a quaisquer mudanças de fase do leite.

Tabela 6 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

	Entalpia (J g^{-1})							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 432,60	- 211,00	- 210,70	- 131,30	- 258,90	- 232,30	- 187,10	0,4511
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 236,20	- 126,70	- 243,00	- 232,80	- 285,00	- 178,10	- 215,30	- 0,0755
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 222,90	- 229,10	- 231,00	- 436,00	- 247,30	- 261,40	- 240,20	- 0,0175
	Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 3,93	- 4,50	- 10,81	- 5,06	- 3,74	- 3,65	- 8,25	- 0,2623
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 4,01	- 5,13	- 5,33	- 5,91	- 4,43	- 4,65	- 6,53	- 0,6486
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 6,73	- 7,38	- 6,83	- 14,26	- 4,77	- 5,45	- 6,38	0,1766
	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 9,68	- 11,52	- 17,18	- 11,47	- 10,32	- 11,69	- 15,00	- 0,3705
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 11,04	- 13,04	- 13,84	- 14,95	- 14,04	- 13,60	- 15,12	- 0,7141
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 16,20	- 20,29	- 16,98	- 25,95	- 15,60	- 17,22	- 17,85	0,0776

Fonte: autoria própria.

A tabela 6 tem suas representações gráficas no ANEXO XI, a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.3.2 Fusão

Como apresentado na tabela 7, embora haja variação, decaimento térmico, a variação não pode ser considerada ponto relevante a indicação de presença ao adulterante peróxido de hidrogênio, pois a variação de 1 °C pode ser causada por inúmeros fatores, além da presença de adulterantes, como a mudança da concentração de água no leite, estresse da vaca, mudanças climáticas, assim embora apresente boa correlação R nas temperaturas iniciais e finais, principalmente nas razões de aquecimento 5 e 15 °C min⁻¹, a variação de temperatura e entalpia não pode ser necessariamente ligada a presença como único fator desta variação.

Tabela 7 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5° C min⁻¹	440,70	207,60	219,1	155,70	266,40	245,00	203,90	- 0,4209
10 °C min⁻¹	233,40	135,70	261,20	259,10	256,60	189,20	236,90	0,1759
15 °C min⁻¹	236,20	248,40	251,90	500,20	253,00	280,00	256,50	- 0,0036
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5° C min⁻¹	- 1,62	- 1,37	- 1,56	- 1,17	- 1,32	- 1,58	- 2,90	- 0,7895
10 °C min⁻¹	- 1,59	- 1,10	- 1,52	- 1,22	- 1,37	- 1,42	- 2,44	- 0,7717
15 °C min⁻¹	- 1,20	- 1,63	- 1,12	- 0,85	- 1,32	- 1,70	- 2,42	- 0,7676
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5° C min⁻¹	1,70	1,27	0,96	1,32	1,54	1,20	3,35	0,7759
10 °C min⁻¹	1,76	1,89	2,19	2,91	2,12	1,19	2,41	0,1731
15 °C min⁻¹	3,33	3,75	3,35	2,58	2,53	2,85	2,62	- 0,6643

Fonte: autoria própria.

A tabela 7 apresenta no ANEXO XII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.3.3 Termo decomposição

Na termo decomposição não é possível detectar variações relevantes tanto na entalpia, quanto nas variações de temperaturas iniciais e finais. De modo que para este contaminante essa faixa de temperatura não pode ser utilizada para parâmetros de avaliação da presença de peróxido de hidrogênio.

Tabela 8 - Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	3109,00	1560,00	1617,00	1056,00	1876,00	1731,00	1524,00	- 0,4093
10 °C min⁻¹	1803,00	959,36	1821,00	1834,00	1904,00	1360,00	1709,00	0,1359
15 °C min⁻¹	1665,00	1739,00	1761,00	3545,00	1827,00	1931,00	1832,00	0,0081
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	95,14	90,55	91,95	88,70	96,63	97,75	97,90	0,5817
10 °C min⁻¹	98,66	88,36	98,29	98,23	98,88	98,20	100,58	0,4879
15 °C min⁻¹	99,61	99,53	99,66	98,66	99,70	99,44	99,51	- 0,0250
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	102,91	100,55	101,54	99,52	102,79	102,72	107,90	0,7881
10 °C min⁻¹	103,81	100,79	105,66	105,88	104,03	102,70	106,54	0,4919
15 °C min⁻¹	107,25	108,11	107,91	105,69	104,68	105,72	107,40	- 0,1799

Fonte: autoria própria.

A tabela 8 apresenta no ANEXO XIII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

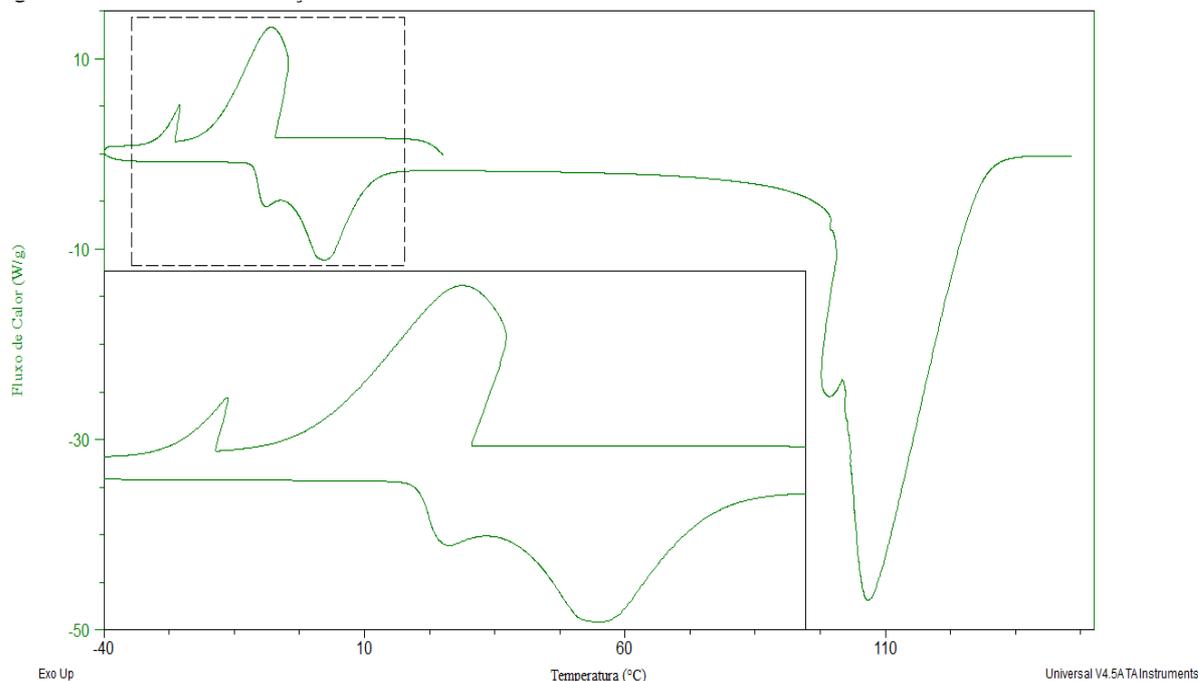
4.4 Ureia

As curvas DSC das apresentam os comportamentos térmicos do leite aditado com ureia, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min⁻¹, apresentando que pequenas variações no comportamento, deslocamento de temperaturas das mudanças de fase e áreas das curvas, principalmente na fusão e vaporização. Todavia há importantes mudanças nas temperaturas iniciais e finais de solidificação, embora apresentasse pequena variação da entalpia de solidificação.

Neste ponto, com a menor concentração de ureia no leite, as temperaturas finais e iniciais apresentam grande mudança, possibilitando assim a investigação da presença de adulterações no leite, apresentando ΔT_i - 3,93 °C para - 11,03 °C e ΔT_f - 9,68 °C para - 20,39 °C, em razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, ΔT_i de - 4,01 para - 13,00 °C e ΔT_f de - 11,04 para - 24,76 °C em 10 °C min⁻¹ e ΔT_i de - 6,73 para - 8,9 e ΔT_f de - 16,20 para - 22,51 em 15 °C min⁻¹.

Para determinação de sua presença, as etapas de fusão e vaporização não apresentaram mudanças significativas em seu comportamento, sendo assim a solidificação de grande importância para percepção de adições ao leite.

Figura 16 - Curva DSC solução de ureia 1 mol L⁻¹



Fonte: autoria própria.

4.4.1 Solidificação

Como apresentado na tabela 9, embora haja considerável mudança entálpicas e temperaturas iniciais e finais nas concentrações 0% para 1% em $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo responsável pelo deslocamento da angulação de sua respectiva linear, o comportamento das razões de aquecimento apresentadas se manteve constante, implicando na ausência de relação entre entalpia e a concentração dos adulterantes.

Tabela 9 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g^{-1})								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 432,60	- 225,10	-231,30	- 219,70	- 206,40	- 227,10	- 234,30	0,4402
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 236,20	- 232,80	- 222,10	- 228,30	- 195,40	- 219,20	- 230,40	0,1603
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 222,90	- 226,80	- 234,70	- 232,10	- 238,00	- 188,30	- 243,40	- 0,1521
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 3,93	- 12,22	- 10,84	- 12,42	- 13,79	- 7,86	- 11,03	- 0,2766
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 4,01	- 10,83	- 13,54	- 11,21	- 12,52	- 13,86	- 13,00	- 0,5761
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 6,73	- 10,76	- 12,40	- 10,53	- 11,04	- 16,80	- 18,19	- 0,0654
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 9,68	- 20,97	- 21,74	- 22,06	- 22,39	- 15,69	- 20,39	- 0,2987
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 11,04	- 24,63	- 23,31	- 23,18	- 23,73	- 26,07	- 24,76	- 0,5323
$15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	- 16,20	- 25,63	- 25,18	- 25,45	- 22,73	- 28,90	- 22,51	- 0,2266

Fonte: autoria própria.

A tabela 9 apresenta no ANEXO XV suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.4.2 Fusão

A tabela 10 apresenta as variações entálpicas e de temperaturas iniciais e finais da etapa de fusão. Nesta é perceptível a variação de temperatura, inferior a 2 °C, o que implica na impossibilidade de restringir a variação a presença do contaminante, podendo esta variação ser relacionada a mudanças climáticas, estresse do animal, diferença de unidade do ambiente, entre várias outras possibilidades,

Apesar da tabela 10 apresentar bom coeficiente de correlação para as temperaturas iniciais de como argumentado a variação de temperatura na fusão não pode ser considerado relevante na determinação deste contaminante.

Tabela 10 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

	Entalpia (J g⁻¹)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	440,70	246,40	255,20	254,90	255,50	247,50	263,10	- 0,4262
10 °C min⁻¹	233,40	263,40	217,60	263,90	226,20	253,50	258,20	0,3046
15 °C min⁻¹	236,20	251,10	268,00	265,30	266,40	213,00	269,60	0,2120
	Temperatura inicial (°C)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 1,62	- 1,65	- 1,87	- 1,76	- 2,24	- 1,84	- 2,29	- 0,8135
10 °C min⁻¹	- 1,59	- 1,96	- 2,03	- 1,66	- 1,74	- 1,87	- 2,46	- 0,7524
15 °C min⁻¹	- 1,20	- 2,04	- 1,38	- 1,90	- 1,73	- 1,53	- 2,70	- 0,7579
	Temperatura final (°C)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	1,70	0,59	0,88	1,59	1,43	1,87	0,25	- 0,4076
10 °C min⁻¹	1,76	2,28	1,34	1,49	2,45	3,07	1,37	- 0,0664
15 °C min⁻¹	3,33	2,71	3,68	3,38	2,34	5,28	2,58	- 0,0736

Fonte: autoria própria.

A tabela 10 apresenta no ANEXO XVI suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.4.3 Termo decomposição

A tabela 11 apresenta a termo decomposição do leite contaminado com ureia, onde é notável a baixa variação entálpica e de temperaturas, implicando assim baixa correlação desta etapa para a determinação da presença de contaminante.

Tabela 11 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	3109,00	1799,00	1872,00	1640,00	1821,00	1748,00	1895,00	- 0,4150
10 °C min⁻¹	1803,00	1852,00	1783,00	1845,00	1588,00	1799,00	1829,00	- 0,0274
15 °C min⁻¹	1665,00	1792,00	1859,00	1840,00	1850,00	1548,00	1883,00	0,2362
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	95,14	77,94	97,47	95,66	96,09	96,95	94,20	0,2724
10 °C min⁻¹	98,66	98,42	97,03	98,26	98,21	98,63	99,28	0,5263
15 °C min⁻¹	99,61	93,00	92,65	98,53	99,07	98,79	93,76	- 0,1663
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	102,91	95,49	102,35	103,04	103,05	104,21	101,28	0,1965
10 °C min⁻¹	103,81	105,45	103,11	104,22	106,05	108,30	103,81	0,1133
15 °C min⁻¹	107,25	105,50	107,82	107,56	106,02	113,27	106,16	0,0863

Fonte: autoria própria.

A tabela 11 apresenta no ANEXO XVII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.5 Formaldeído e Peroxido de Hidrogênio

A combinação de aditivos ao leite, formaldeído e peróxido de hidrogênio, apresentam considerável variação de entalpias e temperaturas iniciais e finais na solidificação e fusão, porém baixíssima contribuição a vaporização.

Relacionando as entalpias de solidificação e fusão do leite com formaldeído, leite com peróxido de hidrogênio, e leite com ambos,

Para fusão, demonstra a relevante influência que a presença dos contaminantes combinados, principalmente pela presença de formaldeído, uma vez que o peróxido de hidrogênio, como único contaminante, não apresentou relevantes mudanças do perfil da curva. Nas curvas DSC apresentam significativa alteração do valor de entalpia e seu deslocamento.

Onde apresenta queda de aproximadamente 50% da energia liberada com a solidificação, assim como no evento endotérmico, fusão, que necessita de menor energia

Apresentam relevante alteração nas temperaturas iniciais e finais de solidificação e fusão, que apresentam queda de aproximadamente 15 °C temperaturas iniciais e finais, na solidificação e de aproximadamente 15 °C.

Todavia, para a vaporização a presença dos contaminantes não se mostra relevante, pois não há qualquer alteração que mereça discussão nessa etapa, apresentando linearidade de baixa angulação.

4.5.1 Solidificação

A tabela 12 apresenta a excelente sensibilidade desta técnica para a detecção de contaminantes pelo processo de solidificação da amostra, é notável a variação de aproximadamente 16 °C no decaimento da temperatura inicial e final dos eventos. Tal comportamento também é pode ser visto na variação da entalpia deste processo, apresentando assim excelente coeficiente de correlação, onde a presença dos adulterantes tem relação direta e explicada pelo aumento da concentração destes contaminantes.

Tabela 12 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 237,20	- 210,70	- 204,10	- 195,80	- 178,90	- 179,20	- 150,50	0,9494
10 °C min⁻¹	- 237,70	- 223,50	- 190,90	- 98,80	- 165,80	- 178,10	- 127,50	0,6462
15 °C min⁻¹	- 242,00	- 205,80	- 200,10	- 202,40	- 187,80	- 180,70	- 142,30	0,9538
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 4,02	- 12,22	- 15,38	- 13,52	- 16,12	- 16,91	- 20,43	- 0,8285
10 °C min⁻¹	- 4,38	- 10,22	- 16,04	- 13,46	- 18,98	- 18,54	- 23,54	- 0,8842
15 °C min⁻¹	- 5,66	- 15,40	- 18,14	- 17,02	- 20,40	- 19,91	- 22,60	- 0,7681
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 11,52	- 24,08	- 25,45	- 23,89	- 24,39	- 27,47	- 29,90	- 0,7347
10 °C min⁻¹	- 12,73	- 22,27	- 25,24	- 21,45	- 28,67	- 28,99	- 32,48	- 0,8339
15 °C min⁻¹	- 16,95	- 26,92	- 28,72	- 27,97	- 29,69	- 29,17	- 30,40	- 0,6420

Fonte: autoria própria.

A tabela 12 apresenta no ANEXO XIX suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.5.2 Fusão

A tabela 13 apresenta também relevância na determinação da presença de contaminantes, onde há decaimento da entalpia em aproximadamente 50% a inicial, assim como a variação em aproximadamente 8°C em decaimento da temperatura inicial do evento, implicando assim na positividade para a presença de adulterantes no leite.

Tabela 13 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

	Entalpia (J g-1)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	265,80	225,10	220,80	199,60	171,10	170,00	153,80	- 0,8773
10 °C min-1	247,40	227,90	194,70	100,40	168,50	186,30	132,80	- 0,6292
15 °C min-1	257,80	222,30	214,20	218,00	204,90	191,90	158,20	- 0,9511
	Temperatura inicial (°C)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	- 2,20	- 3,54	- 4,38	- 5,07	- 7,22	- 7,97	- 10,56	- 0,9706
10 °C min-1	- 1,80	- 3,60	- 4,29	- 4,50	- 7,51	- 8,16	- 10,54	- 0,9521
15 °C min-1	- 1,63	- 2,98	- 4,16	- 5,65	- 7,63	- 7,92	- 10,47	- 0,9523
	Temperatura final (°C)							
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	0,76	0,28	- 0,54	- 0,30	- 2,08	- 2,78	- 4,33	- 0,9615
10 °C min-1	0,99	0,95	- 0,13	0,42	- 1,97	- 1,69	- 4,16	- 0,9547
15 °C min-1	2,63	2,25	0,63	0,35	- 1,81	- 2,29	- 2,59	- 0,8699

Fonte: autoria própria.

A tabela 13 apresenta no ANEXO XX suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.5.3 Termo decomposição

Na tabela 14 é possível notar que não foram apresentadas variações relevantes a investigação do comportamento térmico do leite pois nesta etapa decomposição térmica não apresenta mais relevância nem variação considerável da temperatura inicial e final deste evento.

Tabela 14 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	1928,00	1817,00	1865,00	1818,00	1813,00	1862,00	1680,00	- 0,8528
10 °C min⁻¹	1811,00	1877,00	1746,00	879,20	1646,00	1834,00	1454,00	- 0,2679
15 °C min⁻¹	1810,00	1791,00	1790,00	1832,00	1902,00	1868,00	1665,00	- 0,4959
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	97,90	96,47	85,94	96,06	97,05	97,39	96,57	0,1668
10 °C min⁻¹	98,31	98,61	97,81	98,47	97,75	95,19	97,33	- 0,4765
15 °C min⁻¹	99,17	99,66	98,62	99,12	98,45	98,03	98,21	- 0,7288
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	102,28	102,88	99,77	104,43	103,70	103,11	102,76	0,2074
10 °C min⁻¹	103,07	106,03	103,55	106,10	104,28	105,80	102,81	- 0,2571
15 °C min⁻¹	106,71	109,11	106,48	106,60	104,69	104,61	108,67	0,0865

Fonte: autoria própria.

A tabela 14 apresenta no ANEXO XXI suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.6 Formaldeído e Ureia

4.6.1 Solidificação

Conforme apresentado na tabela 15, a adição de contaminantes proporciona diminuição da energia liberada na solidificação, e comportamento semelhante diminuição da variação de temperatura inicial e final, onde chega a variar 18 °C, de acordo com a razão de aquecimento e concentração do contaminante. Para fusão a variação apresentada é evidenciada, apresentando variação, em relação as temperaturas, iniciais relevantes, porém quase constantes na temperatura final.

A diminuição das temperaturas iniciais e finais em mais de 20 °C e entalpias, em aproximadamente 50%, implicam na presença de adulterantes no leite, onde a correlação da temperatura com a concentração de adulterante é demonstrada coeficiente de correlação de cada projeção linear.

Tabela 15 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

		Entalpia (J g ⁻¹)							
		0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1		- 237,20	- 216,80	- 207,90	- 201,50	- 175,70	- 178,10	- 164,30	0,8953
10 °C min-1		- 237,70	- 219,30	- 130,80	- 202,80	- 213,30	- 172,70	- 155,90	0,5178
15 °C min-1		- 242,00	- 211,60	- 327,30	- 176,60	- 182,90	- 162,60	- 139,00	0,6550
		Temperatura inicial (°C)							
		0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1		- 4,02	- 14,01	- 14,21	- 11,82	- 19,91	- 14,07	- 18,57	- 0,6686
10 °C min-1		- 4,38	- 14,69	- 15,99	- 15,05	- 17,38	- 19,20	- 20,50	- 0,7597
15 °C min-1		- 5,66	- 14,39	- 14,64	- 16,27	- 18,93	- 21,00	- 25,66	- 0,9130
		Temperatura final (°C)							
		0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1		- 11,52	- 22,99	- 23,69	- 21,27	- 27,91	- 22,07	- 27,03	- 0,6331
10 °C min-1		- 12,73	- 24,86	- 24,31	- 26,05	- 28,89	- 28,31	- 29,96	- 0,7184
15 °C min-1		- 16,95	- 26,87	- 27,64	- 27,24	- 29,76	- 30,10	- 32,75	- 0,7796

Fonte: autoria própria.

A tabela 15 apresenta no ANEXO XXIII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.6.2 Fusão

Tabela 16 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	265,80	241,20	230,60	221,50	188,80	183,80	175,20	- 0,8809
10 °C min⁻¹	247,40	250,60	244,80	223,70	231,00	181,80	162,20	- 0,9267
15 °C min⁻¹	257,80	239,00	375,00	200,50	201,80	178,30	154,00	- 0,6262
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 2,20	- 3,36	- 4,60	- 5,71	- 8,39	- 9,22	- 11,87	- 0,9582
10 °C min⁻¹	- 1,80	- 3,72	- 5,03	- 5,92	- 8,06	- 9,10	- 11,34	- 0,9505
15 °C min⁻¹	- 1,63	- 3,38	- 4,70	- 5,33	- 8,83	- 9,06	- 12,36	- 0,9567
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	0,76	- 0,22	- 0,74	- 1,04	- 2,43	- 3,08	- 4,82	- 0,9738
10 °C min⁻¹	0,99	0,29	- 0,33	- 0,40	- 2,08	- 3,07	- 4,17	- 0,9479
15 °C min⁻¹	2,63	2,16	0,16	- 0,14	- 1,71	- 2,40	- 3,45	- 0,9166

Fonte: autoria própria.

A tabela 16 apresenta no ANEXO XXIV suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.6.3 Termo decomposição

Na tabela 17, não são notadas variações no comportamento entálpico assim como pouca variação térmica nas temperaturas iniciais e finais de termo decomposição, tornando-o assim ineficiente para a detecção destes contaminantes combinados na etapa de termo decomposição.

Tabela 17 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	1928,00	1895,00	1872,00	1834,00	1868,00	1851,00	1954,00	0,3046
10 °C min⁻¹	1811,00	1929,00	1193,00	1912,00	2203,00	1874,00	1877,00	0,2119
15 °C min⁻¹	1810,00	1818,00	3016,00	1632,00	1904,00	1774,00	1727,00	- 0,2498
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	97,90	92,42	97,41	99,79	96,35	100,28	96,68	0,1681
10 °C min⁻¹	98,31	95,99	90,69	100,55	100,53	98,66	99,77	0,3951
15 °C min⁻¹	99,17	98,72	99,14	98,00	97,77	98,40	89,55	- 0,9037
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	102,28	100,61	102,94	102,79	104,56	102,88	103,89	0,6108
10 °C min⁻¹	103,07	107,33	104,23	107,52	104,33	103,01	104,93	- 0,0793
15 °C min⁻¹	106,71	110,17	104,13	107,02	111,23	107,26	107,88	0,1123

Fonte: autoria própria.

A tabela 17 apresenta no ANEXO XXV suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.7 Peroxido de Hidrogênio e Ureia

Combinados, o peróxido de hidrogênio e ureia, apresentam relevantes dados nas mudanças de temperaturas iniciais e finais de solidificação, que apresentou diminuição das temperaturas de aproximadamente 6 °C nas iniciais e 9 °C nas temperaturas finais de solidificação.

As mudanças de fase, fusão e vaporização não geram dados que levem a discussão, pois apresenta comportamento de pouca variação das características físico químicas do leite, quando, em relação a entalpia de mudança de fase e suas temperaturas iniciais e finais.

4.7.1 Solidificação

Como apresentado na tabela 18, embora haja poucas mudanças da entalpia deste processo, há mudanças relevantes nas temperaturas iniciais e finais destes eventos. A diminuição de 6 °C nas temperaturas iniciais e 9 °C nas temperaturas finais levam a indicação da presença de adulterantes no leite.

O decaimento térmico desta etapa é importante na indicação da presença de contaminantes no leite, a fim de investigar tais mudanças no comportamento térmico e levando ao esclarecimento deste pela técnica.

Tabela 18 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	- 237,20	- 231,30	- 223,70	- 235,50	- 217,60	- 226,00	- 235,90	- 0,0314
10 °C min-1	- 237,70	- 226,50	- 222,00	- 263,20	- 235,20	- 229,70	- 236,50	- 0,0705
15 °C min-1	- 242,00	- 232,50	- 228,60	- 225,40	- 193,60	- 240,00	- 229,30	0,1575
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	- 4,02	- 11,70	- 9,86	- 12,19	- 12,82	- 12,74	- 10,14	- 0,3584
10 °C min-1	- 4,38	- 12,33	- 13,87	- 12,51	- 11,25	- 11,67	- 11,93	- 0,3566
15 °C min-1	- 5,66	- 10,06	- 15,56	- 13,85	- 9,73	- 10,67	- 12,42	- 0,3262
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min-1	- 11,52	- 20,38	- 19,24	- 21,70	- 22,31	- 22,87	- 22,45	- 0,6373
10 °C min-1	- 12,73	- 23,73	- 24,09	- 24,20	- 24,23	- 24,91	- 23,64	- 0,4626
15 °C min-1	- 16,95	- 24,77	- 26,90	- 26,70	- 23,72	- 23,56	- 25,14	- 0,3554

Fonte: autoria própria.

A tabela 18 apresenta no ANEXO XXVII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.7.2 Fusão

A tabela 19 apresenta as variações e entalpia, temperatura iniciais e finais da fusão do leite contaminado com peróxido de hidrogênio e ureia; embora haja bom coeficiente de correlação apresentado nas temperaturas iniciais do evento a baixa variação de temperatura inicial apresentada leva a avaliação da irrelevância desta etapa na investigação da presença destes contaminantes uma vez que esta pequena variação pode ser associada a demais variáveis, como mudanças de temperatura do ambiente, clima, percentual de água ou demais componentes do leite.

Tabela 19 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	265,80	231,70	221,30	267,00	244,70	260,00	254,80	0,1978
10 °C min⁻¹	247,40	246,10	254,80	262,40	263,60	268,30	261,20	0,6460
15 °C min⁻¹	257,80	271,20	244,20	264,70	215,40	273,10	258,60	- 0,0207
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	- 2,20	- 1,99	- 1,98	- 2,05	- 2,18	- 2,25	- 2,76	- 0,8703
10 °C min⁻¹	- 1,80	- 0,80	- 1,88	- 2,29	- 2,33	- 1,99	- 2,52	- 0,6465
15 °C min⁻¹	- 1,63	- 1,69	- 1,92	- 2,13	- 1,65	- 2,22	- 2,91	- 0,9023
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	0,76	0,65	0,72	1,03	1,23	0,32	0,71	- 0,0970
10 °C min⁻¹	0,99	1,45	1,44	1,64	2,22	1,96	1,14	0,0715
15 °C min⁻¹	2,63	2,88	2,20	2,43	3,36	2,48	1,79	- 0,5209

Fonte: autoria própria.

A tabela 19 apresenta no ANEXO XXVIII suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

4.7.3 Termo decomposição

Na investigação desta etapa, pela análise da termo decomposição, como apresentado na tabela 20, é demonstrada que não há alterações causadas pela presença de adulterantes na vaporização, pois nesta temperatura não há mais adulterantes presentes na amostra.

São apresentados baixa variação de entalpia, assim como de temperaturas iniciais e finais. Os coeficientes de correlação apresentam baixa força, reforçando que não há relevância e correlação do aumento de temperatura, razão de aquecimento e concentração dos contaminantes, apresentando assim que esta etapa não pode ser considerada na avaliação da presença destes contaminantes no leite.

Tabela 20 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.

Entalpia (J g⁻¹)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	1928,00	1825,00	1733,00	1908,00	1784,00	1822,00	1955,00	0,3353
10 °C min⁻¹	1811,00	1686,00	1827,00	1859,00	1914,00	1837,00	1908,00	0,6421
15 °C min⁻¹	1810,00	1829,00	1861,00	1868,00	1514,00	1926,00	1859,00	0,0714
Temperatura inicial (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	97,90	97,88	96,61	92,76	84,16	99,35	98,89	0,0705
10 °C min⁻¹	98,31	98,60	97,24	98,68	91,40	94,56	98,67	- 0,0943
15 °C min⁻¹	99,17	98,46	98,22	97,41	99,90	99,69	100,58	0,6635
Temperatura final (°C)								
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	10%	R
5 °C min⁻¹	102,28	101,78	101,98	101,74	100,27	103,64	102,61	0,2606
10 °C min⁻¹	103,07	104,19	103,14	104,53	105,62	104,67	104,09	0,3456
15 °C min⁻¹	106,71	107,83	104,40	106,44	108,13	105,46	105,11	- 0,3823

Fonte: autoria própria.

A tabela 20 apresenta no ANEXO XXIV suas representações gráficas a fim de melhor visualização das variações e linearidade do coeficiente de correlação.

5 CONCLUSÃO

O estudo qualitativo, almejando expor a presença de adulterantes, como ferramenta de determinação de presença de adulterantes em leite, por análise térmica, TG/DTG e principalmente DSC viabiliza a técnica como meio de detecção eficiente, baseando-a nos deslocamentos de temperaturas e entalpias de mudanças de fase.

Podemos afirmar que a técnica é altamente eficiente na investigação da presença de contaminante, mostrando-se relevante pois detecta considerável variação das temperaturas iniciais dos eventos de mudanças de estado da água presente no leite, especialmente nas etapas de solidificação e fusão, onde a variação de temperatura e entalpias dessas etapas.

O formaldeído, por ser um gás solubilizado, apresenta grande variação nas temperaturas de solidificação, alertando para sua presença em baixas concentrações. Tem como principal

característica o abaixamento da temperatura de solidificação, que por ser maior a temperatura esperada para o leite puro, possibilita a investigação de sua presença

O peróxido de hidrogênio, ao ser adicionado não provoca variações relevantes ao comportamento físico-químico do leite. Seu uso como clareador, controlador de pH, ou aditivo de volume, mas não apresenta alterações nas propriedades térmicas do leite.

A ureia apresenta poucas mudanças nas propriedades do leite, e pouca alteração na entalpia de mudança de fase, todavia na solidificação há considerável mudança de temperaturas em relação a concentração de ureia.

Combinando os contaminantes, é possível obter melhores resultados, pois a diferença de entalpia e temperaturas, na solidificação apresenta grande variação entre as temperaturas iniciais e finais relacionadas ao aumento de concentrações do contaminante. Na fusão há mudanças relevantes na variação de temperatura, evidenciando a presença de algum adulterante pelo abaixamento da temperatura.

Este trabalho apresenta a relevância das mudanças de fase do leite, quando há presença de contaminantes, em várias concentrações; a solidificação apresentou fundamental papel para que esse estudo e investigação pudesse ser realizado, uma vez que o abaixamento da temperatura de solidificação, de tamanha amplitude, implicando na possível presença de formaldeído ou peróxido de hidrogênio em sua composição.

Neste estudo a termo decomposição não apresentou contribuições a determinação de adulterantes ao leite, pois na faixa de temperatura de termo decomposição do leite os adulterantes, por terem ponto de ebulição baixo, já não estavam mais presentes em meio aquoso.

O estudo proporciona assim embasamento para desenvolvimento de futura metodologia de análise do leite para determinação de contaminantes e aditivos em sua composição de modo que possa viabilizar o desenvolvimento quantitativo da determinação de adulterantes em leite.

6 REFERENCIAS

ABLV. **ABLV - Associação Brasileira da Indústria de Leite Longa Vida**. Disponível em: <<http://www.ablv.org.br/fixedcontent.aspx?area=sob-tip>>. Acesso em: 8 jun. 2015.

ATKINS, P. **Atkins - Princípios de Química Incompleto Atkins - Princípios de Química**, 2001.

ATKINS, P. Peter Atkins. **New Scientist**, v. 192, n. 2578, p. 64, Nov. 2006.

ATKINS, P. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2012.

- BEHMER, M. L. A. **Tecnologia do leite: produção, industrialização e análise**. São Paulo: Editora Nobel, 1984.
- BORON, W; BOULPAEP, E. L. **Medical Physiology: A cellular and molecular approach**. Philadelphia: Elsevier Saunders, 2011.
- BRASIL. **Instrução Normativa Nº 51, De 18 De Setembro De 2002**. Brasília, Brasil, 2002.
- BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Londres: Springer, 2001.
- CASANOVA-SCHMITZ, M.; HECK, H. D. Effects of formaldehyde exposure on the extractability of DNA from proteins in the rat nasal mucosa. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 70, n. 1, p. 121–132, 1983.
- COCIMANO, M.; LENG, R. **Urea metabolism in sheep**. *Plant Science*, 1966. Disponível em: <<http://www.livestocklibrary.com.au/handle/1234/6350>>
- CUSTÓDIO LEITE, Z. T. et al. Leite e alguns de seus derivados - Da antiguidade à atualidade. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 876–880, 2006.
- DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, G. E. M. A. Formaldeído. **Julho**, p. 3, 2012.
- DRACZ, S. **Desenvolvimento de um método imunoenzimático para análise de queijo em leite**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- ELEKEIROZ, S. A. Ficha de informações de segurança de produto químico. 2014.
- EMBRAPA. **Importancia do Gado de Leite**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Leite/LeiteCerrado/importancia.html>>.
- FAVRE, H. A; POWELL, W. H. **Nomenclature of Organic Chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013.
- FILHO, D. B. F.; JÚNIOR, J. A. D. S. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. 1, p. 115–146, 2009.
- FRANCISCO, J.; MARTINS, P. DETECÇÃO DA ADIÇÃO FRAUDULENTE DE SORO DE QUEIJO EM LEITE: INTERFERÊNCIA DA ATIVIDADE DE PROTEASES BACTERIANAS Detection of fraudulent addition of whey cheese in milk: Interference of bacterial proteases activity. p. 56–65, 2009.
- FREIRE, M. F. ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LEITE CRU REFRIGERADO ENTREGUE EM UMA COOPERATIVA NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO NO ANO DE 2002 . Maitê Figueiredo Freire. 2006.
- GERBERICH, H. R.; SEAMAN, G. C. Formaldehyde. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000. p. 929–951.

GRDADOLNIK, J.; MARÉCHAL, Y. **Urea and urea-water solutions - An infrared study***Journal of Molecular Structure*, 2002.

GUIMARÃES JÚNIOR, R. et al. Uréia na alimentação da vaca leiteira. 2007.

IBGE. Indicadores IBGE. 2014.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 2005.

IUPAC. **Oligomer Molecule**. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/E02141.html>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

IUPAC. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2005. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 12, p. 2315, 2005.

JEFFERY, C. A.; AUSTIN, P. H. **Homogeneous nucleation of supercooled water: Results from a new equation of state***Journal of Geophysical Research*, 1997.

KOZLOWSKI, T. Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil-water systems. **Cold Regions Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 25–33, 2009.

KRAKOWIAK, A. et al. Airway response to formaldehyde inhalation in asthmatic subjects with suspected respiratory formaldehyde sensitization. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 33, n. 3, p. 274–281, 1998.

KRUPYANKO, V. I. Chemical principles: the quest for insight. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 10, p. 1183, May 2002.

LOOMIS, T. A. Formaldehyde toxicity. **Archives of Pathology and Laboratory Medicine**, v. 103, n. 7, p. 321–324, 1979.

LUIZ DE MATTOS, I. et al. Peróxido De Hidrogênio: Importância E Determinação. **Quim. Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.

LUNDOV, M. D. et al. Formaldehyde exposure and patterns of concomitant contact allergy to formaldehyde and formaldehyde-releasers. **Contact Dermatitis**, v. 63, n. 1, p. 31–36, 2010.

MAPA. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 51 DE 18/09/2002**BRASIL, 2002.

NEKHENDZI, E. Y.; KHARITONOV, N. P. Constantan wire strain gauges for high temperatures. **Measurement Techniques**, v. 5, n. 1, p. 31–34, Jan. 1962.

O'MALLEY, R. Physical chemistry, second edition (Atkins, P.W.). **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 2, p. A63, Feb. 1983.

PAZDRAK, K. et al. Changes in nasal lavage fluid due to formaldehyde inhalation. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 64, n. 7, p. 515–519, 1993.

PONYATOVSKY, E.; YU TONKOV, E. **Phase Transformations of Elements Under High Pressure**. Florida: CRC Press, 2004. v. 4

SAFFIOTI, W. **Fundamentos de Química**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1968.

SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades-degradações-modificações**. São Paulo: Varela, 1996.

TA. **TA INSTRUMENTS DIFFERENTIAL SCANNING Operating Instructions**New Castle, 2014.

TORRES, E. A. F. . et al. Composição centesimal e valor calórico de alimentos de origem animal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 145–150, Aug. 2000.

WIDMANN, G.; RIESEN, R. **The glass transition of water and aqueous systems****Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 1998.

ANEXO I – LISTA DE ABREVIATURAS

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

pH – Potencial Hidrogeniônico

TG – Termogravimetria

ΔH – variação de entalpia

ΔT_f - variação de temperatura final

ΔT_i – variação de temperatura inicial

ANEXO II – LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equivalente térmica a lei de Ohm; q = fluxo de calor da amostra; ΔT = diferença de temperatura entre a amostra e a referência; R = resistência do disco termoelétrico.....	20
Equação 2 – Modelo de rede térmica do arranjo celular e resultante; ΔT = temperatura medida da amostra (T_s) menos a temperatura medida na referência (T_r); ΔT_0 = temperatura medida do sensor menos a temperatura medida da amostra (T_0-T_s); T_0 = temperatura de controle; R_r = resistência termal do sensor da referência; R_s = resistência termal do sensor da amostra; C_r = capacidade calorífica do sensor de referencia; C_s = capacidade calorífica do sensor da amostra.	21
Equação 3 – Cálculo da entalpia.....	21
Equação 4 - Correlação de Pearson	26

ANEXO III – LISTA DE SÍMBOLOS

°C – graus Celsius

J g⁻¹ – Joule por grama

min – minuto(s)

mL – mililitro

R – Coeficiente de correlação de Pearson

s – segundo(s)

v/v – Relação volume-volume

ΔT – Variação de temperatura

ppm – partes por milhão

ANEXO IV – LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição do leite.....	13
Figura 2 - Estrutura do formaldeído	16
Figura 3 - Estrutura peróxido de hidrogênio	17
Figura 4 – Estrutura da ureia	18
Figura 5 - Esquema da célula DSC.....	20
Figura 6 - Perfil DSC de super congelamento da água.....	23
Figura 7 - Esquema forno TG, entradas e saída de gases; cadinho de platina;	25
Figura 8 - Cadinho de platina com amostra de leite.	25
Figura 9 – Equipamento DSC-Q20 TA Instruments.	29
Figura 10 – Equipamento TGA – Q50 TA Instruments.	30
Figura 11 - Influências da razão de aquecimento no comportamento térmico do leite puro em razões de aquecimento distintas. a = 5 °C min ⁻¹ ; b = 10 °C min ⁻¹ ; c = 15 °C min ⁻¹ ; curvas realizadas na faixa de - 40 à 150 °C.	31
Figura 12 – Ampliação da figura 9; Figura 12.1. Solidificação do leite; Figura 12.2 fusão do leite; Figura 12.3 vaporização do leite; onde a = 5 °C min ⁻¹ ; b = 10 °C min ⁻¹ ; c = 15 °C min ⁻¹	32
Figura 13 - perfil DSC formaldeído (formol).....	34
Figura 14 - Curva DSC do peróxido de hidrogênio 35%	38
Figura 15 – Curva TG do leite aditado com peróxido de hidrogênio: 1) TG; 2)DTG; . Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite.....	39
Figura 16 - Curva DSC solução de ureia 1 mol L ⁻¹	43
Figura 17 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ do leite aditado formaldeído; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão;4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite.....	77
Figura 18 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ ; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão;4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite.	78

- Figura 19 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite. 79
- Figura 20 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$: $R = 0,6331$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$: $R = 0,8083$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$: $R = 0,9588$ 80
- Figura 21 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8069$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,9587$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,9737$ 80
- Figura 22 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,7979$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,9707$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8997$ 81
- Figura 23 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,6517$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8100$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8775$ 81
- Figura 24 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8483$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8885$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,9518$ 82
- Figura 25 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8458$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,7515$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,9642$ 82
- Figura 26 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,3974$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,5306$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,5208$ 83

- Figura 27 - Gráfico das temperaturas iniciais de vaporização do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,5003; 10 °C min⁻¹ R = - 0,2998 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0499..... 83
- Figura 28 - Gráfico das temperaturas finais de vaporização do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2620; 10 °C min⁻¹ R = 0,8158 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1559..... 84
- Figura 29 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite. 85
- Figura 30 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite. 86
- Figura 31 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite. 87
- Figura 32 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,4511; 10 °C min⁻¹ R = - 0,0755 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0175..... 88
- Figura 33 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,2623; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6486 e 15 °C min⁻¹ R = 0,1766. 88

- Figura 34 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,3705; 10 °C min⁻¹ R = - 0,7141 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0776. 89
- Figura 35 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4209; 10 °C min⁻¹ R = 0,1759 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0036..... 89
- Figura 36 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R= - 0,7895; 10 °C min⁻¹ R= - 0,7717 e 15 °C min⁻¹ R= - 0,7676. 90
- Figura 37 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,7759; 10 °C min⁻¹ R = 0,1731 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,6643. 90
- Figura 38 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4093; 10 °C min⁻¹ R = 0,1359 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0081..... 91
- Figura 39 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,5817; 10 °C min⁻¹ R = 0,4879 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0250..... 91
- Figura 40 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,7881; 10 °C min⁻¹ R = 0,4919 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1799. 92
- Figura 41 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ do leite aditado ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão;.4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume ureia:leite..... 94

- Figura 42 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume ureia:leite..... 95
- Figura 43 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,4402$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,1603$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,1521$ 96
- Figura 44 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,2767$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,5761$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,0654$ 96
- Figura 45 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,2988$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,5323$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,2266$ 97
- Figura 46 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,4206$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,3046$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,2120$ 97
- Figura 47 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,8135$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,7524$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,7579$ 98
- Figura 48 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,4076$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,0664$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,0736$ 98
- Figura 49 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,4150$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = -0,0274$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,2362$ 99
- Figura 50 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas

- respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,2724$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,5263$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,1663$ 99
- Figura 51 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,1965$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,1133$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,0863$ 100
- Figura 52 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite. 101
- Figura 53 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite. 102
- Figura 54 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite. 103
- Figura 55 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,9494$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,6462$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,9538$ 104
- Figura 56 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,8285$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,8842$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,7681$ 104
- Figura 57 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5,

- 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,7347; 10 °C min⁻¹ R = - 0,8339 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,6420..... 105
- Figura 58 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,8773; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6292 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9511..... 105
- Figura 59 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9523; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9521 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9523..... 106
- Figura 60 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9615; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9547 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,8699..... 106
- Figura 61 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8528; 10 °C min⁻¹ R = - 0,2678 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,4959..... 107
- Figura 62 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1668; 10 °C min⁻¹ R = -0,4765 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,7287. 107
- Figura 63 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2074; 10 °C min⁻¹ R = - 0,2571 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0864..... 108
- Figura 64 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite. 109
- Figura 65 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico,

- solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite. 110
- Figura 66 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite. 111
- Figura 67 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,8953$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,5178$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = 0,6550$ 112
- Figura 68 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,6686$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,7597$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9130$ 112
- Figura 69 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,6311$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,7184$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,7796$ 113
- Figura 70 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,8809$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9267$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,6262$ 113
- Figura 71 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9582$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9505$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9567$ 114
- Figura 72 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento $5, 10$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; e suas respectivas tendências lineares, onde para $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9738$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9479$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $R = - 0,9166$ 114

- Figura 73 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,304; 10 °C min⁻¹ R = 0,2119 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,2498. 115
- Figura 74 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1681; 10 °C min⁻¹ R = 0,3951 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9037. 115
- Figura 75 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,6108; 10 °C min⁻¹ R = - 0,0793 e 15 °C min⁻¹ R = 0,1123. 116
- Figura 76 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite. 117
- Figura 77 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite. 118
- Figura 78 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite. 119
- Figura 79 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,0314; 10 °C min⁻¹ R = 0,0705 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1575. 120

- Figura 80 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,3584; 10 °C min⁻¹ R = - 0,3566 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3262. 120
- Figura 81 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,6373; 10 °C min⁻¹ R = - 0,4626 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3554. 121
- Figura 82 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1978; 10 °C min⁻¹ R = 0,6460 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0207. 121
- Figura 83 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8703; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6465 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9023. 122
- Figura 84 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,0970; 10 °C min⁻¹ R = 0,0715 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,5209. 122
- Figura 85 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,3353; 10 °C min⁻¹ R = 0,6421 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0714. 123
- Figura 86 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,0705; 10 °C min⁻¹ R = - 0,0943 e 15 °C min⁻¹ R = 0,6634. 123
- Figura 87 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2602; 10 °C min⁻¹ R = 0,3456 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3823. 124

ANEXO V – LISTA DE TABELAS

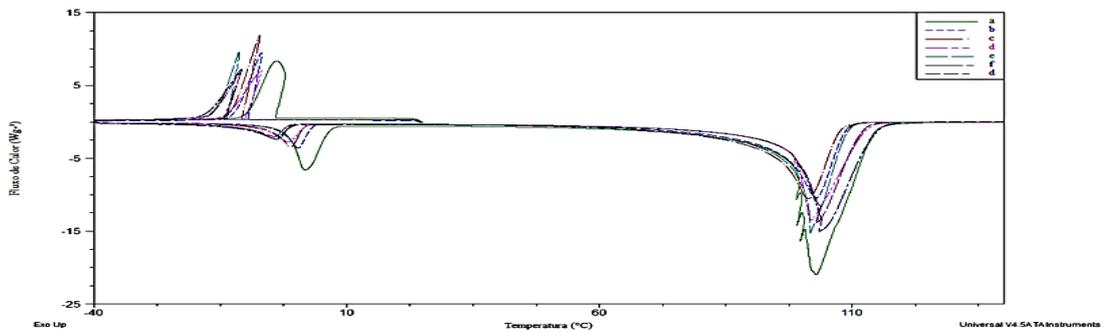
Tabela 1 - Classificações do leite por quantidade de gordura, modo de produção e forma de tratamento.	14
Tabela 2 - metodologias de análise do leite.....	15
Tabela 3 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.....	35
Tabela 4 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.....	36
Tabela 5 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.....	37
Tabela 6 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	40
Tabela 7 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	41
Tabela 8 - Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, temperaturas iniciais e finais, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.....	42
Tabela 9 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	44
Tabela 10 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	45
Tabela 11 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	46

Tabela 12 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	48
Tabela 13 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	49
Tabela 14 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e peróxido de hidrogênio em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	50
Tabela 15 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	51
Tabela 16 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	52
Tabela 17 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de formaldeído e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	53
Tabela 18 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de solidificação da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	55
Tabela 19 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de fusão da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	56
Tabela 20 – Entalpias, temperaturas iniciais e finais de termo decomposição da fase aquosa do leite, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min ⁻¹ do leite, com adição de peróxido de hidrogênio e ureia em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume.	57

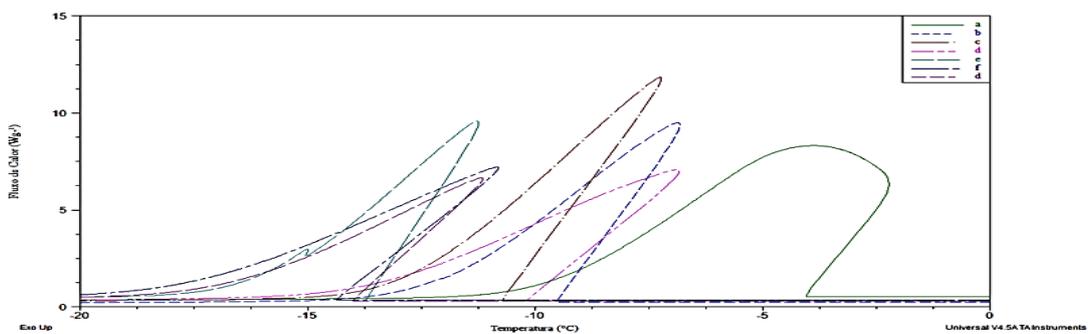
ANEXO VI – CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:LEITE

Figura 17 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite.

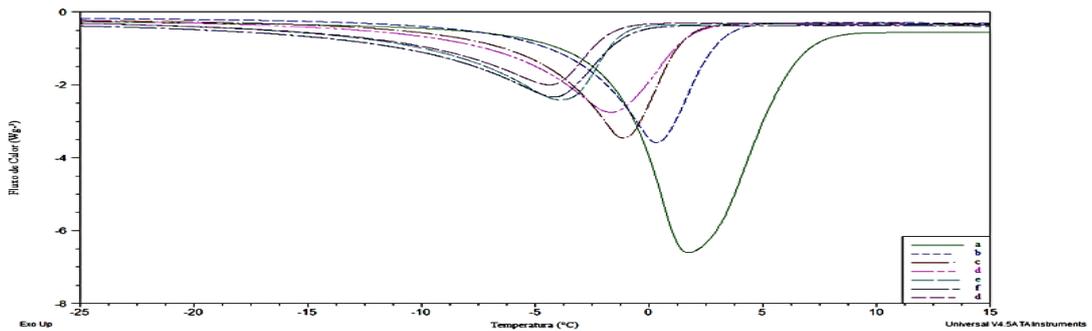
1



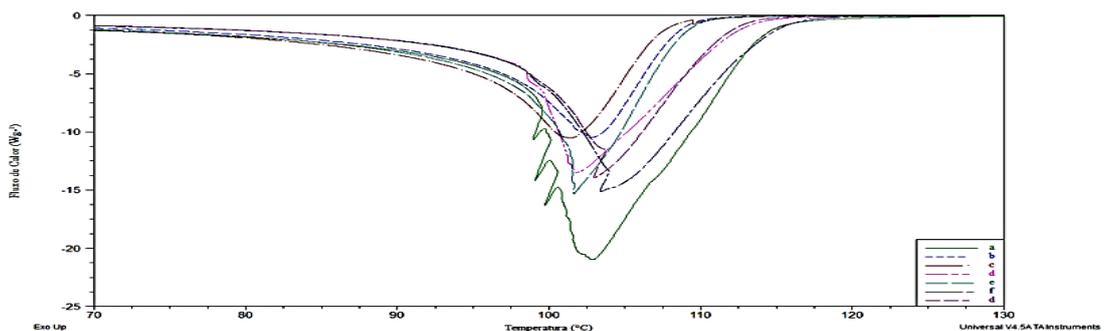
2



3

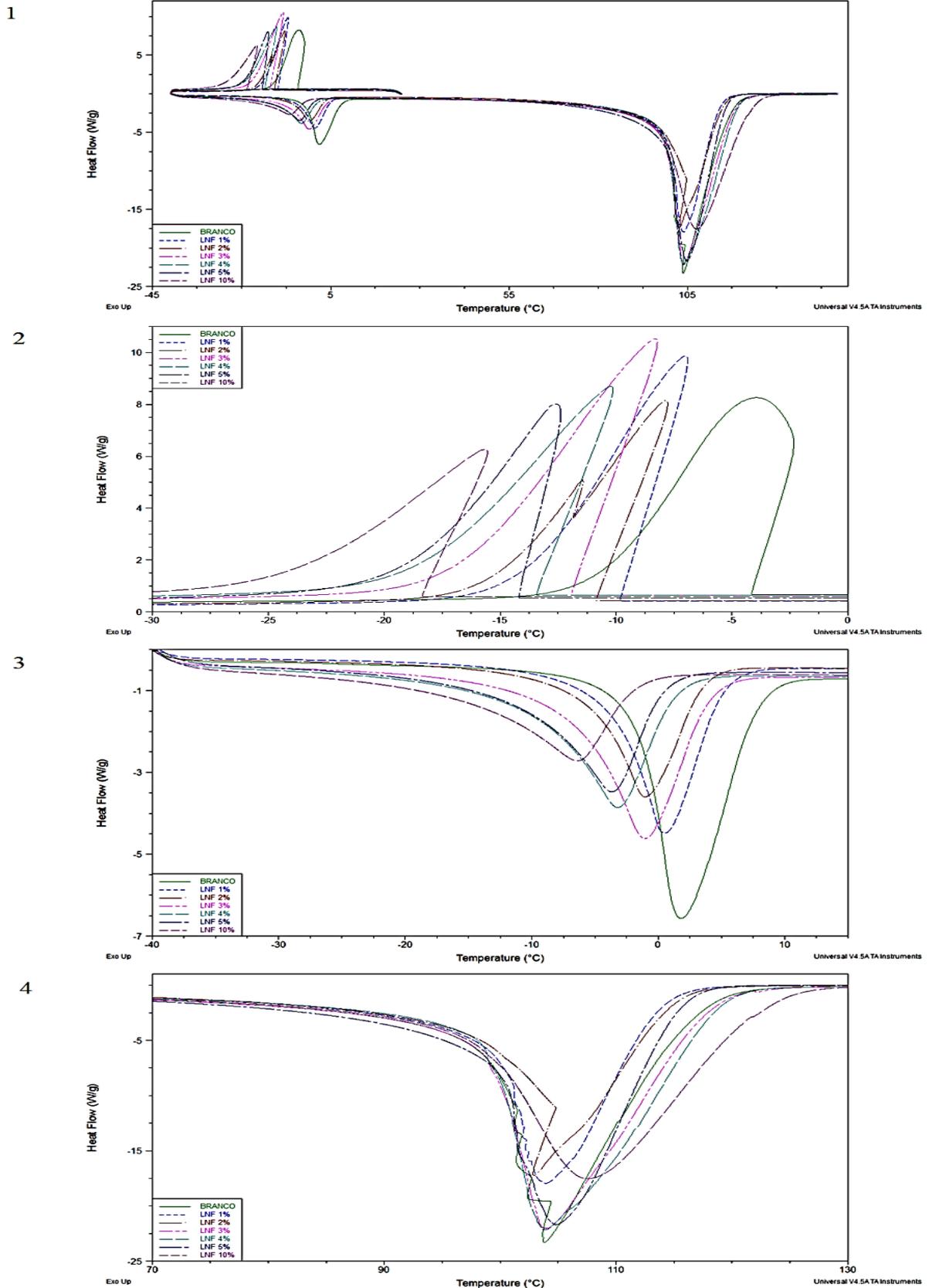


4



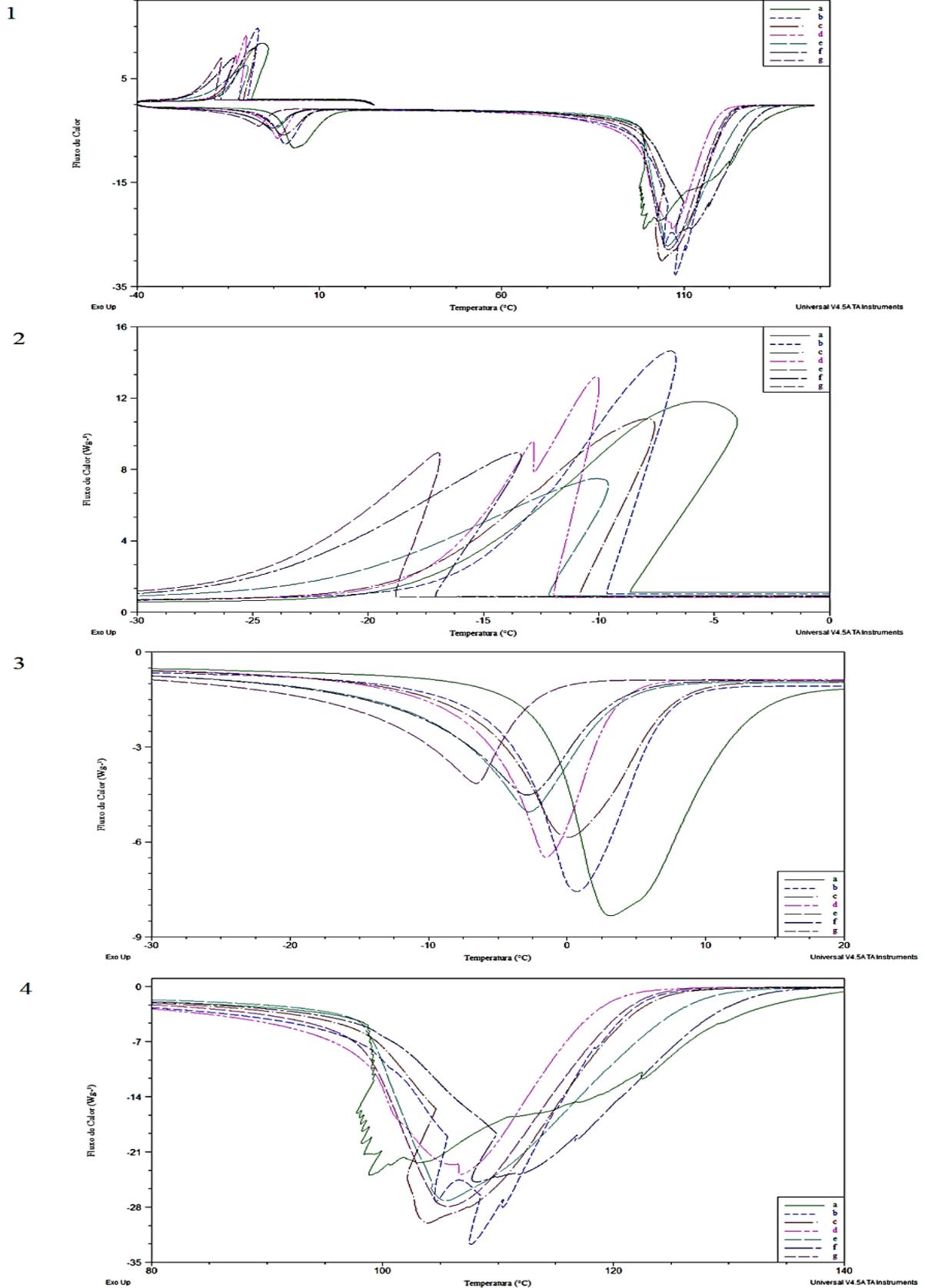
Fonte: autoria própria.

Figura 18 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite.



Fonte: autoria próprio.

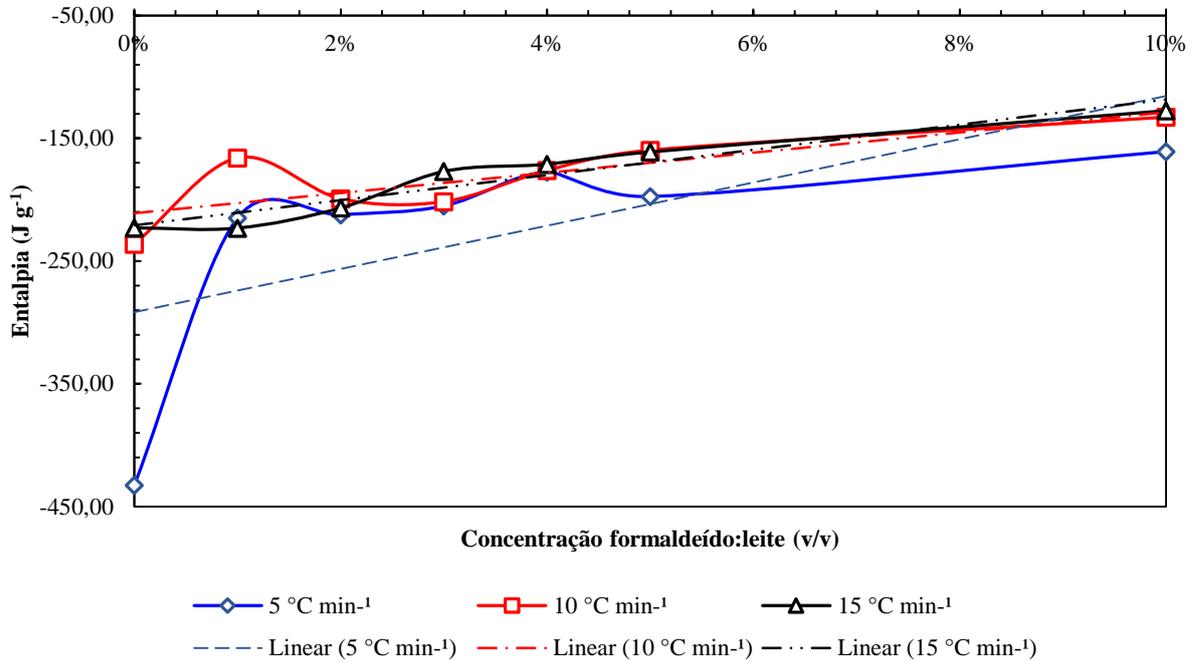
Figura 19 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume formaldeído:leite.



Fonte: autoria própria.

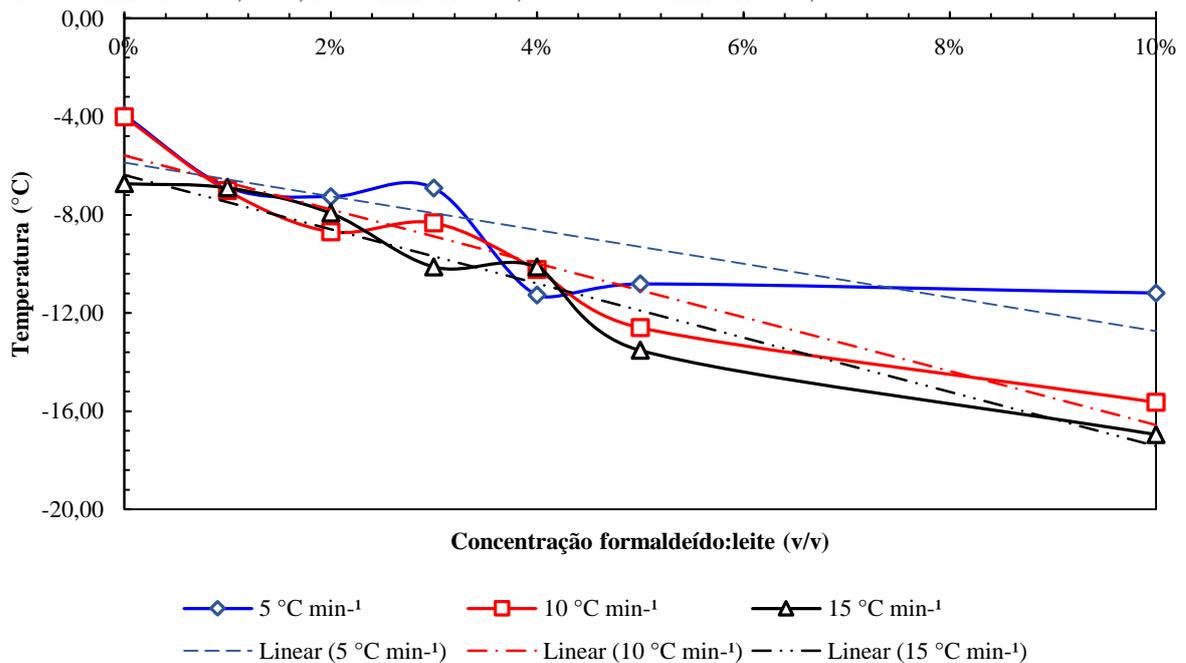
ANEXO VII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 3

Figura 20 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹: R = 0,6331; 10 °C min⁻¹: R = 0,8083 e 15 °C min⁻¹: R = 0,9588.



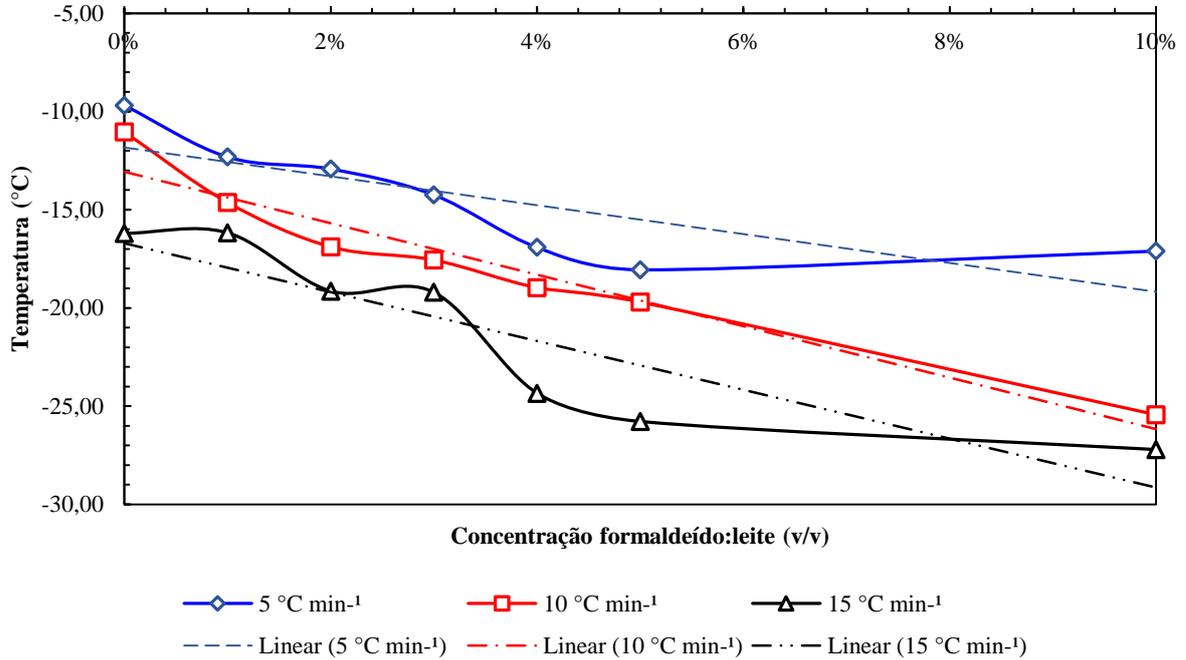
Fonte: autoria própria.

Figura 21 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8069; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9587 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9737.



Fonte: autoria própria.

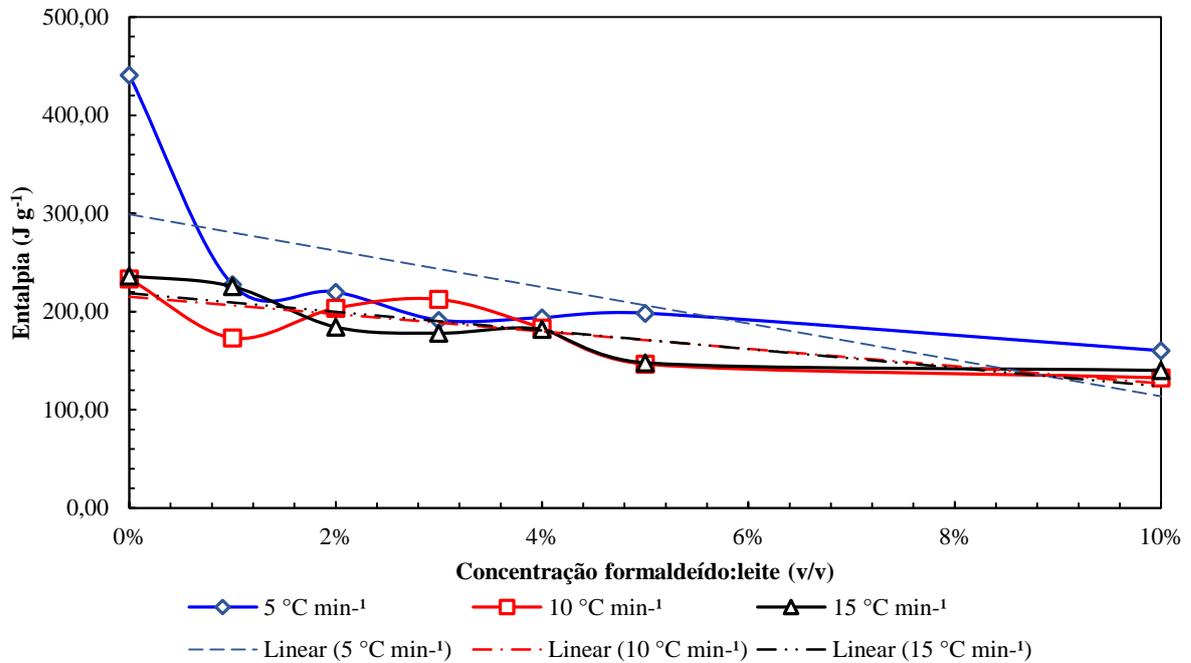
Figura 22 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15°Cmin⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,7979; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9707 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,8997.



Fonte: autoria própria.

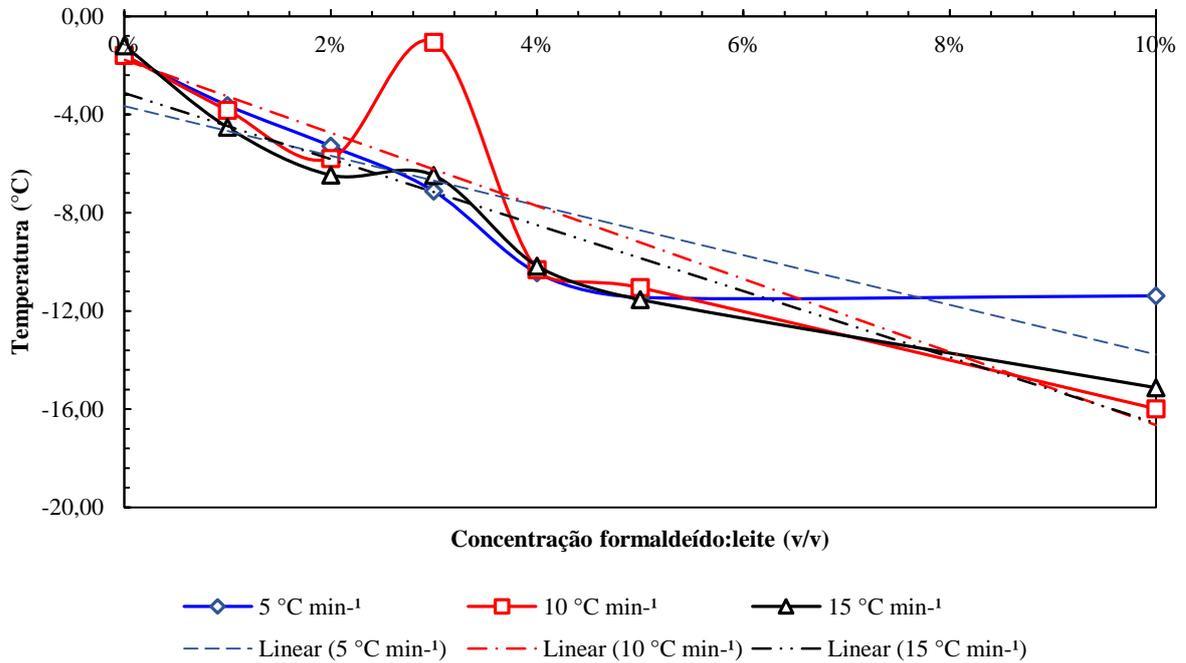
ANEXO VIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 4

Figura 23 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,6517; 10 °C min⁻¹ R = - 0,8100 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,8775.



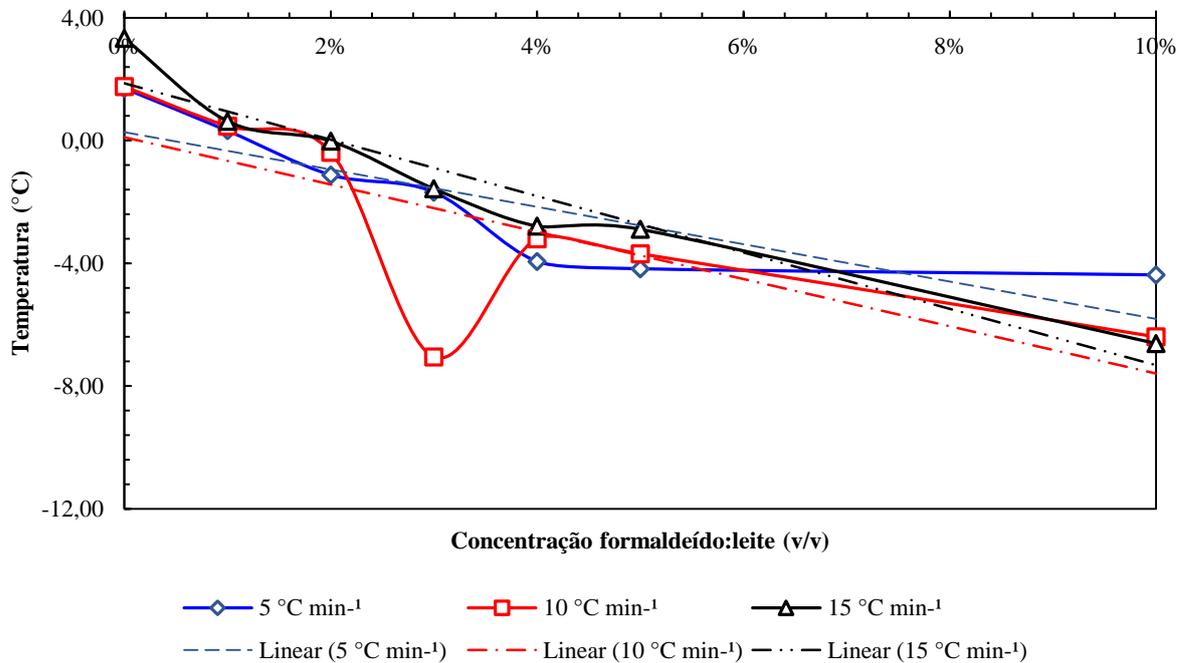
Fonte: autoria própria.

Figura 24 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8483; 10 °C min⁻¹ R = - 0,8885 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9518.



Fonte: autoria própria.

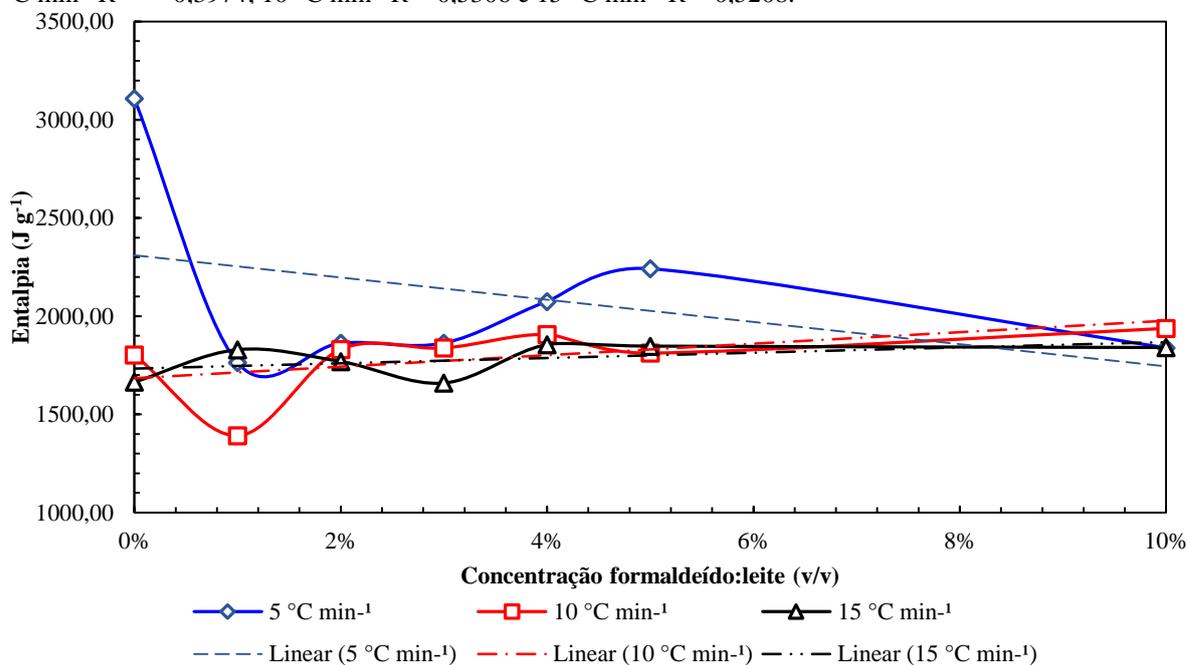
Figura 25 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8458; 10 °C min⁻¹ R = - 0,7515 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9642.



Fonte: autoria própria.

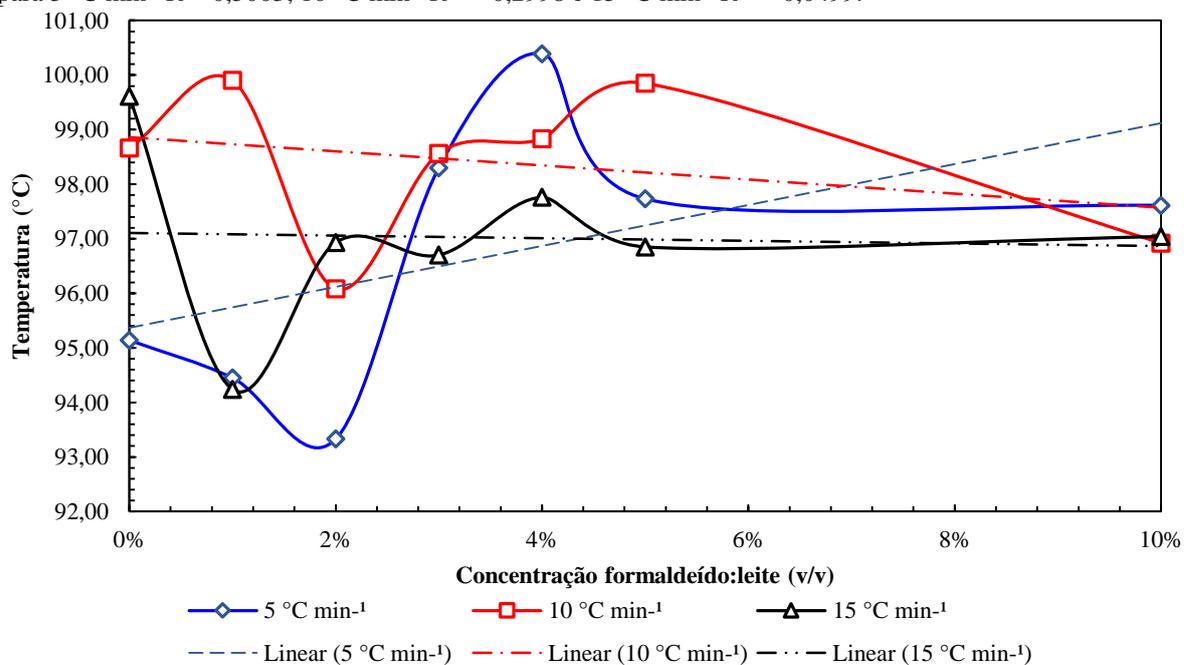
ANEXO IX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 5

Figura 26 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,3974; 10 °C min⁻¹ R = 0,5306 e 15 °C min⁻¹ R = 0,5208.



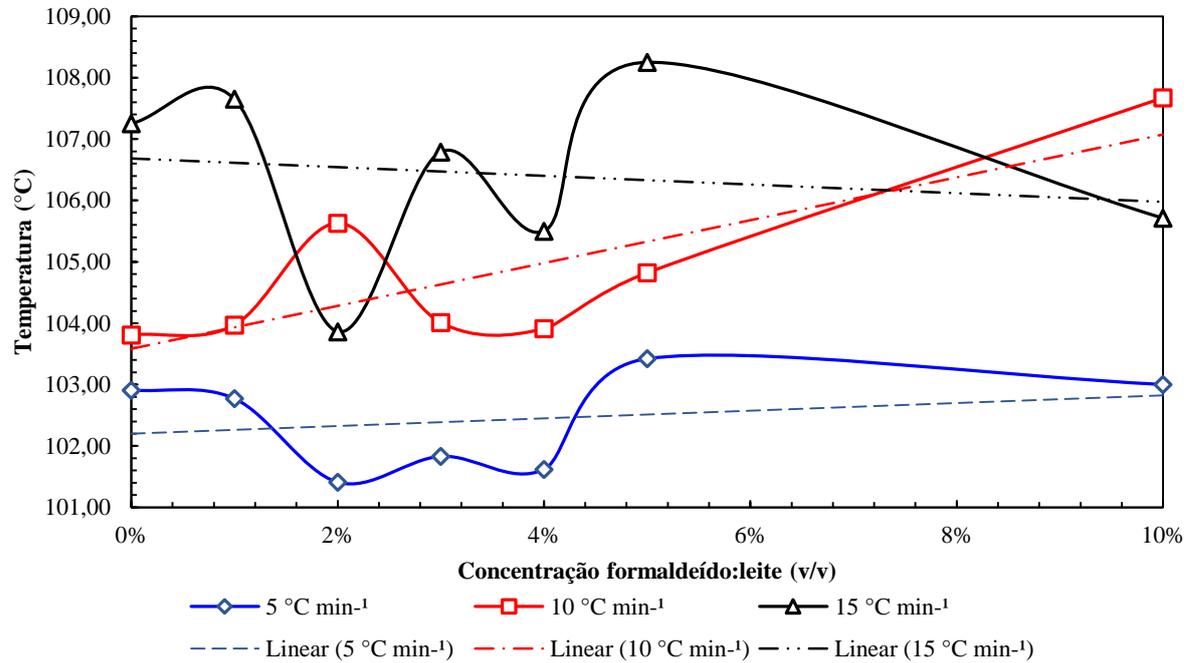
Fonte: autoria própria.

Figura 27 - Gráfico das temperaturas iniciais de vaporização do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,5003; 10 °C min⁻¹ R = -0,2998 e 15 °C min⁻¹ R = -0,0499.



Fonte: autoria própria.

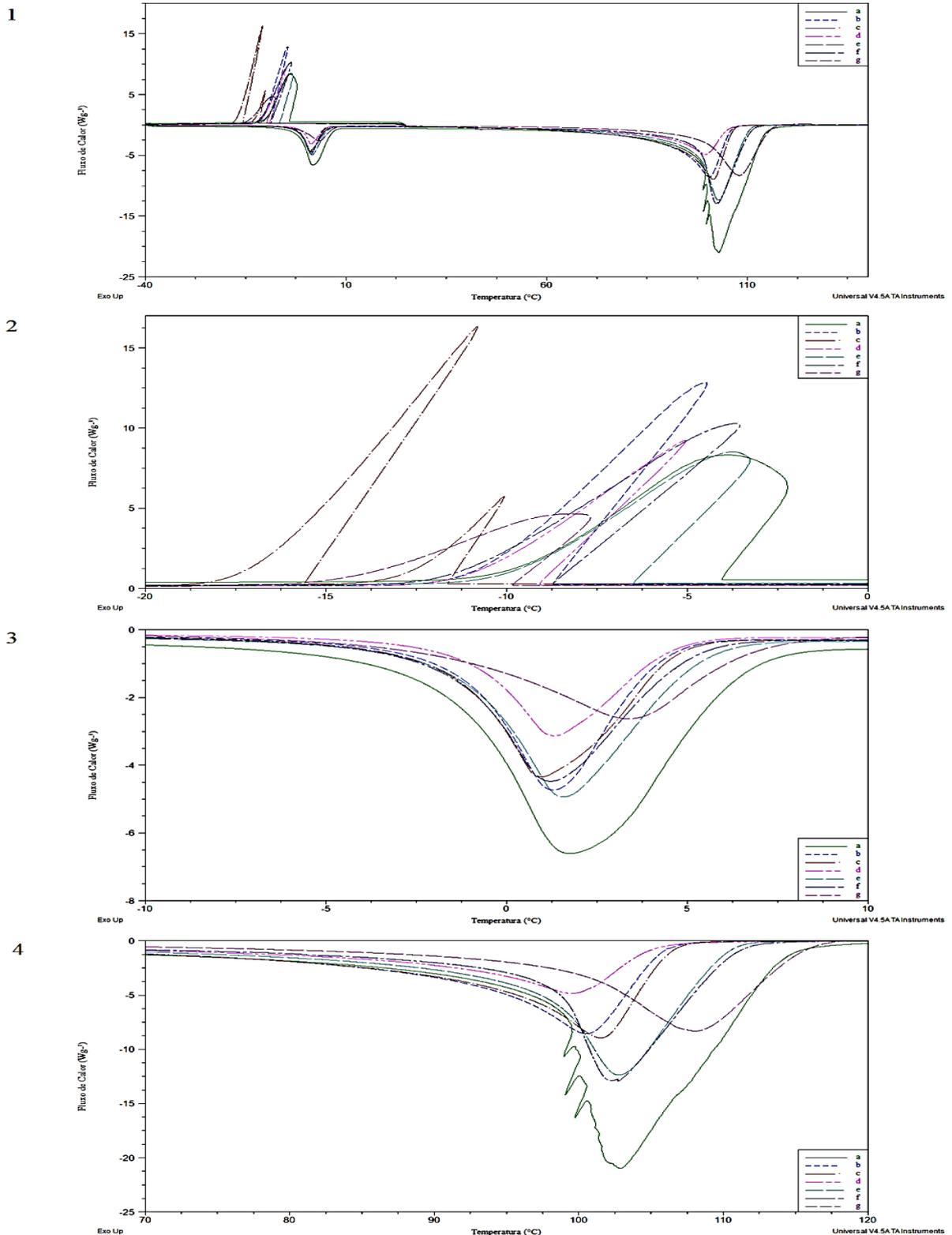
Figura 28 - Gráfico das temperaturas finais de vaporização do leite, aditado formaldeído, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2620; 10 °C min⁻¹ R = 0,8158 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1559.



Fonte: autoria própria.

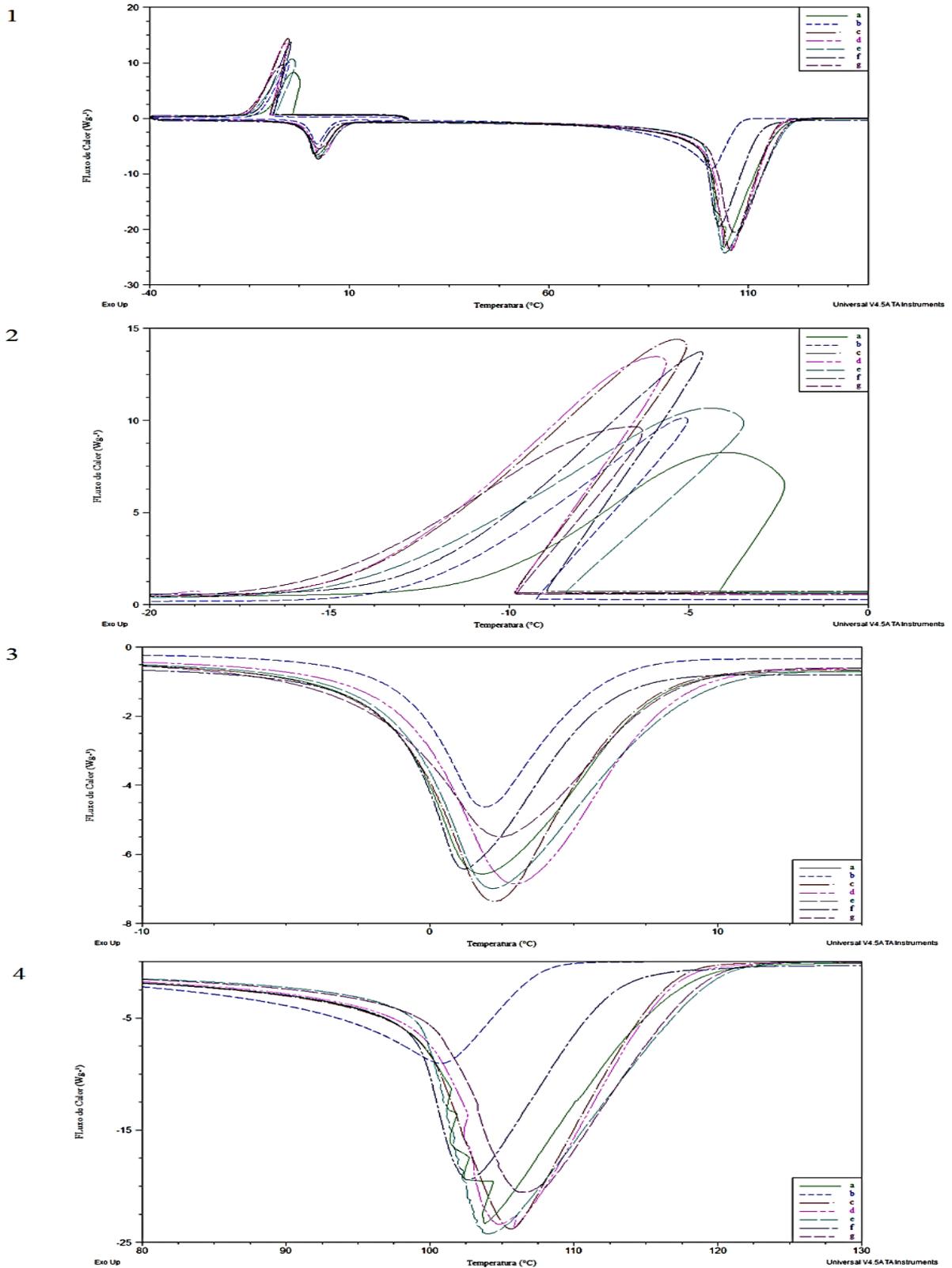
ANEXO X – CURVAS DSC – PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO:LEITE

Figura 29 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite.



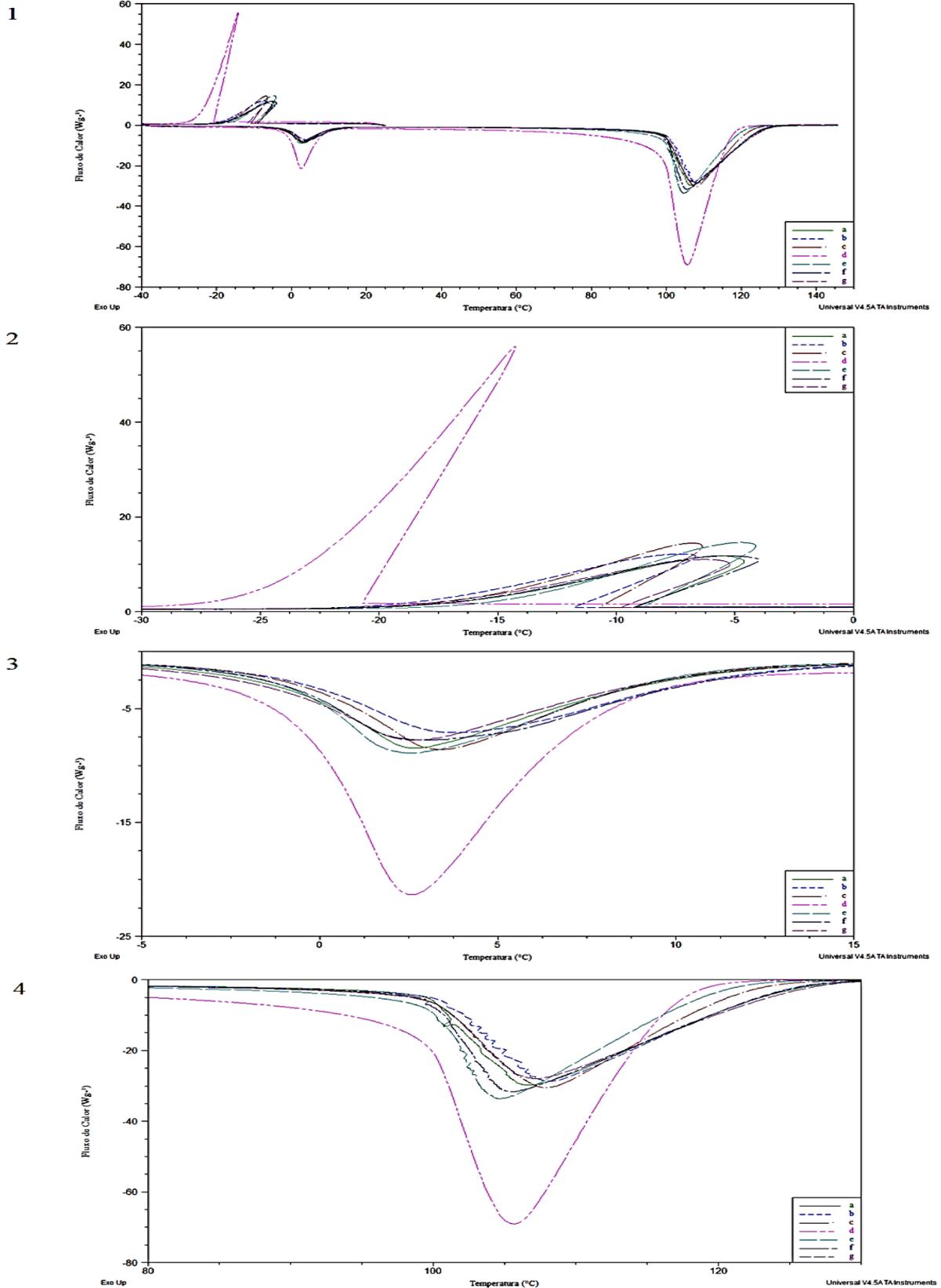
Fonte: autoria própria.

Figura 30 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite.



Fonte: autoria própria.

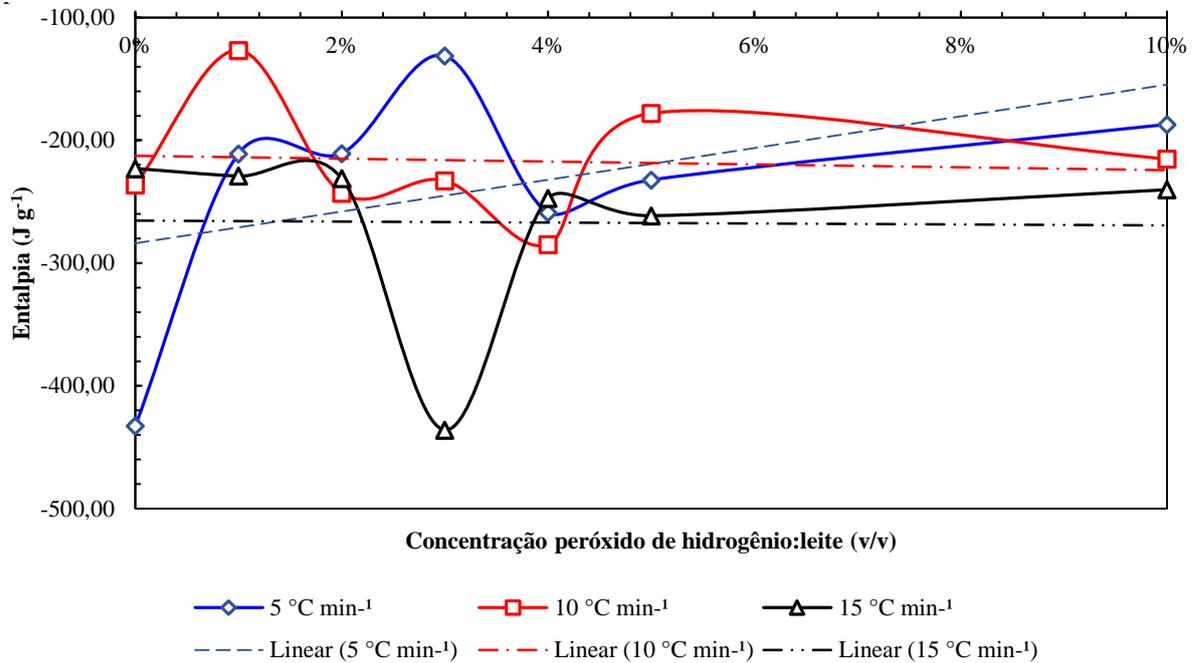
Figura 31 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume peróxido de hidrogênio:leite.



Fonte: autoria própria.

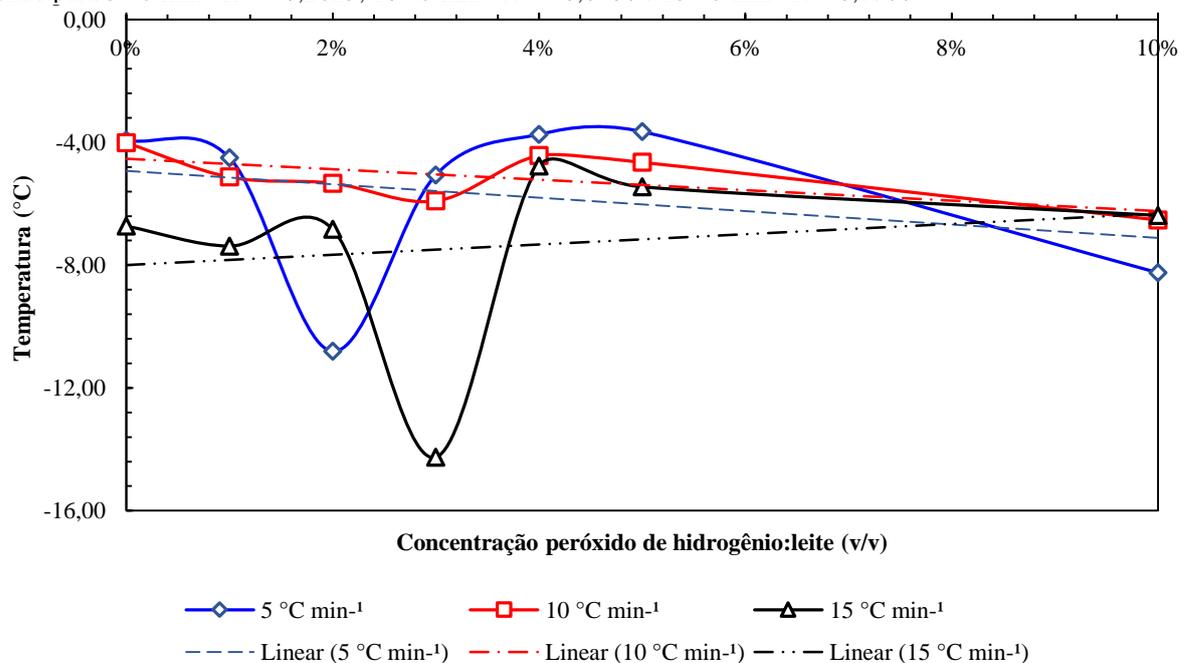
ANEXO XI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 6

Figura 32 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R= 0,4511; 10 °C min⁻¹ R= - 0,0755 e 15 °C min⁻¹ R= - 0,0175.



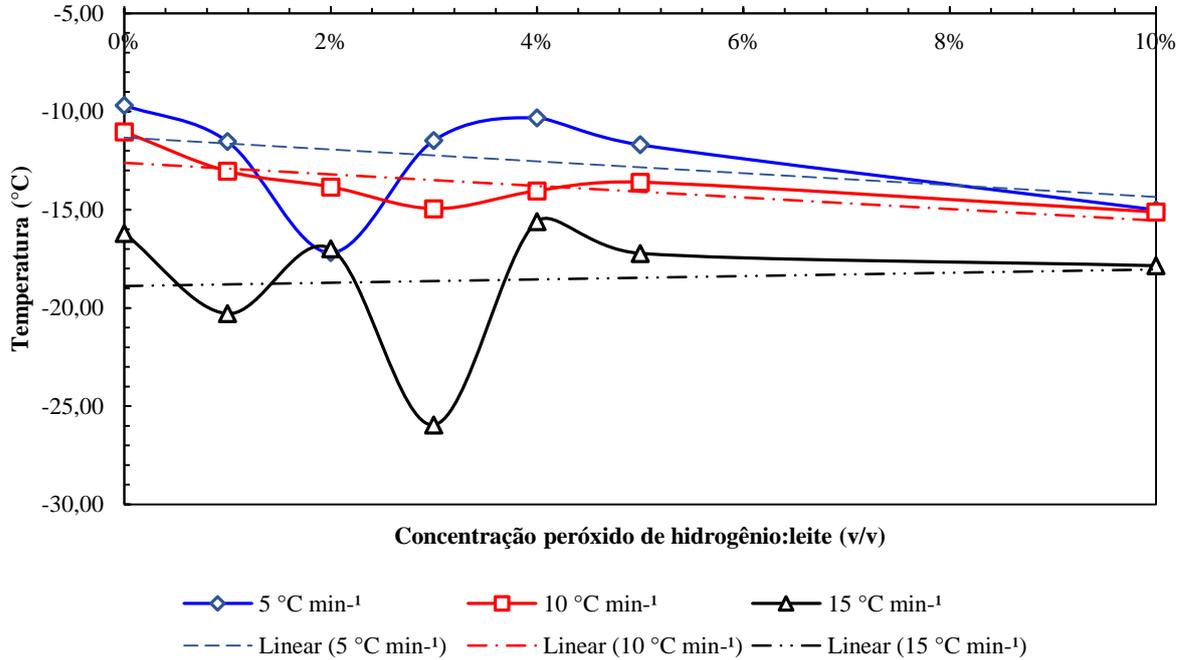
Fonte: autoria própria

Figura 33 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,2623; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6486 e 15 °C min⁻¹ R = 0,1766.



Fonte: autoria própria.

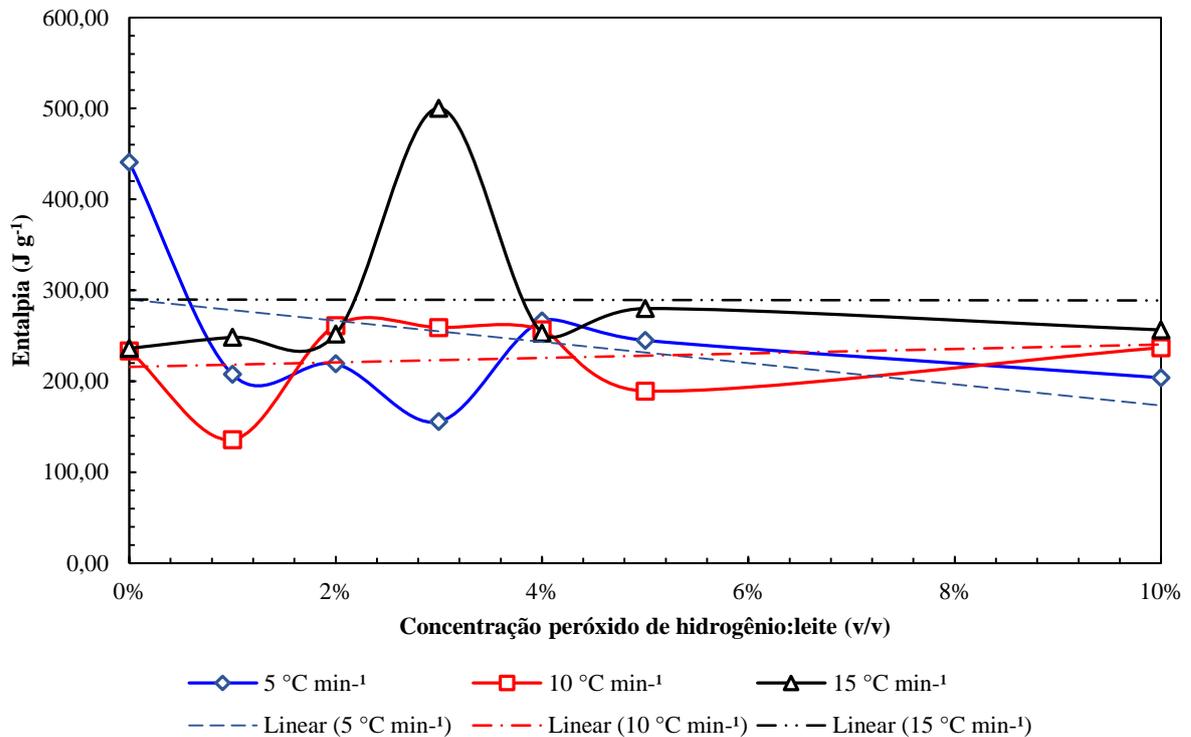
Figura 34 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,3705; 10 °C min⁻¹ R = - 0,7141 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0776.



Fonte: autoria própria.

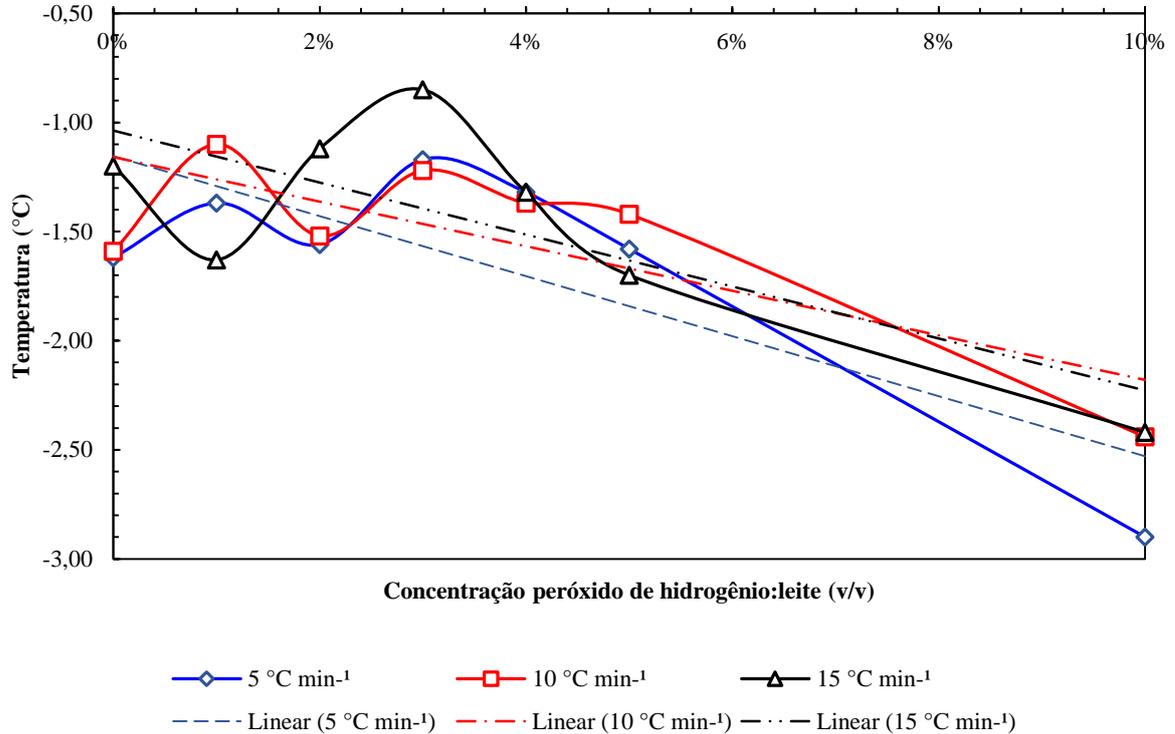
ANEXO XII – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA – TABELA 7

Figura 35 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4209; 10 °C min⁻¹ R = 0,1759 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0036.



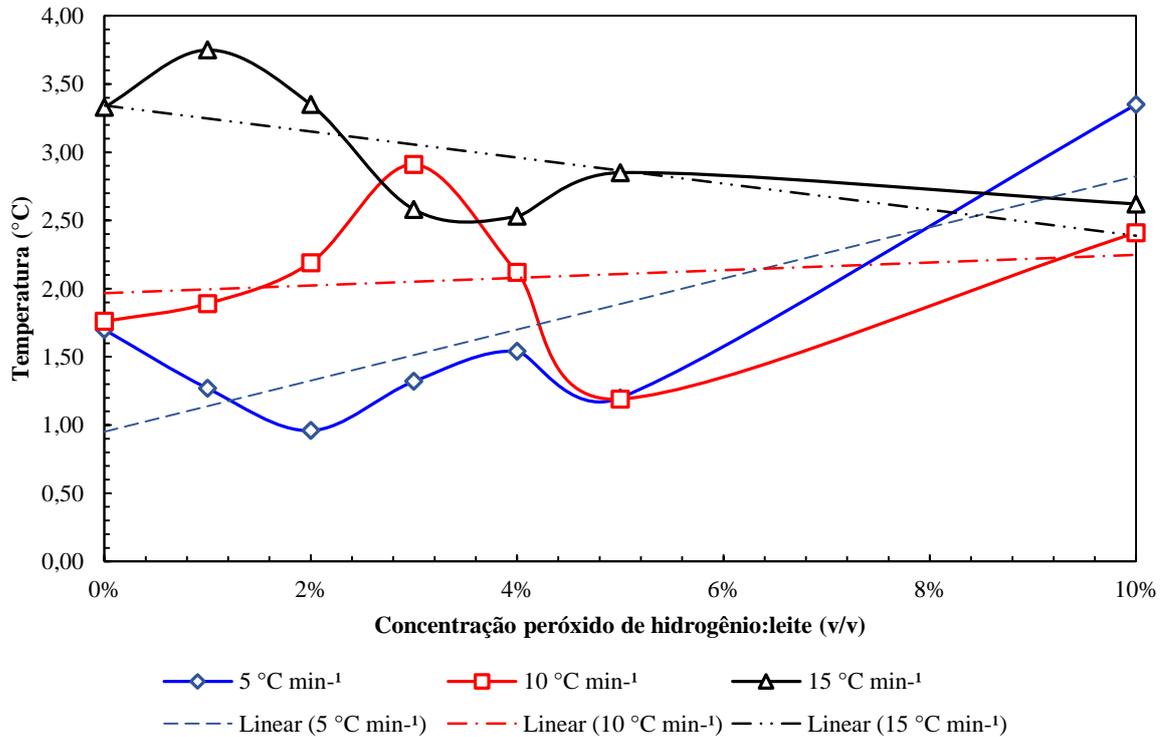
Fonte: autoria própria.

Figura 36 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R= - 0,7895; 10 °C min⁻¹ R= - 0,7717 e 15 °C min⁻¹ R= - 0,7676.



Fonte: autoria própria.

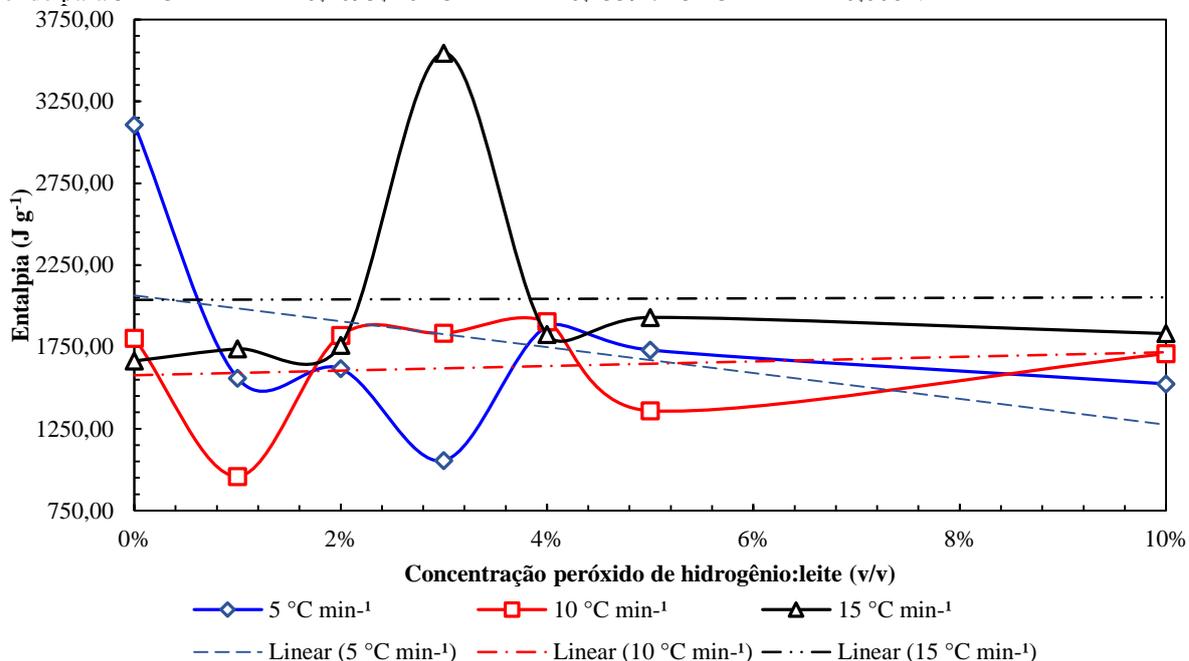
Figura 37 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,7759; 10 °C min⁻¹ R = 0,1731 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,6643.



Fonte: autoria própria.

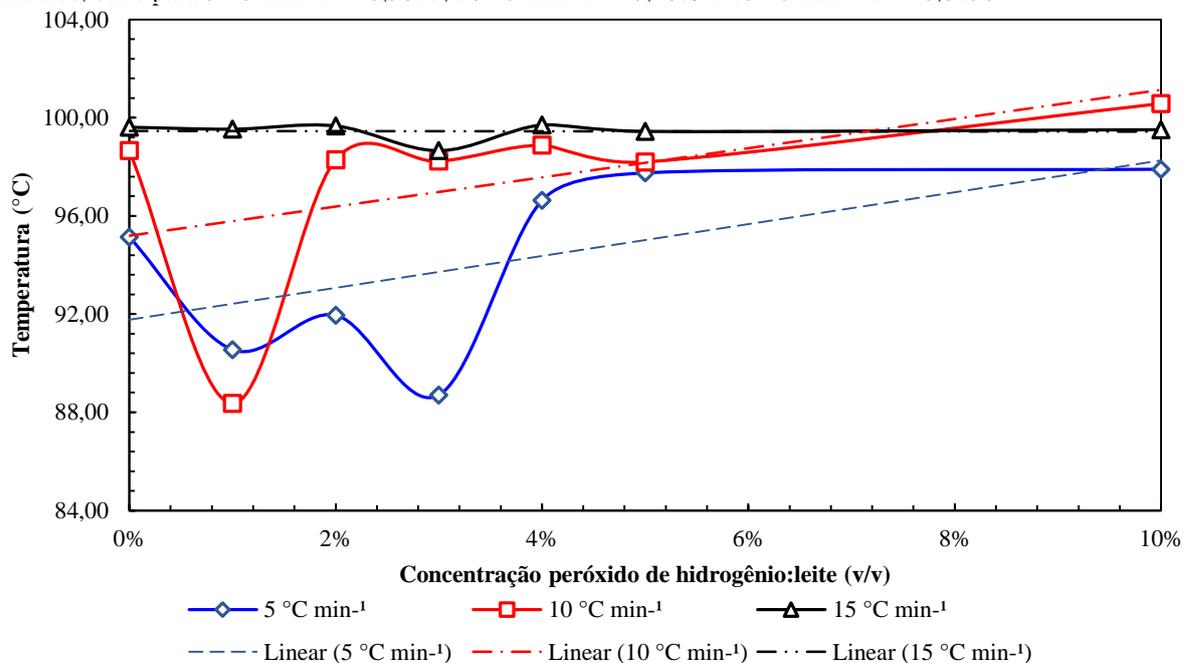
ANEXO XIII - REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 8

Figura 38 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4093; 10 °C min⁻¹ R = 0,1359 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0081.



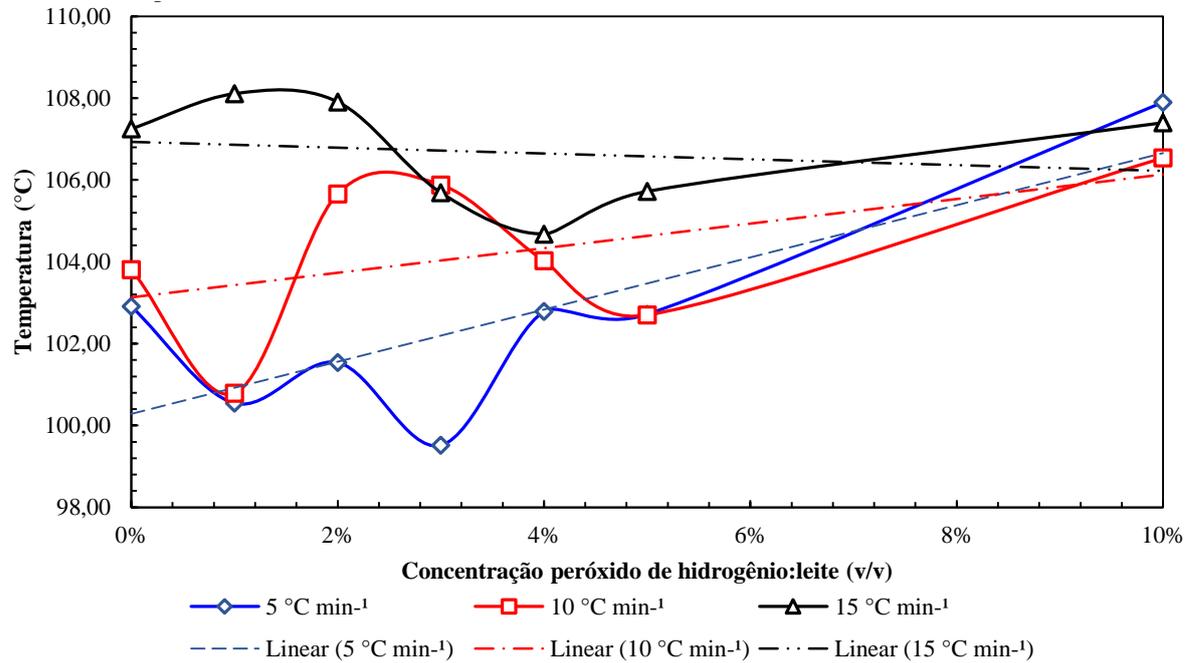
Fonte: autoria própria.

Figura 39 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,5817; 10 °C min⁻¹ R = 0,4879 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0250.



Fonte: autoria própria.

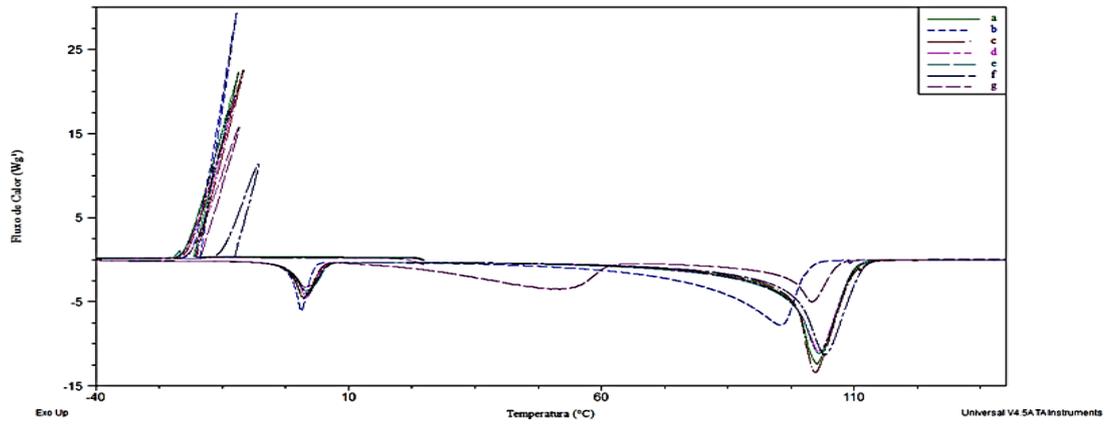
Figura 40 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,7881; 10 °C min⁻¹ R = 0,4919 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1799.



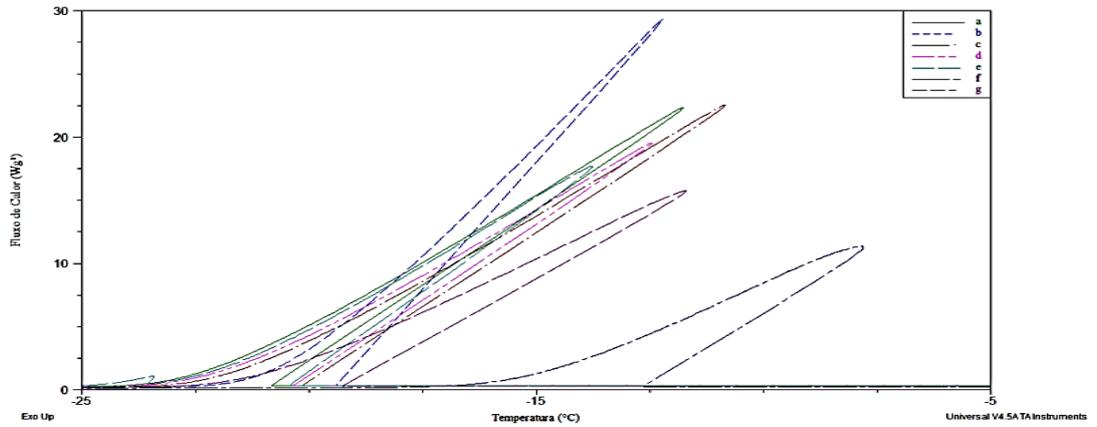
Fonte: autoria própria.

ANEXO XIV - CURVAS DSC – UREIA:LEITE

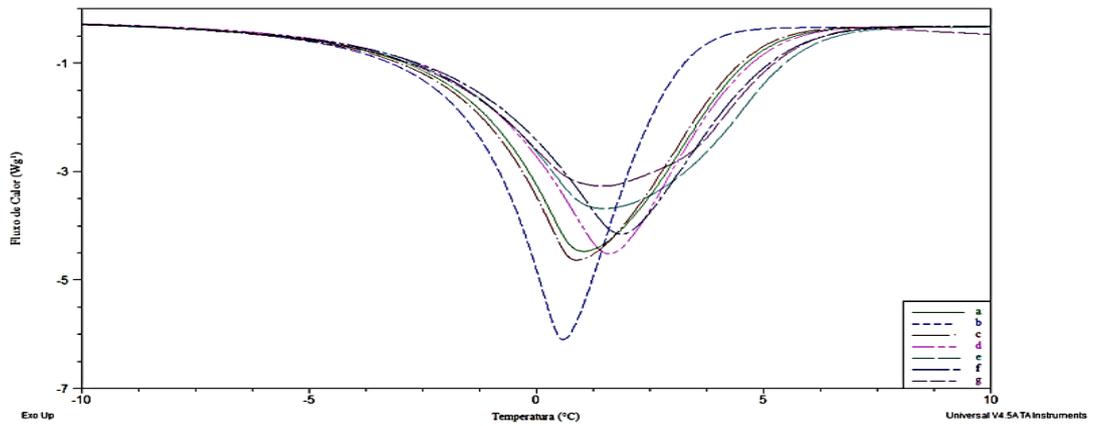
1



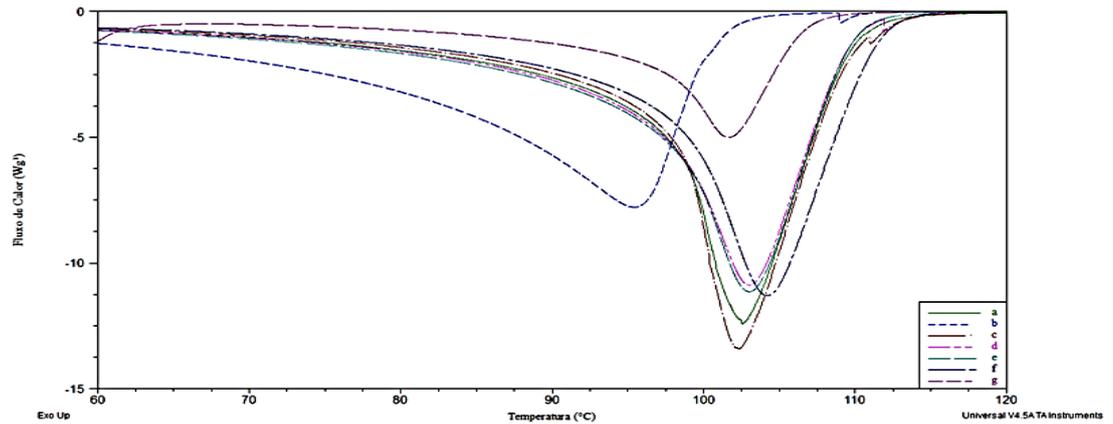
2



3

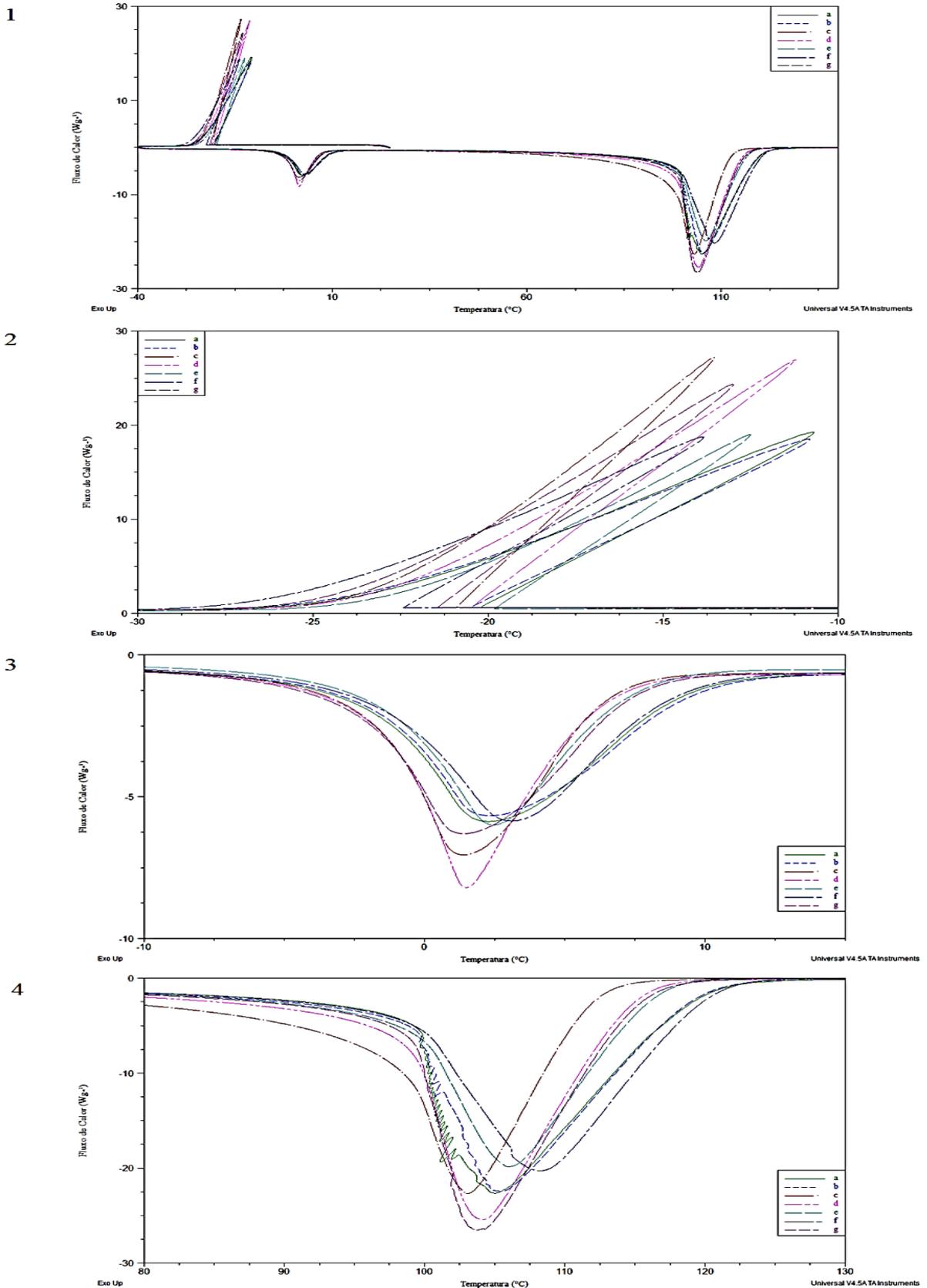


4



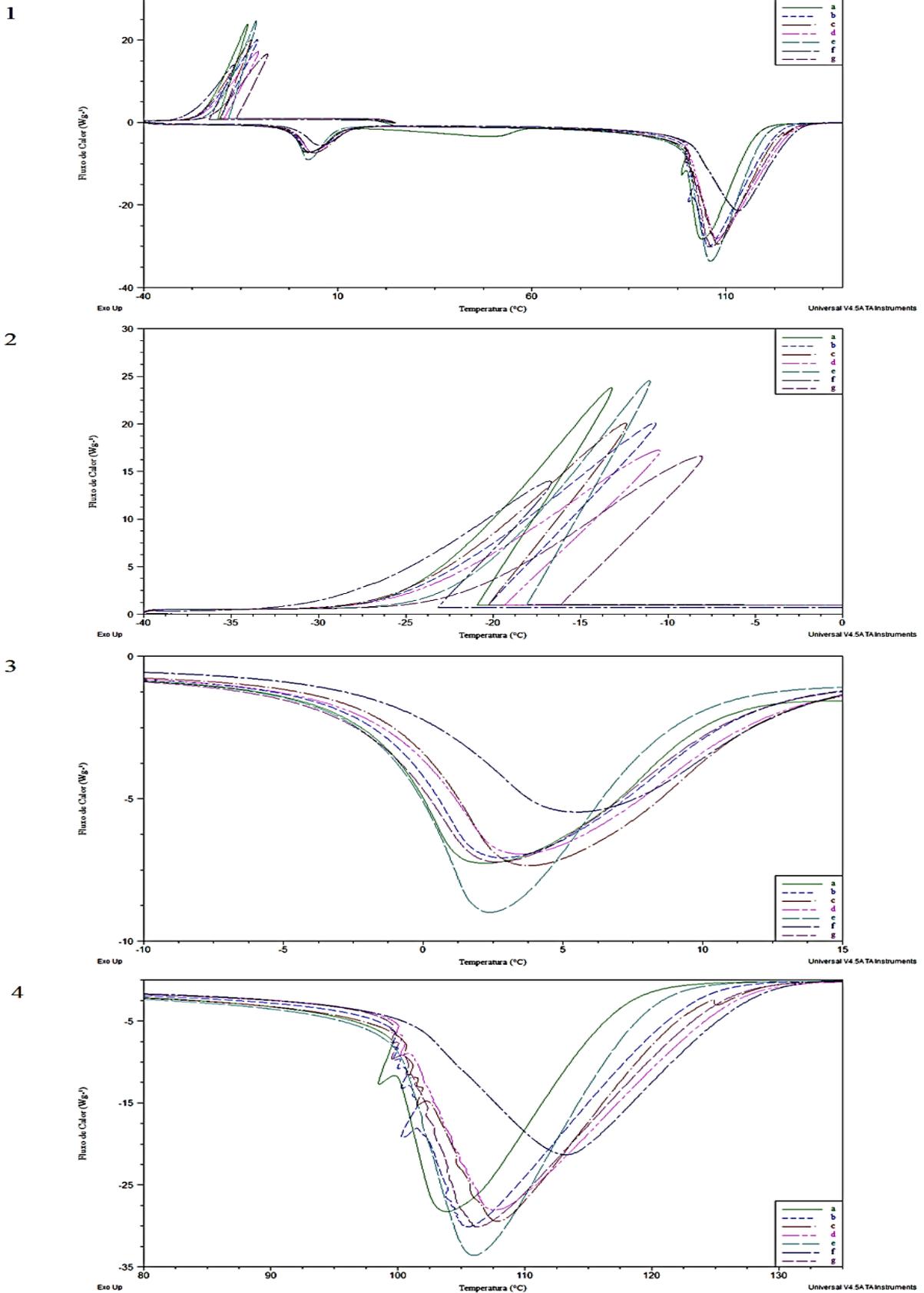
Fonte: autoria própria.

Figura 41 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

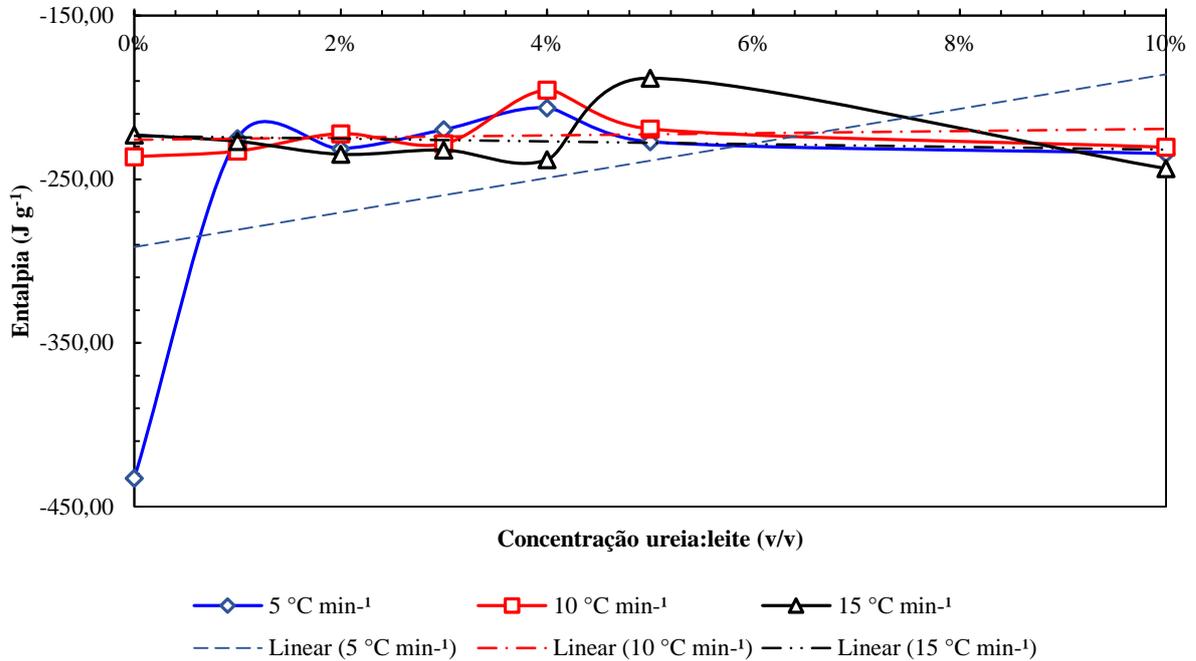
Figura 42 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e vaporização, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

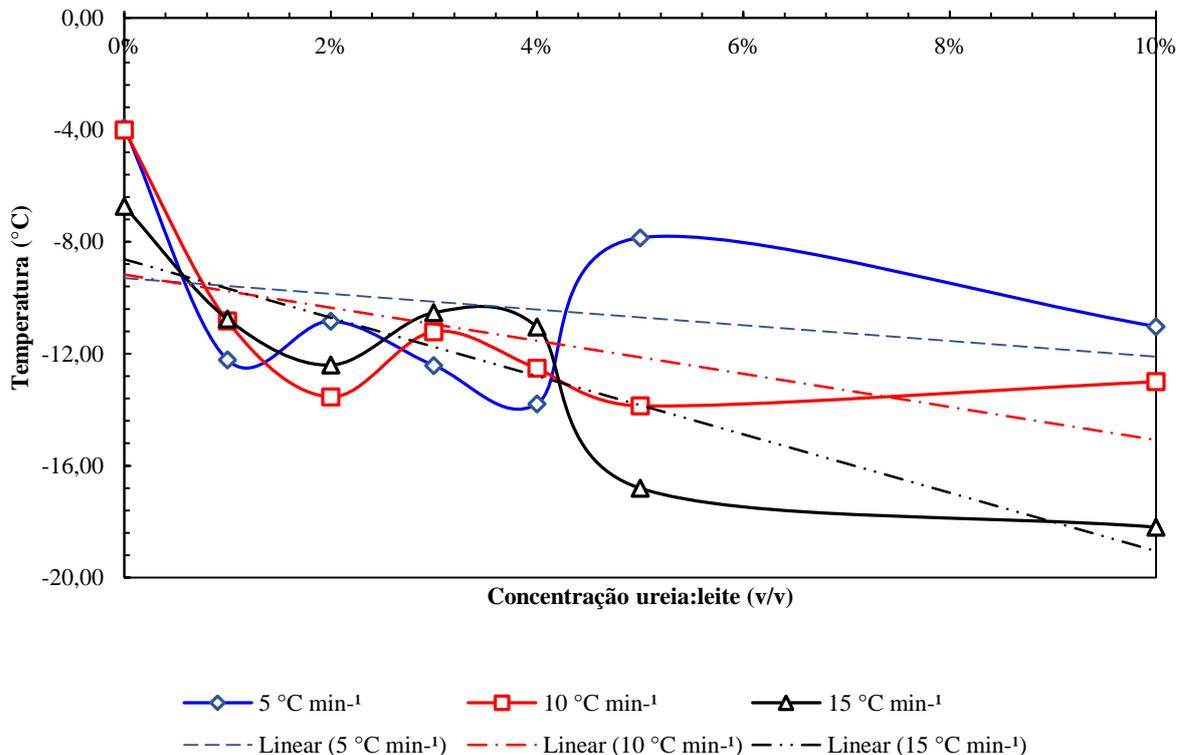
ANEXO XV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 9

Figura 43 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,4402; 10 °C min⁻¹ R = 0,1603 e 15 °C min⁻¹ R = 0,1521.



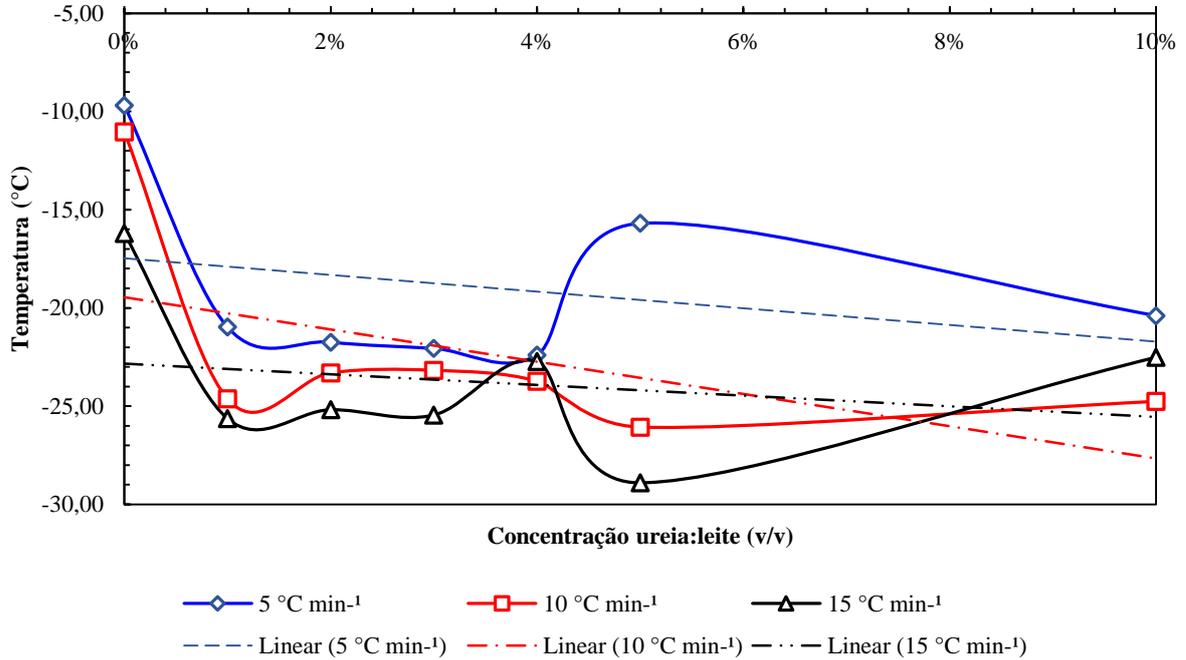
Fonte: autoria própria.

Figura 44 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,2767; 10 °C min⁻¹ R = -0,5761 e 15 °C min⁻¹ R = -0,0654.



Fonte: autoria própria.

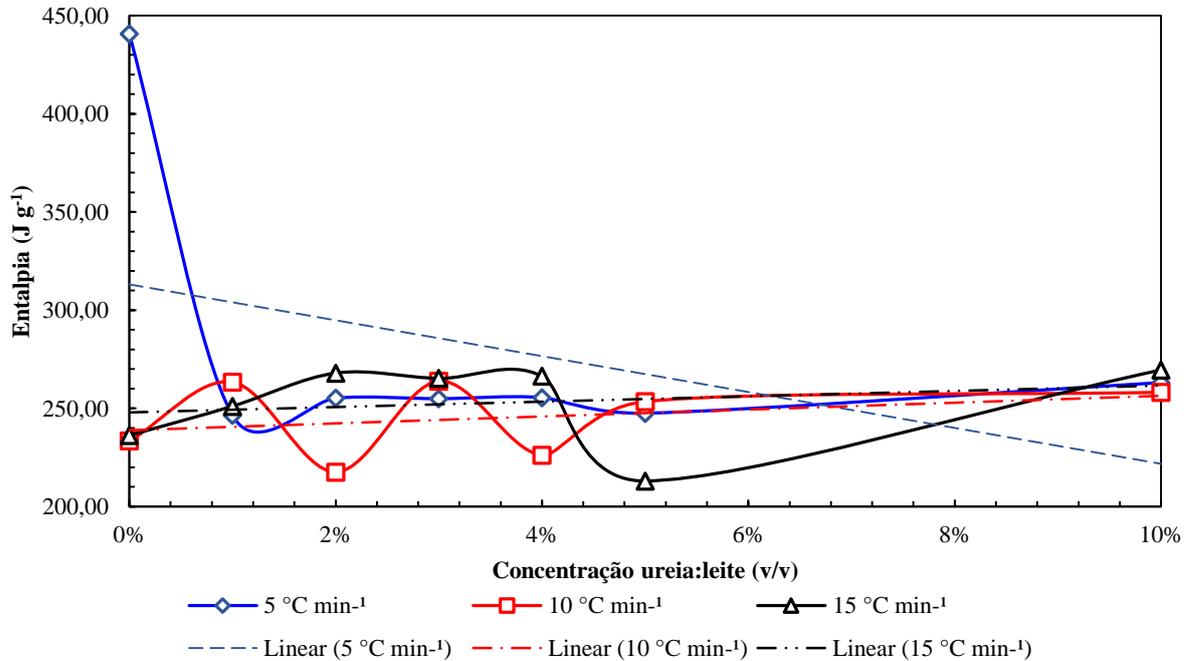
Figura 45 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,2988; 10 °C min⁻¹ R = - 0,5323 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,2266.



Fonte: autoria própria.

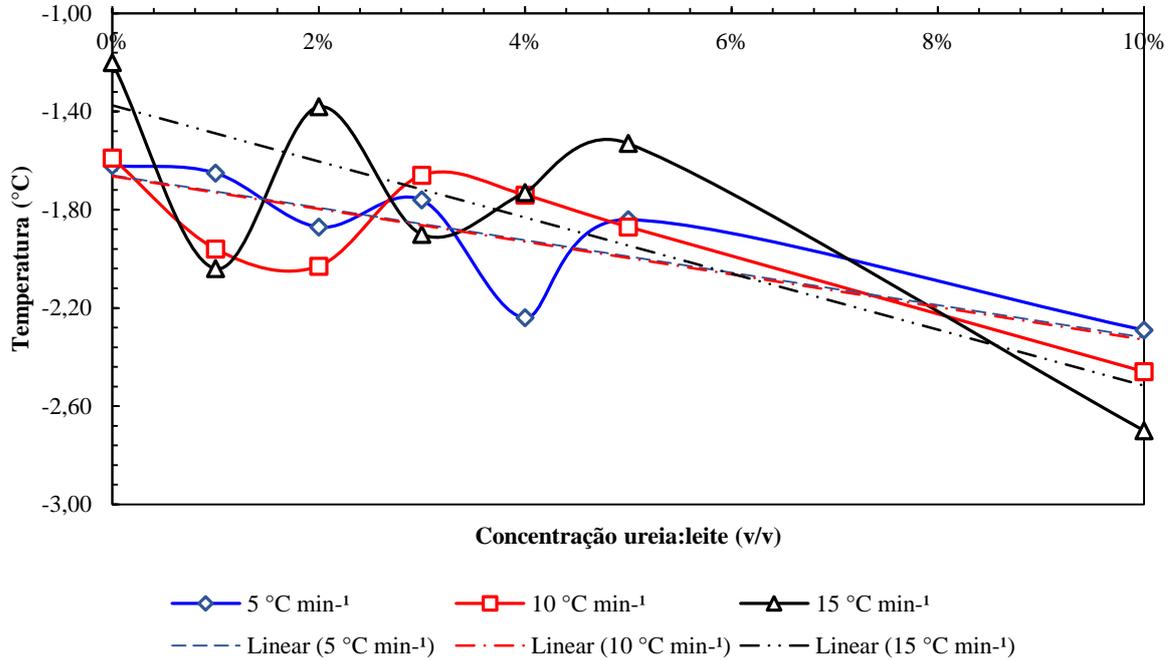
ANEXO XVI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 10

Figura 46 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4206; 10 °C min⁻¹ R = 0,3046 e 15 °C min⁻¹ R = 0,2120.



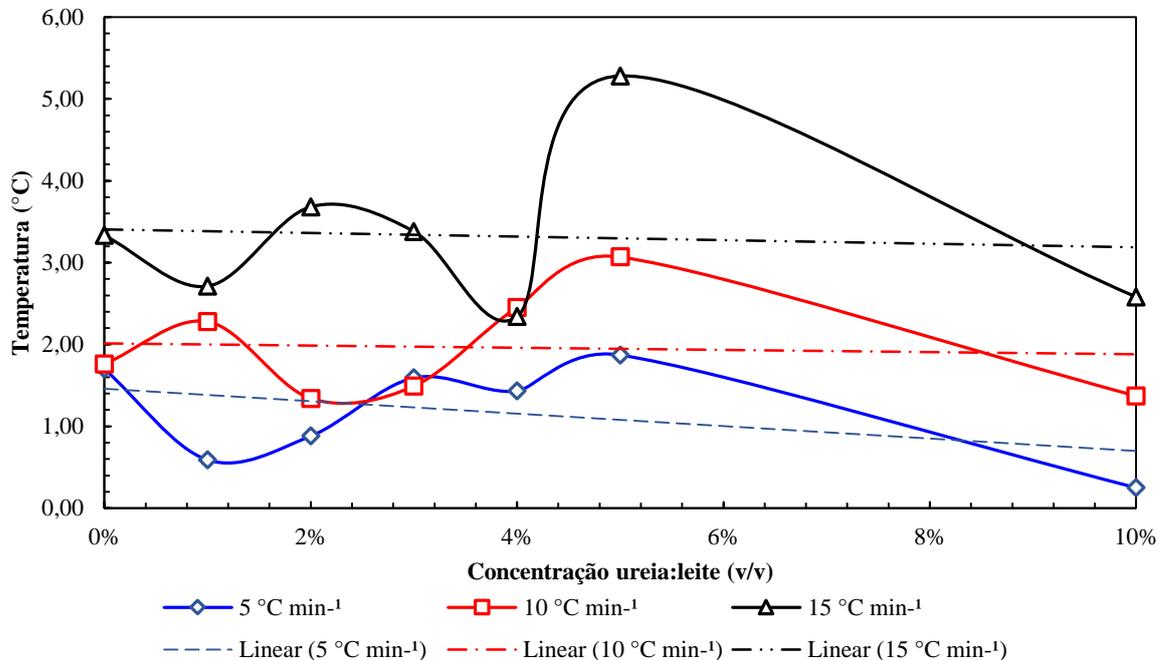
Fonte: autoria própria.

Figura 47 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,8135; 10 °C min⁻¹ R = -0,7524 e 15 °C min⁻¹ R = -0,7579.



Fonte: autoria própria.

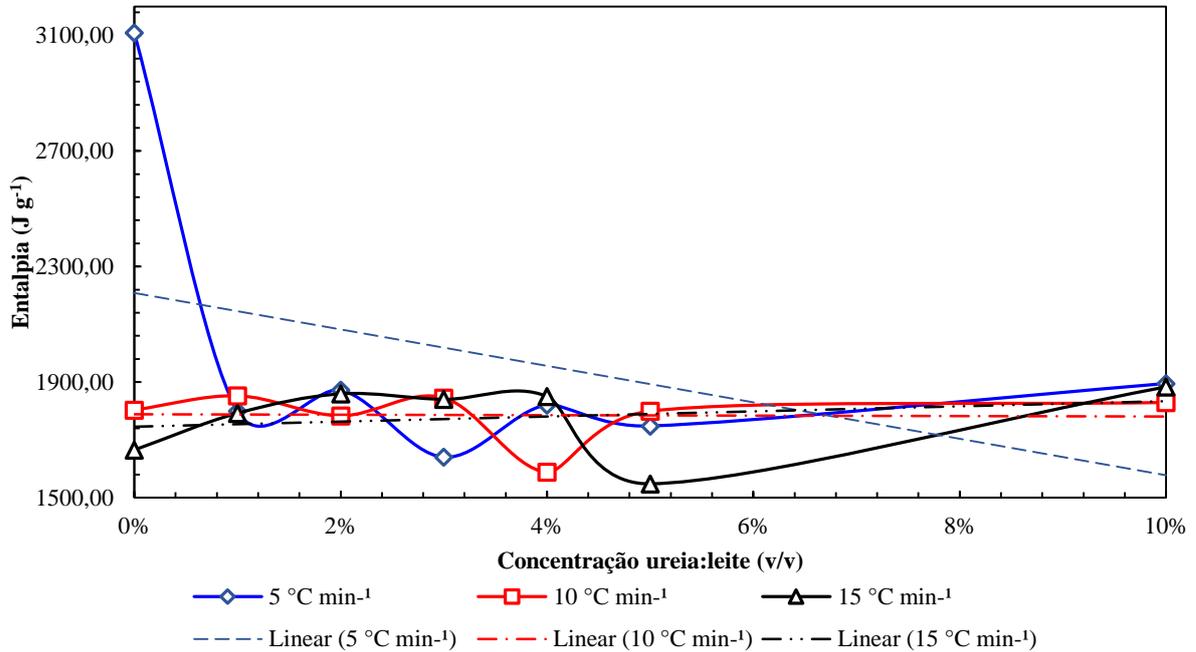
Figura 48 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,4076; 10 °C min⁻¹ R = -0,0664 e 15 °C min⁻¹ R = -0,0736.



Fonte: autoria própria.

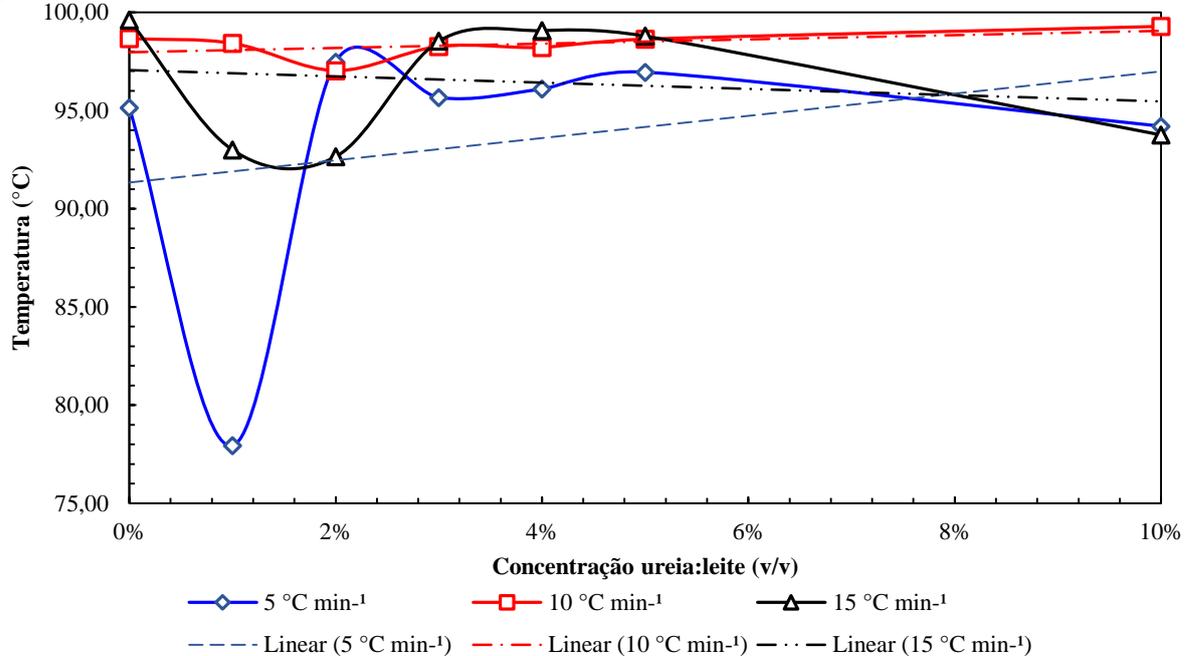
ANEXO XVII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 11

Figura 49 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,4150; 10 °C min⁻¹ R = -0,0274 e 15 °C min⁻¹ R = 0,2362.



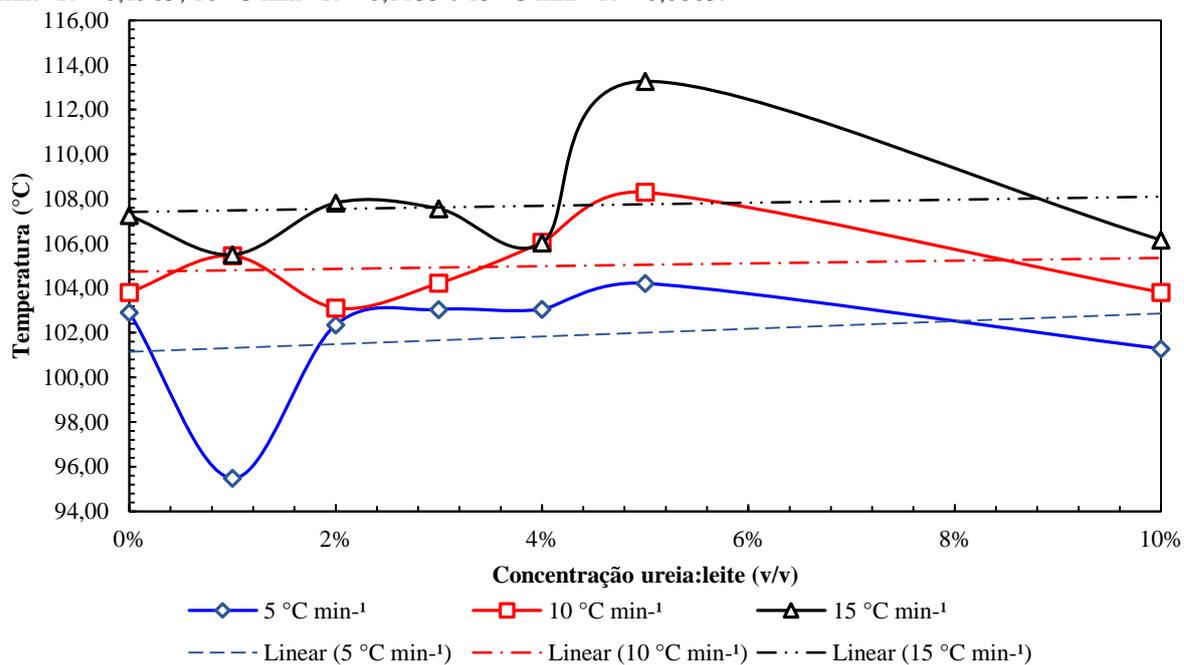
Fonte: autoria própria.

Figura 50 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2724; 10 °C min⁻¹ R = 0,5263 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1663.



Fonte: autoria própria.

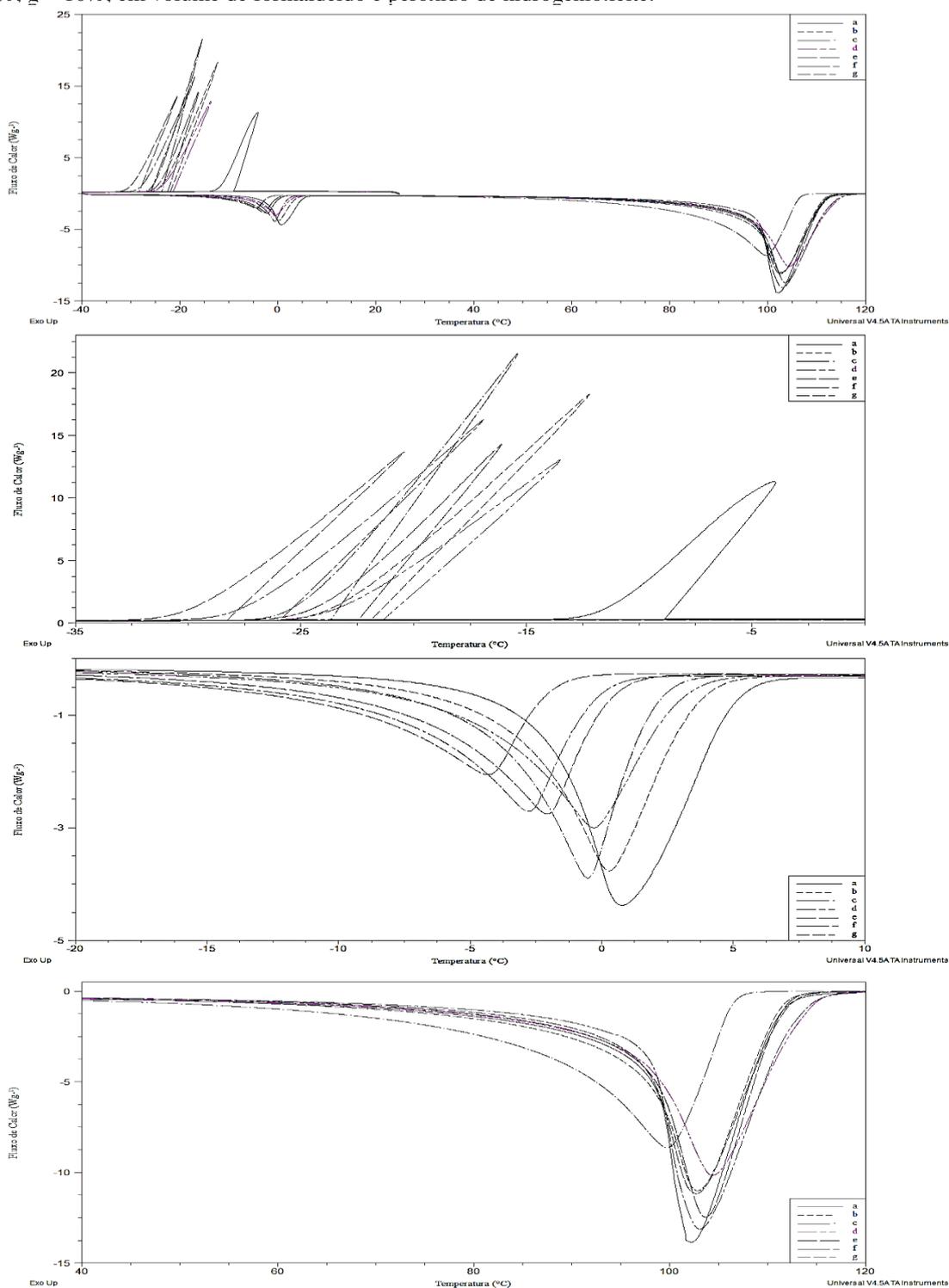
Figura 51 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1965; 10 °C min⁻¹ R = 0,1133 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0863.



Fonte: autoria própria.

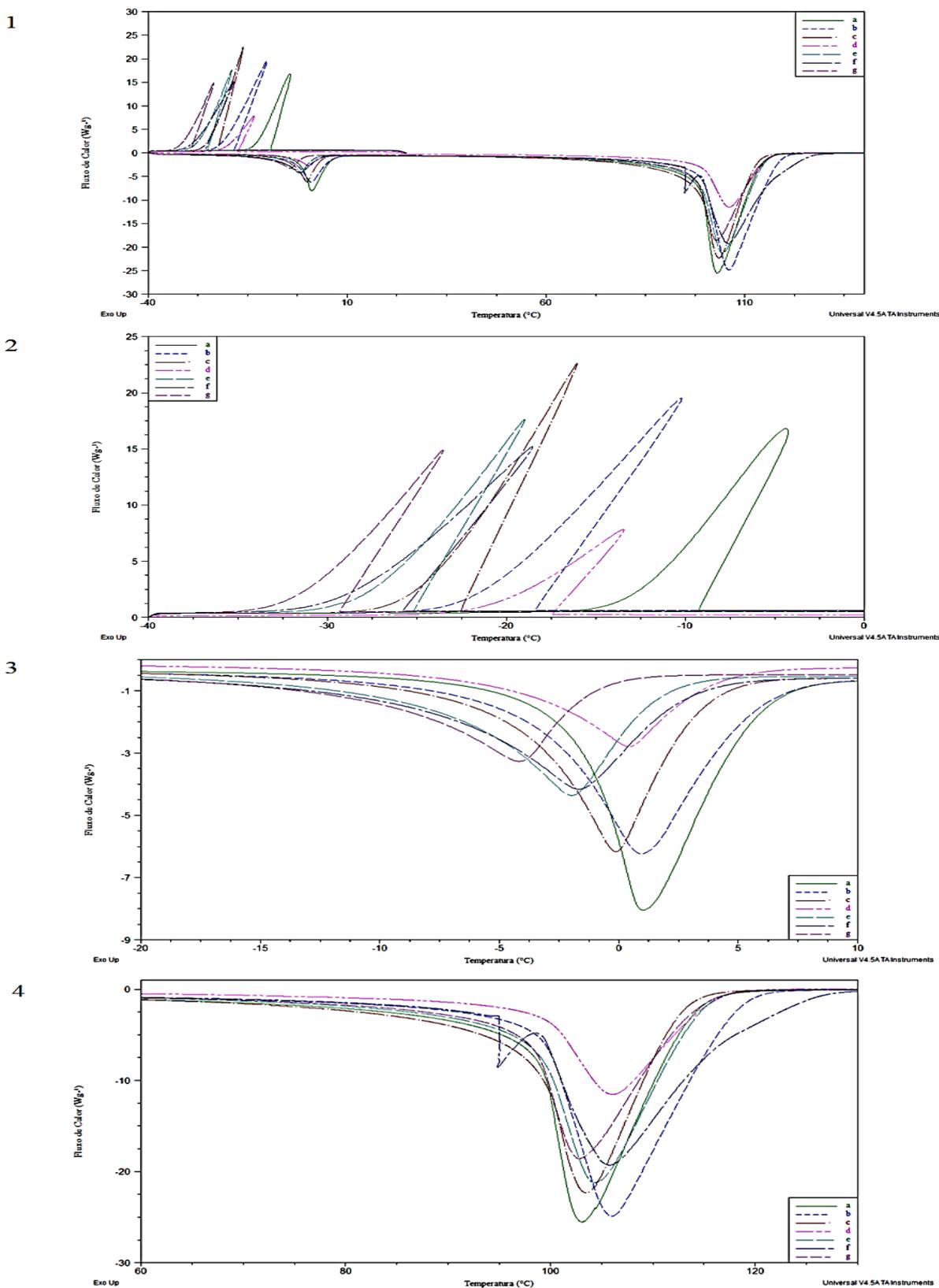
ANEXO XVIII – CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:PERÓXIDO DE HIDROGENIO:LEITE

Figura 52 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite.



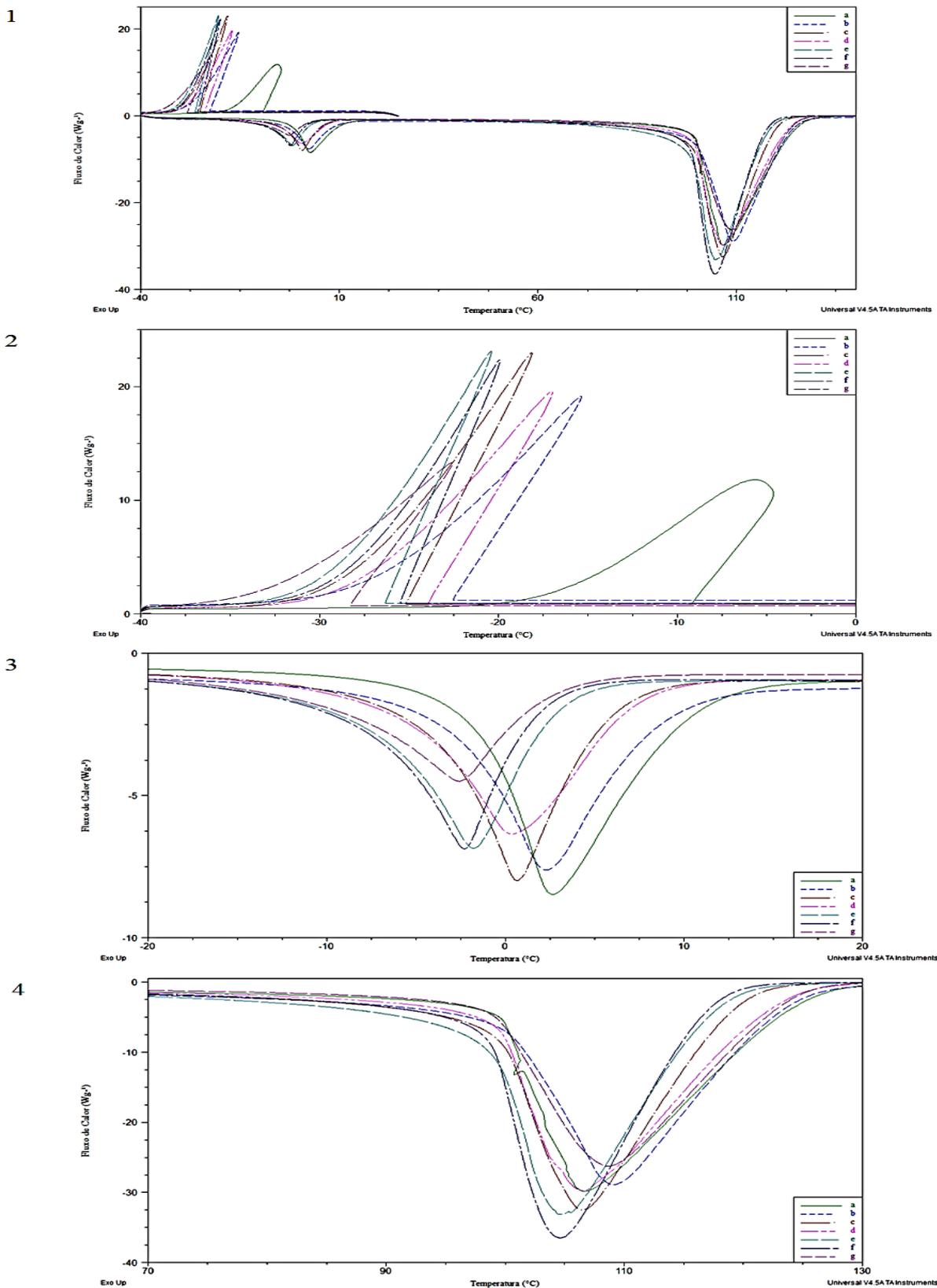
Fonte: autoria própria.

Figura 53 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado com formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite.



Fonte: autoria própria.

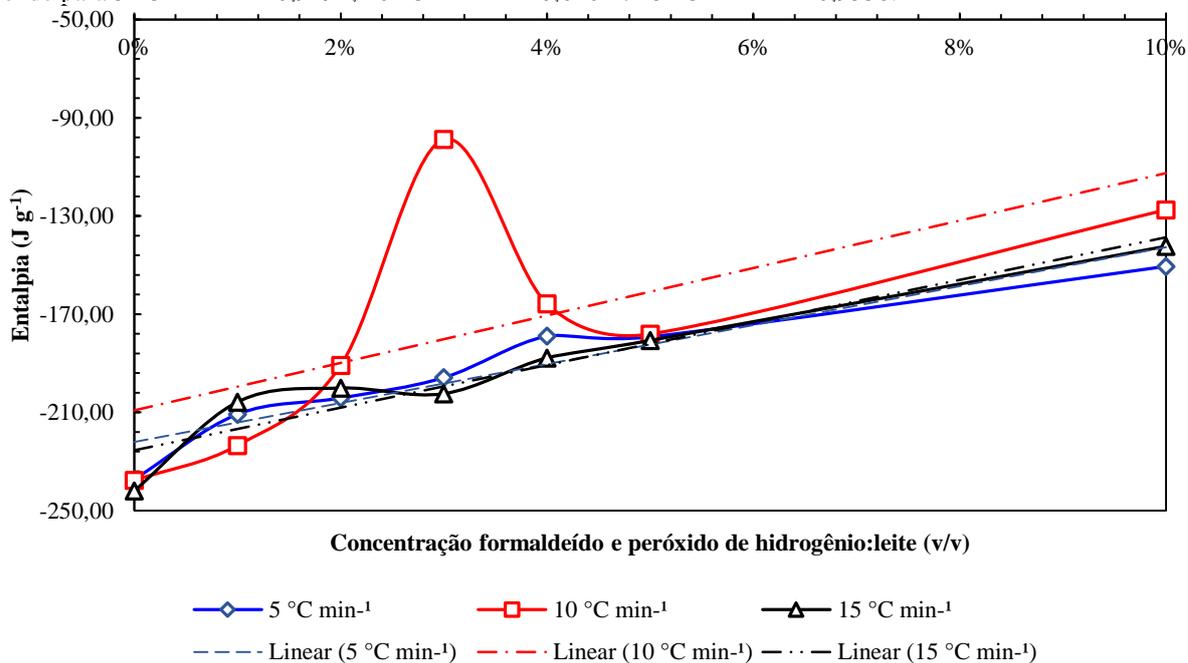
Figura 54 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e peróxido de hidrogênio:leite.



Fonte: autoria própria.

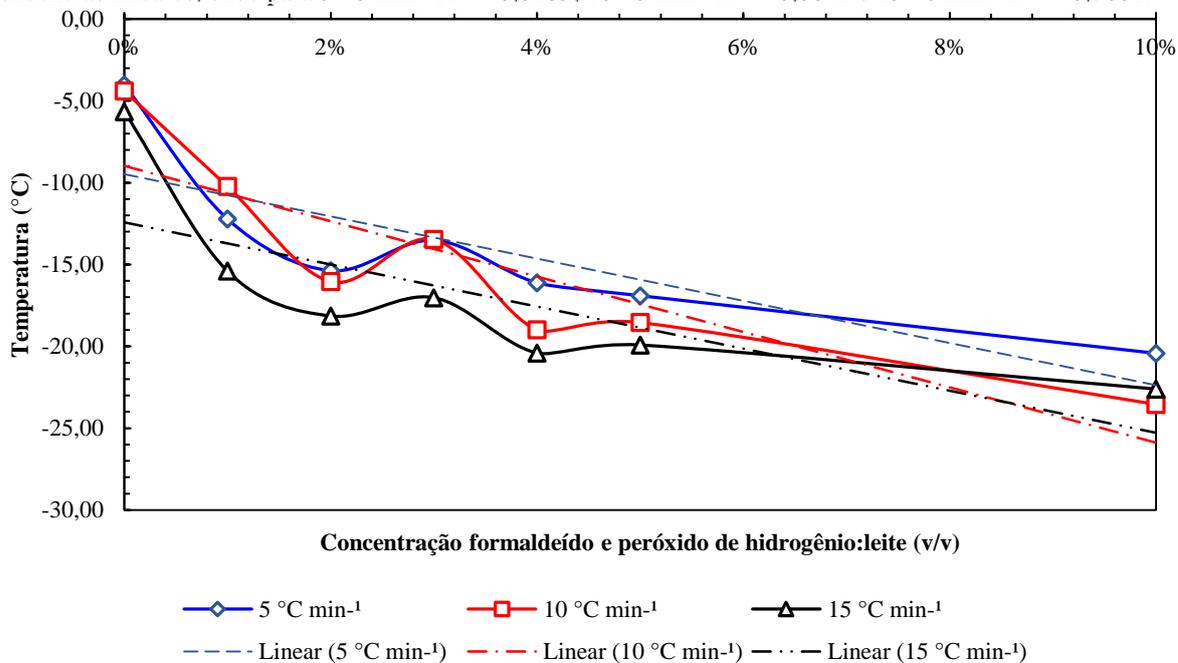
ANEXO XIX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 12

Figura 55 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,9494; 10 °C min⁻¹ R = 0,6462 e 15 °C min⁻¹ R = 0,9538.



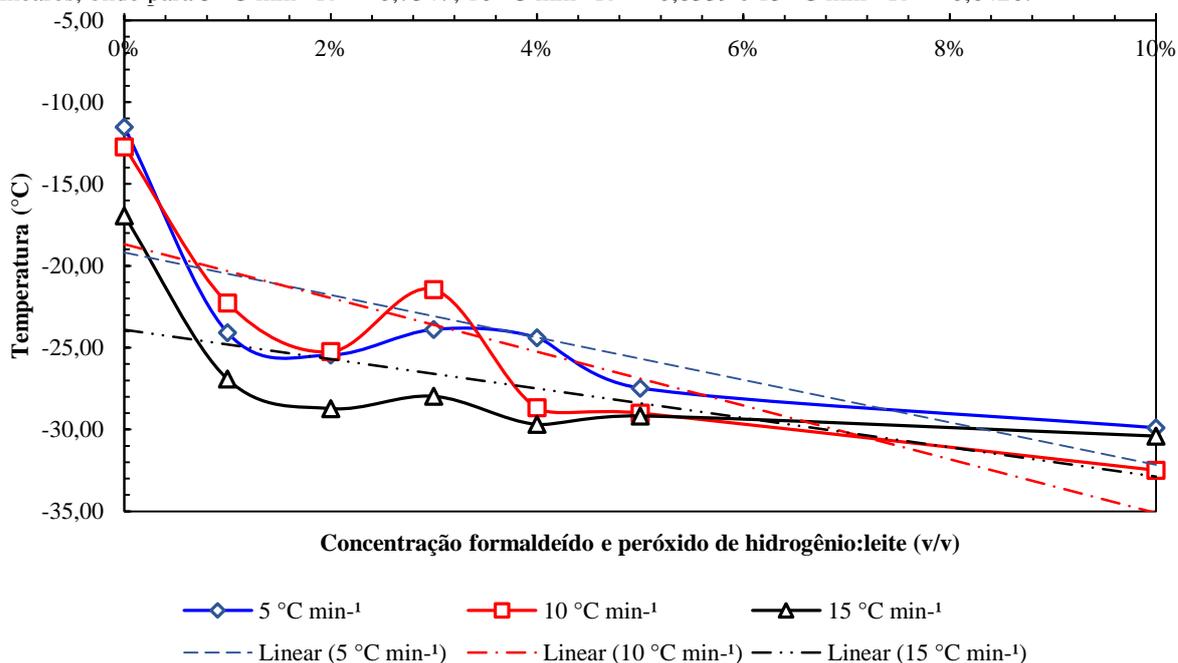
Fonte: autoria própria.

Figura 56 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8285; 10 °C min⁻¹ R = - 0,8842 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,7681.



Fonte: autoria própria.

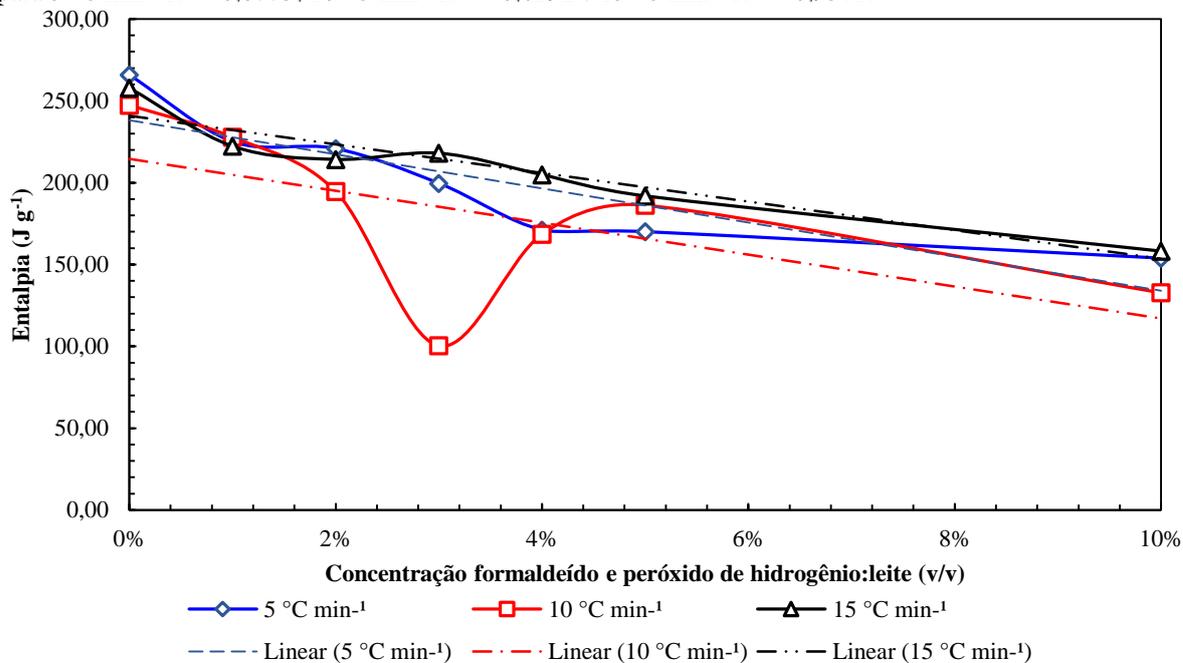
Figura 57 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,7347; 10 °C min⁻¹ R = - 0,8339 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,6420.



Fonte: autoria própria.

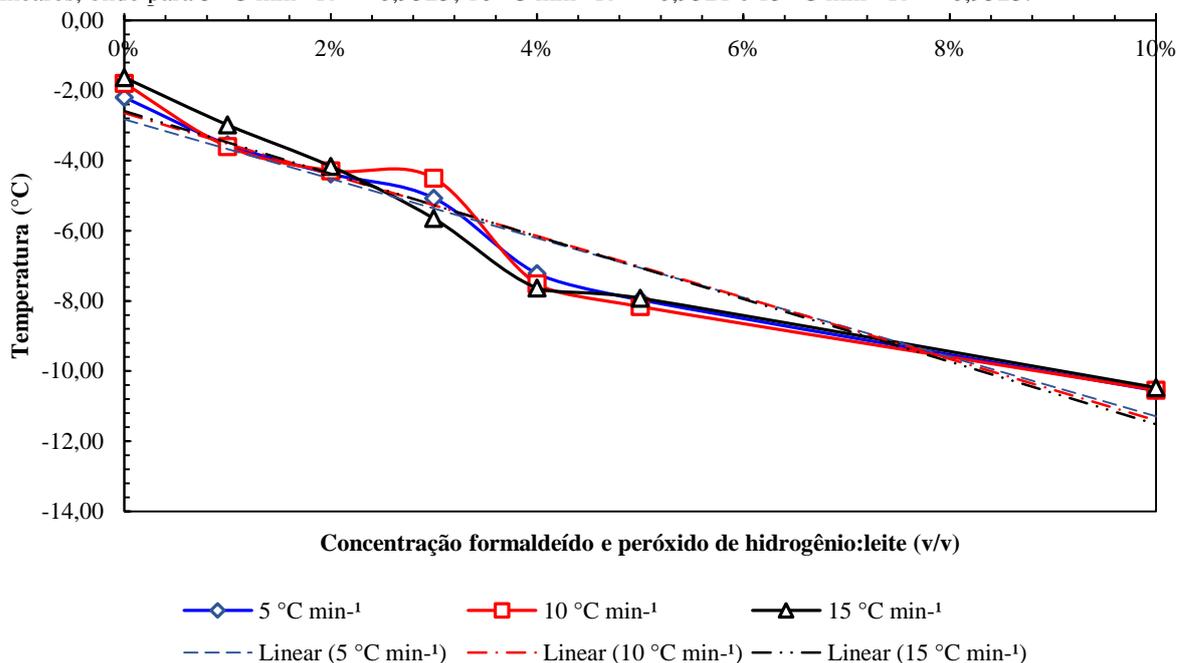
ANEXO XX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 13

Figura 58 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = -0,8773; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6292 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9511.



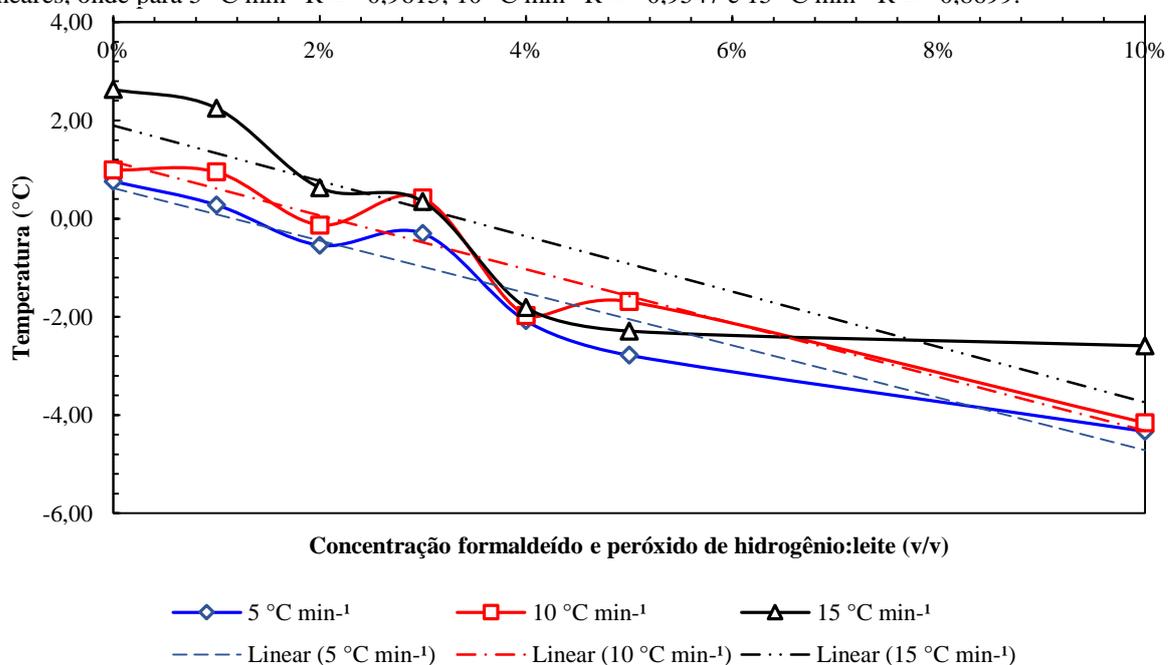
Fonte: autoria própria.

Figura 59 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9523; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9521 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9523.



Fonte: autoria própria.

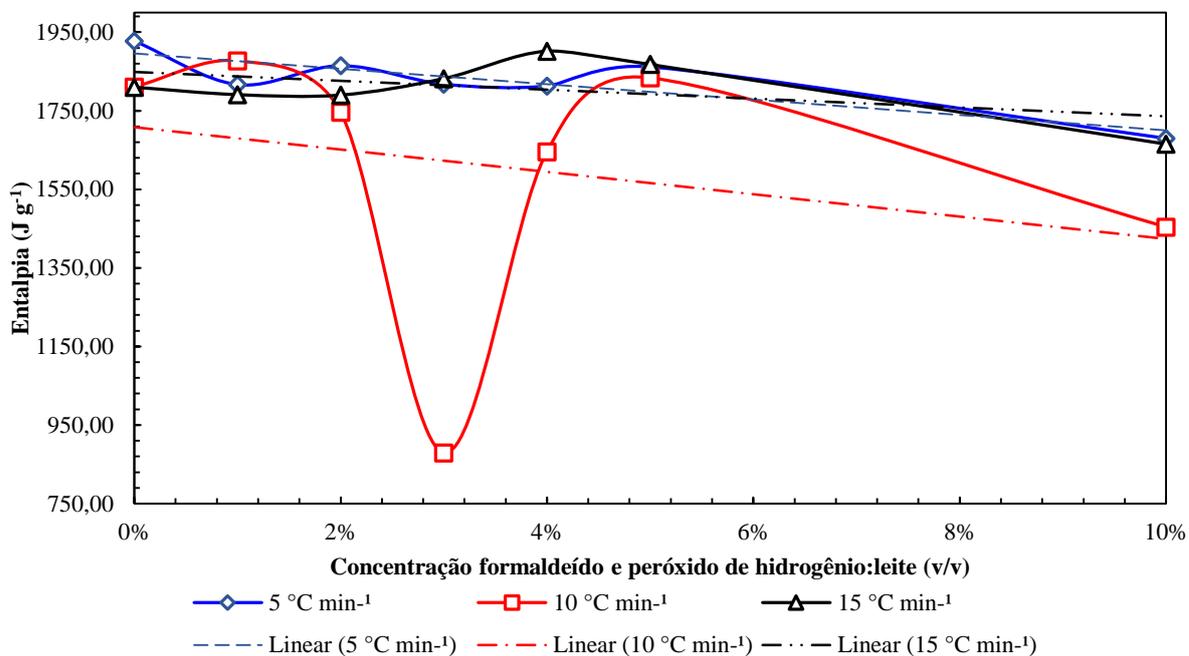
Figura 60 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9615; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9547 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,8699.



Fonte: autoria própria.

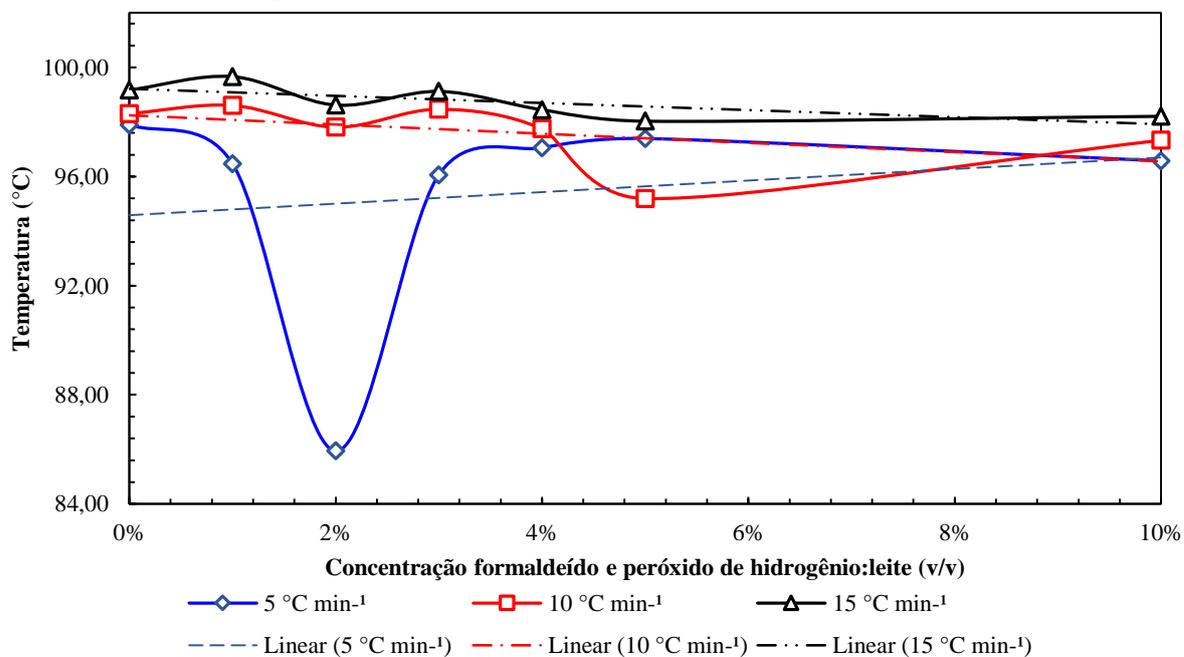
ANEXO XXI – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 14

Figura 61 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8528; 10 °C min⁻¹ R = - 0,2678 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,4959.



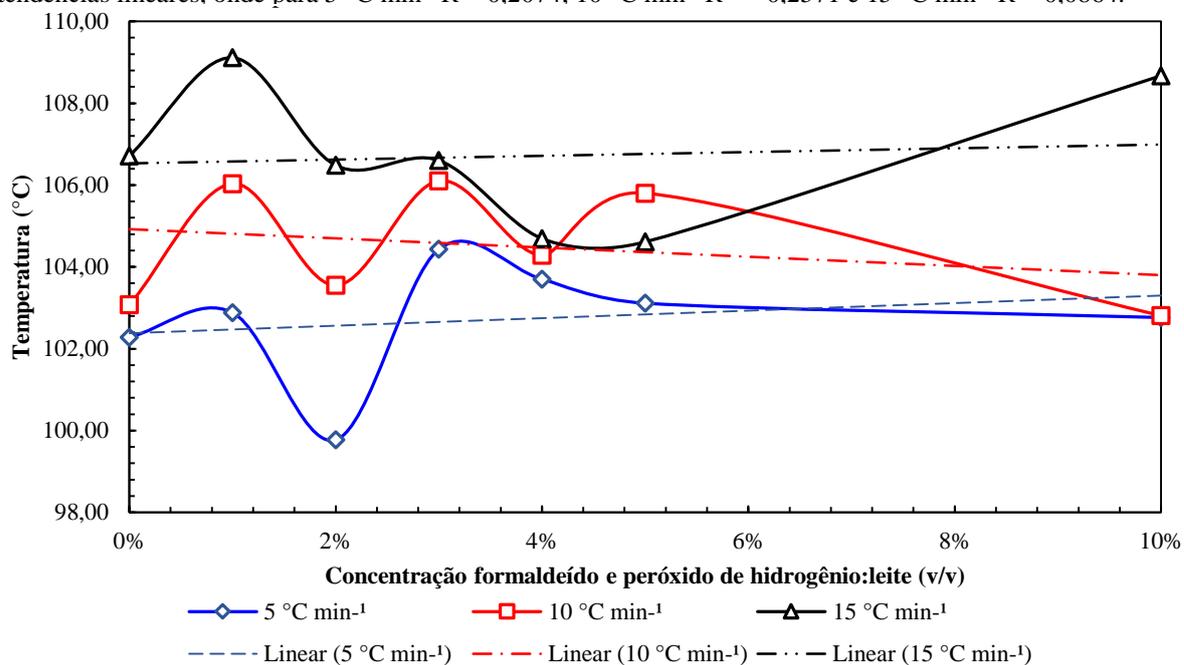
Fonte: autoria própria.

Figura 62 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1668; 10 °C min⁻¹ R = -0,4765 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,7287.



Fonte: autoria própria.

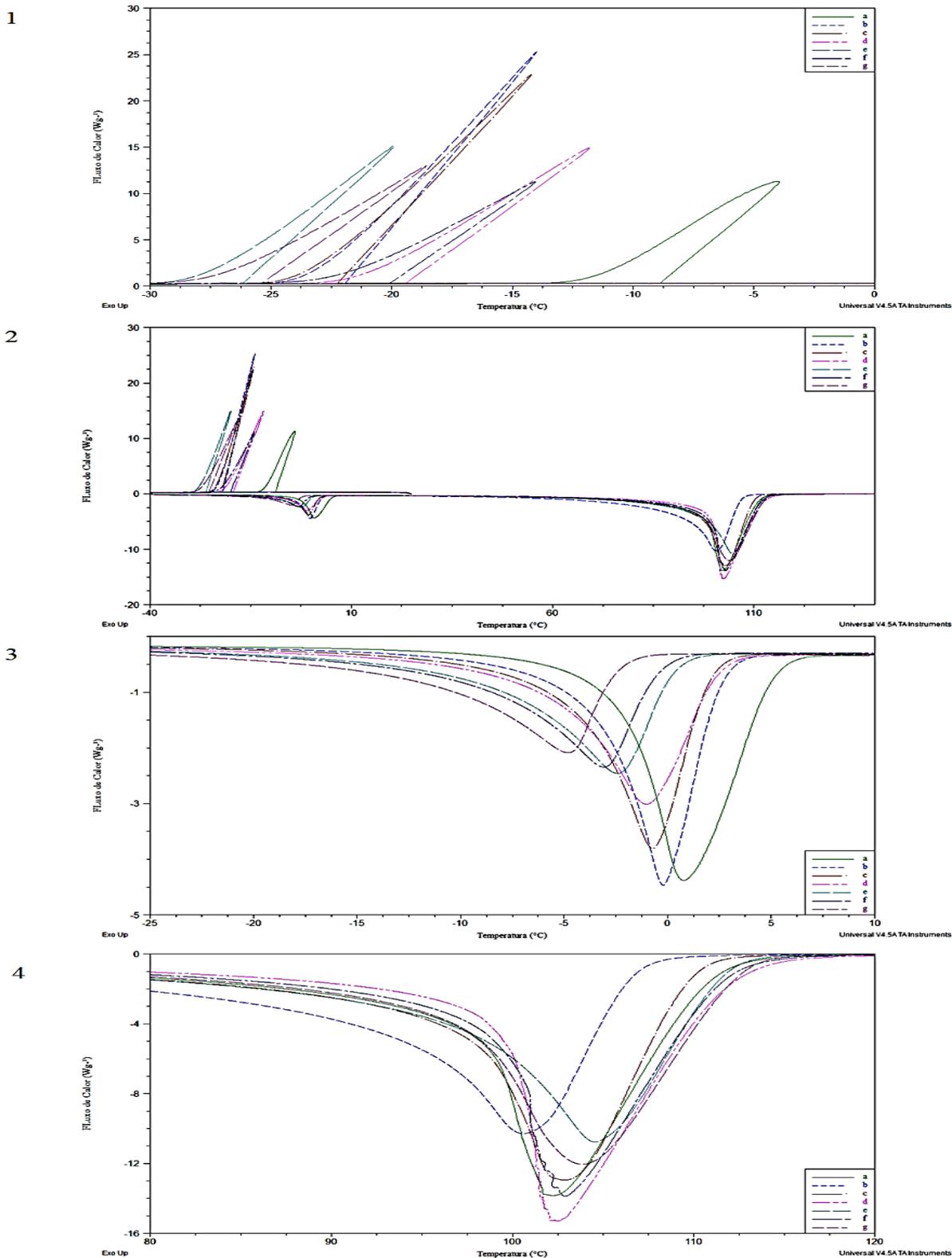
Figura 63 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e peróxido de hidrogênio, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2074; 10 °C min⁻¹ R = - 0,2571 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0864.



Fonte: autoria própria.

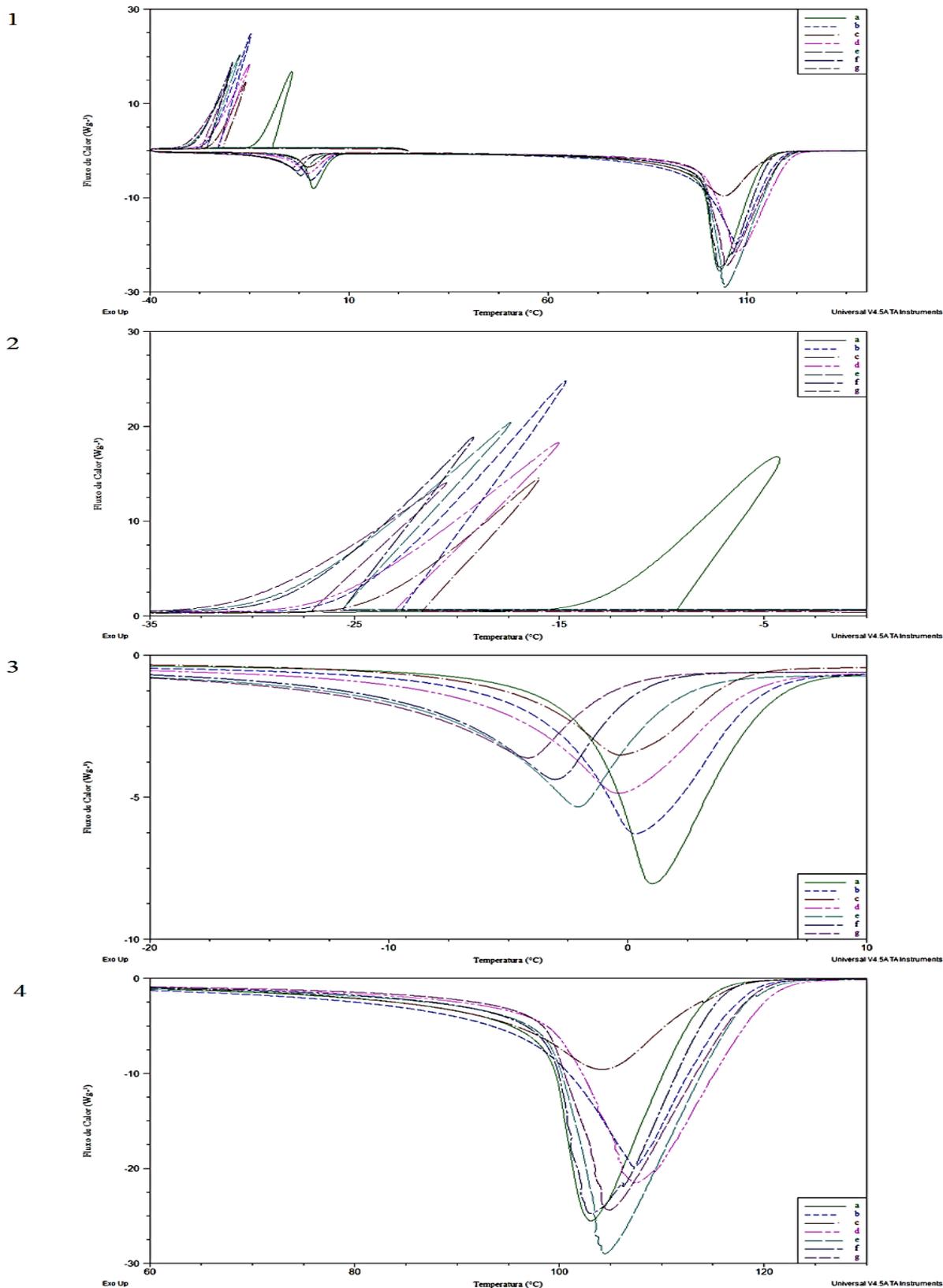
ANEXO XXII - CURVAS DSC – FORMALDEÍDO:UREIA:LEITE

Figura 64 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite.



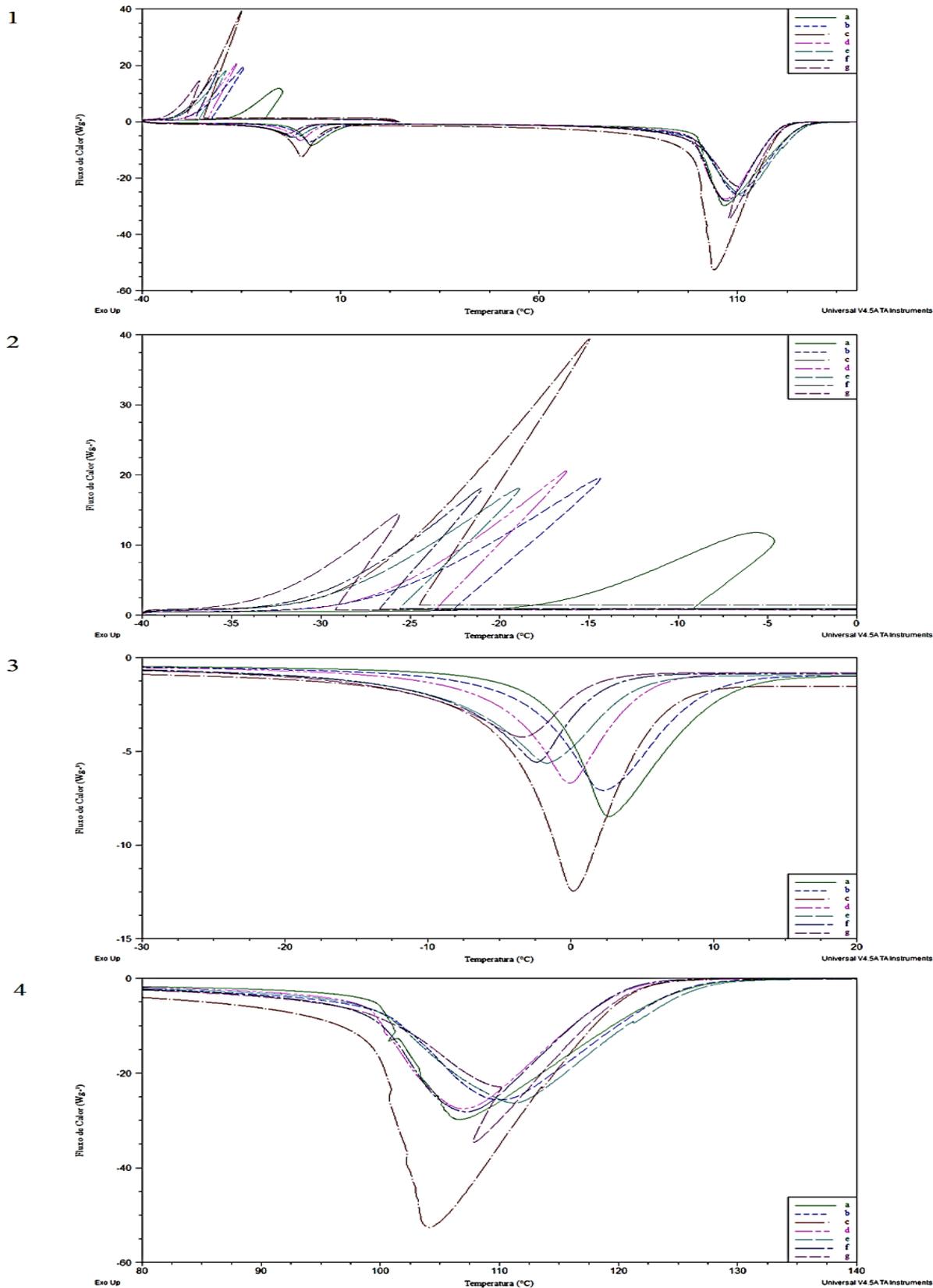
Fonte: autoria própria.

Figura 65 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

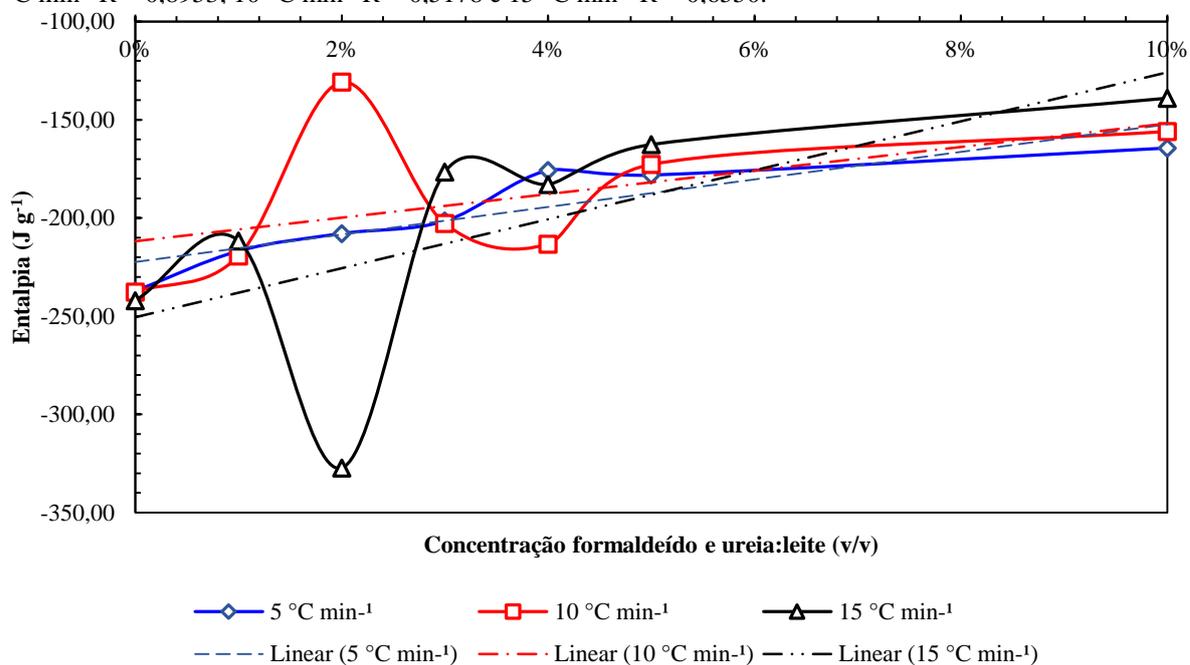
Figura 66 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado formaldeído e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de formaldeído e ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

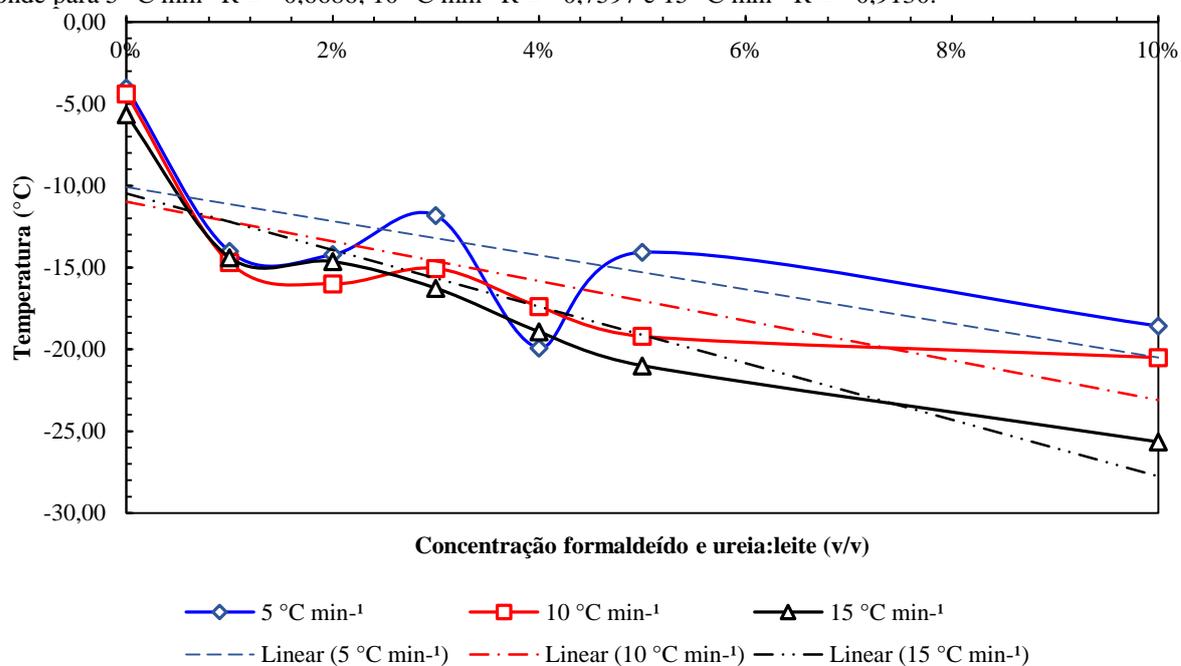
ANEXO XXIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 15

Figura 67 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,8953; 10 °C min⁻¹ R = 0,5178 e 15 °C min⁻¹ R = 0,6550.



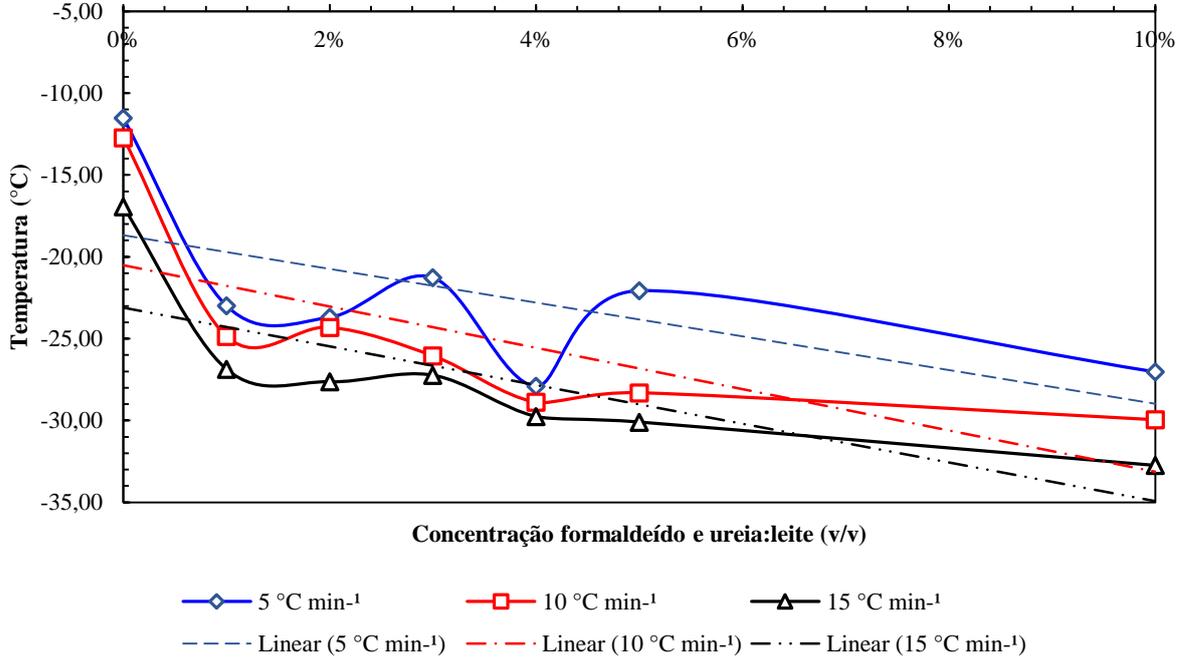
Fonte: autoria própria.

Figura 68 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,6686; 10 °C min⁻¹ R = - 0,7597 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9130.



Fonte: autoria própria.

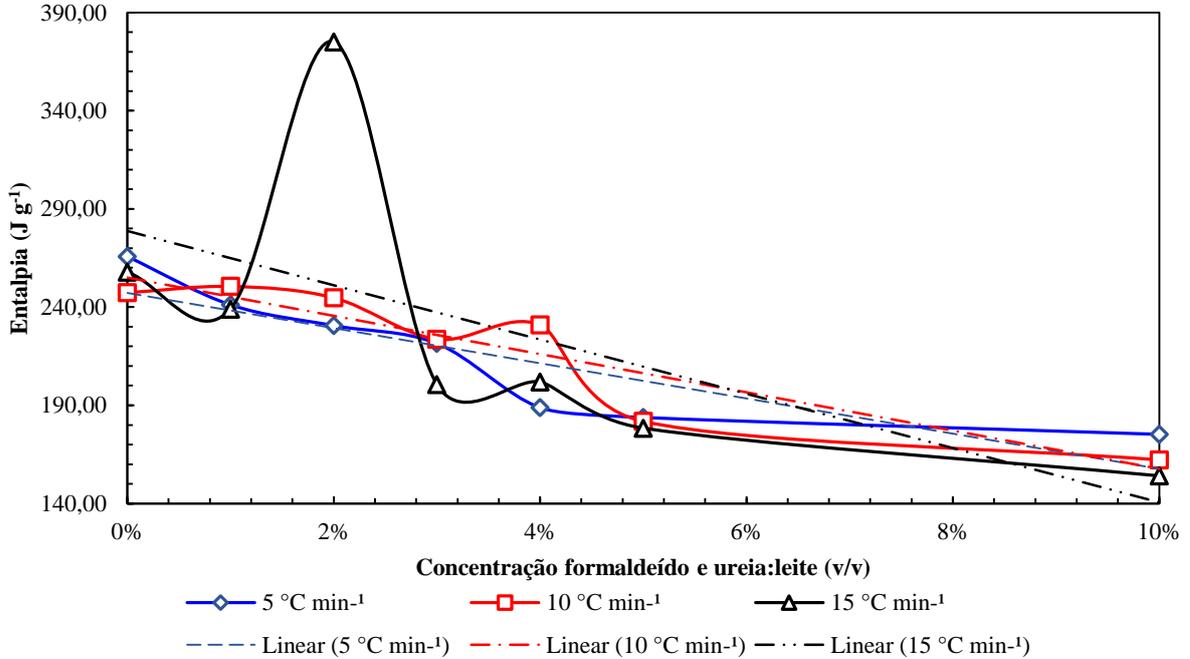
Figura 69 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,6311; 10 °C min⁻¹ R = - 0,7184 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,7796.



Fonte: autoria própria.

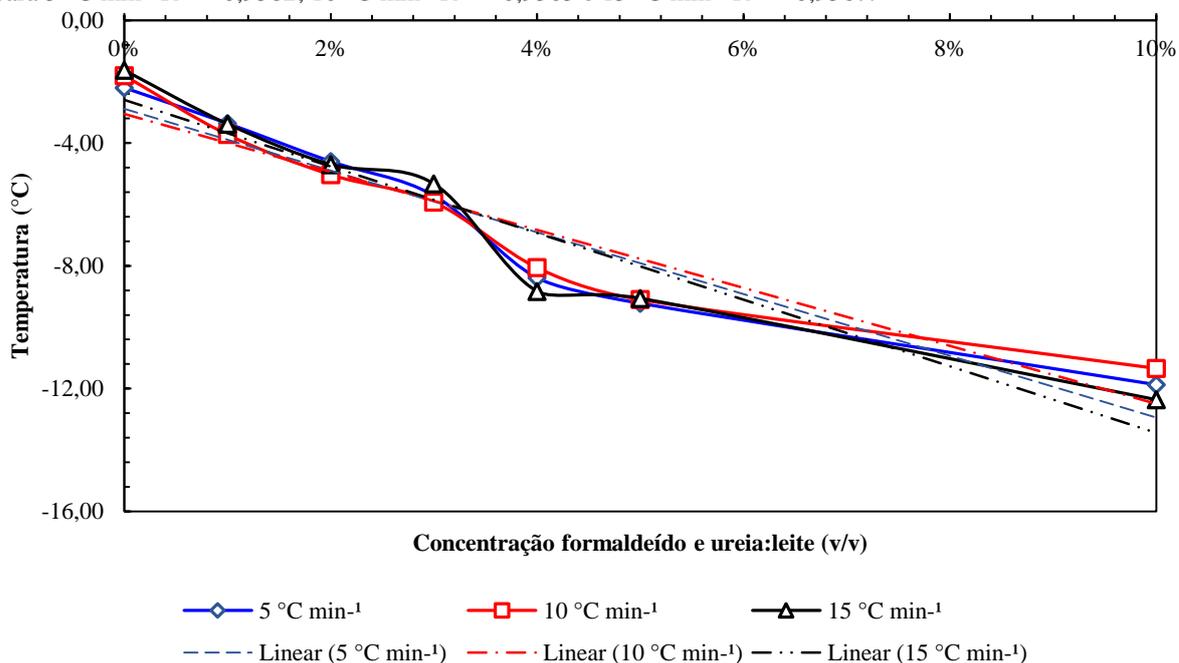
ANEXO XXIV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS –TABELA 16

Figura 70 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8809; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9267 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,6262.



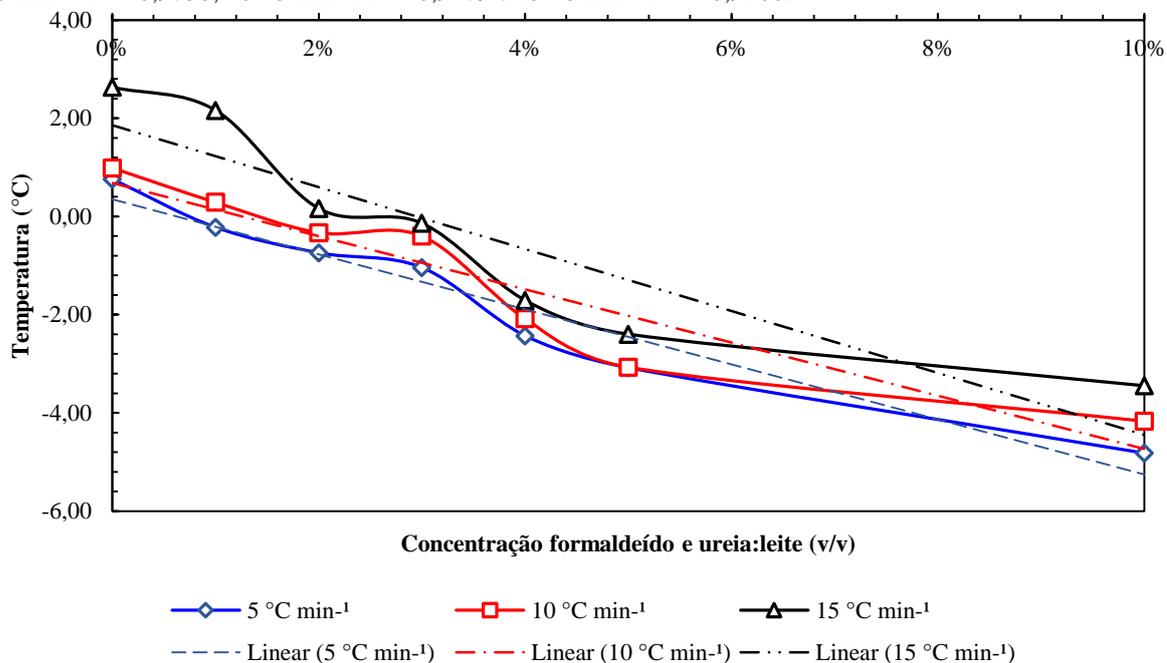
Fonte: autoria própria.

Figura 71 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9582; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9505 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9567.



Fonte: autoria própria.

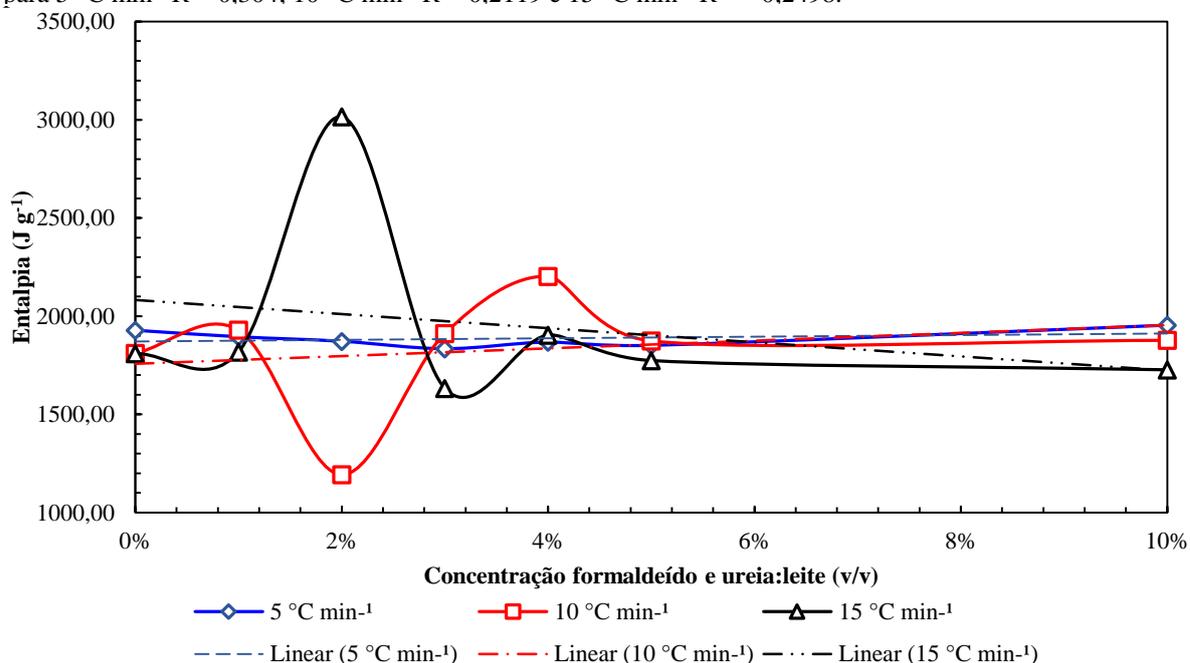
Figura 72 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,9738; 10 °C min⁻¹ R = - 0,9479 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9166.



Fonte: autoria própria.

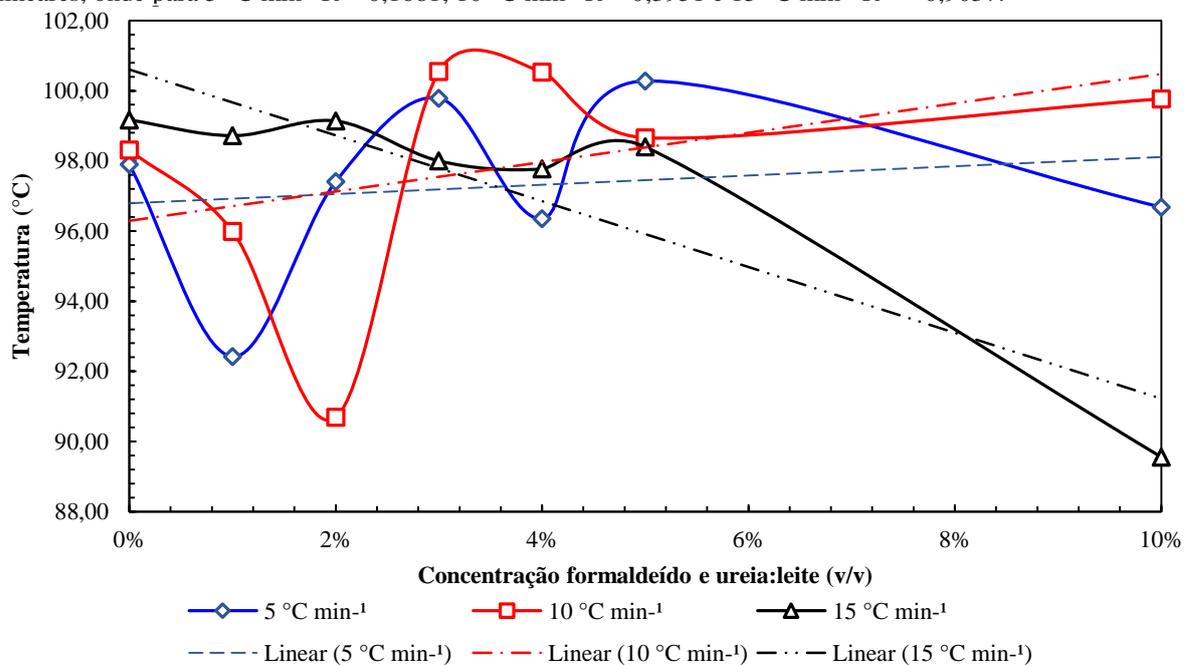
ANEXO XXV – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 17

Figura 73 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,304; 10 °C min⁻¹ R = 0,2119 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,2498.



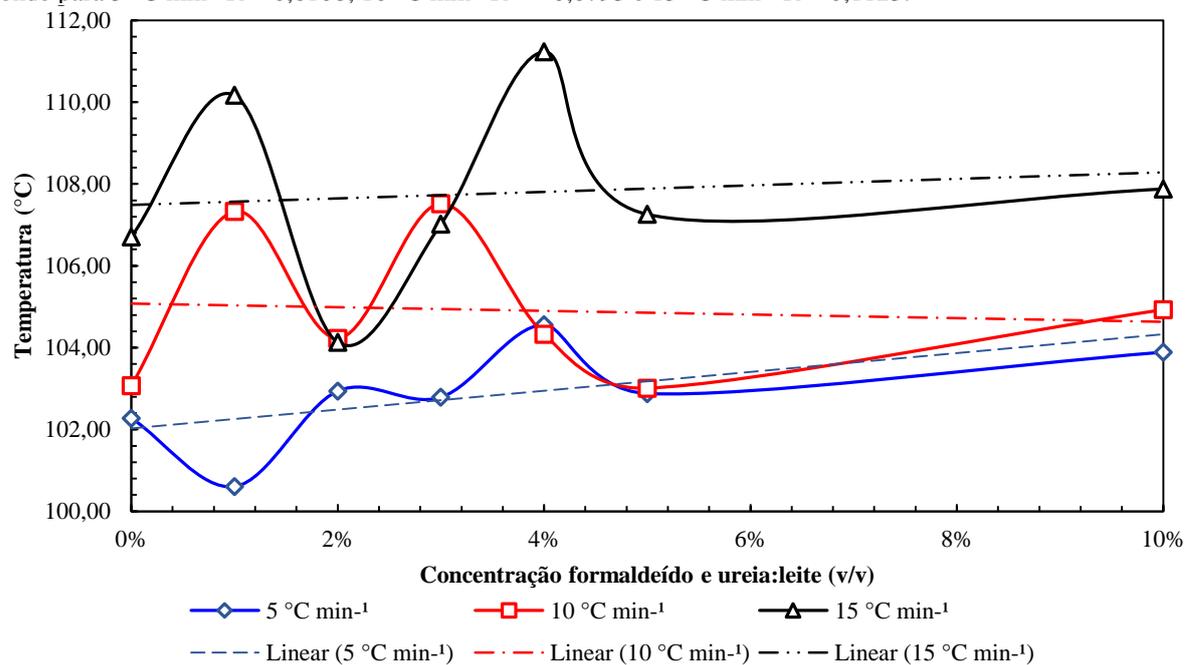
Fonte: autoria própria.

Figura 74 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1681; 10 °C min⁻¹ R = 0,3951 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9037.



Fonte: autoria própria.

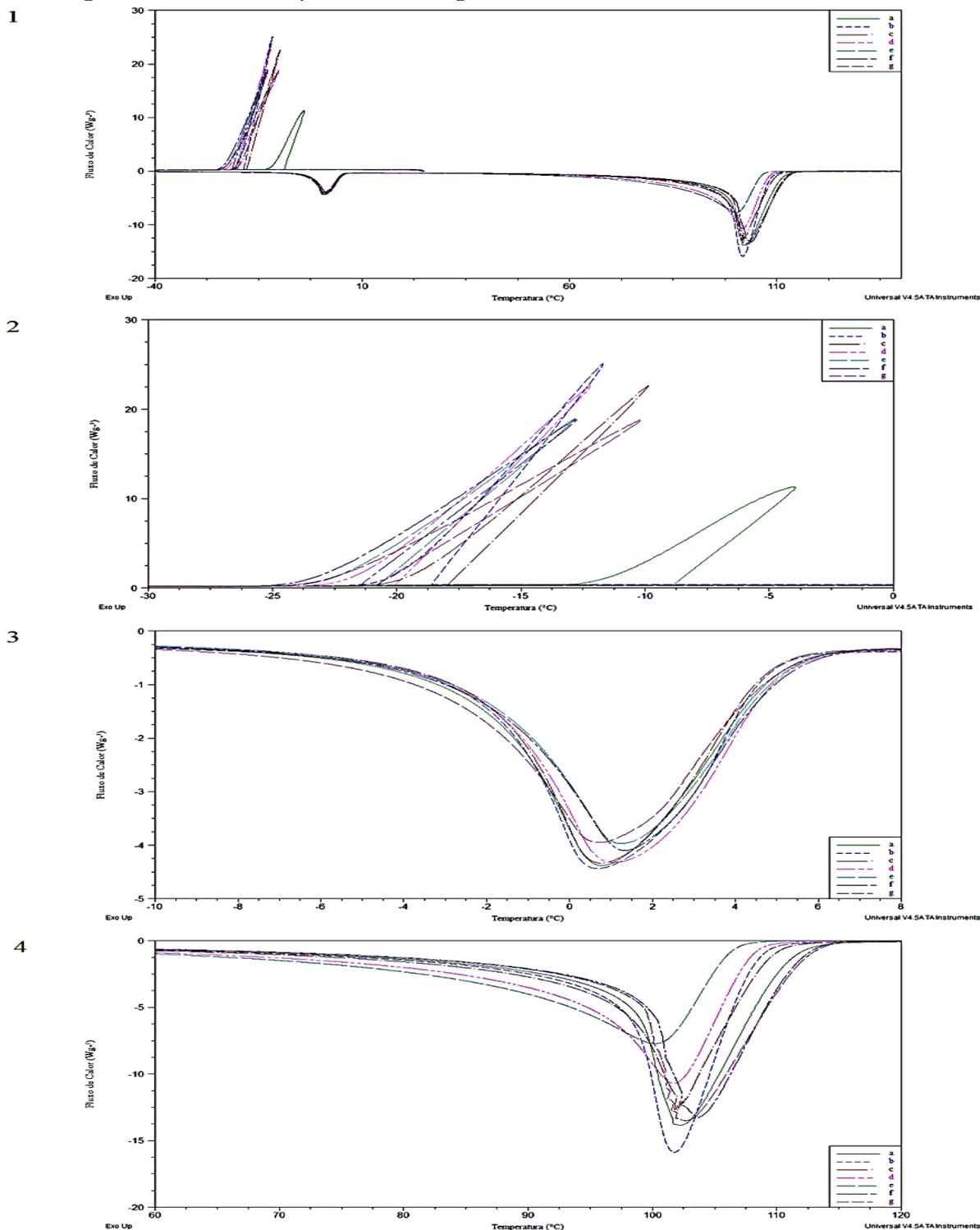
Figura 75 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado formaldeído e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,6108; 10 °C min⁻¹ R = - 0,0793 e 15 °C min⁻¹ R = 0,1123.



Fonte: autoria própria.

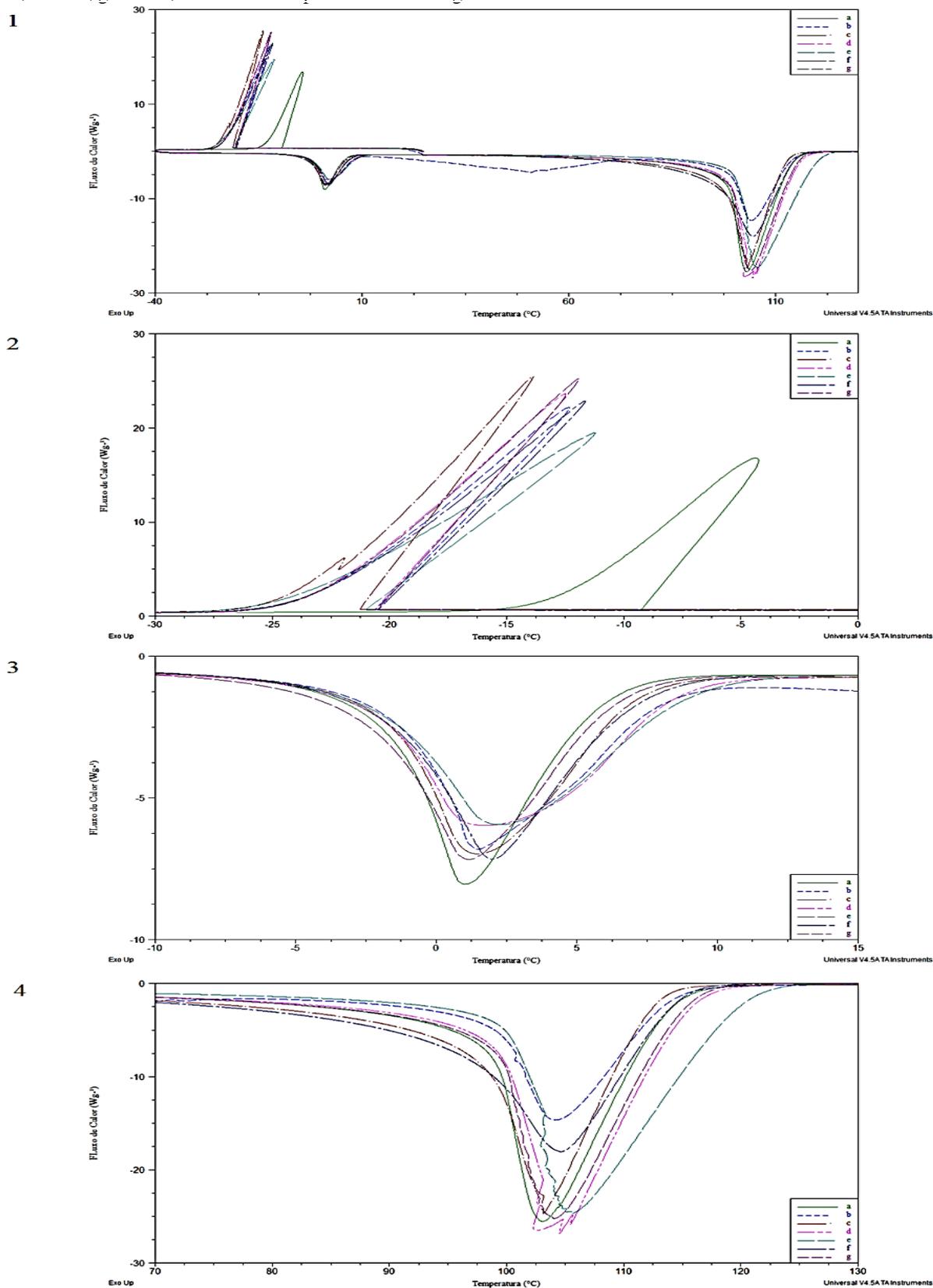
ANEXO XXVI - CURVAS DSC – PERÓXIDO DE HIDROGENIO:UREIA:LEITE

Figura 76 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite.



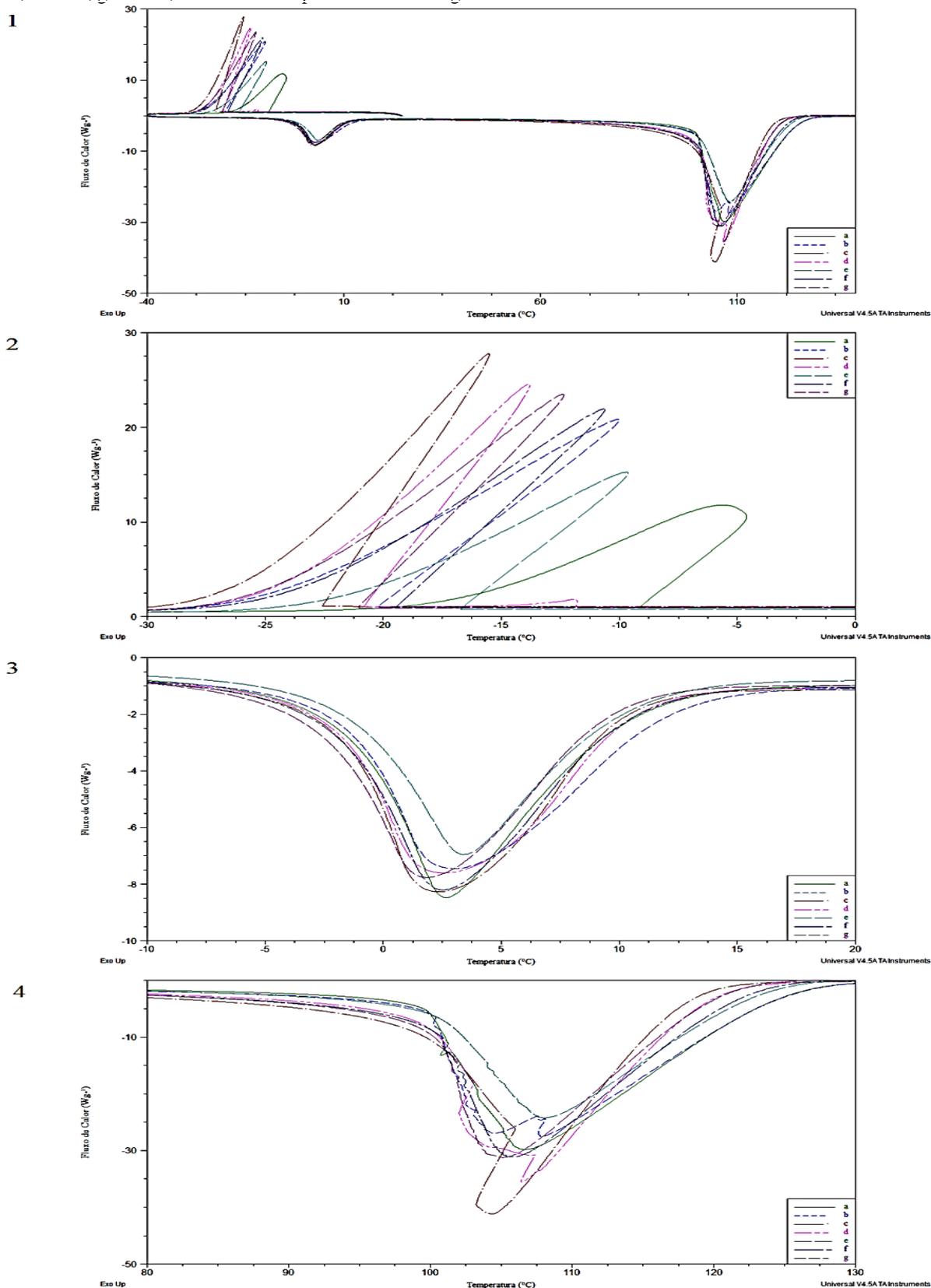
Fonte: autoria própria.

Figura 77 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

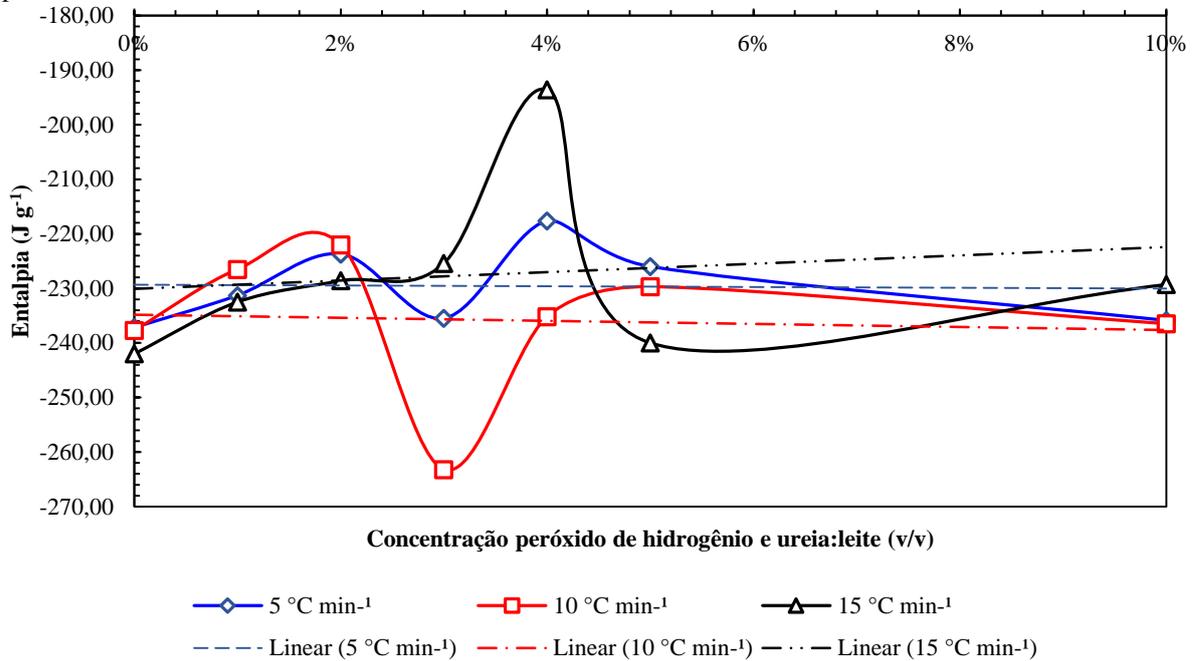
Figura 78 - Curvas de DSC na razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do leite aditado peróxido de hidrogênio e ureia; 1. ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra, para cima evento exotérmico, solidificação, e para baixo, eventos endotérmicos, fusão e termo decomposição, respectivamente; 2. curvas de super congelamento da fase aquosa do leite; 3. curvas de fusão; 4. curvas de vaporização. Legenda: a = 0%; b = 1%; c = 2%; d = 3%; e = 4%; f = 5%; g = 10%, em volume de peróxido de hidrogênio e ureia:leite.



Fonte: autoria própria.

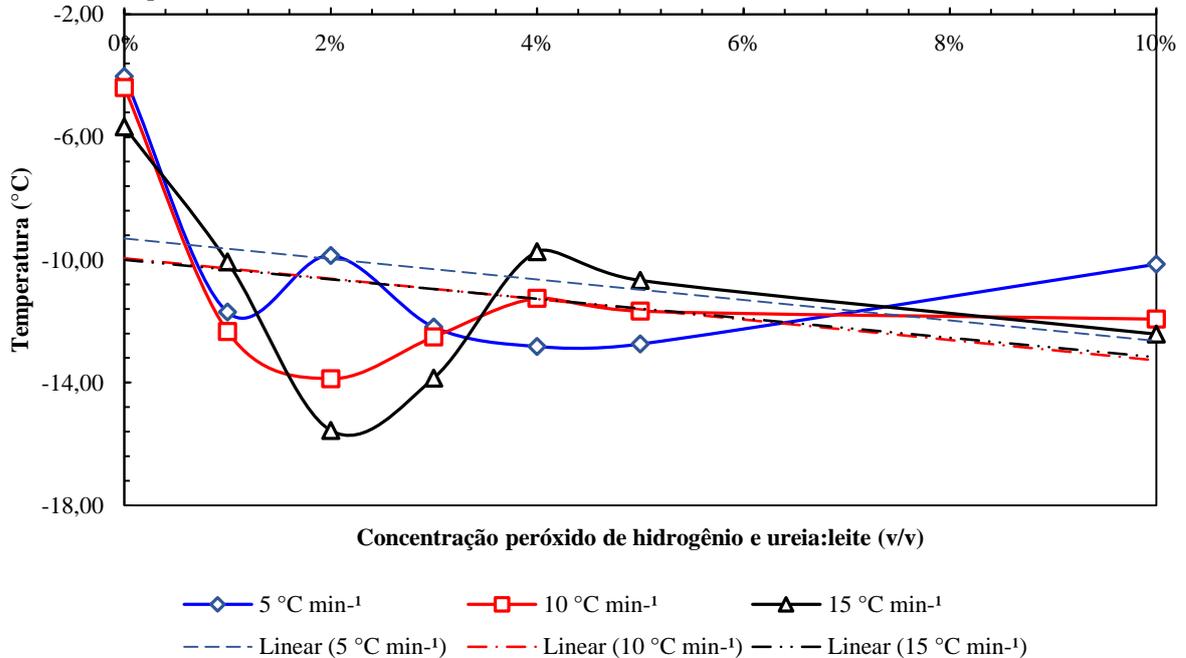
ANEXO XXVII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 18

Figura 79 - Gráfico das entalpias de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,0314; 10 °C min⁻¹ R = 0,0705 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,1575.



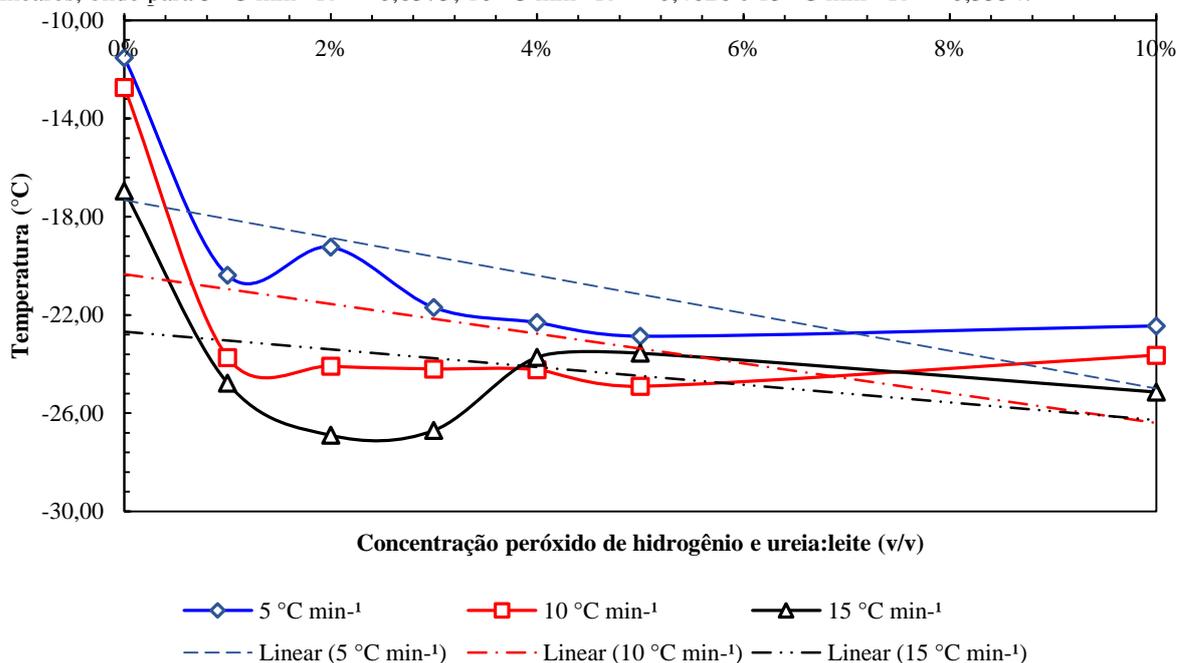
Fonte: autoria própria.

Figura 80 - Gráfico das temperaturas iniciais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,3584; 10 °C min⁻¹ R = - 0,3566 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3262.



Fonte: autoria própria.

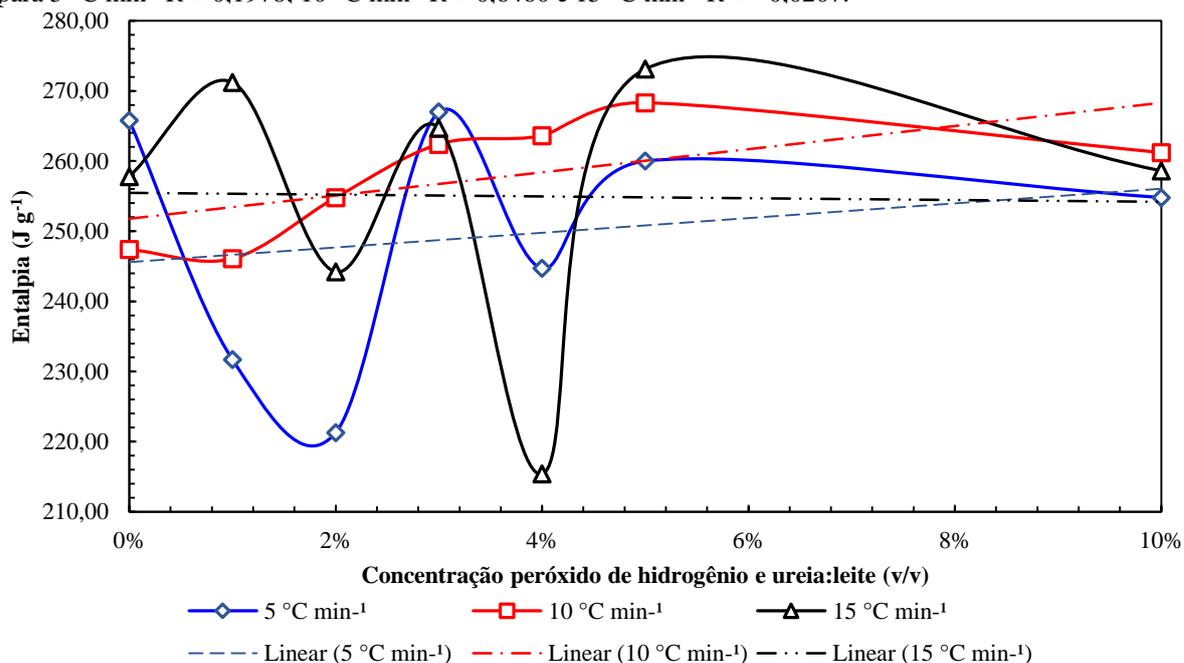
Figura 81 - Gráfico das temperaturas finais de solidificação do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,6373; 10 °C min⁻¹ R = - 0,4626 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3554.



Fonte: autoria própria.

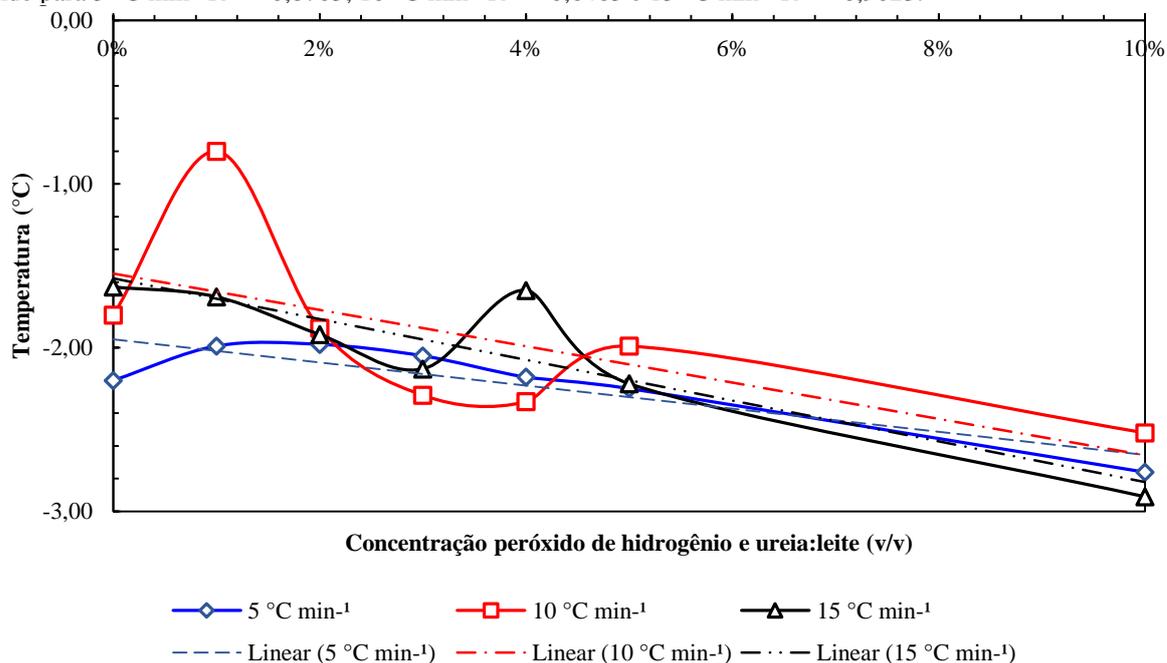
ANEXO XXVIII – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 19

Figura 82 - Gráfico das entalpias de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,1978; 10 °C min⁻¹ R = 0,6460 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,0207.



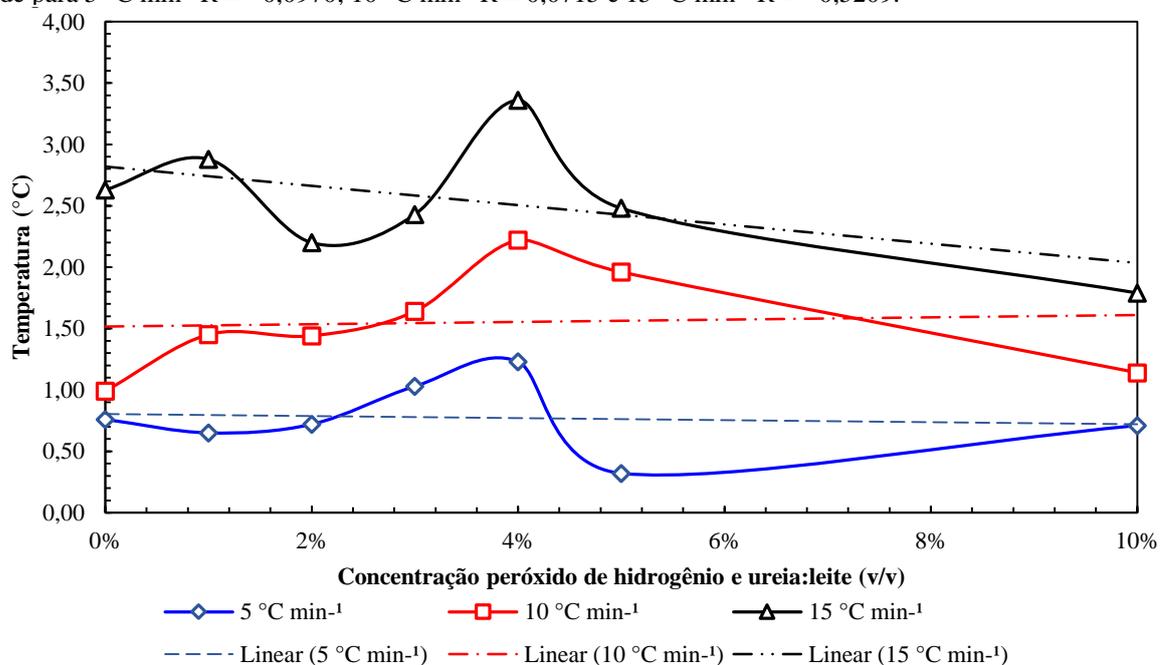
Fonte: autoria própria.

Figura 83 - Gráfico das temperaturas iniciais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,8703; 10 °C min⁻¹ R = - 0,6465 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,9023.



Fonte: autoria própria.

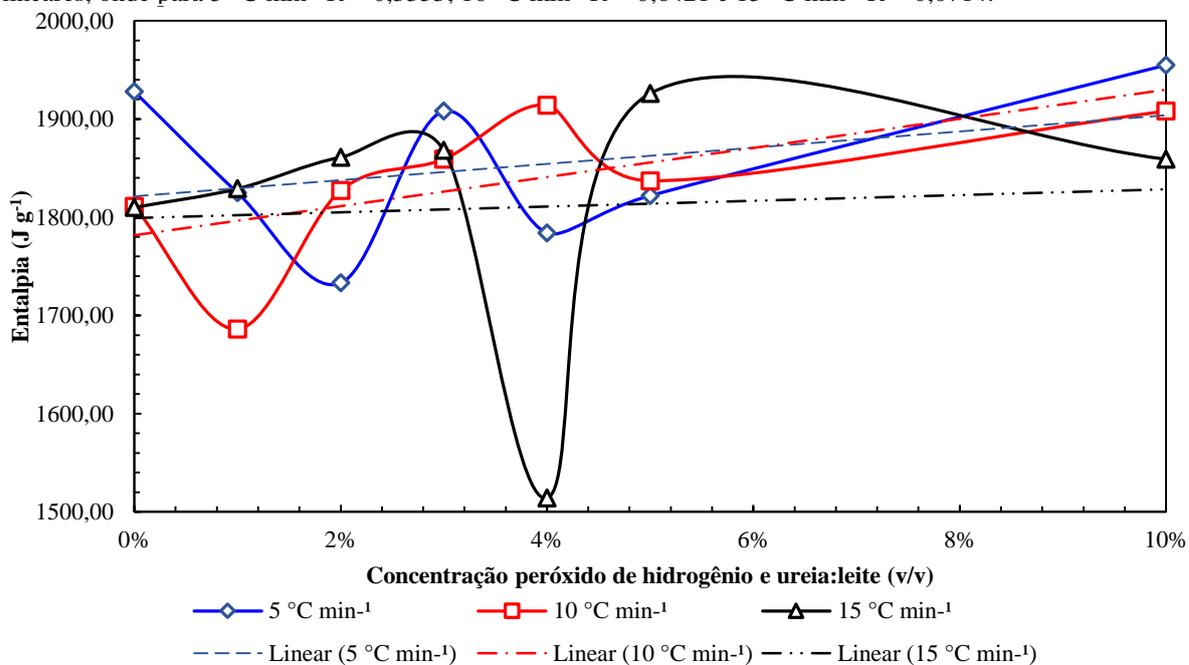
Figura 84 - Gráfico das temperaturas finais de fusão do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = - 0,0970; 10 °C min⁻¹ R = 0,0715 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,5209.



Fonte: autoria própria.

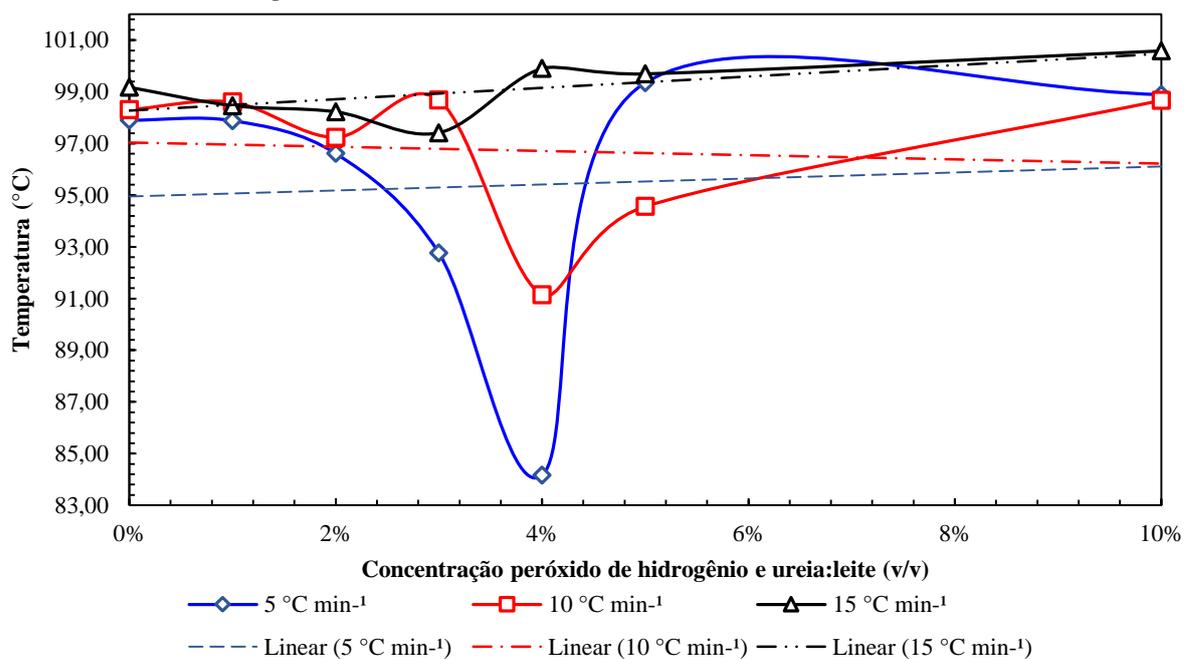
ANEXO XXIX – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS – TABELA 20

Figura 85 - Gráfico das entalpias de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,3353; 10 °C min⁻¹ R = 0,6421 e 15 °C min⁻¹ R = 0,0714.



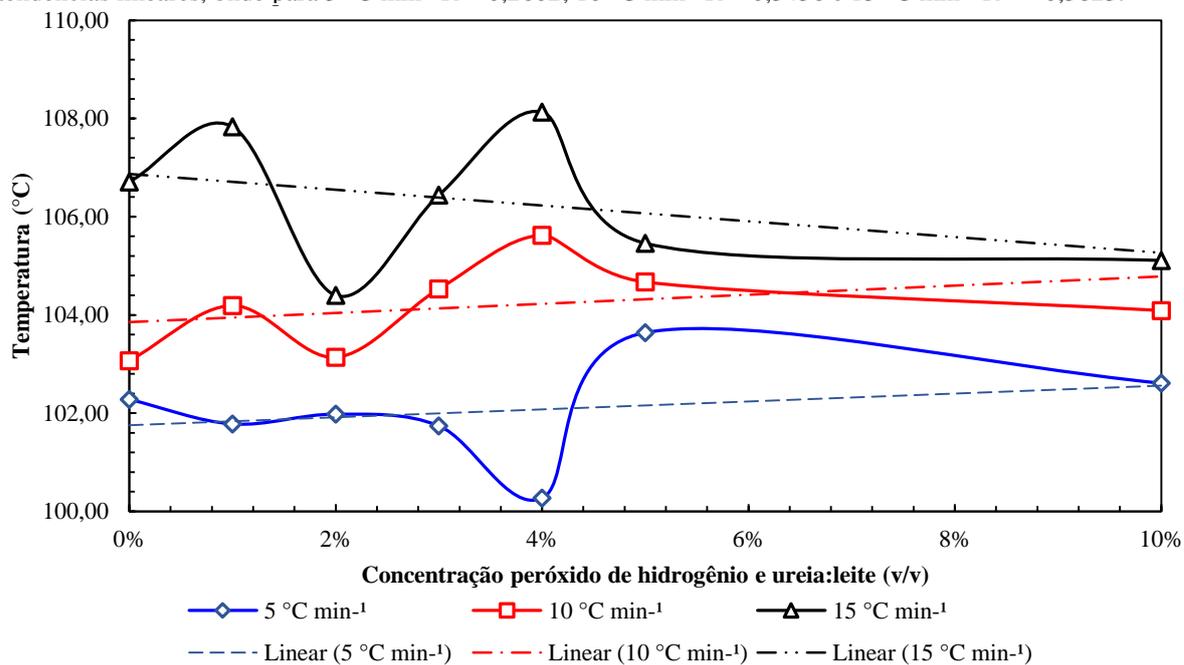
Fonte: autoria própria.

Figura 86 - Gráfico das temperaturas iniciais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,0705; 10 °C min⁻¹ R = - 0,0943 e 15 °C min⁻¹ R = 0,6634.



Fonte: autoria própria.

Figura 87 - Gráfico das temperaturas finais de termo decomposição do leite, aditado peróxido de hidrogênio e ureia, em 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de volume, e, nas razões de aquecimento 5, 10 e 15 °C min⁻¹; e suas respectivas tendências lineares, onde para 5 °C min⁻¹ R = 0,2602; 10 °C min⁻¹ R = 0,3456 e 15 °C min⁻¹ R = - 0,3823.



Fonte: autoria própria.