

Universidade Federal do Maranhão  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Eletricidade

Vanessa Ellen de Sousa Silva

**O Uso da Constante Dielétrica para  
Identificação da Diluição do Leite *In Natura***

São Luís – MA

2019

Universidade Federal do Maranhão  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Eletricidade

Vanessa Ellen de Sousa Silva

**O Uso da Constante Dielétrica para Identificação da  
Diluição do Leite *In Natura***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica - Área: Automação e Controle.

Orientador: Allan Kardec Duailibe Barros Filho

Coorientador: Daniel Duarte Costa

São Luís – MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Vanessa Ellen de Sousa.

O Uso da Constante Dielétrica para Identificação da  
Diluição do Leite In Natura / Vanessa Ellen de Sousa  
Silva. - 2019.

51 f.

Coorientador(a): Daniel Duarte Costa.

Orientador(a): Allan Kardec Duailibe Barros Filho.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Engenharia de Eletricidade/ccet, Universidade Federal do  
Maranhão, São Luís, 2019.

1. Água. 2. Constante dielétrica. 3. Diluição. 4.  
Leite. I. Barros Filho, Allan Kardec Duailibe. II.  
Costa, Daniel Duarte. III. Título.

Vanessa Ellen de Sousa Silva

## **O Uso da Constante Dielétrica para Identificação da Diluição do Leite *In Natura***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica - Área: Automação e Controle.

Trabalho aprovado. São Luís – MA, 13 de Março de 2019.

---

**Prof. Allan Kardec Duailibe Barros  
Filho Ph. D., UFMA**  
Orientador

---

**Prof. Daniel Duarte Costa, Dr.,  
UFMA**  
Coorientador

---

**Profa. Áurea Celeste da Costa  
Ribeiro, Dra., UEMA**  
Membro da Banca Examinadora

---

**Prof. Alex Oliveira Barradas Filho,  
Dr., UFMA**  
Membro da Banca Examinadora

São Luís – MA  
2019

*Este trabalho é dedicado à minha família e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização do mesmo.*

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que me fortalece e me guia quando penso em desistir dos meus objetivos e não sei mais se devo seguir.

Agradeço aos meus pais, Sebastião da Silva e Sebastiana de Sousa por terem me proporcionado o amor e carinho sempre. Ao meu Avô José de Sousa (*in memoriam*), pelo auxílio e presença antes de sua partida.

Agradeço aos meus irmãos: Mariana de Sousa, Gustavo Henrique, Martha Joany e Maria Jeovanna pelo carinho nos momentos de folga.

Ao meu namorado Dair Sousa pelo apoio emocional e incentivo, a companhia durante essa jornada, ele é o principal culpado disso ter acontecido. A Maria José (*in memoriam*), Daize Sousa, que sempre me incentivaram a seguir meu coração e sempre lutar por aquilo que acredito.

À Thabata Miranda, Iago Hudson e Fernando Sousa pela grande e forte amizade e incentivo mesmo na distância. Aos novos amigos que aqui fiz, não citarei pois a lista é longa, mas eles sabem que estão no meu coração.

Aos colegas de laboratório que sempre estiveram presentes, prontos para ajudar. Especialmente a Marta Barreiros que foi uma das pessoas que mais me apoiaram nesses dois anos e meio em São Luís.

Aos colegas da casa do estudante que me acolheram temporariamente. Em especial Fernanda Teixeira, Larissa Thais e Adrielle Coelho que dividiram seu quarto comigo durante minha estadia. Sou muito grata a elas.

Quero agradecer ao meu orientador Allan Kardec Barros, que possibilitou essa grande oportunidade de conhecimento. Ao meu co-orientador Daniel Duarte Costa, que foi indispensável na elaboração deste trabalho e coorientou-me durante todo o processo.

A todos os professores do curso que me proporcionaram um grande aprendizado.

A todos que me ajudaram e que me apoiaram, muito obrigado. É com orgulho que dedico a vocês este trabalho.

*“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo  
que a imaginação abrange o mundo inteiro”  
(Albert Einstein)*

# Resumo

No presente trabalho é estudado a constante dielétrica para identificação da adição de água no leite *in natura*. Para alcançar esse objetivo, foi construído uma célula capacitiva de placas paralelas em aço inox, e foi utilizada uma ponte LCR para medição da capacitância. As amostras de leite foram obtidas na Ilha Upaon-Açu de dois locais. Estas foram diluídas com água proveniente do abastecimento da UFMA em proporções conhecidas de 15% a 90%. Amostras de aproximadamente 120 ml foram utilizadas. As medidas foram realizadas na faixa de frequência entre 100 Hz e 100 kHz, a tensão utilizada foi de 1V. A temperatura da amostra foi mantida em aproximadamente 8°C. Os dados de capacitância foram convertidos em constante dielétrica para que estes fossem usados no decorrer do trabalho. O software SPSS versão 25.0 foi utilizado para análise estatística. Para verificação da normalidade das amostras foi utilizado o teste de Kolmogorov-Smirnov. Os testes não paramétricos H de Kruskal- Wallis e U de Mann-Whitney foram utilizados para diferenciação dos grupos. Kolmogorv-Smirnov mostrou que os dados não são normais. O teste de kruskal - Wallis mostrou que todas as frequências apresentaram diferenças significativas entre os grupos, exceto a frequência de 100 Hz ( $p = 0,06$ ). As frequências 1 kHz e 20 kHz mostraram um decaimento da constante dielétrica quase que linear com a adição de água, já nas outras o decaimento ocorre de maneira mais suave, exceto em 10 kHz que apresenta um comportamento diferente. A frequência de 1 kHz além da característica de decaimento de valor mais linear é uma frequência que está dentro da faixa indicada que pode nos mostrar características do leite em si. Então, esta foi a frequência escolhida para ser estudada mais detalhadamente. Os teste de Mann-Whitney com relação aos dados na frequência de 1 KHz, nos mostra que apenas o grupo 1 não diferiu do grupo 0 ( $p = 0,05$ ). Esse resultado pode ter sido influenciado de maneira direta pela temperatura durante o experimento. O teste de Mann-Whitney revelou que a temperatura do grupo 1 diferiu significativamente do grupo 0 ( $p = 0,002$ ), causando uma elevação no valor da constante dielétrica, deixando o seu valor muito próximo do grupo 0. Em frente aos resultados obtidos, conclui-se que o método é viável desde que seja realizado em temperatura controlada. A técnica precisa ser aprimorada e testada em diversas temperaturas e com outros adulterantes para que se tenha conhecimento de como a constante dielétrica se modifica em diferentes situações.

**Palavras-chave:** Constante dielétrica. Leite. Água. Diluição.



# Abstract

In the present work is studied the dielectric constant to identification of water addition in full milk. To achieve this goal, a parallel plate capacitive cell was constructed in stainless steel and an LCR meter was used for capacitance measurement. The milk samples were obtained in the Upaon-Açu Island, in two places. These it were diluted with water of UFMA supply in the proportion known from 15% to 90%. Samples from approximately 120 ml was used. The measurements were realized in the frequency range of 100 Hz and 100 KHz, the voltage used was 1 V. The sample temperature was maintained in approximately 8°C. The capacitance data were converted in dielectric constant for these it to be used in the course of work. The SSP software version 25.0 was used for the statistical analysis. To the verification of normality of samples was used the Kolmogorov-Smirnov test. The H of Kruskal-Wallis and U of Mann-Whitney test were used for differentiation of groups. The Kolmogorov-Smirnov test showed that the data are not normal. The Kruskal-Wallis test showed that all of the frequencies presented significant differences among the groups, except the frequency of 100 Hz ( $p=0,06$ ). The 1 kHz and 20 kHz frequencies showed a decrease in the dielectric constant almost linear with addition of water, already in others, this decrease occurred in the softer way, except in 10 kHz that presented a different behavior. The 1 kHz frequency, beyond the characteristic of decrease more linear, it is a frequency that is inside the range indicated that can show milk characteristics. Then, this frequency was chose for be studied more deeply. The Mann-Whitney test showed that only group 1 is not difference of group 0 ( $p=0,05$ ) in the 1 kHz frequency. This result can have be influenced in the direct way by the temperature during the experiment. The Mann-Whitney test in temperature reveals that the group 1 is significantly different of group 0 ( $p = 0,002$ ), causing a elevation in the constant dielectric value, leave the value of group 1 very close of group 0. In front of this results, it is concluded that the method is viable since that be realized in controlled temperature. The technique needs improvements and tests in several temperatures, and with others adulterants for that it be known how the dielectric constant modify in different situations.

**Keywords:** Dielectric constant. Milk. Water. Dilution.

# Trabalhos Publicados pelo Autor

- SILVA, V. E. S.; COSTA, D. D; SINFRONIO, F. S.; BARROS, A. K. Application of Dielectric Constant for Identification of Dilution in Raw Milk. *5th International Conference on Biotechnology and Agriculture Engineering (ICBAE 2019)*; 26-29 de Março de 2019 em Tokyo, Japão. **Artigo aceito em conferência.**
- SILVA, V. E. S.; COSTA, D. D; SINFRONIO, F. S.; BARROS, A. K. Application of Dielectric Constant for Identification of Dilution in Raw Milk. *Journal of Advanced Agricultural Technologies (JOAAT, ISSN:2301-3737)*. **Publicação será realizada após o ICBAE 2019.**

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Capacitor de placas paralelas. . . . .	26
Figura 2 – Polarização eletrônica. . . . .	29
Figura 3 – Polarização iônica. . . . .	29
Figura 4 – Polarização de Orientação. . . . .	30
Figura 5 – Célula Capacitiva. . . . .	33
Figura 6 – Sistema de Medição. . . . .	34
Figura 7 – Médias da densidade do leite, estratificada por grupos. . . . .	37
Figura 8 – Medianas das temperaturas estratificadas por grupos. . . . .	40
Figura 9 – Medianas das constantes dielétricas ( $\kappa$ ) estratificadas por grupos em cada frequência medida. . . . .	42
Figura 10 – Gráfico das medianas das constantes dielétricas dos grupos, em contraste com as medianas das temperaturas na frequência de 1 kHz. . . . .	44

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Características físico-químicas e microbiológicas do leite. . . . .	22
Tabela 2 – Tabela de Procedimento para controle de Qualidade da matéria-prima.	23
Tabela 3 – Valores de $\kappa$ de alguns materiais . . . . .	28
Tabela 4 – Concentração das amostras estratificadas por grupos. Fonte: A autora.	35
Tabela 5 – Tabela de diferença de temperatura de todos os grupos e pares de grupos.	39
Tabela 6 – Constante Dielétrica ( $\kappa$ ) em todas as frequências, estratificadas por grupo. . . . .	41
Tabela 7 – Constante Dielétrica ( $\kappa$ ) em 1 KHz, estratificado por grupo. . . . .	43
Tabela 8 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney das temperaturas de todos os grupos com relação ao grupo 0. . . . .	50
Tabela 9 – Tabela de Valores H de Kruskal Wallis para todas as frequências . . .	50
Tabela 10 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney na frequência de 1kHz de todos os grupos com relação ao grupo 0. . . . .	51
Tabela 11 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney na frequência de 1kHz de todos os grupos com relação ao grupo 1. . . . .	51

# Lista de abreviaturas e siglas

CEA - Central de Energia e Ambiente

IFMA - Instituto Federal do Maranhão

PCQA - Programa de Controle de Qualidade de Alimentos e Água

PIB - Laboratório de Processamento da Informação Biológica

SI - Sistema Internacional de Medidas

UFMA - Universidade Federal do Maranhão

# Lista de símbolos

$C$  - Capacitância

$^{\circ}\text{C}$  - Celsius (medida de temperatura na escala Celsius)

CCS - Contagem de células somáticas

CPP - Contagem padrão de placas

CS - Células somáticas

$^{\circ}\text{F}$  - Fahrenheit (medida de temperatura na escala Fahrenheit)

$F$  - Farad

g - Grama

gl - Grau de liberdade

H - Estatística teste de Kruskal-Wallis

$^{\circ}\text{H}$  - Hortvet (medida de índice crioscópico na escala Hortvet)

k - Número de níveis de uma variável (número de condições de um tratamento)

KS - Teste de Komolgorov Smirnov

ml - Mililitros

$N, n, n_i$  - O tamanho da amostra

ns- Nível de significância (p-valor)

pH - Potencial hidrogeniônico

$Q$  - Carga

r - Tamanho do efeito

U - Estatística para o teste de Mann-Whitney

UAT - Ultra Alta Temperatura (UHT - Ultra High Temperature)

UFC - Unidades formadoras de colônia

$V$  - Diferença de potencial

$v$  - Volume

$W_s$  - Estatística para o teste da soma dos postos de Wilcoxon

$EP_{W_s}$  - Erro padrão

$z$  - Um ponto de dados expresso em unidade de desvio padrão

$\epsilon$  - Permissividade

$\kappa$  - Constante Dielétrica

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>21</b>
1.2.1	Objetivo Geral	21
1.2.2	Objetivos Específicos	21
<b>1.3</b>	<b>Organização do Trabalho</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>O leite</b>	<b>22</b>
2.1.1	Definição	22
2.1.2	Apresentação Comercial	23
2.1.2.1	Teor de Gordura	24
2.1.2.2	Processamento Térmico	24
2.1.3	Adulterações Comuns	25
2.1.3.1	Água	25
2.1.3.2	Reconstituintes de Densidade	25
2.1.3.3	Neutralizantes	25
2.1.3.4	Conservantes	26
<b>2.2</b>	<b>Capacitores e Constante Dielétrica</b>	<b>26</b>
2.2.1	Capacitância e Capacitores	26
2.2.2	Dielétricos e Constante Dielétrica	27
2.2.3	Polarização	28
<b>2.3</b>	<b>Métodos Estatístico para Análise de Dados</b>	<b>30</b>
2.3.1	Teste de Komolgorov-Smirnov	30
2.3.2	Teste de Kruskal Wallis	30
2.3.3	Teste de U de Mann Whitney e soma dos postos de Wilcoxon	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Capacitor</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Ponte LCR</b>	<b>34</b>
<b>3.3</b>	<b>Sistema de Medição</b>	<b>34</b>
<b>3.4</b>	<b>Matéria Prima</b>	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Adulterante</b>	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>Procedimentos</b>	<b>35</b>
<b>3.7</b>	<b>Análise estatística</b>	<b>36</b>



<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Densidade e Gordura</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Temperatura</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Constante Dielétrica</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>46</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>49</b>
	<b>APÊNDICE A – RESULTADO DOS TESTES ESTATÍSTICOS</b>	<b>50</b>
<b>A.1</b>	<b>Temperatura</b>	<b>50</b>
A.1.1	Teste U de Mann-Whitney	50
<b>A.2</b>	<b>Constante Dielétrica</b>	<b>50</b>
A.2.1	Teste H de Kruskal Wallis	50
A.2.2	Teste U de Mann-Whitney	51

# 1 Introdução

O leite é um dos alimentos mais completo presente na alimentação humana, pois possui uma equilibrada composição de nutrientes que conferem a ele um alto valor nutricional, sendo consumido por todas as faixas etárias.

Segundo o ministério da saúde, as recomendações para o consumo de leite e seus derivados é classificado de acordo com o processo sofrido pelo produto. Alimentos como leite integral, leite desnatado (por possuir sua taxa de gordura menos elevada) e iogurte natural devem ser preferencialmente consumidos já que são minimamente processados e são ricos em proteínas, vitaminas e sais minerais. Já para queijos, o ideal é que se consuma em pequenas quantidades, pois possuem grande valor energético pela perda de água no processamento e há a adição sal em sua composição. Sobre as bebidas lácteas e iogurtes o ideal é que sejam evitados, pois, em sua composição possuem açúcares e/ou adoçantes, saborizantes e corantes (BRASIL, 2014).

O leite em sua composição, possui diversos componentes essenciais para a nutrição tais como proteínas, lipídios, carboidratos, vitaminas e sais minerais. Esses componentes podem variar em quantidade devido a fatores que influenciam essa composição tais como: genética, ambiente, idade, estágio de lactação, manejo na ordenha, sanidade e nutrição. As substâncias que mais variam são a gordura e a proteína, as que menos variam são a lactose e os minerais (CRUZ; OLIVEIRA; CORASSIN, 2016; MABROOK; PETTY, 2003; ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014; SADAT; MUSTAJAB; KHAN, 2006; REDDY; VENKATESH; REDDY, 2017).

A presença de todos esses elementos confere ao leite um alto valor biológico fazendo dele um meio susceptível a ações de microrganismos se este não for adquirido, processado e armazenado de forma adequada. O leite ainda pode sofrer adições em sua composição, por água, reconstituintes de densidade, neutralizantes, conservantes, leite sintético e etc. Essa adições visam aumentar a vida útil do produto, sua quantidade em volume ou até mesmo encobrir más condutas em sua obtenção ou manipulação. A adição de substâncias estranhas no leite diminui sua carga nutricional, além de trazer malefícios para o indivíduo que consumir um produto adulterado.

O leite integral é utilizado para produção de diversos derivados, tais como queijo, iogurte, manteiga, leite condensado, doces, entre outros produtos. Todos esses produtos exigem que o leite seja de ótima qualidade e que não tenha substâncias em sua composição que possa diminuir seus valores nutricionais e tecnológicos, assim, os produtos adquiridos a partir deste, poderá ter um alto rendimento e qualidade (CRUZ; OLIVEIRA; CORASSIN, 2016).

Atualmente, as alterações nos produtos lácteos são amplamente estudadas, em

busca de se garantir um produto seguro para o consumidor final. É cada vez mais importante ter-se um controle total desde a ordenha até o momento do processamento e armazenamento, já que a adição de substâncias não permitidas pela legislação pode ser efetuada em qualquer etapa da produção (GUIMARÃES; LANGONI, 2009; ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014).

O principal problema na detecção de adulteração em leite hoje é a necessidade de análises físico-químicas em laboratórios, possuindo equipamentos e reagentes que demandam um alto custo, tempo e uma técnica diferente para cada adulterante (MABROOK; PETTY, 2002). Além disso, com novas técnicas de adulteração surgindo, novos métodos para detecção de adulterantes devem ser desenvolvidos com o intuito de demonstrar alto potencial para a determinação da qualidade e/ou autenticidade do leite.

Horváth e Szalai (2010) utilizaram o método de medida dielétrica não linear para estudar líquidos complexos, utilizando um capacitor de placas paralelas. Um capacitor cilíndrico de 43mm de diâmetro com separação de 0.3 mm foi utilizado no sistema. Os líquidos utilizados foram éter dietílico, tetracloreto de carbono e óleo de silicone. A permissividade elétrica dos líquidos se modifica sob a influência do campo elétrico causando uma modificação na capacitância medida. Isso faz com que o líquido seja identificado pela sua constante dielétrica. Os Resultados deste trabalho mostraram que os valores encontrados pelo autor estão de acordo com os descritos na literatura. (HORVÁTH; SZALAI, 2010)

Carvalho et al. (2015) utilizaram a constante dielétrica para determinar a composição de misturas de biodiesel-diesel. Os autores utilizaram um capacitor de placas paralelas circulares com diâmetro de 45 mm. Os resultados mostraram que a melhor frequência para determinação da composição foi a de 1000 Hz. O método se mostrou sensível para classificação da mistura biodiesel-diesel em comparação aos métodos teóricos utilizados para esta estimativa. Além do mais, o método se mostrou de baixo custo e de rápida determinação comparada com outras determinações propostas (CARVALHO et al., 2015).

Desta forma, a constante dielétrica( $\kappa$ ) é uma propriedade elétrica presente em todos os materiais, sendo eles sólidos ou líquidos, principalmente isolantes. Essa propriedade pode permite que seja obtidas informações sobre a composição do material, a partir de como o mesmo se comporta na presença de um campo elétrico, podendo ser uma alternativa para determinação de adulterantes e análise de constituintes no leite (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

## 1.1 Revisão Bibliográfica

Diversos autores ao longo dos anos vêm estudando formas de avaliação do leite através de suas propriedades, utilizando métodos físicos e elétricos para avaliar a idoneidade do produto. O desenvolvimento de tecnologia para identificação de adulterantes no

leite é crescente, levando em consideração que a adulteração pode prejudicar a saúde do consumidor de forma altamente danosa. Nesse contexto serão abordados a seguir diversos estudos que foram realizados ao longo dos últimos anos. Esses estudos buscaram a identificação de diversos componentes estranhos à matriz leite, com o intuito de melhorar a qualidade do produto final.

Phimphisan (2015), propôs um capacitor interdigital para identificação da adição de água ao leite cru. Teve como objetivo verificar a correlação entre a adição de água no leite e os parâmetros térmicos do leite (capacidade elétrica e condutância). Os resultados mostraram que o aumento dos valores da capacidade elétrica e condutância tem relação direta com a adição de água. Nas frequências utilizadas, percebeu-se que o aumento de 1 KHz para 10 K Hz diminuiu os valores obtidos. Os resultados possibilitam seu uso para desenvolvimento de novos métodos de detecção na indústria leiteira (PHIMPHISAN, 2015).

Silva et al. (2010) desenvolveu um biossensor amperométrico com o uso da peroxidase, para identificação da presença de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) em amostras de leite longa vida (UHT). Este biossensor é de fácil construção e apresentou alta sensibilidade para identificação de peróxido de hidrogênio em, se mostrando uma ótima alternativa para sua identificação. Este componente é normalmente utilizado para diminuir a carga microbiana do leite, encobrendo más condições de higiene na obtenção e armazenamento da matéria-prima (SILVA et al., 2010).

Mishra, Mishra e Bhand (2010) desenvolveram um biossensor utilizando a enzima urease imobilizada covalentemente para identificação de leite adulterado com ureia. Os resultados demonstraram que o biossensor mantido em temperatura ambiente permaneceu estável por mais de 180 dias com perda apenas de 30% da resposta original. O biossensor demonstrou alta reprodutibilidade, viável economicamente, com alta robustez, podendo se tornar um meio de monitoramento da ureia da indústria de laticínios (MISHRA; MISHRA; BHAND, 2010).

Das et al. (2011) propuseram um novo tipo de sensor de impedância, baseado no valor constante do ângulo de fase para detectar a mudança da propriedade iônica do leite adulterado com água, ureia e soro líquido. Os resultados mostraram que para a água o método consegue identificar a partir de 10% de adição, para soro a partir de 5% e para a ureia a partir de 0,6 mg/ml. O sensor se mostrou bastante promissor, uma vez que é barato, não contamina a amostra analisada por possuir um revestimento inerte, não é afetado pela umidade e temperatura e, além disso, tem vida útil de cerca de seis meses (DAS et al., 2011).

Jaiswal et al. (2016) utilizaram a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para detecção de detergente aniônico (0,2 – 2,0%) no leite. As amostras revelaram que na faixa de frequência de 4000-500  $cm^{-1}$  houve uma grande diferença entre

as amostras puras e adulteradas. A classificação das amostras de testes obtiveram acerto maiores que 93% (JAISWAL et al., 2016).

Tripathy et al. (2016) utilizaram o pH e a condutividade elétrica simultaneamente, para realizar o monitoramento e identificação de diversos componentes adicionados ao leite cru, tais como água, amido, ureia, melanina e mais 10 componentes. Os componentes foram adicionados individualmente e em associação com outros de acordo com o que é normalmente utilizado. Os resultados obtidos demonstraram que o uso do pH e da condutividade elétrica juntas são muito mais eficientes do que usados individualmente. De acordo com os autores, quando uma determinada substância neutraliza um dos marcadores o outro pode indicar adulteração. O método não é específico quanto o tipo de adulterante, somente identificando se a amostra está adulterada ou não, de acordo com a modificação dos marcadores. Um ponto importante neste trabalho que é destacado está relacionado com a adição de substâncias que neutralizem ambos os marcadores, assim o método não poderia identificar a adulteração (TRIPATHY et al., 2016).

Santos, Filho e Saona (2013) exploraram a técnica de microespectroscopia de refletância total atenuada de infravermelho médio (MIR-microespectroscopia) combinada com reconhecimento de padrões para identificação e quantificação de adulteração no leite. Como adulterantes são utilizados soro, urina sintética, ureia, leite sintético e peróxido de hidrogênio. O método permitiu a discriminação de identificação do soro ( $>7.5$  g/L), leite sintético ( $>0.1$  g/L), urina sintética/ ureia ( $>0.78$  g/L) e peróxido de hidrogênio ( $>0.019$  g/L). Os modelos de predição apresentaram erro de 1.91, 0.25, 0.34, 0.05 and 0.014 g/L para soro, ureia, urina sintética, leite sintético e peróxido de hidrogênio respectivamente (SANTOS; FILHO; SAONA, 2013).

Sadat, Mustajab e Khan (2006) utilizaram medidas de condutância usando o método de espectroscopia de admitância elétrica para identificar a adulteração de leite por leite sintético - preparado com óleo vegetal, detergente e ureia. Os resultados mostraram que o leite independente da porcentagem de adulteração sofre um aumento nos valores de condutância a medida que a frequência também é aumentada. A proporção de leite sintético no leite provoca um decaimento no valor da condutância. Segundo os autores, resultados mostraram uma diferença significativa entre as amostras puras e adulteradas, podendo ser utilizado para a identificação de adulteração no leite, visto que a condutância no leite se deve a presença de íons, principalmente de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}$  e  $\text{Cl}^-$ . Assim, a presença de substâncias estranhas no leite modificaria consideravelmente esses valores, seja no aumento ou diminuição desses íons.

Nesse contexto, tem-se estudado cada vez mais métodos de detecção da adição de adulterantes ao leite para que essas medidas possam ser rápidas, baratas, e ter reprodutibilidade com intuito de garantir a pureza do leite adquirido.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o valor da constante dielétrica como meio de identificação da adição de água no leite cru.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Construir de um capacitor circular de placas paralelas;
- Identificar a faixa de valores da constante dielétrica( $\kappa$ ) do leite puro;
- Identificar da faixa de valores da constante dielétrica em diversas proporções de diluição do leite;
- Aplicar métodos estatísticos para avaliar os valores da constante dielétrica do leite puro e leite diluído.

## 1.3 Organização do Trabalho

Para a compreensão gradual do tema abordado neste trabalho, o mesmo está estruturado da seguinte forma:

O **capítulo 2** mostra características do leite em geral e como ele é utilizado na indústria, quais os cuidados relacionados a sua obtenção e armazenamento, bem como os problemas relacionados com sua adulteração. Também será discutido aspectos do capacitores, como é obtido a capacitância e quais aspectos influenciam na sua obtenção. Será explanado sobre os dielétricos e como eles são utilizados juntamente com os capacitores.

O **capítulo 3** descreve os materiais utilizados na obtenção da matéria-prima, assim como cuidados com sua manipulação, armazenamento e procedimentos. Também, será descrito acerca dos equipamentos e suas configurações utilizadas no decorrer da pesquisa, nos permitindo obter os dados aqui apresentados. Os métodos para os dados de capacitância e os utilizados tanto para obtenção da constante dielétrica como para sua análise estatística.

No **capítulo 4** descreve-se os resultados obtidos através de gráficos e tabelas. Além disso aponta uma discussão dos resultados, realizando comparações com outros trabalhos existentes, para melhor compreensão.

O **capítulo 5** apresenta as considerações finais, conclusões e apresentará algumas sugestões de trabalhos futuros para melhorar os métodos utilizados, aprimorando-os de modo que seja acessível e de segurança.

## 2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo, é explanado sobre as características físicas e químicas do leite para que seja considerado dentro dos padrões estabelecidos. É apresentado sobre os diversos tipos comerciais do leite bem como suas denominações e suas características, além de comentar sobre as adulterações mais comuns encontradas.

Em seguida é exposto sobre os capacitores, suas principais características e conformações, sobre a capacitância como ela pode ser determinada e quais os fatores que influenciam os seus valores. E, por fim, os dielétricos, quais suas características, seu comportamento e como encontrar o valor que o designa – a constante dielétrica.

### 2.1 O leite

#### 2.1.1 Definição

O leite é o líquido oriundo de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas, retirado de forma ininterrupta e completa. É um líquido de cor branca amarelado, de odor suave e sabor adocicado. A designação de leite é destinada apenas para o leite bovino, para o leite de outras espécies deve-se complementar pelo nome da espécie em questão. Quanto ao aspecto, é um líquido branco homogêneo isento de odores e sabores estranhos. Na Tabela abaixo, estão descritos os requisitos químicos, físicos e microbiológicos para o leite cru refrigerado tipo A integral. (CRUZ; OLIVEIRA; CORASSIN, 2016; BRASIL, 2011).

Tabela 1 – Características físico-químicas e microbiológicas do leite.

Item da Composição	Requisito
Gordura, (g/100g)	Mín. 3,0
Acidez, (g ácido Láctico/100mL)	0,14 a 0,18
Densidade relativa, 15°C, g/ml ou $g/cm^3$	1,028 a 1,034
Índice Crioscópico -	0,530°H a -0,550°H (equivalentes a -0,512°C e a -0,531°C)
Sólidos não gordurosos(g/100g)	Mín. 8,4
Proteína Total (g/100g)	Mín. 2.9
Estabilidade ao Alizarol 72% (v/v)	Estável para todas as variedades quanto ao teor de gordura
Contagem padrão em placas (UFC/mL)	Máx. $1 \times 10^4$
Contagem de Células Somáticas(CS/ml)	$3,6 \times 10^5$

Fonte: adaptado de (BRASIL, 2011)

O leite é composto basicamente de água, lipídios, carboidratos, minerais e vitaminas. As substâncias estão em uma solução bem equilibrada com aparência homogênea,

porém estão distribuídas em três fases distintas: soro, suspensão e emulsão. No soro estão os minerais e algumas proteínas dissolvidas. A caseína está distribuída na forma de uma suspensão coloidal junto com a emulsão formada pela gordura. (CRUZ; OLIVEIRA; CORASSIN, 2016)

Devido a grande riqueza nutricional e tecnológica do leite, ele é usado de diversas formas, além de ser o principal ingrediente em diversos derivados, tais como queijo, iogurte, leite condensado, creme de leite, manteiga.

A instrução normativa nº62 de 2011 do ministério da agricultura é a norma que regulamenta o leite cru refrigerado. Essa norma abrange sobre procedimentos técnicos de produção, identidade e qualidade do leite cru refrigerado e regulamento técnico de coleta e transporte a granel. Alguns cuidados devem ser tomados e considerados para que o leite apresente boas condições higiênico-sanitárias. Alguns testes devem ser realizados assim que o leite chega na indústria beneficiadora. Esses teste são para garantir que o leite esteja nas condições estabelecidas pela norma regulamentadora. Na Tabela 2 estão dispostos os testes e com qual frequência devem ser realizados (BRASIL, 2011).

Tabela 2 – Tabela de Procedimento para controle de Qualidade da matéria-prima.

Procedimento	Frequência
Contagem de Células Somáticas (CCS) Contagem Padrão em Placas (CPP)	média geométrica sobre um período de 03 (três) meses, com pelo menos 01 (uma) análise mensal, em Unidade Operacional da Rede Brasileira de Laboratórios para Controle da Qualidade do Leite.
Pesquisa de Resíduos de Antibióticos	pelo menos 01 (uma) análise mensal, em Unidade Operacional da Rede Brasileira de Laboratórios para Controle da Qualidade do Leite.
Determinação do Índice Crioscópico Determinação do Teor de Sólidos Totais e Não-Gordurosos Determinação da Densidade Relativa Determinação da Acidez Titulável Determinação do Teor de Gordura	diária, tantas vezes quanto necessário.
Medição da Temperatura do Leite Cru Refrigerado	diária, na chegada à beneficiadora

### 2.1.2 Apresentação Comercial

O leite usado como bebida é apresentado de diversas formas para consumo. Essa apresentação leva em consideração fatores como teor de gordura e processamento térmico. Nas subseções seguintes serão apresentados esses fatores.



### 2.1.2.1 Teor de Gordura

O leite cru refrigerado como descrito na Tabela 1, deve possuir no mínimo de 3% de gordura, porém esses valores podem ser maiores. Essa faixa é determinada pois valores menores podem indicar adulteração ou até mesmo algum tipo de doença.

De acordo com BRASIL (1997), BRASIL (2011), a apresentação do leite com relação à matéria gorda pode ser:

- Leite Integral: mínimo de 3%.
- Leite Semidesnatado: entre 0,6 e 2,9%
- Leite Desnatado: máximo de 0,5%

### 2.1.2.2 Processamento Térmico

O processamento térmico é utilizado para eliminar todo e quaisquer micro organismo que possa causar modificações, químicas, físicas, sensoriais e nutricionais. Logo após esse processo o alimento é resfriado, para ser envasado, armazenado e comercializado. O tratamento térmico é utilizado em diversos produtos alimentícios, com a finalidade de aumentar sua vida útil (BRASIL, 2017).

Os tratamentos térmicos pelo qual o leite é submetido são a pasteurização, UHT ou UAT e esterilização. A seguir serão mostrados os tempos e temperaturas utilizados em cada um deles.

- A pasteurização pode ser dividida em dois tipos: pasteurização lenta e rápida. Pasteurização lenta utiliza temperaturas entre 63 e 65 °C durante 30 minutos. Pasteurização rápida utiliza 72 e 75 °C durante 15 a 20 segundos. Após a pasteurização, o leite deve ser imediatamente resfriado à temperatura não superior à 4 °C. O leite deve ser envasado, armazenado e transportado também à temperaturas não superiores à 4 °C. A venda deve ser realizada a temperaturas não superiores à 7 °C.
- Ultra-Alta Temperatura - UAT(ou do Inglês *UHT- Ultra High Temperature*), utiliza temperaturas entre 130 e 150 °C durante 2 a 4 segundos em sistema contínuo. Após o processo é imediatamente resfriado à temperaturas inferiores a 32 °C. É envasado sob condições assépticas em embalagens esterilizadas e fechadas hermeticamente.
- O processo de esterilização utiliza temperaturas entre 110 e 130 °C durante 20 a 40 minutos. Todo o processo de resfriamento e envase não difere do processo UAT.
- Outros binômios de tempo e temperatura podem ser utilizados desde que comprovada sua eficiência.

O leite que é submetido a esses dois últimos tipos de tratamentos térmicos não necessitam de refrigeração, e podem ser vendidos à temperatura ambiente. O tempo de vida útil desses produtos é maior que o leite pasteurizado.

### 2.1.3 Adulterações Comuns

#### 2.1.3.1 Água

A água é um dos adulterantes mais utilizados, pois possibilita o aumento em volume do leite. Esse tipo de adulteração é facilmente detectado pelo índice crioscópico e pela densidade à 15°C (Tabela1). Essas medidas aumentam e diminuem com a adição de água, se aproximando do ponto de congelamento e densidade da água.(ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014).

A adição de água ao leite diminui consideravelmente seu valor nutricional, já que os compostos ficam mais dispersos no meio (ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014). Para a indústria causa um decaimento no rendimento dos produtos.

O maior problema é devido a adição de água de má qualidade ao leite e, por vezes, esse produto ser vendido clandestinamente, atinge diretamente o consumidor que não tem como verificar autenticidade do mesmo (ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014).

#### 2.1.3.2 Reconstituintes de Densidade

A adição de reconstituintes possibilita que a densidade normal do leite seja restabelecida. Isso ocorre pela adição de amido, uréia, sacarose, entre outros, que são utilizados para encobrir a adição de água e não sejam barrados nos testes de densidade.(ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014)

Segundo Abrantes, CAMPÊLO e Silva (2014) a urina é utilizada pro possuir a densidade próxima a do leite causando uma alteração bem pequena na densidade. Assim ela é utilizada para aumento de volume e não altera significativamente a densidade.(ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014)

#### 2.1.3.3 Neutralizantes

Os neutralizantes tais como hidróxido de sódio e ácidos são utilizados para mascarar a má qualidade do leite adquirido. A adição de neutralizantes restabelece a acidez do leite que em boas condições se encontra na faixa de pH 6,6-6,8. Porém, o uso dessas substâncias adicionadas ao leite causam grandes prejuízos à saúde, uma vez que o hidróxido de sódio é extremamente irritante.

As soluções alcalinas, normalmente são utilizadas para higienização de sistemas de pasteurização e de utensílios na indústria, assim a presença dessas substâncias pode ser

devido à falhas no sistema de descarte desse material. (ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014)

#### 2.1.3.4 Conservantes

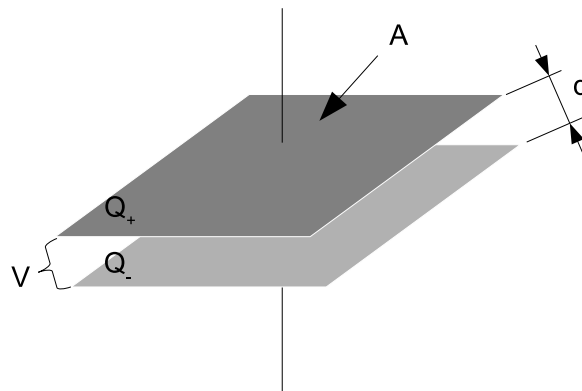
As substâncias utilizadas comumente como conservantes são: peróxido de hidrogênio, formol, bicarbonatos, entre outros que visam paralisar a atividade microbiana no leite. Porém a ingestão dessas substâncias pelos consumidores pode ser prejudicial para a sua saúde. (ABRANTES; CAMPÊLO; SILVA, 2014)

## 2.2 Capacitores e Constante Dielétrica

### 2.2.1 Capacitância e Capacitores

O capacitor basicamente é constituído de duas placas paralelas de mesma dimensão separados por uma certa distância que pode ser preenchida apenas pelo vácuo ou por um dielétrico específico (Figura 1). Os capacitores podem ter formas e tamanhos diferentes. São construídos de diversos materiais dependendo da sua capacidade de armazenamento e seu uso (TIPLER; MOSCA, 2009).

Figura 1 – Capacitor de placas paralelas.



A: área do capacitor; d: distância entre as placas;  $Q_+$  e  $Q_-$ : cargas opostas; V: diferença de potencial. Fonte: adaptado de Young e Freedman (2009)

Quando é aplicado uma corrente no capacitor isso gera uma diferença de potencial e isso faz com que o capacitor seja carregado até atingir a carga máxima que é a mesma da fonte onde o capacitor encontra-se conectado. A capacidade de armazenamento de carga pelo capacitor é dada pela capacitância ( $C$ ), que é a razão entre a carga ( $Q$ ) e a diferença

de potencial ( $V$ ) entre as placas (Equação 2.1) (YOUNG; FREEDMAN, 2009; TIPLER; MOSCA, 2009; ALONSO; FINN, 1972).

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (2.1)$$

A unidade de medida da capacitância no SI é o Farad (F), que foi dado em homenagem a Michael Faraday, um físico inglês do século 19. Quanto maior a Capacitância maior é a capacidade de armazenamento que o capacitor possui.

A capacitância de um capacitor é dada também pelas dimensões físicas do capacitor e pela permissividade do material entre as placas conforme equação abaixo:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (2.2)$$

Em que  $C$  é capacitância em Farad (F),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo que é igual à  $8,85 \times 10^{-12} F/m$ ,  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do isolante utilizado,  $A$  é área da seção reta das placas do capacitor e  $d$  é a distância entre as placas. Então, conhecendo as medidas do encapsulamento capacitivo e da capacitância medida, podemos determinar a permissividade do material que está entre as placas.

## 2.2.2 Dielétricos e Constante Dielétrica

O dielétrico é denominado como o isolante ou material que é posicionado entre as placas de um capacitor. Cavendish e Faraday descobriram essa propriedade, posicionando um isolante entre as placas de um capacitor e perceberam que a capacitância aumentava em um fator de  $\kappa$ . Esse fator depende diretamente e, somente da natureza do material, assim, as dimensões do capacitor neste caso são irrelevantes. Os materiais são chamados dielétricos e o fator  $\kappa$  é chamado de constante dielétrica. Sabendo dessas informações a capacitância do capacitor nessas circunstâncias pode ser medida através da Equação 2.3. Na Tabela 3, pode-se visualizar alguns valores de  $\kappa$  (NUSSENZVEIGH, 1997).

$$C = \kappa C_0, \quad (2.3)$$

em que:

$\kappa$  - Constante dielétrica

$C_0$  - Capacitância no vácuo

$C$  - Capacitância com o material

Tabela 3 – Valores de  $\kappa$  de alguns materiais

Substância	$\kappa$
Ar - 1 atm. 20 °C	1,00059
Água destilada 2- °C	80,4
Vidro	4 a 10
Quartzo	5
Baquelite	4,9
Porcelana	6,5 a 7
Papel	3,7
Mica	5,4
Parafina	2,1-2,5
Gasolina	2,0(70 °F)

Fonte: (NUSSENZVEIGH, 1997), (TIPLER; MOSCA, 2009)

### 2.2.3 Polarização

A formação de momentos dipolo em um material, como consequência da aplicação de um campo elétrico é chamado de *polarização*. Esse fenômeno ocorre devido o deslocamento reversível de cargas positivas e negativas dentro das moléculas em direção ao campo aplicado. Essa característica está presente mais fortemente presente nos materiais denominados de isolante.

Os materiais dielétricos podem ser divididos em apolares e polares. Esses dois tipos de materiais possuem uma diferenças que influenciam a forma como eles são polarizados.

A molécula apolar tem uma conformação simétrica fazendo com suas cargas positiva e negativa se coincidam. Quando essa molécula é submetida a um campo elétrico elas são forçadas a sentidos opostos. Essa separação ocorre somente enquanto a molécula está sob efeito do campo e é chamado de dipolo induzido (NUSSENZVEIGH, 1997).

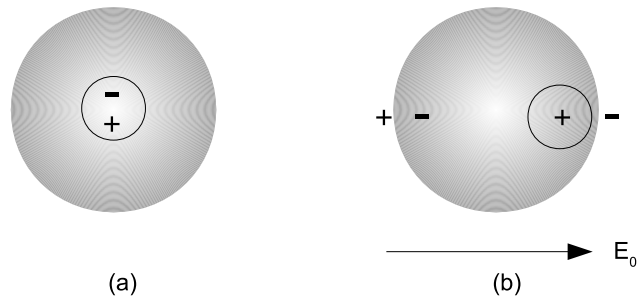
A molécula polar tem uma conformação tal que os centros de cargas estão separados, sendo chamada de dipolo permanente. Inicialmente as moléculas estão dispostas aleatoriamente, quando um campo é aplicado nessas moléculas elas tendem a se orientar no mesmo sentido do campo (ALONSO; FINN, 1972; TIPLER; MOSCA, 2009). O ideal é que a temperatura seja mantida, pois quanto maior a temperatura, mais rapidamente as moléculas se movimentam e o alinhamento dos dipolos ao campo é menos efetiva.

O material dielétrico pode apresentar formas de polarização que serão descritas a seguir:

- Polarização Eletrônica: Ocorre quando há um distanciamento das cargas positivas e negativas que antes se encontravam juntas. Esse distanciamento dos centros de

cargas se dá na direção do campo elétrico aplicado. Esta conformação só permanece enquanto o campo elétrica está sendo aplicado no átomo. Esta polarização está presente em todos os dielétricos (Figura 2) (CALLISTER, 2002).

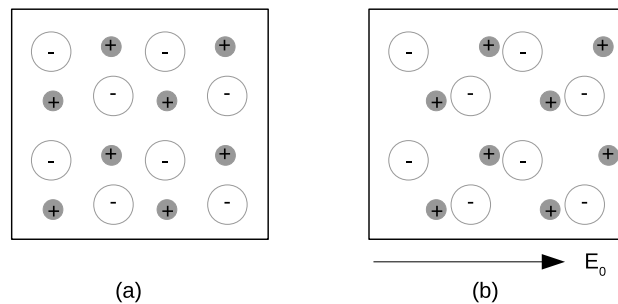
Figura 2 – Polarização eletrônica.



(a) Sem a presença de um campo; (b) Dipolo induzido na direção e sentido do campo aplicado. Fonte: Adaptado de TIPLER e MOSCA (2009)

- Polarização iônica: Ocorre quando os cátions e os ânions se distanciam em direções opostas - isso é chamado de momento dipolo líquido e ocorre somente em materiais iônicos (CALLISTER, 2002).

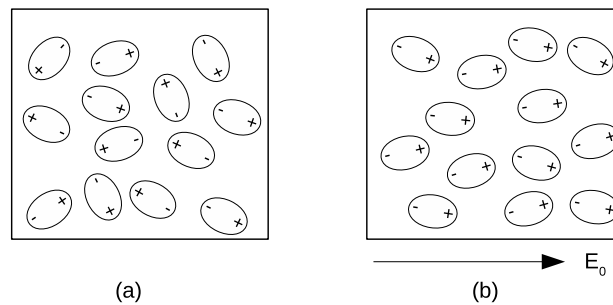
Figura 3 – Polarização iônica.



(a) Sem a presença do campo elétrico; (b) Deslocamento relativo dos íons eletricamente carregados na direção do campo aplicado. Fonte: Adaptado de Callister (2002)

- Polarização de Orientação: este tipo de polarização é encontrada nas moléculas que possuem momento dipolo permanente. Os dipolos presentes na substância se orientam em direção ao campo aplicado. Com o aumento da temperatura a polarização tende a diminuir, devido as vibrações térmicas dos átomos serem contrapostas ao alinhamento do campo (CALLISTER, 2002).

Figura 4 – Polarização de Orientação.



(a) Dipolos orientados aleatoriamente; (b) dipolos parcialmente orientados na direção do campo elétrico aplicado. Fonte: Adaptado de TIPLER e MOSCA (2009)

## 2.3 Métodos Estatístico para Análise de Dados

Os métodos estatísticos são muito usados para identificação de diferenças entre grupos de dados ou amostras. Muitas vezes não é possível ter clareza sobre a diferenciação apenas observando Figuras e gráficos. Neste caso, mesmo quando é possível esta identificação, os métodos estatísticos são utilizados para comprovar o comportamento dos dados.

### 2.3.1 Teste de Komolgorov-Smirnov

O teste de Komolgorov-Smirnov realiza uma comparação da amostra com os dados modelo de uma distribuição normal com mesma média e desvio padrão da amostra. Esse teste nos revela o quanto a amostra tende para distribuição normal (FIELD, 2009). De posse dos dados observamos podemos realizar as seguintes conclusões:

- Se  $p > 0,05$ , indica que o teste é não significativo e que a distribuição das amostras em questão não diferem de uma normal. Este resultado indica que amostra pode ser analisada estatisticamente por métodos de análise paramétricos.
- Se  $p < 0,05$ , indica que o teste é significativo e que a distribuição das amostras em questão diferem de uma normal. Este resultado indica que amostra pode ser analisada estatisticamente por métodos de análise não-paramétricos.

### 2.3.2 Teste de Kruskal Wallis

O teste de Kruskal Wallis é um teste não paramétrico utilizado em dados distribuídos de forma não normal. Este teste é aplicado para determinar diferenças entre vários grupos independentes (FIELD, 2009).

A técnica consiste basicamente na atribuição de postos às amostras coletadas. A atribuição dos postos ocorre de maneira crescente, independente do grupo ao qual a amostra pertença (FIELD, 2009).

A seguir será mostrado como este teste é realizado.

1. Inicialmente, deve-se dar rótulos às amostras e atribuí-las postos em ordem crescente. Amostras iguais recebem a média dos seus possíveis postos (ex: dois dados de valores 10, hipoteticamente receberiam os postos 5 e 6, porém neste caso o número de seus postos seria 5,5, que é a média dos seus possíveis postos).
2. A seguir o postos de cada grupo são somados, esse valor é expresso por  $R_i$  (em que  $i$  é a identificação do grupo).
3. Logo após, a estatística teste  $H$  pode ser obtido com a equação a seguir:

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1), \quad (2.4)$$

em que  $N$  é o total da amostra e  $n_i$  é o tamanho amostral de cada grupo. A distribuição dessa estatística é chamada de qui-quadrado e seu grau de liberdade (gl) é determinado por  $(k-1)$  (em que  $k$  é o número de grupos).

4. Os dados finais são expressos em medianas dos dados originais e apresentando os valores de  $H$  juntamente com gl e seguido do p-valor (nível de significância).

### 2.3.3 Teste de U de Mann Whitney e soma dos postos de Wilcoxon

O teste de Mann Whitney é utilizado em dados não-paramétricos, ou seja, dados que não possui uma distribuição normal. Do ponto de vista estatístico, utilizar os métodos utilizados nos dados paramétricos nos não-paramétricos não refletira resultados confiáveis. O teste é equivalente ao teste paramétrico  $t$  (student) (FIELD, 2009).

Este teste é utilizado quando queremos testar se duas condições são diferentes entre si. Essas condições possuem diversos dados que não seguem uma distribuição normal. O teste se baseia na atribuição de postos aos dados do experimento, e estatística teste ( $W_s$ ) é dada pela soma dos postos de cada grupo (FIELD, 2009).

A seguir será mostrado como essa estatística é realizada.

1. Inicialmente, deve-se dar rótulos para os dados a fim de sabermos a qual grupo o dado pertence. Logo após devemos atribuir postos aos dados em ordem crescente. Dados iguais recebem a média dos seus possíveis postos (ex: dois dados de valores 10, hipoteticamente receberiam os postos 5 e 6, porém neste caso o número de seus postos seria 5,5, que é média dos seus possíveis postos).



2. A seguir os postos são somados e assim temos a estatística teste ( $W_s$ ). Se o grupo possuir número de dados iguais,  $W_s$  é a menor soma, se possuir números de dados diferentes,  $W_s$  é a do grupo menor.
3. Logo após é realizado a média  $\bar{W}_s$  e o erro padrão de  $EP_{W_s}$
4. Com esses valores a  $W_s$  é convertido em escore-z através da equação abaixo:

$$z = \frac{W_s - \bar{W}_s}{EP_{W_s}}, \quad (2.5)$$

se o valor encontrado for maior que 1,96 (não levando em consideração o sinal), o teste é significativo ao nível de  $p < 0,05$  indicando que os grupos são diferentes entre si.

5. Logo após é calculado valor de  $U$  da estatística  $U$ , que é obtido através da equação abaixo

$$U = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1, \quad (2.6)$$

em que  $R_1$  é a soma dos postos do grupo 1, ou seja, do grupo que possui a maior soma.

6. Também é importante calcular o tamanho do efeito. Isso é feito utilizando a Equação 2.7.

$$r = \frac{z}{\sqrt{N}}, \quad (2.7)$$

em que  $z$  é o valor do escore-z e  $N$  o número de observações.

7. Os dados final são expressos em medianas dos dados originais e apresentando os valores de  $U$ , p-valor (nível de significância) e  $r$ .

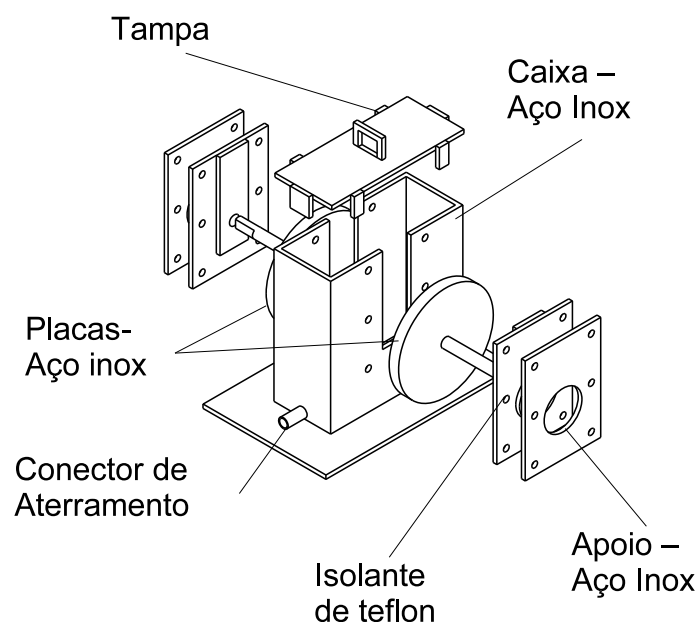
## 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é explanado sobre os equipamentos, como estes foram utilizados durante o trabalho, suas configurações empregadas e sua importância para a obtenção dos dados. Em relação a matéria-prima, definir qual tipo de leite foi utilizado, bem como os procedimentos e materiais utilizados em sua obtenção, armazenamento, transporte e adulteração em laboratório. É explicado qual tipo de adulterante foi utilizado bem como suas proporções. Também é mostrado quais equações foram utilizadas para obtenção das variáveis necessárias no trabalho e quais procedimentos estatísticos foram utilizados na análise dos dados obtidos.

### 3.1 Capacitor

Foi construída uma célula capacitiva que é composta por duas placas circulares de aço inox 304 com um raio de 25 mm de diâmetro e 5 mm de espessura separadas por 1 mm. As placas estão dentro de uma caixa retangular com dimensões de 70x70x30 mm também de aço inox 304, isoladas por duas placas de teflon e com uma tampa como mostrado na Figura 5. A célula foi utilizada para que o leite fosse colocado em seu interior e as medidas de capacitância fossem obtidas.

Figura 5 – Célula Capacitiva.



Fonte: A autora.

## 3.2 Ponte LCR

A capacitância foi medida pela ponte LCR 4263B da Marca Agilent, nas faixas de frequência disponíveis nesse modelo (100 Hz, 120 Hz, 1kHz, 10 kHz, 20 kHz e 100 kHz), a tensão utilizada foi de 1V, já que valores menores não causam diferenças nas medidas (MABROOK; PETTY, 2003). Um terminal duplo foi utilizado para conectar a célula capacitiva à ponte LCR. O equipamento configurado para medição de capacitância (C) e foi calibrado em sistema aberto e fechado antes de iniciar as medições como orientado por seu manual.

## 3.3 Sistema de Medição

O sistema completo é composto pela célula capacitiva dentro de uma caixa térmica com duas bolsas de gelo, para que a temperatura dentro da caixa se mantivesse em torno de 8 °C, como mostrado na Figura 6. A célula é conectada à ponte LCR para que sejam realizadas as medidas de capacitância. Foi utilizado dois termômetros, uma para medir a temperatura do ambiente em que se encontrava a célula e outro para medir a temperatura do leite dentro da célula (termômetro tipo espeto).

Figura 6 – Sistema de Medição.



Fonte: A autora

## 3.4 Matéria Prima

O leite utilizado foi o *in natura*, este foi obtido de um produtor de leite na cidade de Paço do Lumiar e do IFMA – Campus Maracanã na cidade de São Luís. O leite foi coletado diariamente no período da manhã em frascos de polietileno (usados especificamente para coleta de leite) devidamente higienizados e sanitizados com água clorada. O leite foi

mantido sob refrigeração para que se mantivessem as características de leite fresco até que se realizasse a adulteração e posterior análise.

### 3.5 Adulterante

A água utilizada para diluição do leite foi do abastecimento da UFMA, pois segundo Nascimento et al. (2013) a água de abastecimento público é a comumente utilizada para diluição do leite. Por vezes, essa água não possui tratamento, podendo estar contaminada física e quimicamente, colocando em risco a saúde de quem consumir esse produto. (NASCIMENTO et al., 2013)

### 3.6 Procedimentos

Após a chegada na Universidade o leite foi diluído com água em temperatura ambiente. A mistura foi cuidadosamente agitada para que houvesse uma homogeneização da água com o leite sem a formação de bolhas, essas poderiam causar alterações na medida de capacitância. Logo após, as amostras foram colocadas dentro de uma caixa térmica contendo gelo para que essas fossem resfriadas, até que chegasse o momento de serem analisadas. As amostras foram diluídas nas seguintes proporções (identificadas por seus respectivos grupos): 0% - 0; 15% - 1; 30% -2; 45% - 3; 50% - 4; 60% - 5; 75% - 6; 90% - 7, como mostrado na Tabela 4. Foi preparado 200 ml de cada proporção estabelecida e três repetições. O leite preparado foi utilizado para ambientação da célula, determinação da densidade e medidas de capacitância.

Tabela 4 – Concentração das amostras estratificadas por grupos. Fonte: A autora.

Grupo	Concentração	Leite(ml)	Água(ml)
0	0%	200	0
1	15%	170	30
2	30%	140	60
3	45%	110	90
4	50%	100	100
5	60%	80	120
6	75%	50	150
7	90%	20	180

Fonte: A autora

As amostras (n=307) de aproximadamente 120 ml foram introduzidas dentro da célula capacitiva de modo que cobrisse completamente as placas circulares. O aparato foi colocado dentro do recipiente descrito anteriormente com duas bolsas de gelo, para que a temperatura permanecesse constante em aproximadamente 8 °C. A temperatura foi medida no início e no fim das medições com um termômetro digital do tipo espeto. A média da temperatura foi calculada para se obter a temperatura de medida. Em cada amostra obteve-se 10 leituras de capacitância. Após cada análise a célula foi lavada com detergente neutro diluído e enxaguado com água corrente durante 1 min. E antes da próxima amostra ser introduzida na célula, esta era ambientada com a própria amostra a ser utilizada.

O valor da constante dielétrica ( $\kappa$ ) foi obtida da relação entre a capacitância da amostra ( $C_a$ ) e a capacitância da célula vazia ( $C_o$ ):

$$\kappa = \frac{C_a}{C_o}. \quad (3.1)$$

O leite obtido foi avaliando diariamente quanto a densidade, tanto nas amostras de leite in natura quanto nas amostras diluídas. As análises foram realizadas no densímetro modelo DA-645 da marca KEM-*Kyoto Electronics Manufacturing* à 15 °C como especificado por BRASIL (2011).

Semanalmente, foram realizadas análises de umidade e gordura para verificação das amostras estarem dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Essas análises foram realizadas pelo PCQA utilizando as metodologias descritas por Lutz (2008).

### 3.7 Análise estatística

Para a análise estatística, foi utilizada o software SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, Inc., Chicago, IL, USA) versão 25.0.

Os dados foram tratados por meio de procedimentos descritivos (mediana e intervalo interquartil). O teste de Komolgorov Smirnov (KS) foi utilizado para verificação de normalidade dos dados.

Após o teste de KS percebe-se que as amostras não são paramétricas, ou seja não possuem uma distribuição normal. Neste caso, para comparação entre os grupos foi utilizado o teste de Mann – Whitney U (MWU) e Kruskal-Wallis(KW) H, que são métodos estatísticos não paramétricos. Os resultados são considerados estatisticamente significativos se  $p < 0,05$ .

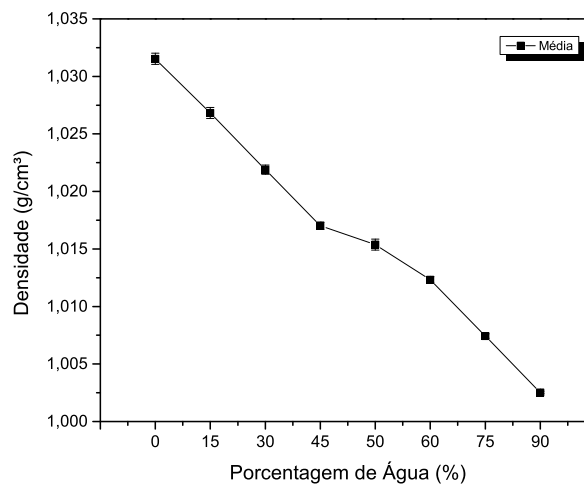
## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo é descrito todos os resultados obtidos, que são ilustrados em forma de gráficos e tabelas. Primeiramente, os valores que comprovam a autenticidade do leite: densidade à 15°C e gordura. Os valores de densidade do leite *in natura* e diluído serão mostrados juntos. Logo após, os valores das constantes dielétricas e temperatura, mostradas como medianas e intervalos interquartis. Em terceiro, os resultados estatísticos de diferenciação dos grupos tanto da constante dielétrica quanto das temperaturas medidas, expressos em níveis de significância.

### 4.1 Densidade e Gordura

O comportamento da densidade frente a adição de água é mostrado na Figura 7. A densidade do leite está na forma de média e está estratificada por grupos, como foi mostrado no Capítulo 3. Também foi realizada a determinação da quantidade gordura.

Figura 7 – Médias da densidade do leite, estratificada por grupos.



Fonte: A autora

A densidade do leite se manteve dentro do estabelecido por BRASIL (2011). Como mostrado na Figura 7 a densidade sofre um decaimento nos seus valores quase que linear a medida que a porcentagem de água adicionada ao leite aumenta. Esse decaimento se dá na direção da densidade da água que é  $1 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente, na temperatura de 15 °C. Este método de detecção já foi amplamente estudado e consolidado na literatura. Segundo a legislação vigente o leite deve possuir uma densidade à 15 °C na faixa de 1,028-

1,032  $g/cm^3$  (Tabela 1). A média das amostras utilizadas no estudo foi de 1,031  $g/cm^3$  o que está dentro do estabelecido por esta legislação.

O valor médio da quantidade de gordura foi respectivamente 3,052  $g/100g$ . Este valor está de acordo com a legislação que estabelece que o leite deve ter no mínimo 3  $g/100g$  (3%) de gordura (BRASIL, 2011).

No caso da gordura e densidade, o importante é que cada amostra esteja dentro dos valores padrões.

## 4.2 Temperatura

As diferenças entre temperaturas medidas de cada grupo são mostradas na Tabela 5. As temperaturas estão na forma de mediana e intervalo interquartil (25-75) em cada grupo. Nesta tabela, pode-se perceber pelos valores de p apresentados derivado do teste de Kruskal-Wallis, que houve uma diferença significativa da temperatura entre os grupos  $H(7)=18,215$ ,  $p<0,05$ . Esses dados mostram que a temperatura teve oscilações e que elas não podem ser consideradas estatisticamente iguais. Porém, como o teste de Kruskal-Wallis não fornece onde a diferença se encontra, o teste de Mann-Whitney pode nos fornecer essa informação.

Foi realizado uma comparação com relação ao grupo 0, todos os grupos não apresentaram diferença significativa, obtendo  $p>0,05$ . A exceção foram dos grupos 1 e 2 que apresentaram uma diferença significativa com relação ao grupo 0,  $U(1) = 417$ ,  $p = 0,002$ ,  $r = -0,36$  e  $U(1) = 526$ ,  $p = 0,042$ ,  $r = -0,23$ , respectivamente. Essa diferença pode influenciar diretamente no valor da constante dielétrica. Esse aspecto será discutido na Seção 4.3.

Os valores do teste U de todos os grupos em relação ao grupo 0 estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 5 – Tabela de diferença de temperatura de todos os grupos e pares de grupos.

Temperatura								
Grupos								
0	1	2	3	4	5	6	7	p-valor
8,375 (7,5000– 9,1625)	9,2750 (8,6375– 10,1000)	9,1500 (8,2750– 9,4750)	8,8750 (8,2375– 9,6125)	8,9500 (7,9000– 9,5000)	8,4500 (8,0000– 9,1500)	8,3500 (7,7500– 9,3000)	8,7250 (8,1750– 9,6625)	< 0,05 <sup>a</sup>
8,375 (7,5000– 9,1625)	9,2750 (8,6375– 10,1000)	-	-	-	-	-	-	0,002 <sup>b</sup>
8,375 (7,5000– 9,1625)	-	9,1500 (8,2750– 9,4750)	-	-	-	-	-	0,042 <sup>b</sup>
8,375 (7,5000– 9,1625)	-	-	8,8750 (8,2375– 9,6125)	-	-	-	-	> 0,05 <sup>#,b</sup>

# A partir do grupo 3, todos os outros grupos não tiveram diferença significativa com o grupo 0 ; <sup>a</sup> valores de Kruskal-Wallis H. estão apresentados como medianas (intervalo interquartil 25 – 75); <sup>b</sup> Valores de Mann – Whitney U. estão apresentados como medianas (intervalo interquartil 25 – 75)

Na Figura 8, pode-se observar mais claramente o comportamento da temperatura entre os grupos. Percebendo-se neste caso o distanciamento maior do grupo 1 e 2 para o grupo 0 em relação aos outros grupos.

### 4.3 Constante Dielétrica

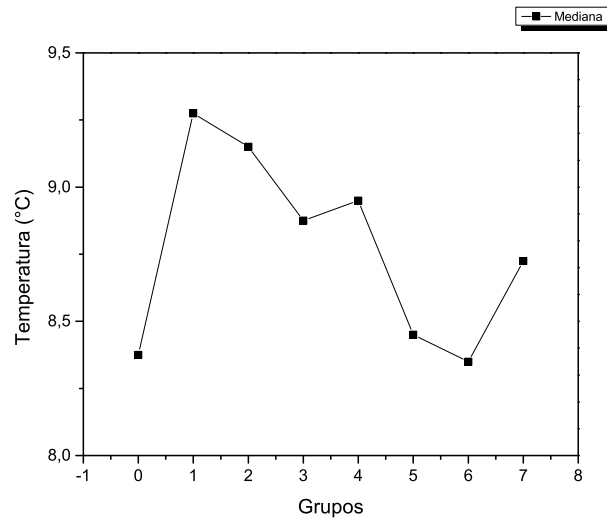
Na Tabela 6 estão distribuídas todas as medianas de  $\kappa$  em todas as frequências obtidas, estratificadas por grupos. Nesta tabela, também pode-se observar os níveis de significância (p - valor) que indicam se os dados possuem diferenças significativas entre si. O comportamento de  $\kappa$  em cada frequência obtida é mostrada na Figura 9.

Pode-se observar na Tabela 6 que não houve diferença significativa, na comparação entre os grupos (0 a 7), na frequência de 100 Hz, apresentando o p-valor = 0,06. Todas as outras frequências apresentaram p-valor menores que 0,001, o que significa que existe uma diferença significativa entre os grupos.

Segundo Mabrook e Petty (2002) as frequências menores que 1 kHz apresentam características da polarização dos sensores, e que frequências entre 1 kHz e 1 MHz mostram as características físicas do leite. Estes autores utilizaram em seu estudo a frequência de 100 kHz na temperatura de 8 °C.



Figura 8 – Medianas das temperaturas estratificadas por grupos.



Fonte: A autora

Seguindo a observação citada por Mabrook e Petty (2002), as frequências passíveis de análise seriam 4 (quatro) das 6(seis) disponíveis.

Observando a Figura 9, percebe-se que nas frequências de 1 kHz e 20 kHz a inclinação presente é visivelmente mais linear em comparação as outras frequências. Optou-se neste caso, por estudar a frequência de 1 kHz que estariam dentro da faixa indicada por Mabrook e Petty (2002).

Na frequência de 1 kHz os valores da constante dielétrica do grupo 1 não apresentaram diferença significativa em relação ao grupo 0 como mostrado na Tabela 7.

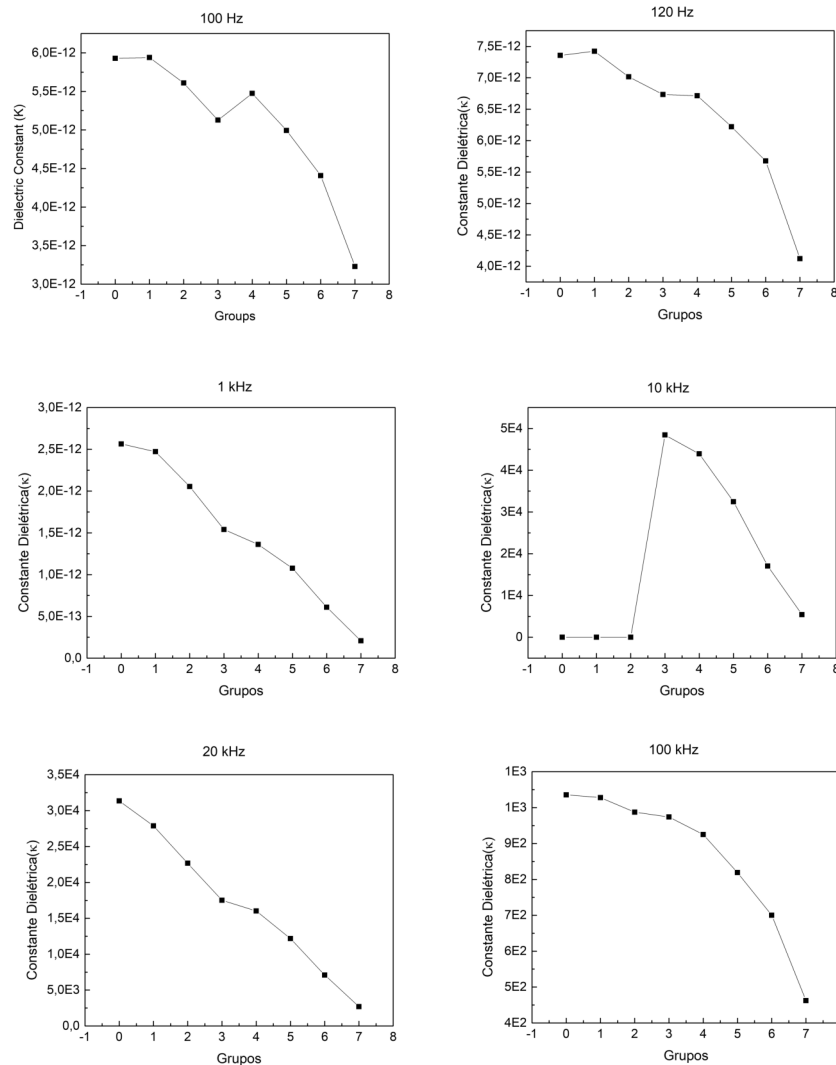
Na Tabela 5, observa-se que o p-valor relacionado com o grupo 0 e 1 é de 0,002, mostrando que os dois grupos possuem uma diferença significativa com relação aos valores de temperatura. Essa diferença pode ser a responsável pelo valor de  $\kappa$  do grupo 1 ser muito próximo ao valor do grupo 0. Esse aspecto é discutido por Mabrook e Petty (2002), onde é relatado que com a diferença de apenas 1 °C a condutância pode se modificar em até 5%, na frequência de 100 kHz.

Tabela 6 – Constante Dielétrica ( $\kappa$ ) em todas as frequências, estratificadas por grupo.

Frequência	$\kappa$ (Constante Dielétrica)								p-valor
	Grupos								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
100 Hz	5,93E-12	5,94E-12	5,61E-12	5,13E-12	5,47E-12	4,99E-12	4,41E-12	3,23E-12	0,060 <sup>a</sup>
	(1,04E-12- 8,04E-12)	(1,07E-12- 8,48E-12)	(1,08E-12- 8,74E-12)	(9,94E-13- 8,13E-12)	(1,00E-12- 7,93E-12)	(9,60E-13- 7,84E-12)	(8,45E-13- 7,02E-12)	(5,99E-13- 4,82E-12)	
120 Hz	7,36E-12	7,42E-12	7,02E-12	6,73E-12	6,72E-12	6,22E-12	5,68E-12	4,12E-12	<0,001 <sup>a</sup>
	(5,38E-12- 1,08E-11)	(5,66E-12- 1,08E-11)	(5,10E-12- 1,07E-11)	(4,47E-12- 1,01E-11)	(5,23E-12- 9,53E-12)	(4,73E-12- 9,17E-12)	(4,07E-12- 7,89E-12)	(2,85E-12- 5,00E-12)	
1 KHz	2,565E-12	2,473E-12	2,055E-12	1,540E-12	1,361E-12	1,076E-12	6,100E-13	2,075E-13	<0,001 <sup>a</sup>
	(2,150E-12- 2,751E-12)	(2,068E-12- 2,615E-12)	(1,725E-12- 2,117E-12)	(1,361E-12- 1,618E-12)	(1,216E-12- 1,438E-12)	(9,740E-13- 1,135E-12)	(5,490E-13- 6,810E-13)	(1,820E-13- 2,370E-13)	
10 KHz	1,02E-13	8,95E-14	7,10E-14	4,84E+04	4,39E+04	3,25E+04	1,71E+04	5,41E+03	<0,001 <sup>a</sup>
	(9,08E-14- 1,15E-13)	(8,18E-14- 9,85E-14)	(6,88E-14- 7,73E-14)	(4,31E+04- 5,18E+04)	(4,03E+04- 4,64E+04)	(3,00E+04- 3,54E+04)	(1,60E+04- 1,88E+04)	(4,80E+03- 5,99E+03)	
20 KHz	3,13E+04	2,79E+04	2,27E+04	1,75E+04	1,60E+04	1,22E+04	7,09E+03	2,68E+03	<0,001 <sup>a</sup>
	(2,88E+04- 3,56E+04)	(2,42E+04- 3,05E+04)	(2,17E+04- 2,40E+04)	(1,65E+04- 1,86E+04)	(1,51E+04- 1,75E+04)	(1,14E+04- 1,30E+04)	(6,69E+03- 7,80E+03)	(2,41E+03- 2,84E+03)	
100 KHz	1,04E+03	1,03E+03	9,87E+02	9,74E+02	9,25E+02	8,19E+02	7,00E+02	4,62E+02	<0,001 <sup>a</sup>
	(7,52E+02- 1,55E+03)	(6,67E+02- 1,29E+03)	(7,94E+02- 1,20E+03)	(9,74E+02- 1,08E+03)	(8,33E+02- 1,08E+03)	(7,21E+02- 9,65E+02)	(6,52E+02- 7,65E+02)	(4,45E+02- 4,83E+02)	

<sup>a</sup> valores de Kruskal-Wallis H. estão apresentados como medianas( intervalo interquartil 25-75).

Figura 9 – Medianas das constantes dielétricas ( $\kappa$ ) estratificadas por grupos em cada frequência medida.



Como mostrado na Figura 9, a adição de água provoca um decréscimo nos valores da constante dielétrica em todas as frequências, apresentando uma anomalia apenas na frequência de 10 kHz. Este comportamento de decréscimo de  $\kappa$  com a adição de água também foi verificado por Mabrook e Petty (2002) e Nascimento et al. (2013). Quanto a característica de admitância elétrica e condutividade elétrica respectivamente, demonstrando que esse método pode ser utilizado para determinação de adulteração no leite.

De acordo com os dados obtidos, pode-se inferir as seguintes conclusões sobre o comportamento de  $\kappa$  com relação a adição de água na frequência de 1 kHz:

- O grupo 1 (Mediana =  $2,473E-12$ ) não difere do grupo 0 (Mediana =  $2,565E-12$ ),  $U = 533,5$ ,  $p = 0,05$ ,  $r = -0,22$ .

Tabela 7 – Constante Dielétrica ( $\kappa$ ) em 1 KHz, estratificado por grupo.

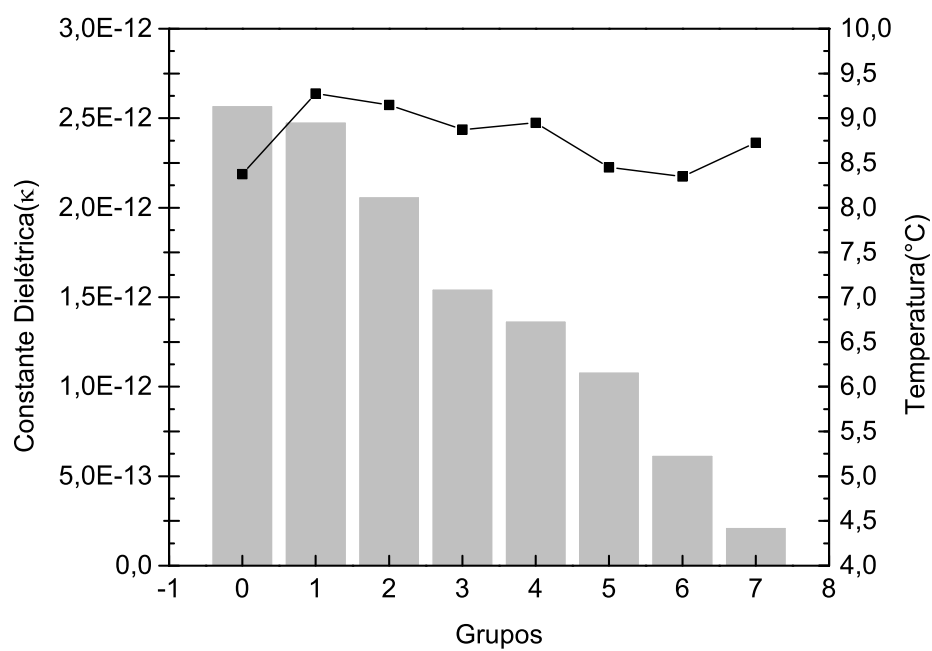
K(Constante Dielétrica) em 1 KHz								
Grupos								
0	1	2	3	4	5	6	7	p-valor
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	2,473E-12 (2,068E-12– 2,615E-12)	2,055E-12 (1,725E-12– 2,117E-12)	1,540E-12 (1,361E-12– 1,618E-12)	1,361E-12 (1,216E-12– 1,438E-12)	1,076E-12 (9,740E-13– 1,135E-12)	6,100E-13 (5,490E-13– 6,810E-13)	2,075E-13 (1,820E-13– 2,370E-13)	< 0,001 <sup>a</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	2,473E-12 (2,068E-12– 2,615E-12)	-	-	-	-	-	-	< 0,050 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	2,055E-12 (1,725E-12– 2,117E-12)	-	-	-	-	-	< 0,001 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	-	1,540E-12 (1,361E-12– 1,618E-12)	-	-	-	-	< 0,001 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	-	-	1,361E-12 (1,216E-12– 1,438E-12)	-	-	-	< 0,001 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	-	-	-	1,076E-12 (9,740E-13– 1,135E-12)	-	-	< 0,001 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	-	-	-	-	6,100E-13 (5,490E-13– 6,810E-13)	-	< 0,001 <sup>b</sup>
2,565E-12 (2,150E-12– 2,751E-12)	-	-	-	-	-	-	2,075E-13 (1,820E-13– 2,370E-13)	< 0,001 <sup>b</sup>
-	2,473E-12 (2,068E-12– 2,615E-12)	2,055E-12 (1,725E-12– 2,117E-12)	-	-	-	-	-	< 0,001 <sup>#,b</sup>
-	2,473E-12 (2,068E-12– 2,615E-12)	-	1,540E-12 (1,361E-12– 1,618E-12)	-	-	-	-	< 0,001 <sup>#,b</sup>

# todos os outros grupos mostraram diferenças significativas entre si ; <sup>a</sup> valores de Kruskal-Wallis H. estão apresentados como medianas( intervalo interquartil 25-75); <sup>b</sup> Valores de Mann – Whitney U. estão apresentados como medianas( intervalo interquartil 25-75)

- Já o grupo 2 (Mediana = 2,055E-12) difere do grupo 0 (Mediana = 2,565E-12),  $U = 205$ ,  $p < 0,001$ ,  $r = -0,61$ .
- Todos os grupos se mostraram mais significativamente diferentes do grupo 0 que os grupos 1 e 2.
- Os valores relacionando todos os grupos entre si estão disponíveis no Apêndice.

Na Figura 10, pode-se observar como a temperatura se comporta entre os grupos, enfatizado as conclusões obtidas através dos métodos estatísticos.

Figura 10 – Gráfico das medianas das constantes dielétricas dos grupos, em contraste com as medianas das temperaturas na frequência de 1 kHz.



## 5 Conclusões e Considerações Finais

Diante dos resultados encontrados, conclui-se que a utilização da constante dielétrica para identificação da diluição do leite se mostrou satisfatória.

Constatou-se que a temperatura influenciou os resultados, sendo um ponto a ser observado e melhorado. Seus efeitos sobre os valores de  $\kappa$  devem ser profundamente estudados, de maneira que se tenha controle e conhecimento de como essa variável influencia.

Foi verificado que apesar da diferença de temperatura, todas as frequências, exceto 100 Hz, demonstraram diferenças entre os grupos. Esse fato demonstra que o método pode ser aprimorado com relação ao controle de temperatura.

Com relação à célula capacitiva construída apresentou bom desempenho, além de ser muito mais barata em relação aos encontrados no mercado. O volume útil da célula foi bastante cômoda, podendo ser melhorada para que uma quantidade menor de leite seja utilizada na análise.

Em vista das conclusões obtidas, o trabalho pode ser melhorado para que se obtenha melhores resultados. Serão listadas a seguir o que ainda pode ser realizado para melhorias e avanços nesta pesquisa:

- Diminuir o volume útil da célula capacitiva, sem no entanto diminuir a área de contato.
- Controlar a temperatura da análise, para que se possa avaliar  $\kappa$  de maneira mais precisa.
- Obter  $\kappa$  em diferentes temperaturas, para avaliar como este fator influencia seu comportamento.
- Obter  $\kappa$  do leite com outros adulterantes e suas combinações.

## Referências

- ABRANTES, M. R.; CAMPÊLO, C. d. S.; SILVA, J. B. A. d. Fraude em leite: Métodos de detecção e implicações para o consumidor. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 73, n. 3, p. 244–251, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 17, 18, 25 e 26.
- ALONSO, M.; FINN, E. J. *Física: um curso universitário*. [S.l.]: São Paulo: Blucher, 1972. v. 2 campos e ondas. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- BRASIL. *PORTARIA N °370, DE 04 DE SETEMBRO DE 1997 - REGULAMENTO TÉCNICO DE IDENTIDADE E QUALIDADE DO LEITE UHT (UAT)*. 1997. Citado na página 24.
- BRASIL. *Instrução normativa n°62, de 29 de Dezembro de 2011. Aprova o Regulamento Técnico de Produção, Identidade e Qualidade do Leite tipo A, o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Leite Cru Refrigerado, o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Leite Pasteurizado e o Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu Transporte a Granel, em conformidade com os Anexos desta Instrução Normativa*. 2011. Citado 6 vezes nas páginas 22, 23, 24, 36, 37 e 38.
- BRASIL. *Guia alimentar para a população brasileira*. 3. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2014. Citado na página 17.
- BRASIL. *DECRETO N °9.013, DE 29 DE MARÇO DE 2017, Regulamenta a Lei n° 1.283, de 18 de dezembro de 1950, e a Lei n° 7.889, de 23 de novembro de 1989, que dispõem sobre a inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal*. 2017. Citado na página 24.
- CALLISTER, J. W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. quinta. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2002. unico. Citado na página 29.
- CARVALHO, C. D. et al. Determination of the composition of biodiesel-diesel blends using the dielectric constant. *Instrumentation Science and Technology*, 12 2015. Citado na página 18.
- CRUZ, A. G.; OLIVEIRA, C. A. F.; CORASSIN, C. *Química, bioquímica, análise sensorial e nutrição no processamento de leite e derivados: Coleção lácteos*. [S.l.]: Elsevier Editora Ltda., 2016. Citado 3 vezes nas páginas 17, 22 e 23.
- DAS, S. et al. Performance study of a ‘constant phase angle based’ impedance sensor to detect milk adulteration. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 167, n. 2, p. 273 – 278, 2011. ISSN 0924-4247. Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Workshop. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424711001130>>. Citado na página 19.
- FIELD, A. *Descobrimo a estatística usando o SPSS [recurso eletrônico]*. second. [S.l.]: Porto Alegre : Artmed, 2009. unico. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- GUIMARÃES, F.; LANGONI, H. Leite: alimento imprescindível, mas com riscos para a saúde pública. *Vet. Zootec*, v. 16, p. 38–51, 2009. Citado na página 18.

HORVÁTH, B.; SZALAI, I. A nonlinear dielectric measurement method for the study of complex liquids. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, v. 38, n. 1, 2010. ISSN 2450-5102. Disponível em: <<http://mk.uni-pannon.hu/hjic/index.php/hjic/article/view/255>>. Citado na página 18.

JAISWAL, P. et al. Detection and quantification of anionic detergent (lissapol) in milk using attenuated total reflectance - fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 221, 11 2016. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

LUTZ, I. A. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea*. primeira. [S.l.]: São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. (edição digital). Citado na página 36.

MABROOK, M.; PETTY, M. Application of electrical admittance measurements to the quality control of milk. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 84, n. 2, p. 136 – 141, 2002. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050200014X>>. Citado 4 vezes nas páginas 18, 39, 40 e 42.

MABROOK, M.; PETTY, M. Effect of composition on the electrical conductance of milk. *Journal of Food Engineering*, v. 60, n. 3, p. 321 – 325, 2003. ISSN 0260-8774. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877403000542>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 34.

MISHRA, G. K.; MISHRA, R. K.; BHAND, S. Flow injection analysis biosensor for urea analysis in adulterated milk using enzyme thermistor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, n. 4, p. 1560 – 1564, 2010. ISSN 0956-5663. Selected Papers from the World Congress on Biosensors, Glasgow, Scotland, UK May 26-28, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566310004884>>. Citado na página 19.

NASCIMENTO, W. W. G. et al. Uso de medidas de condutividade elétrica para a detecção de adição de água, cloreto de sódio e soda cáustica no leite. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v. 65, n. 375, p. 11–17, 2013. ISSN 2238-6416. Disponível em: <<https://www.revistadoilct.com.br/rilct/article/view/130>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 42.

NUSSENZVEIGH, H. M. *Curso de Física básica*. first. [S.l.]: São Paulo: Blucher, 1997. v. 3. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

PHIMPHISAN, S. Determination of water added in raw milk using interdigital capacitor sensor. *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, v. 1, p. 267–269, 09 2015. Citado na página 19.

REDDY, D. M.; VENKATESH, K.; REDDY, C. V. S. Adulteration of milk and its detection: A review. *IJCS*, v. 5, n. 4, p. 613–617, 2017. Citado na página 17.

SADAT, A.; MUSTAJAB, P.; KHAN, I. A. Determining the adulteration of natural milk with synthetic milk using ac conductance measurement. *Journal of Food Engineering*, v. 77, n. 3, p. 472 – 477, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.

SANTOS, P.; FILHO, E.; SAONA, L. Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food Chemistry*, v. 138, n. 1, p. 19 – 24, 2013. ISSN 0308-8146. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461201535X>>. Citado na página 20.



SILVA, V. Paulo Andrade da et al. Biossensor amperométrico para determinação de peróxido de hidrogênio em leite. *Eclética Química*, v. 36, p. 143–157, 12 2010. Citado na página 19.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. *Física para cientistas e engenheiros*. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 2: Eletricidade e Magnetismo. Citado 5 vezes nas páginas 26, 27, 28, 29 e 30.

TRIPATHY, S. et al. A comprehensive approach for milk adulteration detection using inherent bio-physical properties as ‘universal markers’: Towards a miniaturized adulteration detection platform. *Food Chemistry*, v. 217, p. 756–765, 09 2016. Citado na página 20.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física III: eletromagnetismo*. [S.l.: s.n.], 2009. Citado 3 vezes nas páginas 18, 26 e 27.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Resultado dos Testes Estatísticos

## A.1 Temperatura

### A.1.1 Teste U de Mann-Whitney

Tabela 8 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney das temperaturas de todos os grupos com relação ao grupo 0.

Grupos	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
U	417	526,5	570	618	680,5	717,5	581
W	1158	1267,5	1311,5	1359	1421,5	1458,5	1322,5
z	-3,169	-2,032	-1,574	-1,254	-0,617	-0,240	-1,460
ns(p-valor)	0,002	0,042	0,115	0,210	0,538	0,811	0,440
N	76	76	76	77	77	77	76
r	-0,36	-0,23	-0,18	-0,14	-0,007	-0,027	-0,16

## A.2 Constante Dielétrica

### A.2.1 Teste H de Kruskal Wallis

Tabela 9 – Tabela de Valores H de Kruskal Wallis para todas as frequências

Frequência	H de Kruskal Wallis	p-valor	gl
100 Hz	13,545	0,060	7
120 Hz	31,022	<0,001	7
1 kHz	271,251	<0,001	7
10 kHz	206,347	<0,001	7
20 kHz	271,703	<0,001	7
100 kHz	116,142	<0,001	7

## A.2.2 Teste U de Mann-Whitney

Tabela 10 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney na frequência de 1kHz de todos os grupos com relação ao grupo 0.

Grupos	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
U	533,5	205	22	0,000	0,000	38	0,000
W	1274,5	946	763	780	780	818	741
z	-1,958	-5,371	-7,272	-7,55	-7,55	-7,163	-7,501
ns(p-valor)	0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
N	76	76	76	77	77	77	76
r	-0,22	-0,61	-0,83	-0,86	-0,86	-0,7	-0,86

Tabela 11 – Tabela de resultados do teste de Mann-Whitney na frequência de 1kHz de todos os grupos com relação ao grupo 1.

Grupos	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
U	277	36	5	0,000	38	0,000
W	1018	777	785	780	818	741
z	-4,623	-7,127	-7,499	-7,550	-7,163	-7,501
ns(p-valor)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
N	76	76	77	77	77	76
r	-0,53	-0,81	-0,85	-0,86	-0,81	-0,86