

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
RONDÔNIA
CAMPUS JI-PARANÁ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

GABRIELLE RODRIGUES CONCIANI

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POSSÍVEIS ADULTERANTES NO
PERFIL DAS CURVAS DE TG E DSC DE AMOSTRAS DE MEL**

**JI-PARANÁ - RO
2023**

GABRIELLE RODRIGUES CONCIANI

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POSSÍVEIS ADULTERANTES NO
PERFIL DAS CURVAS DE TG E DSC DE AMOSTRAS DE MEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca avaliadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO), *campus* Ji-Paraná, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jusinei Meireles Stropa

**JI-PARANÁ - RO
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Gerador de Ficha Catalográfica do IFRO,
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Conciani, Gabrielle Rodrigues.

Influência da adição de possíveis adulterantes no perfil das curvas de TG e
DSC de amostras de mel / Gabrielle Rodrigues Conciani, Ji-Paraná-RO, 2023.
36 f. : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Jusinei Meireles Stropa.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia - IFRO,
Ji-Paraná-RO, 2023.

1. Química de materiais. 2. Análise de amostras de mel. 3.
Termogravimetria. 4. Calorimetria exploratória diferencial. I. Stropa, Jusinei
Meireles (orient.). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de
Rondônia - IFRO. III. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Cleuza Diogo Antunes, CRB-11/864 (Campus Ji-Paraná)

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POSSÍVEIS
ADULTERANTES NO PERFIL DAS CURVAS DE TG E
DSC DE AMOSTRAS DE MEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso Licenciatura em Química do Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia,
Campus Ji-Paraná, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Licenciado
em Química

Aprovado pela Banca Examinadora em ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jusinei Meireles Stropa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus Ji-Paraná*

Prof.^a. Dr.^a. José Assis Gomes de Brito
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus Ji-Paraná*

Prof. Dr. Luiz Américo da Silva do Vale
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus Ji-Paraná*

Ji-Paraná - RO, ____ de _____ de 20 ____

RESUMO:

O mel é um produto alimentício natural, muito apreciado ao redor do mundo, não somente pelo seu sabor, mas também pelo seu valor nutricional, medicinal e econômico. Por se tratar de um produto natural de fácil adulteração, é comum encontrar méis de composições fraudulentas, gerando preocupação ao público consumidor. Várias técnicas de análise podem ser utilizadas na identificação de possíveis adulterações, além de avaliar a qualidade do mel, entretanto, a maioria destes testes são morosos e de difícil conclusão. Dessa forma, verifica-se a necessidade de obtenção de novas técnicas analíticas capazes de detectar e também quantificar possíveis adulterantes presentes em produtos alimentícios como o mel. As técnicas de TG e DSC vêm se destacando em pesquisas que visam novas metodologias para avaliar as propriedades, qualidade e possíveis adulterações em produtos alimentícios como o mel. Tais adulterações podem gerar modificações nas propriedades térmicas dos alimentos, influenciando no perfil das curvas TG e DSC de forma qualitativa e/ou quantitativa. Qualitativamente pode-se avaliar as curvas por simples comparação dos eventos envolvidos. A avaliação quantitativa deve ser conduzida pela correlação linear entre a quantidade de adulterante e a modificação gerada. O presente trabalho contém resultados obtidos através da avaliação e tratamentos de dados de curvas TG e DSC obtidas para amostras de mel puras, além de suas misturas formadas com diferentes adulterantes em diferentes quantidades (10, 20, 30 e 50%). Os resultados revelaram que alguns adulterantes apresentam curvas bem distintas das amostras de mel, além disso, uma boa correlação entre as quantidades de adulterantes adicionadas e variações de alguns parâmetros, tais como teor de cinzas, umidade, cinética de degradação termo oxidativa e transição vítrea.

Palavras-Chave: Mel; Termogravimetria; Calorimetria Exploratória Diferencial; Adulterantes.

ABSTRACT:

Honey is a natural alimentary product, greatly appreciated all around the world, not only for its flavor but also for its nutritional, medicinal and economical value. Because it is a very easily adulterable product, it is not uncommon to find honey of dubious composition in the market, which makes customers uneasy. There are several analysis techniques that can be applied in order to verify the authenticity of the honey, as well as its quality, but those analysis are often longstanding and difficult to complete. This way, it is a necessity to find new analytical techniques that are capable to detect and quantify possible adulterants on natural product samples, such as honey. The techniques of TG and DSC stand out in modern researches that seek new methods to evaluate properties, quality and possible adulterations of natural products, like honey. Such adulterations can cause modifications on the thermal properties of food, influencing the profile of TG and DSC curves in a qualitative and/or quantitative manner. Qualitatively, the curves can be evaluated by simply comparing the events involved. The quantitative evaluation must be conducted by the linear correlation between the amount of adulterant and the modification generated. The present work contains results obtained through the evaluation and processing of data from TG and DSC curves obtained for pure honey samples, such as their blends obtained by mixing the original sample with different adulterants in different amounts (10, 20, 30 e 50%). The results reveal that some adulterants show curves that are very distinct from the pure honey samples, and besides that, a good correlation between the amounts of adulterants added and variations in some parameters such as ash content, humidity, thermo-oxidative degradation kinetics and glass transition.

Key-Words: Honey; Thermogravimetry, Differential Exploratory Calorimetry; Adulterants.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. METODOLOGIA.....	11
2.1 Obtenção e preparo das amostras	11
2.2 Análise das Amostras por TG e DSC	11
2.3 Tratamento dos dados e avaliação das análises.....	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
3.1 Obtenção das misturas	13
3.2 Análise das curvas TG	13
3.2.1 Avaliação dos dados das curvas TG para as misturas formadas entre as amostras de Mel Natural e o MC	15
3.2.2 Avaliação dos dados das curvas TG para as misturas formadas entre as amostras de Mel Natural e o MA.....	20
3.3 Análise das curvas DSC	25
3.3.1 Avaliação dos dados das curvas DSC para as misturas formadas entre os Méis Naturais e o MC.....	27
3.3.2 Avaliação dos dados das curvas DSC para as misturas formadas entre os Méis Naturais e o MA.....	30
4. CONCLUSÕES FINAIS	33
4.1 Sugestão para trabalhos futuros.....	33
REFERÊNCIAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

O mel de abelha é um produto alimentício complexo que proporciona benefícios nutricionais e medicinais significativos, constituindo-se em uma fonte rica em açúcares prontamente disponíveis, ácidos orgânicos e vários aminoácidos, além disso, é fonte de muitos compostos biologicamente ativos (GARCIA-CRUZ, 1999; AHMED *et al.*, 2007; KUROISHI *et al.*, 2012). Sua composição pode variar, uma vez que depende principalmente das fontes vegetais das quais ele é derivado, além de fatores como o solo, espécie da abelha, situação fisiológica da colônia, o estado de maturação, condições meteorológicas durante a colheita, entre outros (ALVES *et al.*, 2005).

Devido às suas características nutricionais, medicinais e sensoriais, o mel tem atraído cada vez mais a atenção dos consumidores nas últimas décadas tanto no Brasil como em todo o mundo impulsionando o comércio e demanda por serviços de análise e certificação deste produto (MOREIRA e MARIA, 2001).

De acordo com o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel através da Instrução Normativa Nº 11 de 20 de outubro de 2000 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o mel não deve conter nenhum tipo de substância estranha a sua composição sendo proibida a adição de qualquer tipo de produto ou substância (MAPA, 2000). Ou seja, a adição de qualquer substância ao mel pode caracterizar ato de fraude por adulteração. O termo “adulteração” consiste em adicionar uma ou mais substâncias químicas externas a um produto alimentar que contém substâncias naturalmente semelhantes (CORDELLA *et al.*, 2003).

Assim, a autenticação de produtos alimentícios (natureza e origem) é de importância primordial para consumidores e indústrias, em todos os níveis do processo de produção. Do ponto de vista legislativo, os padrões de qualidade foram estabelecidos por meio da exigência de rótulos de qualidade que especificam a composição química de cada produto. Do ponto de vista econômico, a autenticação dos produtos é fundamental para evitar a concorrência desleal que pode desestabilizar o mercado e desorganizar a economia regional e até mesmo a nacional (CORDELLA *et al.*, 2003).

É comum ocorrer a adulteração em produtos como o mel através de substâncias com características semelhantes como o melaço, xarope de glicose, açúcar industrializado e até mesmo água. A detecção de adulteração é um problema técnico, uma vez que se torna difícil

detectar um adulterante com aproximadamente a mesma composição química do produto alimentício no qual está inserido (CORDELLA *et al.*, 2003). Dessa forma, se faz necessária uma fiscalização mais rigorosa, além do uso de técnicas cada vez mais sofisticadas de análise no controle de qualidade.

Pesquisas apontam que as técnicas de análise por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são consideradas poderosas quando se trata de avaliar as propriedades, qualidade e adulteração de alimentos como o mel (KÁNTOR *et al.*, 1999; CORDELLA *et al.*, 2003; FELSNER *et al.*, 2005; AHMED *et al.*, 2007; GÓMEZ-DÍAZ *et al.*, 2009; VENIR *et al.*, 2010; TOMASZEWSKA-GRAS *et al.*, 2015; FLACHSMANN, 2016). Isso geralmente é feito observando-se eventuais mudanças nos parâmetros de estabilidade térmica, estabilidade termo-oxidativa, cristalização, fusão e transição vítrea, obtendo-se tanto informações qualitativas como quantitativas importantes sobre a amostra analisada (ROOS, 2003; IONASHIRO, 2004).

A análise termogravimétrica é realizada por meio de um equipamento chamado TGA, que consiste de um sistema integrado de balança, forno, cadinhos (cujo material é inerte), um sistema de passagem de gás e ainda medidores de temperatura. O equipamento permite que haja um bom controle da variação de temperatura e mínima influência externa, obtendo assim valores precisos quanto à variação de massa, que são os dados desejados. Essa é uma técnica de análise de materiais destrutiva que objetiva a medição da variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo. (SKOOG, 2002)

A análise via DSC refere-se a uma técnica termoanalítica, que é feita por meio do uso de calorímetro diferencial, onde a diferença fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência será medida em função da temperatura. O equipamento então consegue realizar uma medição do calor de transição entre esses materiais, sendo assim possível identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos relacionados à transições de fase ou outras reações químicas e físicas que sejam capazes de causar variação de calor. Também é possível identificar transições de segunda ordem, como as transições vítreas, comuns em materiais poliméricos e vítreos. (IONASHIRO, 2004).

Entretanto, somente a realização de um bom preparo de amostras e o uso de técnicas analíticas adequadas não constituem um bom trabalho se não forem realizadas corretamente as coletas, tratamento, interpretação e análise dos dados (TEIXEIRA, 2003). Todos os trabalhos envolvendo as técnicas de TG e DSC, além de outros envolvendo outras técnicas analíticas,

somente são possíveis pela existência de avaliações e tratamentos de dados importantes, realizados geralmente através de softwares (DENARI *et al.*, 2016; XAVIER *et al.*, 2019).

O objetivo do presente trabalho é avaliar as influências de possíveis adulterantes nas curvas obtidas pelas técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de amostras de mel.

2. METODOLOGIA

2.1 Obtenção e preparo das amostras

Para a realização dos testes foram utilizadas duas amostras de Mel Natural (MN) que foram submetidas à adulteração com Melado de Cana (MC) comercial e Mel Artificial (MA) sintetizado em laboratório a partir do açúcar comercial.

As amostras de mel foram obtidas junto a produtores dos municípios de Jarú (MN₁) e Mirante da Serra (MN₂), no estado de Rondônia. A amostra de Melado de Cana foi obtida junto ao comércio local do município de Ji-Paraná - RO. Já o Mel Artificial foi sintetizado em laboratório a partir da mistura de 500 g de açúcar comercial em 500 mL de água, adicionados de 2,0 g de ácido cítrico e 3 gotas de flavorizante comercial de baunilha, num béquer de 2L, sob agitação em temperatura de aproximadamente 170 °C até adquirir consistência e coloração semelhante ao mel verdadeiro. As misturas foram preparadas pela adição dos adulterantes ao Mel Natural nas proporções de 10, 20, 30 e 50% (m/m), seguido de agitação mecânica entre 80 a 120 rpm por aproximadamente 20 min em temperatura ambiente de aproximadamente 30 °C.

2.2 Análise das Amostras por TG e DSC

As análises de TG e DSC foram realizadas sem a necessidade de qualquer tratamento prévio das amostras. Cada amostra foi analisada uma única vez em cada uma das técnicas utilizadas, não sendo feitas repetições (duplicatas, triplicatas, etc). A massa de amostra utilizada para ambas as análises foi de aproximadamente $5,0 \pm 1,0$ mg adicionados diretamente ao porta amostras.

As curvas TG foram realizadas em um equipamento tipo termobalança TGA-Q50 da TA Instruments, em atmosferas de ar sintético, com fluxo de 60 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até 700 °C, utilizando-se cadinhos de platina como suporte. Para uma melhor avaliação das informações, foram obtidas curvas DTG através das derivadas das curvas TG em todo o intervalo de temperatura. Já as curvas DSC foram realizadas em um Calorímetro DSC-Q20 da TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 mL min⁻¹ razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, entre temperaturas de - 80 °C e 20 °C, utilizando cadinhos de alumínio padrão (Tzero) hermeticamente fechados como porta amostra.

2.3 Tratamento dos dados e avaliação das análises

As curvas de TG foram avaliadas (mediante o software Universal Analysis da TA Instruments) para verificar se a adulteração tem influência na estabilidade térmica do mel, além dos teores de umidade e de cinzas. A estabilidade térmica foi avaliada mediante a temperatura de início (Onset) da degradação térmica do mel. O teor de umidade foi verificado mediante a diferença de massa entre o início das curvas até temperaturas próximas a 120 °C. Já o teor de cinzas foi obtido através do cálculo da quantidade de resíduo final que remete à quantidade relativa de sais e minerais presentes nas amostras. Curvas DTG também foram obtidas através da primeira derivada das curvas TG, revelando informações como intervalos de temperatura nos quais ocorrem cada uma das etapas de perda de massa. Além disso, os picos DTG trazem informações que permitem comparar a cinética relacionada aos eventos de perda de massa em cada amostra, uma vez que o valor máximo do pico DTG corresponde à temperatura na qual a velocidade do evento é máxima, e pode ser adotado como um parâmetro de estabilidade térmica.

As curvas de DSC foram avaliadas (mediante o software Universal Analysis da TA Instruments) para verificar se a adulteração tem influência na temperatura de transição vítrea (T_g) bem como a variação da capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p) envolvida nesses eventos. A temperatura de transição vítrea foi obtida através de ferramenta própria do software bem como através de cálculo da temperatura de início (Onset) do evento. Os valores de ΔC_p relacionados às temperaturas de transição vítreas também foram obtidos através de ferramenta específica do software, considerando as mudanças na linha de base das curvas.

Posteriormente utilizou-se o software Origin 6.0 da Microcal para a obtenção de indícios da correlação entre a adição de adulterantes e possíveis desvios nas propriedades térmicas do mel. Isso foi feito através da obtenção do Coeficiente de Correlação de Pearson (R) para a regressão linear, obtida dos dados de cada parâmetro avaliado contra as quantidades de adulterantes presentes. O valor de R é calculado através da Equação 1, diretamente pelo software Origin 6.0. Estes dados permitem a verificação da real possibilidade de obtenção de uma curva analítica, gerando o gráfico de uma reta.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção das misturas

Após a obtenção das amostras de mel e adulterantes foram realizadas adulterações simuladas através da obtenção de misturas de Mel:Adulterante com diferentes proporções em massa. Ou seja, as misturas foram preparadas de forma a conter mel com 10% (9:1), 20% (4:1), 30% (7:3) e 50% (1:1) de adulterante. Para uma melhor dinamicidade e compreensão do texto e dos resultados, as amostras de méis e adulterantes foram nomeadas por siglas, de acordo com a Tabela 1, e posteriormente renomeou-se as misturas obtidas entre os méis e os adulterantes de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Siglas representando as amostras de acordo com sua composição.

Amostra de Mel	Adulterante	Porcentagem de Adulterante (m/m)			
		10 %	20 %	30 %	50 %
MN ₁	MC	M ₁ C ₁	M ₁ C ₂	M ₁ C ₃	M ₁ C ₅
	MA	M ₁ A ₁	M ₁ A ₂	M ₁ A ₃	M ₁ A ₅
MN ₂	MC	M ₂ C ₁	M ₂ C ₂	M ₂ C ₃	M ₂ C ₅
	MA	M ₂ A ₁	M ₂ A ₂	M ₂ A ₃	M ₂ A ₅

Fonte: autoria própria.

3.2 Análise das curvas TG

As curvas TG para as amostras de mel e também para os adulterantes apresentam perda de massa que ocorre em três principais etapas consecutivas (Figura 1 - A). Entretanto, as curvas DTG mostram que estas etapas podem ser compostas por eventos menores, relacionados a vários estágios de perdas de massa (Figura 1 - B). As curvas TG e DTG para as amostras de Mel Natural MN₁ e MN₂ são muito semelhantes e quase sobrepostas, indicando que há uma grande semelhança na composição, em seus aspectos qualitativo e quantitativo.

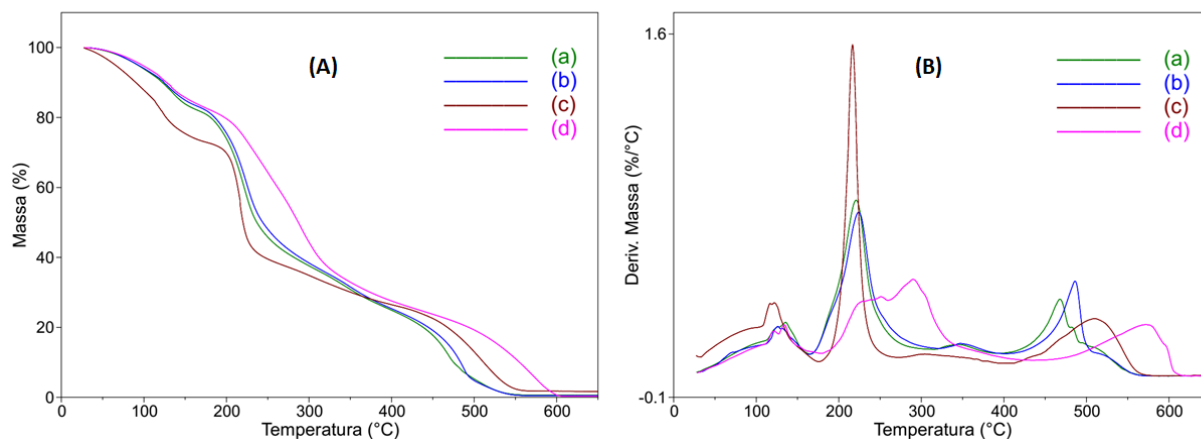
A primeira etapa da perda de massa ocorre desde o início do aquecimento até aproximadamente 170 °C, e envolve dois estágios para todas as curvas. Esta etapa corresponde ao teor de umidade que pode ser atribuída às perdas de água e outros constituintes voláteis das amostras (SILVA *et al.*, 2013). Note que as curvas TG e DTG para as amostras MN₁, MN₂ e MA estão quase sobrepostas no decorrer desta primeira etapa, sugerindo valores de perda de

massa bem aproximados, e que ocorrem com velocidades semelhantes (STROPA *et al.*, 2016).

Já a curva para a amostra de MC apresenta maior perda de massa nesta primeira etapa, revelando a presença de uma maior quantidade de umidade. As próximas etapas de perda de massa ocorrem entre aproximadamente 170 e 650 °C, podem ser atribuídas à decomposição térmica dos açúcares e outros constituintes orgânicos presentes nas amostras (SILVA *et al.*, 2013). Note que as perdas de massa e os intervalos de temperatura relacionados a estas últimas etapas para as amostras MC e MA diferem consideravelmente entre si e também das amostras de Mel Natural. Tais diferenças são ainda mais notáveis por comparação das curvas DTG.

Neste caso, pode-se utilizar essas diferenças como forma de análise qualitativa na identificação dessas espécies, caso seja necessário distingui-las do Mel Natural. Mesmo em misturas, é possível que os picos DTG dos constituintes puros continuem existindo, entretanto, podem sofrer variações nas intensidades e deslocamentos dos picos relacionados às temperaturas de ocorrência dos eventos. O valor máximo do pico DTG corresponde à temperatura na qual a velocidade do evento é máxima, e pode ser adotado como um parâmetro de estabilidade térmica.

Figura 1 - (A) Curvas TG e (B) Curvas DTG para as amostras: (a) MN₁, (b) MN₂, (c) MC e, (d) MA.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 2 apresenta os valores dos intervalos de temperatura relacionados a cada etapa de perda de massa, além dos valores da variação de massa (Δm), pico máximo $P_{MÁX}$ e resíduo final, para as amostras MN₁, MN₂, MC e MA. As diferenças nos perfis das curvas TG-DTG do adulterante em relação à amostra de mel podem ser importantes para a detecção da adulteração, uma vez que alguns dos eventos podem adquirir características intermediárias para a mistura

formada. O resíduo final, remanescente após a decomposição termo-oxidativa dos açúcares e demais compostos orgânicos, corresponde ao teor de cinzas que está relacionado aos sais minerais de cada amostra. Neste caso, é possível notar que a amostra MC é a que apresenta maior quantidade de cinzas, evidenciando um maior teor de sais minerais.

Tabela 2 – Intervalos de temperatura de cada etapa, valores de Δm , $P_{MÁX}$, e Resíduo Final para as amostras MN₁, MN₂, MC e MA.

Amostra	Etapa	Intervalo (°C)	Δm (%)	$P_{MÁX}$ (°C)	Resíduo Final (%)
MN ₁	1 ^a	28 – 166	18,0	135,24	0,5905%
	2 ^a	166 – 400	57,1	221,05	
	3 ^a	400 – 572	24,3	468,03	
MN ₂	1 ^a	30 – 164	16,7	126,06	0,4747%
	2 ^a	164 – 400	57,9	224,00	
	3 ^a	400 – 570	24,9	486,29	
MC	1 ^a	27 – 177	27,1	121,75	1,748%
	2 ^a	177 – 400	46,4	216,51	
	3 ^a	400 – 575	24,7	511,22	
MA	1 ^a	28 – 179	17,7	134,21	0,2798%
	2 ^a	179 – 448	58,4	290,20	
	3 ^a	448 - 622	23,7	573,08	

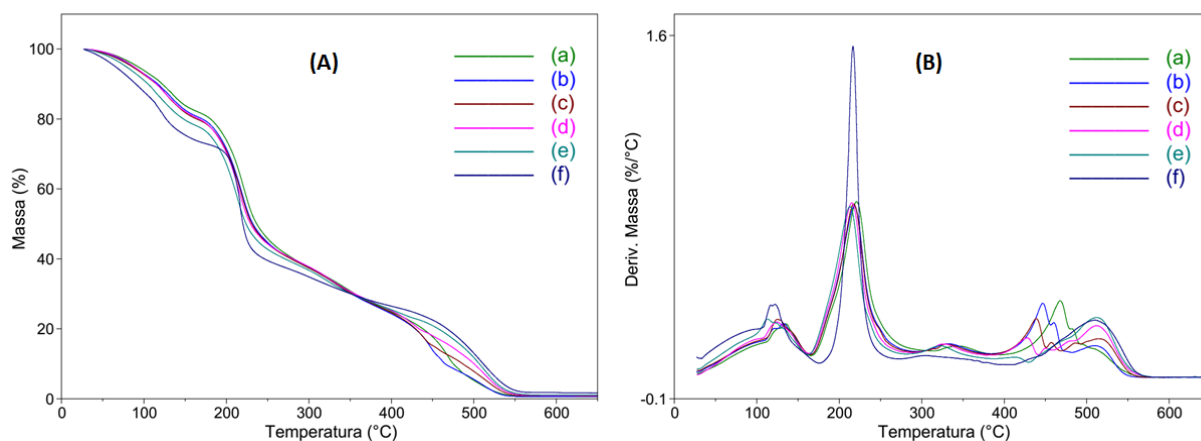
Fonte: autoria própria.

3.2.1 Avaliação dos dados das curvas TG para as misturas formadas entre as amostras de Mel Natural e o MC.

As curvas TG para as misturas formadas entre a amostra MN₁ e MC mostram características intermediárias entre mel e adulerante na 1^a etapa de perda de massa (Figura 2 – A), relacionada à umidade, cujos valores podem ser comparados na Tabela 3. Nota-se que os valores quantitativos para a umidade seguem uma sequência de aumento quase linear com o aumento da quantidade de adulerante, apresentando Coeficiente de Correlação Linear (R) de 0,98302 e Coeficiente de Determinação (R²) de 0,96633. (Figura 3 – A). Este efeito está diretamente relacionado ao fato de o adulerante apresentar uma maior umidade que a amostra

de Mel Natural, e essa quantidade é repassada às misturas formadas. Os picos DTG referentes à 1ª etapa, para as misturas se assemelham mais ao MN₁ do que ao MC, e apresentam deslocamento para temperaturas menores quando se aumenta a quantidade de adulterante. Nota-se também que os deslocamentos dos picos relacionados a esta etapa seguem uma sequência lógica com boa linearidade, cujo coeficiente de correlação é de 0,99165 e de determinação é de 0,098337 (Figura 3 – B), quando se considera somente o MN₁ e as misturas formadas. Na 2ª etapa de perda de massa as curvas para as misturas apresentam comportamento mais semelhante a MN₁ que MC, mesmo quando se compara a cinética de degradação através da intensidade dos picos DTG (Figura 2 – B). Ademais, observa-se que todos os picos referentes às misturas apresentam intensidades semelhantes à do MN₁, porém, com um leve deslocamento para temperaturas menores conforme se aumenta a quantidade de adulterante (Tabela 3). Esses deslocamentos também seguem uma sequência lógica quando se considera somente o MN₁ e as misturas formadas, apresentando coeficiente de correlação linear de 0,98472 e coeficiente de determinação de 0,96967 (Figura 3 – C). Tal resultado evidencia uma desestabilização térmica da amostra de mel, causada pela adição do adulterante MC. Entretanto, as perdas de massa referentes à 2ª etapa não apresentam uma diferença significativa entre as amostras, e assim, não é útil em uma possível detecção de adulteração. A 3ª etapa de perda de massa para as misturas perde drasticamente as características semelhantes ao MN₁ e assumem semelhança ao MC.

Figura 2 - (A) Curvas TG e (B) Curvas DTG para as amostras: (a) MN₁, (b) M₁C₁ (c) M₁C₂ (d) M₁C₃, (e) M₁C₅ e, (f) MC.



Fonte: autoria própria.

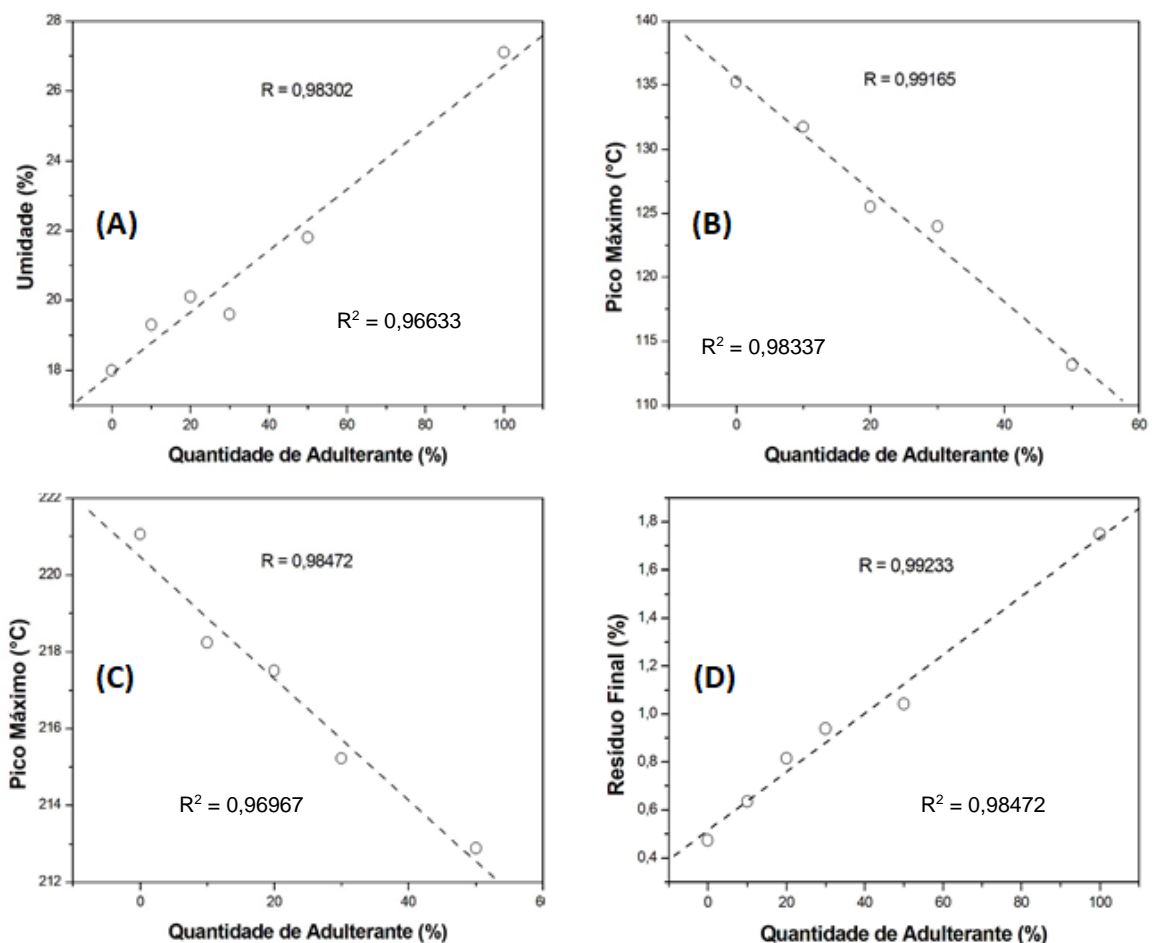
Mesmo não havendo uma sequência intermediária lógica, que se correlacione com o comportamento de uma reta, a mudança na característica do evento pode ser útil na detecção qualitativa da adulteração. Com relação ao resíduo final, nota-se que há um aumento gradativo, seguindo uma sequência lógica relacionada ao aumento do adulterante no mel (Tabela 3). Essa sequência apresenta boa correlação linear com coeficiente de 0,99233 e coeficiente de determinação de 0,98472 (Figura 3 – D), mesmo incluindo o ponto referente ao MC. Esse aumento está relacionado ao maior teor de cinzas apresentado pelo MC em relação ao MN₁ (Tabela 2), que por sua vez está diretamente ligado ao teor de sais minerais dessas substâncias. Nota-se, pelas curvas DTG, que quando se aumenta a quantidade de adulterante, há inicialmente um deslocamento do P_{MÁX} do mel, próximo a 468 °C para temperaturas menores, além de uma diminuição na sua intensidade, até desaparecer. Além disso, surge um pico característico do MC em temperaturas próximas a 511 °C (Figura 2 – B).

Tabela 3 – Intervalos de temperatura de cada etapa, valores de Δm , P_{MÁX}, e Resíduo Final para as para as misturas M₁C₁, M₁C₂, M₁C₃ e M₁C₅.

Amostra	Etapa	Intervalo (°C)	Δm (%)	P _{MÁX} (°C)	Resíduo Final (%)
M ₁ C ₁	1 ^a	27 – 165	19,3	131,75	0,6348%
	2 ^a	165 – 389	55,1	218,24	
	3 ^a	389 – 561	24,9	446,7	
M ₁ C ₂	1 ^a	29 – 165	20,1	125,51	0,8147%
	2 ^a	165 – 389	54,0	217,51	
	3 ^a	389 – 565	25,0	438,83	
M ₁ C ₃	1 ^a	27 – 163	19,6	123,98	0,9386%
	2 ^a	163 – 390	54,1	215,22	
	3 ^a	390 – 581	25,4	512,55	
M ₁ C ₅	1 ^a	27 – 162	21,8	113,15	1,042%
	2 ^a	162 – 430	55,3	212,89	
	3 ^a	430 – 584	21,8	512,38	

Fonte: autoria própria.

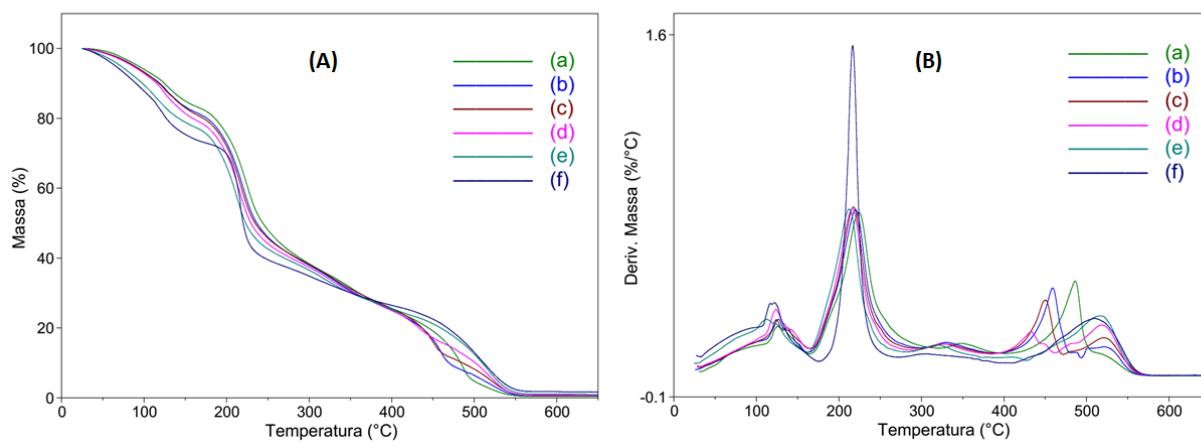
Figura 3 – Correlação entre as quantidades do adulterante MC nos parâmetros (A) Umidade; (B) $P_{MÁX}$ da 1ª etapa; (C) $P_{MÁX}$ da 2ª etapa e (D) Resíduo Final do mel MN_1 .



Fonte: autoria própria.

A discussão acerca dos efeitos da adição do MC ao MN_1 , também serve para as misturas formadas entre MC e MN_2 , uma vez que as mudanças observadas nas curvas são as mesmas (Figura 3 – A e B). Os valores extraídos para os parâmetros de umidade (Δm), $P_{MÁX}$, e Resíduo Final para as misturas formadas entre o MC e MN_2 são apresentados na Tabela 4. Os Coeficientes de Correlação (R) entre esses parâmetros e a quantidade do adulterante adicionado, apresentam bons valores (Figura 5), tal qual os valores para os Coeficientes de Determinação (R^2), considerando que não foram realizadas repetições para as análises.

Figura 4 - (A) Curvas TG e (B) Curvas DTG para as amostras: (a) MN₂, (b) M₂C₁ (c) M₂C₂ (d) M₂C₃, (e) M₂C₅ e, (f) MA.



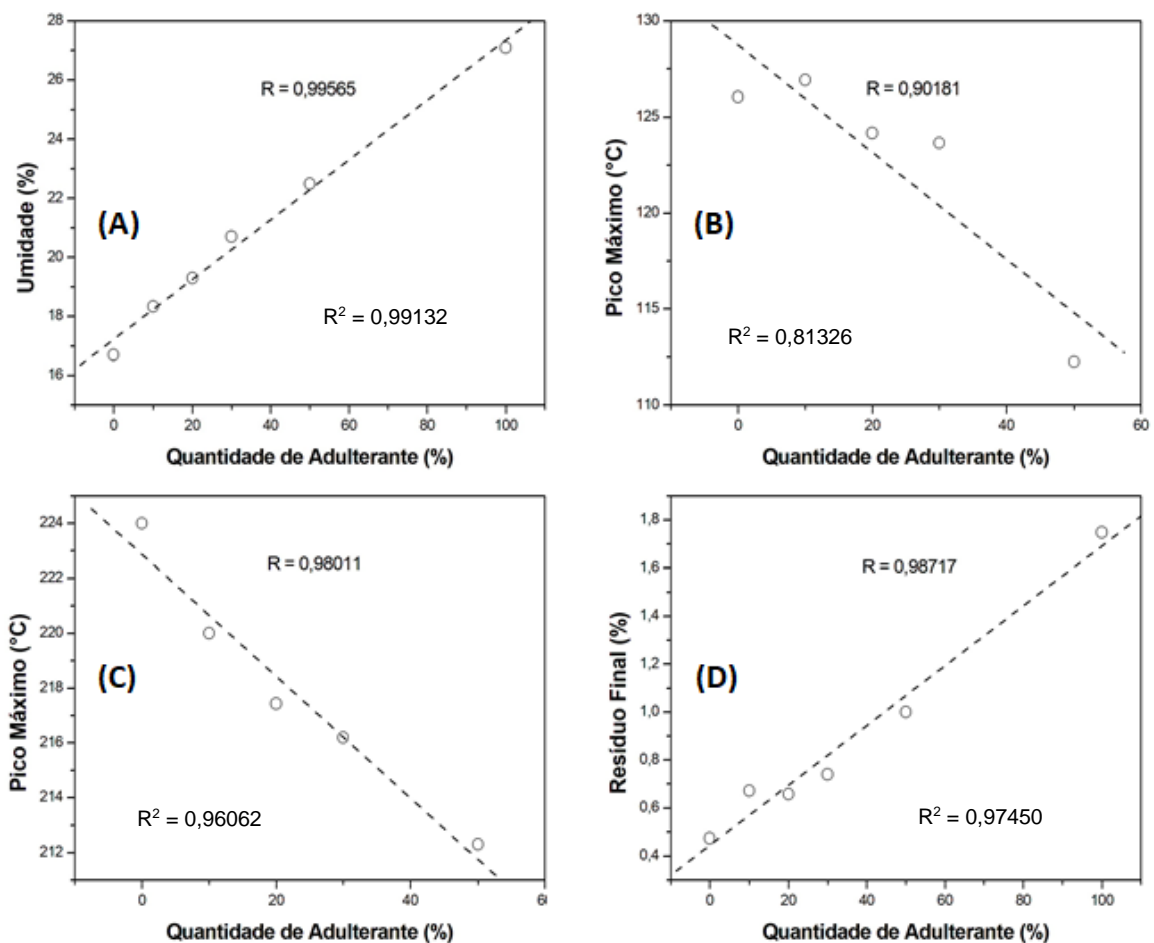
Fonte: autoria própria.

Tabela 4 – Intervalos de temperatura de cada etapa, valores de Δm , $P_{MÁX}$, e Resíduo Final para as para as misturas M₂C₁, M₂C₂, M₂C₃ e M₂C₅.

Amostra	Etapa	Intervalo (°C)	Δm (%)	$P_{MÁX}$ (°C)	Resíduo Final (%)
M ₂ C ₁	1 ^a	25 – 163	18,34	126,93	0,6718%
	2 ^a	163 – 398	56,51	220,00	
	3 ^a	398 – 571	24,46	458,94	
M ₂ C ₂	1 ^a	28 – 166	19,30	124,16	0,6587%
	2 ^a	166 – 390	54,00	217,43	
	3 ^a	390 – 578	26,00	450,65	
M ₂ C ₃	1 ^a	27 – 164	20,70	123,66	0,7403%
	2 ^a	164 – 386	52,80	216,20	
	3 ^a	386 – 573	25,74	518,26	
M ₂ C ₅	1 ^a	25 – 162	22,50	112,26	1,0000%
	2 ^a	162 – 403	52,13	212,31	
	3 ^a	403 – 580	24,28	517,22	

Fonte: autoria própria.

Figura 5 – Correlação entre as quantidades do adulterante MC nos parâmetros (A) Umidade; (B) $P_{MÁX}$ da 1ª etapa; (C) $P_{MÁX}$ da 2ª etapa e (D) Resíduo Final do mel MN_2 .



Fonte: autoria própria.

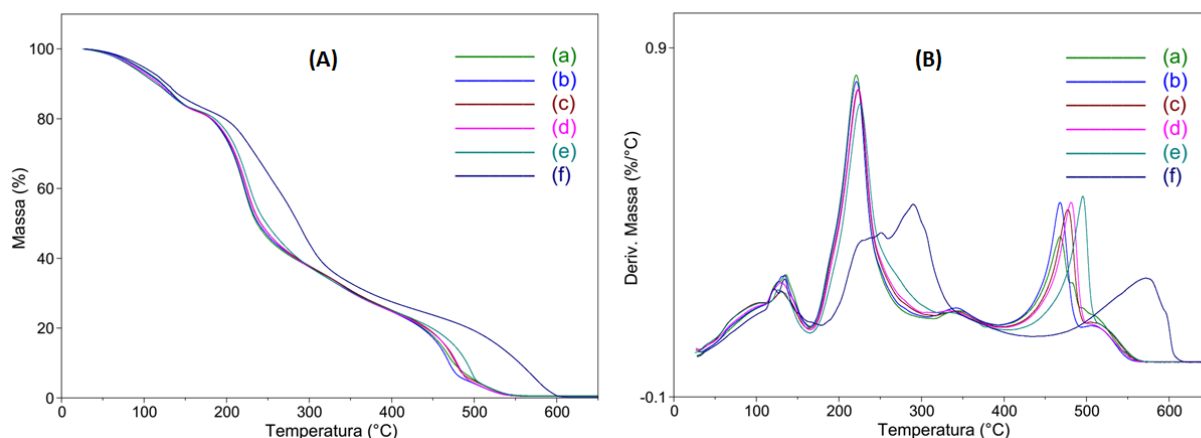
3.2.2 Avaliação dos dados das curvas TG para as misturas formadas entre as amostras de Mel Natural e o MA.

As curvas TG e DTG para as misturas formadas entre o adulterante MA e o mel MN_1 são mostradas na Figura 6. Note que as curvas TG e DTG para as misturas formadas apresentam perfil mais semelhante ao MN_1 que MA, mesmo com teor de 50%. Esse resultado evidencia uma dificuldade grande em detectar este adulterante em amostras de mel através das análises de TG - DTG, mesmo quando adicionado em grandes quantidades.

A Tabela 5 apresenta os valores dos intervalos de temperatura relacionados a cada etapa de perda de massa, além dos valores da variação de massa (Δm), pico máximo $P_{MÁX}$ e resíduo final, para as misturas formadas entre MN_1 e MA. Note que os valores de Δm , para todas as

etapas, não são úteis para uma avaliação quantitativa da adulteração, uma vez que não apresentam correlação linear aceitável com as quantidades de adulterante adicionadas. Nesse caso os parâmetros avaliados para a obtenção do Coeficiente de Correlação Linear (R) e do Coeficiente de Determinação (R^2) com a quantidade de adulterante adicionada, foram os valores de $P_{MÁX}$ para as três etapas de perda de massa e o Resíduo Final.

Figura 6 - (A) Curvas TG e (B) Curvas DTG para as amostras: (a) MN_1 , (b) M_1A_1 (c) M_1A_2 (d) M_1A_3 , (e) M_1A_5 e, (f) MA.



Fonte: autoria própria.

A Figura 7 apresenta os gráficos e os valores de R e R^2 obtidos para tais correlações. Considerando que não foram realizadas repetições para as análises (duplicatas, triplicatas,...) os resultados obtidos podem ser considerados aceitáveis. Os picos DTG referentes à 1ª etapa são deslocados para temperaturas menores quando se aumenta a quantidade de adulterante, com coeficientes de correlação (R) de 0,96819 e de determinação (R^2) de 0,93733 (Figura 7 - A). O aumento na quantidade de adulterante resulta no deslocamento dos picos DTG da 2ª etapa de perda de massa para temperaturas mais elevadas, que apresenta valores de R de 0,98772 e R^2 de 0,97559 (Figura 7 - B). Já os picos DTG relacionados à 3ª etapa de perda de massa também são deslocados para temperaturas maiores, com R de 0,97914 e R^2 de 0,95872 (Figura 7 - C). A quantidade de resíduo final diminui quando se aumenta a quantidade de adulterante, revelando que o MA apresenta menor quantidade de minerais que a amostra de MN_1 . Essa menor quantidade de minerais pode estar relacionada ao processamento do açúcar industrializado comercial utilizado na síntese do MA. Neste caso, a correlação linear apresenta coeficiente (R) de 0,98746 e o coeficiente de determinação (R^2) é de 0,97508. (Figura 7 - D).

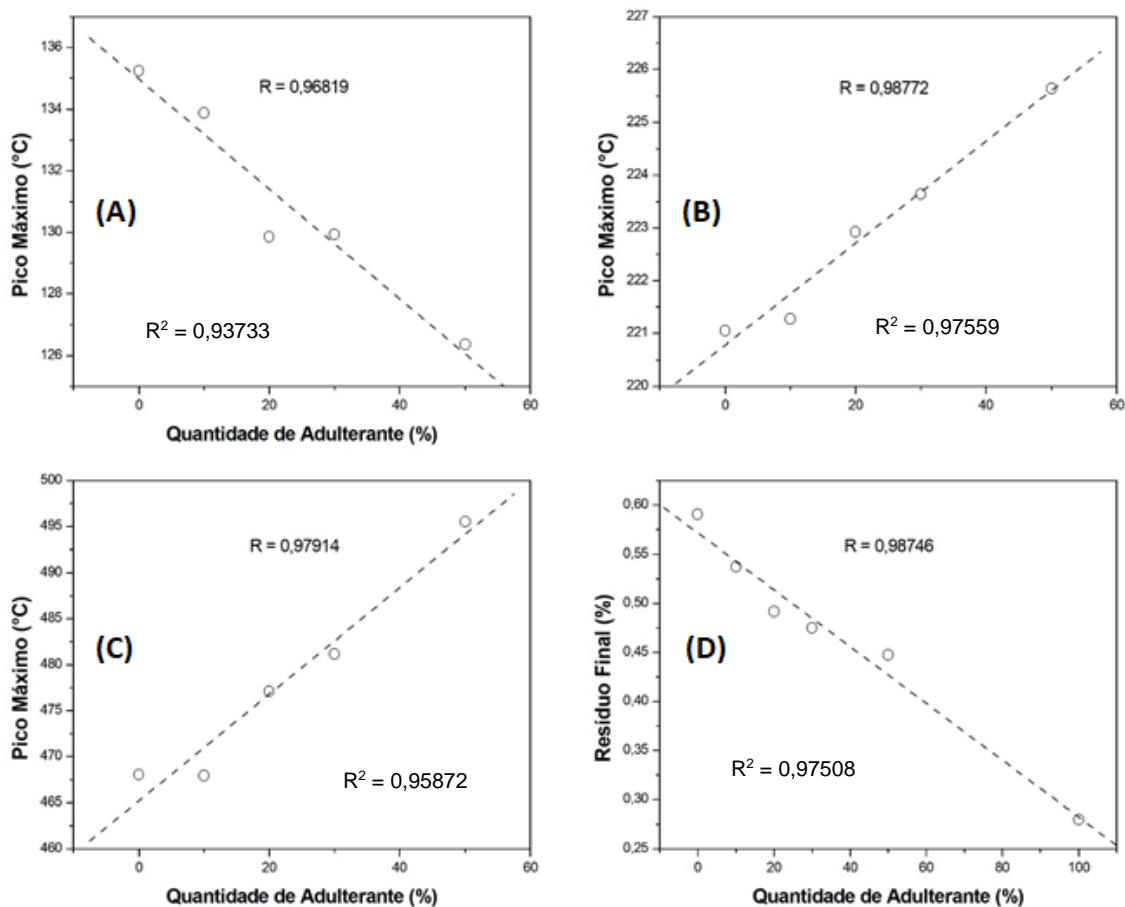
Tabela 5 – Intervalos de temperatura de cada etapa, valores de Δm , $P_{MÁX}$, e Resíduo Final para as para as misturas M_1A_1 , M_1A_2 , M_1A_3 e M_1A_5 .

Amostra	Etapa	Intervalo (°C)	Δm (%)	$P_{MÁX}$ (°C)	Resíduo Final (%)
M_1A_1	1 ^a	29 – 164	17,8	133,87	0,5371%
	2 ^a	164 – 400	57,4	221,27	
	3 ^a	400 – 561	24,2	467,91	
M_1A_2	1 ^a	27 – 165	17,8	129,85	0,4918%
	2 ^a	165 – 401	57,1	222,92	
	3 ^a	401 – 567	24,6	477,08	
M_1A_3	1 ^a	27 – 165	18,0	129,93	0,4749%
	2 ^a	165 – 403	57,5	223,64	
	3 ^a	403 – 564	24,0	481,16	
M_1A_5	1 ^a	26 – 166	17,6	126,36	0,4476%
	2 ^a	166 – 414	58,5	225,64	
	3 ^a	414 – 570	23,4	495,50	

Fonte: autoria própria.

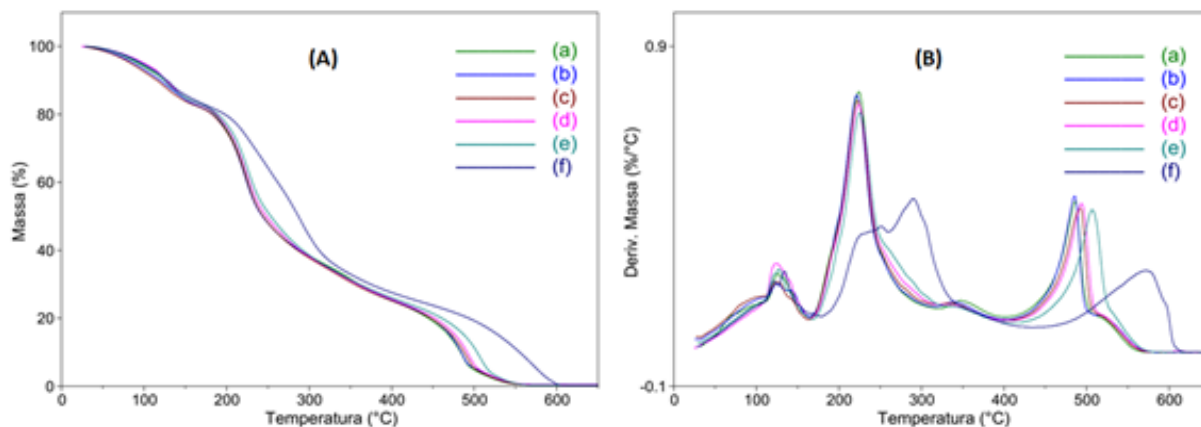
Quando se observa as curvas para as misturas formadas entre o adulterante MA e a amostra de Mel Natural MN_2 (Figura 8), verifica-se um comportamento muito semelhante àquelas formadas por este adulterante e a amostra MN_1 . Os valores para os intervalos de temperatura relacionados a cada etapa de perda de massa, além dos valores da variação de massa (Δm), pico máximo $P_{MÁX}$ e resíduo final, para as misturas formadas entre MN_2 e MA, são apresentados na Tabela 6. Neste caso, não se observa valores que levam a uma boa correlação linear ou bons coeficientes de determinação para nenhum dos parâmetros em função das quantidades de adulterante adicionadas, como mostra a Figura 9. Note que o melhor resultado obtido foi para a influência da quantidade de adulterante no deslocamento do pico DTG referente à 3^a etapa de perda de massa. Neste caso, o pico é deslocado para maiores temperaturas quando se aumenta a quantidade de adulterante, cuja correlação linear apresenta um coeficiente (R) de 0,95942 e cujo coeficiente de determinação (R^2) é de 0,92049.

Figura 7 – Correlação entre as quantidades do adulterante MA nos parâmetros (A) $P_{MÁX}$ da 1ª etapa; (B) $P_{MÁX}$ da 2ª etapa; (C) $P_{MÁX}$ da 3ª etapa e (D) Resíduo Final do mel MN_1 .



Fonte: autoria própria.

Figura 8 - (A) Curvas TG e (B) Curvas DTG para as amostras: (a) MN_2 , (b) M_2A_1 (c) M_2A_2 (d) M_2A_3 , (e) M_2A_5 e, (f) MA.



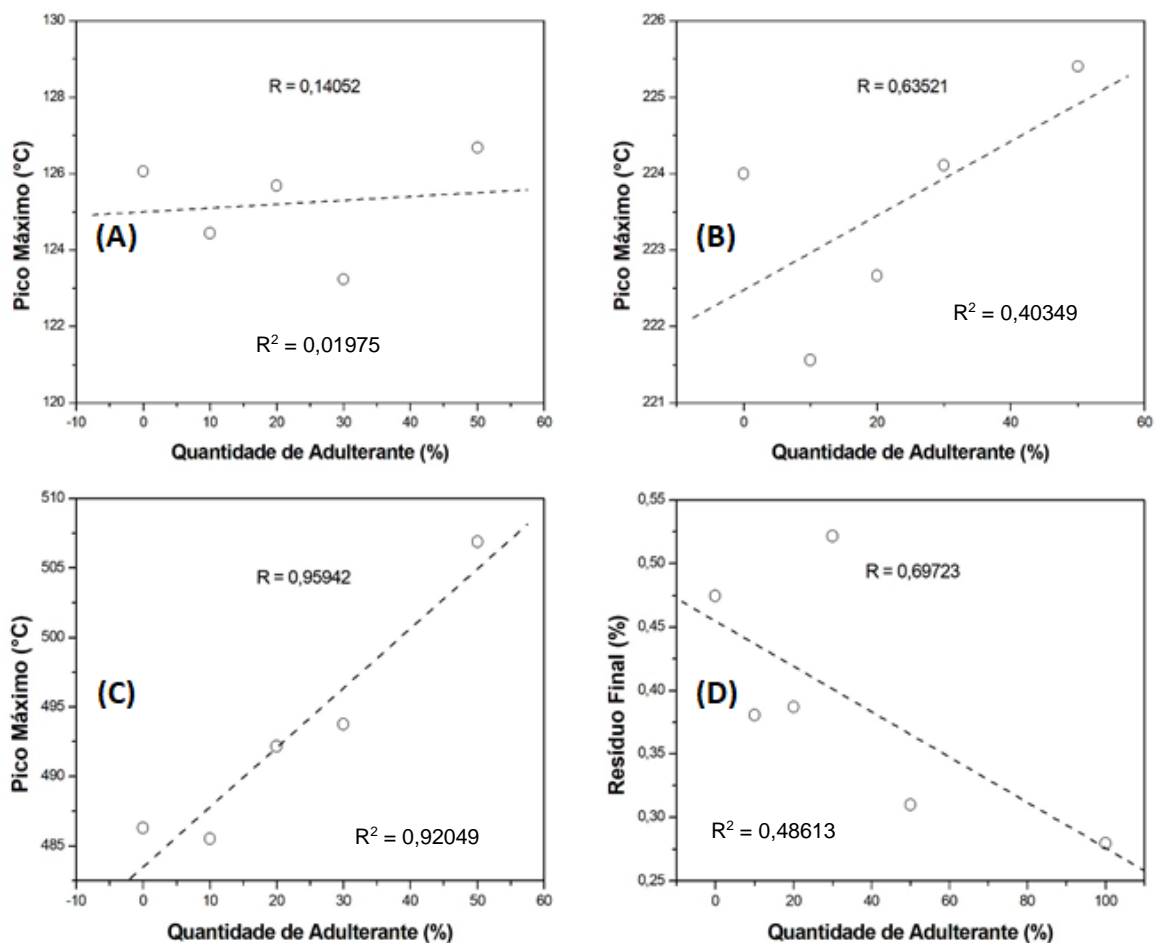
Fonte: autoria própria.

Tabela 6 – Intervalos de temperatura de cada etapa, valores de Δm , $P_{MÁX}$, e Resíduo Final para as para as misturas M_2A_1 , M_2A_2 , M_2A_3 e M_2A_5 .

Amostra	Etapa	Intervalo (°C)	Δm (%)	$P_{MÁX}$ (°C)	Resíduo Final (%)
M_2A_1	1 ^a	26 – 164	17,4	124,44	0,3807%
	2 ^a	164 – 409	58,0	221,56	
	3 ^a	409 – 579	24,2	485,52	
M_2A_2	1 ^a	29 – 164	14,4	125,68	0,3871%
	2 ^a	164 – 410	58,2	222,66	
	3 ^a	410 – 573	23,8	492,18	
M_2A_3	1 ^a	25 – 165	17,0	123,23	0,5214%
	2 ^a	165 – 413	58,8	224,11	
	3 ^a	413 – 575	23,9	493,77	
M_2A_5	1 ^a	29 – 168	17,0	126,68	0,3099%
	2 ^a	168 – 422	59,0	225,40	
	3 ^a	422 – 577	23,8	506,89	

Fonte: autoria própria.

Figura 9 – Correlação entre as quantidades do adulterante MA nos parâmetros (A) $P_{MÁX}$ da 1ª etapa; (B) $P_{MÁX}$ da 2ª etapa; (C) $P_{MÁX}$ da 3ª etapa e (D) Resíduo Final do mel MN_2 .



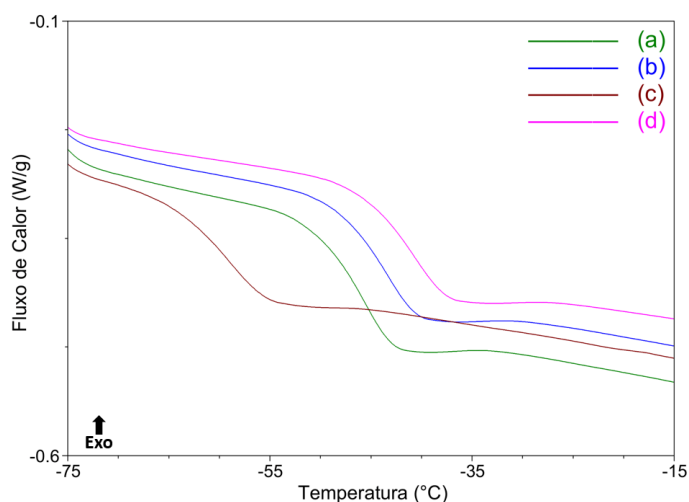
Fonte: autoria própria.

3.3 ANÁLISE DAS CURVAS DSC

As curvas de DSC podem apresentar diversos pontos característicos como a fusão, cristalização e transição vítrea, sendo que nos méis a transição vítrea tende a acontecer em temperaturas negativas enquanto a primeira fusão tende a acontecer acima de 0°C (CORDELLA, *et al.*, 2002). No presente estudo, observou-se apenas os eventos relacionados à transição vítrea das amostras de Mel Natural, dos adulterantes MC e MA, bem como das misturas formadas na adulteração simulada. A transição vítrea é a transição reversível em materiais amorfos, tais como vidros inorgânicos, polímeros, produtos farmacêuticos e ingredientes alimentícios, entre outros. Dessa forma, a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), descreve a região de temperatura onde as propriedades mecânicas dos materiais mudam a partir

de duro e quebradiço para mais macio, passível de deformação. Em uma curva DSC essa transição caracteriza-se como um deslocamento da linha base em forma de S, relacionado à variação de capacidade calorífica (C_p) da substância analisada, porém sem variações de entalpia (IONASHIRO, 2004). A Figura 10 apresenta as curvas DSC mostrando os intervalos de temperatura nos quais ocorrem as transições vítreas para as amostras MN_1 , MN_2 , MC e MA. Neste intervalo há uma temperatura de início, uma temperatura mediana e uma temperatura final, que foram obtidas via software Universal Analysis e são apresentadas na Tabela 7. É possível notar que as curvas DSC para as amostras MN_1 , MN_2 e MA são bastante semelhantes tanto no formato quanto nas temperaturas do evento de T_g . Já a curva DSC para o adulterante MC apresenta formato ligeiramente distinto das demais e a T_g ocorre em temperaturas mais baixas.

Figura 10 – Curvas DSC mostrando a transição vítrea para as amostras: (a) MN_1 , (b) MN_2 , (c) MC e (d) MA.



Fonte: autoria própria.

Tabela 7 – Pontos da transição vítrea dos méis e dos adulterantes.

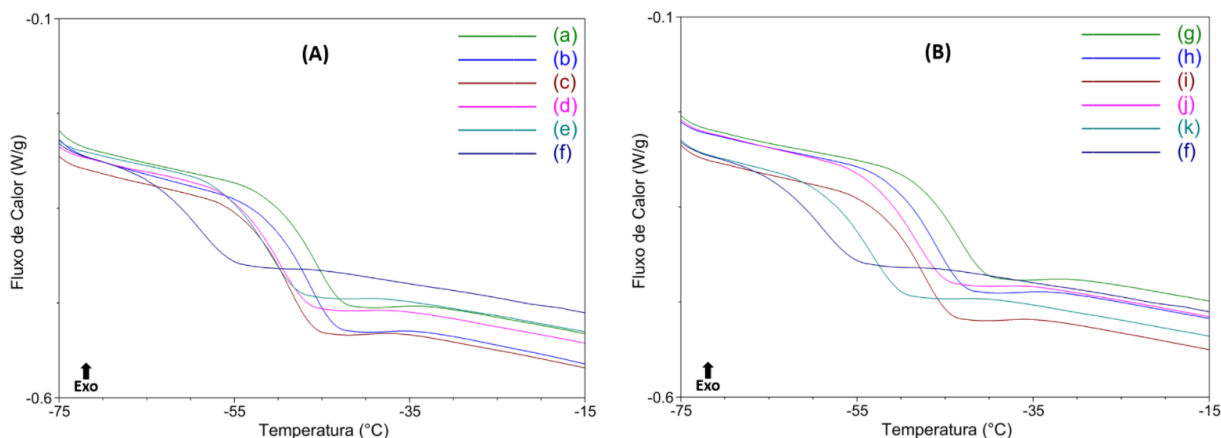
Amostra	Início (°C)	Mediana (°C)	Final (°C)
MN_1	-49,96	-45,64	-42,76
MN_2	-48,05	-43,26	-40,43
MC	-63,75	-59,03	-55,54
MA	-45,67	-40,74	-37,47

Fonte: autoria própria.

3.3.1 Avaliação dos dados das curvas DSC para as misturas formadas entre os Méis Naturais e o MC.

O melado possui pontos de transição vítrea que se diferem mesmo visualmente das dos méis naturais, apesar do formato da curva ser muito semelhante, isso se deve, principalmente, à composição do mesmo, seja por sua umidade, concentração dos açúcares componentes ou presença de compostos não amorfos que possam interferir na temperatura de transição. Apesar dessas diferenças, o melado ainda é muito utilizado para a adulteração do mel natural por ser uma mistura de fácil acesso. Quando analisadas as misturas dos méis adulteradas por ele, é possível verificar uma variação no padrão das curvas, em relação à dos méis, como se vê na Figura 11, tanto para o Mel 1 - 11 (A) - quando para o Mel 2 - 11 (B) - mostrando que o método pode ser eficaz para a análise desse tipo de adulterante.

Figura 11 – Curvas DSC mostrando a transição vítrea para as amostras: (a) MN₁, (b) M₁C₁, (c) M₁C₂, (d) M₁C₃, (e) M₁C₅, (f) MC, (g) MN₂, (h) M₂C₁, (i) M₂C₂, (j) M₂C₃ e (k) M₂C₅.



Fonte: autoria própria.

Quando observadas as temperaturas dos pontos de transição vítrea, (Tabela 8) tanto as temperaturas de Início quanto as Medianas e Finais apresentam uma tendência de variação, ou seja, há um decréscimo de temperatura quase constante em função da quantidade de adulterante (Figura 12), com valores de R e R² próximos de 1, importante para a verificação de adulterações.

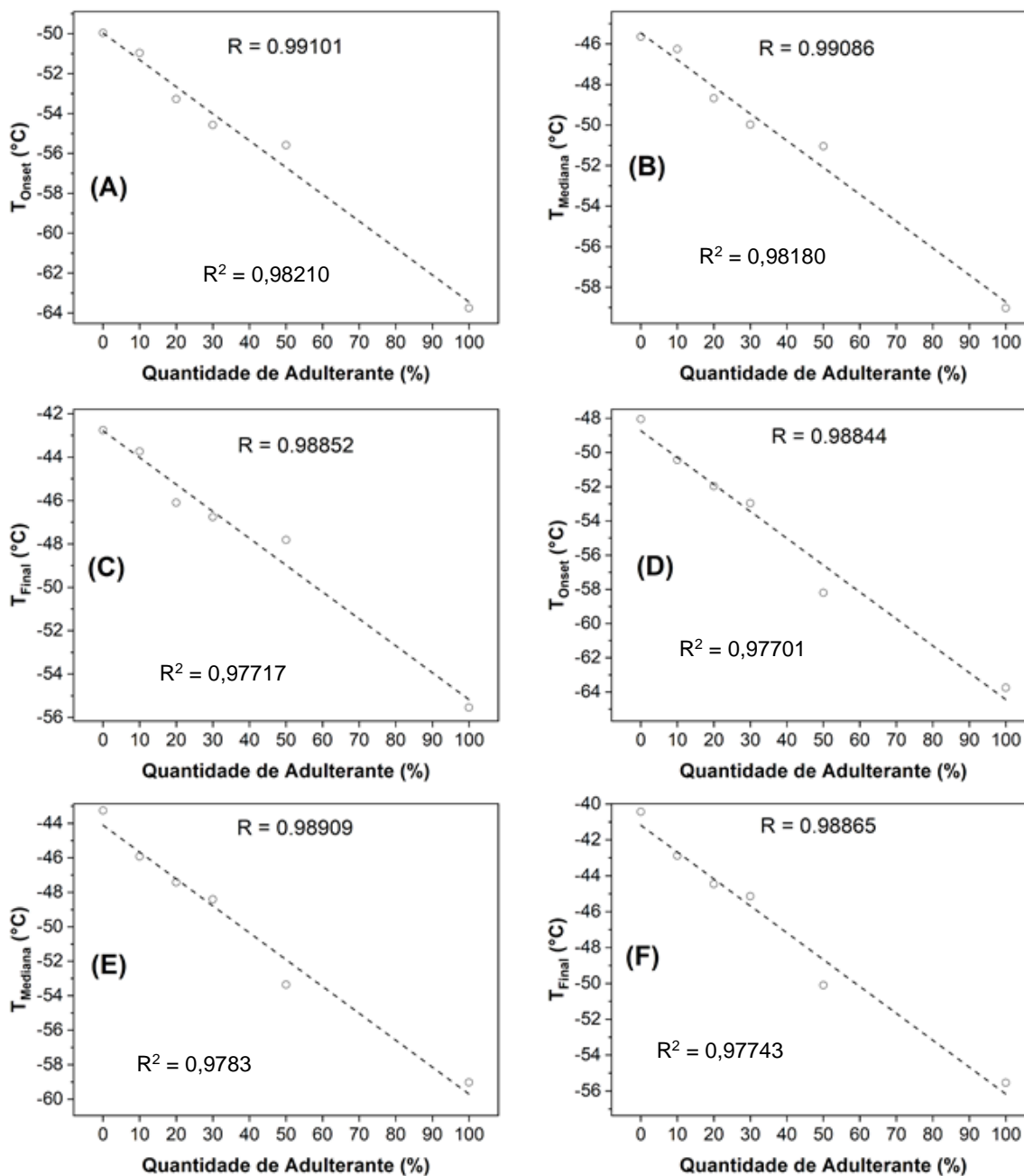
Tabela 8 – Dados dos pontos de transição vítrea para as amostras MN₁, MN₂, MC e as misturas formadas.

Amostra	Início (°C)	Mediana (°C)	Final (°C)
MN ₁	-49.96	-45.64	-42.76
M ₁ C ₁	-50.96	-46.25	-43.74
M ₁ C ₂	-53.27	-48.68	-46.1
M ₁ C ₃	-54.57	-49.98	-46.76
M ₁ C ₅	-55.58	-51.04	-47.81
MN ₂	-48.05	-43.26	-40.43
M ₂ C ₁	-50.44	-45.92	-42.88
M ₂ C ₂	-51.97	-47.43	-44.46
M ₂ C ₃	-52.96	-48.41	-45.14
M ₂ C ₅	-58.2	-53.36	-50.1
MC	-63.75	-59.03	-55.54

Fonte: autoria própria.

As três temperaturas apresentaram uma estabilidade quanto ao valor dos coeficientes de correlação e de determinação, resultando em uma média de $R = 0,98954$ e $R^2 = 0,98036$ para os gráficos do Mel 1 - (A), (B) e (C) - e de $R = 0,98932$ e $R^2 = 0,97875$ para os gráficos do Mel 2 - (C), (D) e (E), com desvio padrão de $\pm 0,00130$ (R), $\pm 0,00117$ (R²), $\pm 0,00134$ (R) e $\pm 0,00117$ (R²), para os coeficientes de correlação do Mel 1 e do Mel 2, respectivamente.

Figura 12 – Correlações lineares e valores de R entre os parâmetros T_{Onset} , T_{Mediana} e T_{Final} em função das quantidades de adulterante adicionadas, (A), (B) e (C) MN_1 , MC e as misturas formadas; (D), (E) e (F) MN_2 , MC e as misturas formadas.



Fonte: autoria própria.

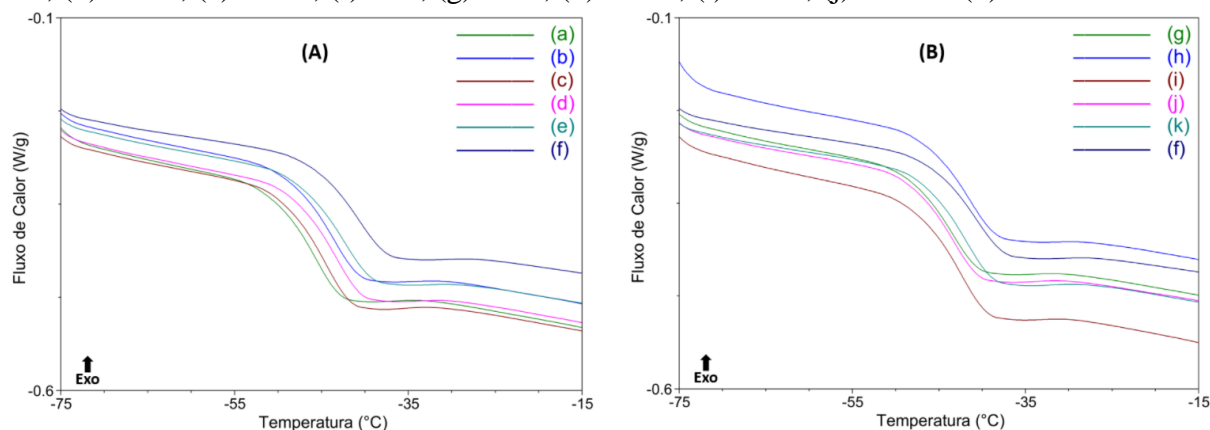
3.3.2 Avaliação dos dados das curvas DSC para as misturas formadas entre os Méis Naturais e o MA.

Os “xaropes de açúcar”, como são conhecidos, muito utilizados em drinks, apresentam teores de açúcar e umidade muito semelhantes aos dos méis encontrados *in natura*, o que os torna adulterantes em potencial. Quando observadas as curvas das misturas geradas pela adulteração dos méis com o Mel Artificial, nota-se que, visualmente, as curvas são muito similares, como na Figura 13, mas quando analisadas as temperaturas, é possível observar as alterações, conforme a Tabela 9. Entretanto, as misturas adulteradas com este xarope não seguem um padrão tendencioso linear tão estável, diferentemente das adulteradas com o melado, mesmo assim é possível perceber o padrão.

Como pode-se constatar na Figura 14, para o Mel 1 - (A), (B) e (C) - as temperaturas ficam mais estabilizadas e os Coeficientes de Correlação e Determinação ficam próximos de 1, calculando-se a média dos valores de R e R^2 , obtém-se 0,93060 e 0,86605, com desvio padrão de $\pm 0,01842$ e $\pm 0,00017$, respectivamente. Já a média dos R e R^2 para o Mel 2 - 14(D), 14(E) e 14(F) resultaram em 0,68381, um valor muito baixo, mais próximo a 0,5 que a 1, o que indica alguma possível interferência durante a análise, provavelmente proveniente da separação sacarídica em fases distintas. O desvio padrão resultou em $\pm 0,02122$, com um coeficiente de variação de 3,10%, tornando a análise pouco confiável.

Consoante Cordella e colaboradores (2002) as adulterações com os xaropes são muito sutis, por isso requerem uma análise bem detalhada, pois as pequenas alterações podem passar despercebidas.

Figura 13 – Curvas DSC mostrando a transição vítrea para as amostras: (a) MN₁, (b) M₁A₁, (c) M₁A₂, (d) M₁A₃, (e) M₁A₅, (f) MA, (g) MN₂, (h) M₂A₁, (i) M₂A₂, (j) M₂A₃ e (k) M₂A₅



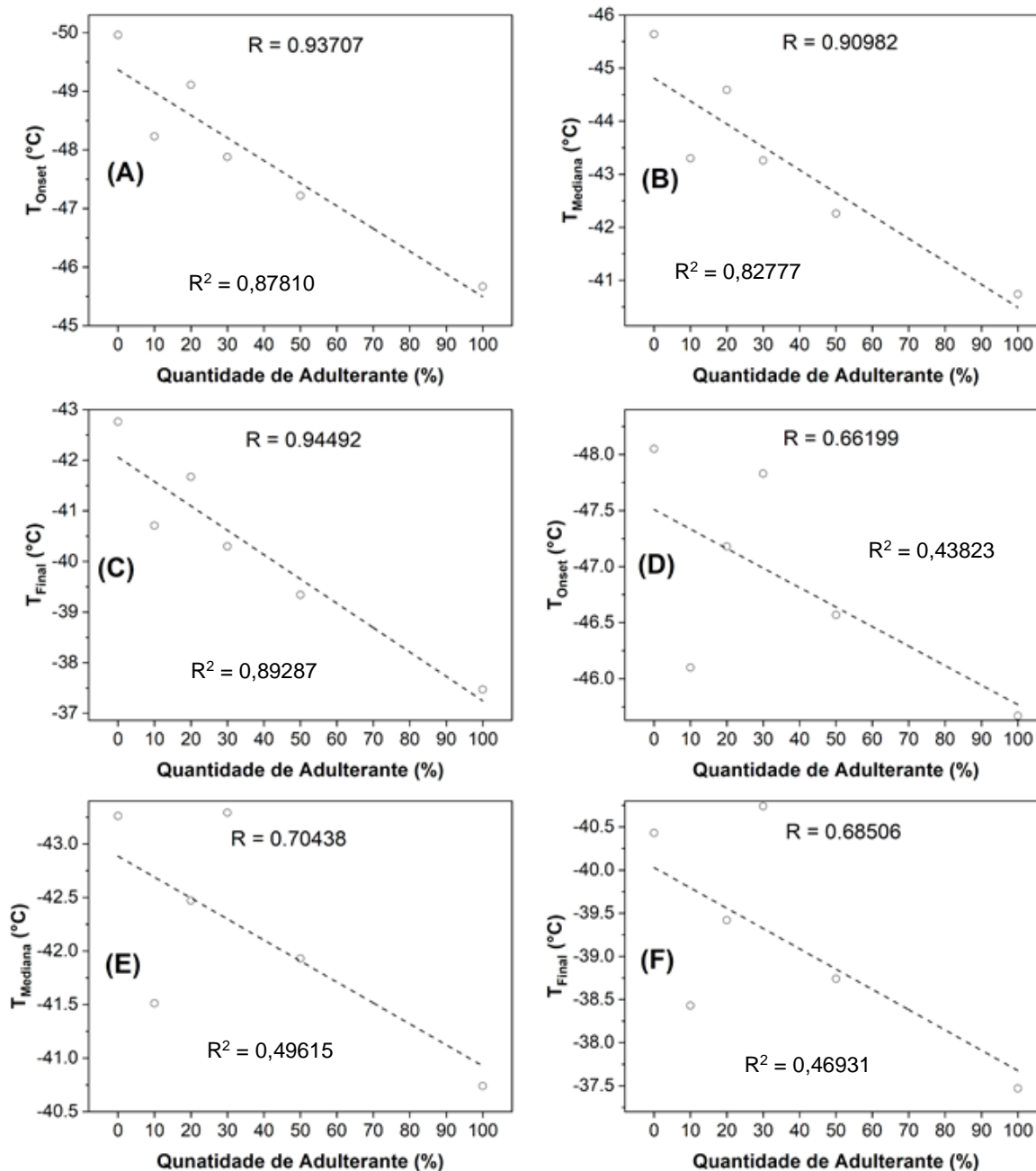
Fonte: autoria própria.

Tabela 9 – Dados dos pontos de transição vítrea para as amostras MN₁, MN₂, MA e as misturas formadas.

Amostra	Início (°C)	Mediana (°C)	Final (°C)
MN ₁	-49.96	-45.64	-42.76
M ₁ A ₁	-48.23	-43.3	-40.71
M ₁ A ₂	-49.11	-44.59	-41.67
M ₁ A ₃	-47.88	-43.26	-40.3
M ₁ A ₅	-47.22	-42.26	-39.34
MN ₂	-48.05	-43.26	-40.43
M ₂ A ₁	-46.1	-41.51	-38.43
M ₂ A ₂	-47.18	-42.47	-39.42
M ₂ A ₃	-47.83	-43.29	-40.74
M ₂ A ₅	-46.57	-41.93	-38.74
MA	-45.67	-40.74	-37.47

Fonte: autoria própria.

Figura 14 – Correlações lineares e valores de R entre os parâmetros T_{Onset} , $T_{Mediana}$ e T_{Final} em função das quantidades de adulterante adicionadas, (A), (B) e (C) MN_1 , MA e as misturas formadas; (D), (E) e (F) MN_2 , MA e as misturas formadas



Fonte: autoria própria.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da avaliação dos resultados obtidos, é possível afirmar que tanto a Termogravimetria quanto a Calorimetria Exploratória Diferencial foram capazes de indicar diferenças significativas entre as amostras de mel e os adulterantes escolhidos.

As curvas TG para as misturas formadas tendem a apresentar maiores semelhanças com as amostras de mel do que com as amostras de adulterantes, mesmo quando a quantidade de adulterante é relativamente alta, o que dificulta a identificação de uma possível adulteração.

Há uma melhor correlação linear e um melhor coeficiente de determinação entre as quantidades de adulterante e os parâmetros avaliados, para as misturas formadas com o MC do que com o MA, como revelam os valores de R e R² obtidos.

Os métodos de análise empregados, TG e DSC, demonstraram ser promissores na verificação de adulteração do mel natural, porém, é importante salientar que é necessária a utilização de outras técnicas em conjunto para detectar as substâncias presentes.

Como foram avaliadas somente duas amostras de mel natural, não é possível afirmar que haverá sempre o mesmo perfil de curvas, tanto para as análises de TG como as de DSC, de forma a diferenciá-los dos adulterantes. Para melhores considerações sobre o assunto se faz necessário dar continuidade a essa pesquisa.

4.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos tanto para as análises de TG quanto de DSC, mostram que ambas as técnicas são promissoras nas avaliações qualitativa e quantitativa da adulteração dos méis com os adulterantes avaliados. Entretanto, novos testes devem ser realizados para que haja um estudo mais aprofundado, envolvendo avaliações quimiométricas mais detalhadas. Neste sentido fica como sugestão de trabalhos futuros:

- Realizar novos testes, formando novas misturas com um maior número de amostras de mel e também adulterantes;
- Realizar as análises obtendo-se várias réplicas (no mínimo triplicatas), permitindo uma melhor avaliação estatística;
- Utilizar outros softwares como ferramentas de tratamento de dados;
- Verificar a possibilidade de avaliar o envelhecimento (maturação) do mel pelas técnicas de TG e DSC.

REFERÊNCIAS

- AHMED J., PRABHU S.T., RAGHAVAN G.S.V., NGADI M.; **Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey.** *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 1207–1213
- ALVES R. M. O., CARVALHO C. A. L. de, SOUZA B. A., SODRÉ G. S., MARCHINI L. C., **Características físico-químicas de amostras de mel de *Melipona mandacaia* SMITH (HYMENOPTERA: APIDAE).** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25 (4), (2005) 644-650.
- CORDELLA C. *et al.*; **Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) as a New Technique for Detection of Adulteration in Honeys. 1. Study of Adulteration Effect on Honey Thermal Behavior.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, (1), (2002) 203-208
- CORDELLA C., FAUCON J.P., CABROL-BASS D., SBIRRAZZUOLI N.; **Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, (2003) 275–286.
- DENARI G. B., SACIOTO T. R., CAVALHEIRO E.T. G.; **Avaliação do uso de planilhas computacionais como uma ferramenta didática em química analítica qualitativa.** *Quim. Nova*, 39 (3), (2016) 371-375.
- FELSNER *et al.*; **Influence of material and volume of the sample holder on the thermogravimetric on the determination of ASH contents in honey.** *Quim. Nova*, 28, (4), (2005) 713-715.
- FLACHSMANN B.; **Influence of water on the glass transition temperature of honey.** **Thermal Analysis Application No. UC 423. METTLER TOLEDO UserCom**, 42, (2016) 1-4.
- GARCIA-CRUZ, C. H.; HOFFMANN, F.L.; SAKANAKA, L. S.; VINTURIM, T. M.; **Determinação da qualidade do mel.** *ALIM. NUTR.* São Paulo, 10, (1999) 23-35.
- GÓMEZ-DÍAZ *et al.*; **Effect of temperature on the viscosity of honey.** *International Journal of Food Properties*, 12, (2009) 396–404
- IONASHIRO M.; GIOLITO: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.** *Giz Editorial*, São Paulo, 2004, 82 p.
- KÁNTOR *et al.*; **Glass Transition Temperature of Honey as a Function of Water Content As Determined by Differential Scanning Calorimetry.** *J. Agric. Food Chem*, 47. (1999) 2327–2330.
- KUROISHI, A. M.; QUEIROZ, M. B.; ALMEIDA, M. M.; QUAIST, L. B.; **Evaluation of honey crystallization from the colour and water activity parameters.** *Braz. J. Food Technol.* 15 (1), (2012) 84-91.
- MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel.** *Instrução Normativa 11*, de 20 de outubro de 2000.

MOREIRA, R. F. A., MARIA, C. A. B.; **Glicídios no mel.** *Química Nova*, 24 (4), (2001) 516-525.

ROOS, Y. H.; **Thermal analysis, state transitions and food quality.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, (2003) 197–203.

SILVA I. A. A., SOUZA A. L., CORDEIRO A. M. T. M., SOLEDADE L. E. B., QUEIROZ N., SOUZA A. G.; **Thermal degradation of honeys and evaluation of physicochemical properties.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114 (1), (2013) 353 – 358.

SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (2002). **Princípios de Análise Instrumental.** Bookman. ISBN 85-7307-976-2

STROPA J. M. *et al.*; **Membranas de borracha natural crua utilizadas como suporte para partículas de dióxido de titânio: síntese, caracterização e avaliação térmica por TG-DTG e DSC.** *Braz. J. Therm. Anal.*, 5, 1, (2016) 31-38.

TEIXEIRA E. B.; **A Análise de Dados na Pesquisa Científica: importância e desafios em estudos organizacionais.** *Desenvolvimento em Questão*, 1 (2), (2003) 177-201.

TOMASZEWSKA-GRAS *et al.* **Differential scanning calorimetry for determining the thermodynamic properties of selected honeys.** *J. APIC. SCI.*, 59, (1), (2015) 109-118.

VENIR *et al.*; **Crystallization in “Tarassaco” Italian honey studied by DSC.** *Food Chemistry*, 122, (2010) 410–415.

XAVIER A. R., FIALHO L. M. F.; LIMA V. F.; **Digital technologies and Chemistry education: the use of free software as methodological tools.** *Foro de Educación*, 17 (27), (2019) 289-308.