

Relatório Final do Ensaio de  
Proficiência em Medição de  
Cachaça - 4<sup>a</sup> Rodada  
Parâmetros Orgânicos



Inmetro  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**PEP-Inmetro**

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO DE CACHAÇA – 4ª RODADA – PARÂMETROS ORGÂNICOS

Período de inscrição: 19/10/16 a 28/10/16

## RELATÓRIO FINAL Nº 005/2017

### ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

Diretoria de Metrologia, Científica e Tecnologia - Dimci

Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias

RJ – Brasil – CEP: 25250-020

E-mail para contato: pep-inmetro@inmetro.gov.br

### COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/GT-PEP)

José Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/GT-PEP)

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci) - Coordenador PEP-Inmetro

Neivaldo Silva Nonato (Inmetro/Dimci/GT-PEP)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Chang Hoon (Phillip) Shin (KTR)

### COMITÊ TÉCNICO

Eliane Cristina Pires do Rego (Inmetro/Dimci/Dimqt/Labor)

Fernando Gustavo Marques Violante (Inmetro/Dimci/Dimqt/Labor)

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/ Dimqt)

Lucas Junqueira de Carvalho (Inmetro/Dimci/ Dimqt /Labor)

Rodrigo Vivarelli Poggi Leal (Inmetro/Dimci/Dimqt/Labor)

Tânia Maria Monteiro (Inmetro/Dimci/ Dimqt /Labor)

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	3
2. Item de Ensaio .....	4
2.1. Preparação do Item de Ensaio .....	4
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio .....	5
2.3. Resultados da Caracterização do Item de Ensaio .....	5
3. Métodos de Análise Estatística dos Resultados .....	6
3.1. Índice z.....	6
3.2. Erro Normalizado .....	6
4. Resultados e Discussão .....	7
4.1. Resultados dos Participantes .....	7
4.1.1 Metanol.....	7
4.1.2. 1-butanol .....	8
4.1.3. 2-butanol .....	10
4.1.4. Isobutanol.....	11
4.1.5. 1-propanol .....	12
4.1.6. Carbamato de Etila.....	14
4.2. Avaliação de Desempenho dos Participantes .....	15
4.2.1. Índice z.....	15
4.2.2. Erro Normalizado .....	19
5. Confidencialidade.....	23
6. Conclusão .....	23
7. Participantes .....	25
8. Referências Bibliográficas .....	26

## **1. Introdução**

A cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil e vem conquistando mercados devido aos esforços do setor produtivo em conjunto com ações governamentais em diversos níveis.

Segundo a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de trinta e oito a quarenta e oito por cento em volume a 20 °C obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose [1]. A Instrução Normativa em questão também dispõe sobre uma série de requisitos como padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização para a cachaça produzida no Brasil.

A análise físico-química da cachaça é um dos requisitos necessários para a certificação (avaliação da conformidade) da cachaça. A certificação da cachaça provê garantia escrita de que uma determinada marca de cachaça está em conformidade com todos os requisitos especificados pela Portaria nº 276 de 24 de setembro de 2009 [2].

Para promover o aumento da confiabilidade e qualidade dos resultados das medições dos laboratórios, o Inmetro realiza Ensaios de Proficiência (EP). A participação em EP é uma das ferramentas necessárias aos laboratórios de ensaios e calibração para a manutenção da acreditação segundo a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [3]. A obtenção de resultados satisfatórios em ensaios de proficiência é, para o laboratório, uma evidência de sua competência analítica numa determinada medição.

Um EP, portanto, tem por finalidade comparar resultados de medição de diferentes laboratórios, realizados sob condições similares, e assim, obter uma avaliação da competência técnica dos laboratórios participantes, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [4]. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que atuam, caso seja necessário.

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência em Cachaça – 4ª rodada.

Este EP teve como objetivo:

- Determinar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto;
- Contribuir para aumentar a confiança nos resultados das medições dos laboratórios;

- Contribuir para a melhoria contínua das técnicas de medição de cada laboratório;
- Contribuir para agregar valor à cachaça nacional com vistas a aumentar a proteção à saúde dos consumidores e a conquista de mercados internacionais.

## 2. Item de Ensaio

### 2.1. Preparação do Item de Ensaio

O item de ensaio corresponde a uma amostra de cachaça comercial (Lote 1) e uma amostra de carbamato de etila em solução hidroalcoólica (Lote 2). No lote 1 foram avaliados os parâmetros metanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol e propanol e no lote 2 foi avaliado o parâmetro carbamato de etila.

O material de referência para carbamato de etila em solução hidroalcoólica foi preparado gravimetricamente a partir do padrão de carbamato de etila e de solução hidroalcoólica preparada em grau alcoólico similar à cachaça.

O material de referência para os demais parâmetros orgânicos em cachaça foi preparado gravimetricamente através da adição dos padrões dos contaminantes orgânicos à cachaça comercial. A adição só foi realizada caso a presença do contaminante não estivesse na faixa desejada na cachaça comercial selecionada.

Ambos os materiais foram envasados em frascos de vidro contendo aproximadamente 6 mL (lote 1) e 10 mL (lote 2) da solução. Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo o nome do EP, o lote correspondente e o número da rodada.

As faixas de concentração de cada analito nos materiais, bem como as metodologias de análise recomendadas, estão na Tabela 1.

Tabela 1: Faixas de concentração dos parâmetros nos itens de ensaio e metodologias recomendadas para análise

Lote	Parâmetro	Faixa de concentração	Técnica analítica recomendada	Normas de referência
1	Metanol	2 a 30 mg/100g	Cromatografia a gás com detecção por ionização em chama (CG-DIC) ou cromatografia a gás com espectrometria de massas (CG-EM)	AOAC Official Method 972.11 (CG-DIC): methanol. AOAC Official Method 968.09 (CG-DIC) ou 972.10 (CG-DIC): demais álcoois.
	2-butanol	1 a 20 mg/100g		
	1-butanol	0,1 a 10 mg/100g		
	isobutanol	5 a 100 mg/100g		
	1-propanol	5 a 100 mg/100g		
2	Carbamato de etila	50 a 300 ng/g	Cromatografia a gás com espectrometria de massas (CG-EM)	AOAC Official Method 994.07 (CG-EM)

## **2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio**

O Laboratório de Análise Orgânica da Divisão de Metrologia Química e Térmica do Inmetro foi responsável pela preparação, envase, caracterização e estudos de homogeneidade e estabilidade (conforme ABNT ISO Guia 35 [5]) das amostras que foram fornecidas como item de ensaio.

Os frascos do item de ensaio usados nos estudos de homogeneidade, caracterização e estabilidade de longa duração foram selecionados aleatoriamente. Todos os frascos destes estudos foram armazenados a  $4\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ .

No estudo de caracterização dos itens de ensaio do lote de carbamato de etila em solução hidroalcoólica foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), com quantificação por diluição isotópica. No estudo de caracterização dos itens de ensaio do outro lote para os parâmetros orgânicos em cachaça foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC)<sup>1</sup> e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)<sup>2</sup>, ambas utilizando a técnica de padronização interna, cujas metodologias de medição encontram-se publicadas [6]. Cinco frascos de cada lote foram usados para o estudo de caracterização.

No estudo de homogeneidade e de estabilidade foi empregada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Foi aplicado o Teste de Grubbs para a identificação de valores dispersos ou *outliers* entre os resultados obtidos. No estudo de homogeneidade, os resultados das medições foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA) com fator único [5]. No estudo de estabilidade, os resultados das medições de cada parâmetro foram avaliados através da regressão linear em função do tempo de armazenagem [5].

## **2.3. Resultados da Caracterização do Item de Ensaio**

O material preparado, lote 1 e lote 2, foi considerado homogêneo bem como apresentou estabilidade adequada ao longo de todo o EP.

O valor de caracterização obtido para os lotes 1 e 2 representa o valor de referência para este EP.

A Tabela 2 apresenta o valor de caracterização e sua incerteza, que possui como fontes a caracterização do material e os estudos de homogeneidade e estabilidade para o item de ensaio deste EP.

---

<sup>1</sup> CG-DIC, Agilent Technologies, modelo 6890N

<sup>2</sup> CG-EM, Agilent Technologies, modelo 6890N (CG) e 5975B (EM).

Tabela 2 - Resultados em mg/kg

Lote 1	Concentração	Incerteza-padrão combinada (u)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida (U)
metanol	82,4	3,59	2	7,2
1-butanol	35,8	0,84	2	1,7
2-butanol	62,1	4,11	2	8,2
isobutanol	209,6	4,42	2	8,8
1-propanol	268	12,6	2	25
Lote 2	Concentração	Incerteza-padrão combinada (u)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida (U)
Carbamato de Etila	0,2010	0,0022	2	0,0044

### 3. Métodos de Análise Estatística dos Resultados

#### 3.1. Índice z

Representa uma medida da distância do resultado apresentado por um laboratório específico em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. O índice z [4, 6, 8, 9] é calculado conforme a Equação 1.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (1)$$

Onde,

$x_i$ : é o resultado médio das seis medições do i-ésimo participante;

$X$ : é o valor designado pelo Laboratório de Referência: Labor/Dimqt/Inmetro;

$\hat{\sigma}$ : é o desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP será considerado o valor da incerteza-padrão combinada do item de ensaio ( $u_x$ ).

A interpretação do valor do índice z está descrita a seguir:

$|z| \leq 2,0$  - indica desempenho "satisfatório" e não gera sinal;

$2,0 < |z| < 3,0$  - indica desempenho "questionável" e gera um sinal de alerta;

$|z| \geq 3,0$  - indica desempenho "insatisfatório" e gera um sinal de ação.

#### 3.2. Erro Normalizado

Para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição e o fator de abrangência ( $k$ ), os quais eram opcionais, também foi utilizado o erro normalizado. Similar ao índice z, tal parâmetro também serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não apenas os resultados



das medições, mas também suas respectivas incertezas [6]. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 2.

$$E_{ni} = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

Onde:

$y_{ref}$  é o valor de referência, designado pelo Labor/Dimqt/Inmetro;

$y_i$  é o resultado médio das seis medições de um laboratório específico i;

$U_{ref}$  é o valor de incerteza expandida de referência, designado pelo Labor/Dimqt /Inmetro;

$U_i$  é o valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i.

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|E_n| \leq 1$  Resultado satisfatório

$|E_n| > 1$  Resultado insatisfatório

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Resultados dos Participantes

#### 4.1.1 Metanol

Os resultados para o analito metanol, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito metanol

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)			Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição					
		1	2	3			
Me017	1	98,658	97,681	92,027	93,57	4,80	CG-DIC calibração externa
	2	86,142	92,046	94,891			
Me045	1	83,936	81,093	81,959	81,436	Não reportada	CG-DIC não reportada
	2	82,177	80,960	78,493			
Me058	1	70,889	75,619	72,749	73,937	5,127	CG-DIC calibração interna
	2	72,486	77,574	74,305			
Me133	1	71,406	70,932	71,484	71,082	4,46793	CG-DIC adição de padrão
	2	71,172	70,988	70,511			
Me156	1	85,764	90,850	88,307	87,872	2,54	CG-DIC calibração externa
	2	86,554	88,319	87,436			
Me161	1	87,700	85,959	86,928	87,919	17,584	CG-EM calibração externa
	2	88,989	89,057	88,881			



Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)			Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição					
		1	2	3			
Me199	1	145,602	153,093	142,877	154,164	Não reportada	CG-DIC calibração externa
	2	160,596	172,763	150,051			
Me201	1	77,235	77,710	78,722	80,063	23,653	CG-EM calibração externa
	2	80,339	85,877	80,494			
Me218	1	85,226	84,676	83,946	84,487	7,407	CG-DIC calibração externa
	2	85,426	85,046	82,602			
Me290	1	65,821	55,342	58,439	61,600	Não reportada	CG-DIC calibração externa
	2	56,674	76,303	57,024			

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 1 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de metanol. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $Ref \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 3U$ ).

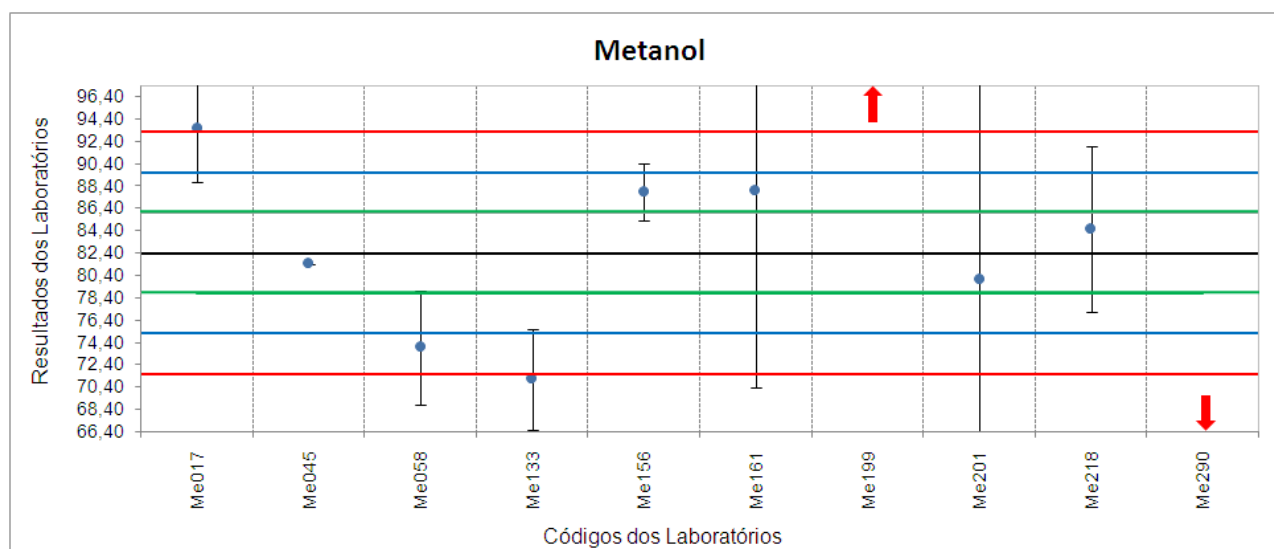


Figura 1: Medições para o metanol realizadas pelos participantes do EP.

#### 4.1.2. 1-butanol

Os resultados para o analito 1-butanol, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito 1-butanol

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)				Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição						
		1	2	3				
1b018	1	63,557	64,106	63,693	64,075	Não reportada	CG-DIC – calibração externa	
	2	63,660	65,100	64,331				
1b024	1	32,891	31,435	33,376	32,806	3,14675	CG-DIC – adição de padrão	
	2	31,908	31,858	35,369				
1b032	1	30,745	31,811	31,654	31,373	1,265	CG-DIC – calibração externa	
	2	31,771	32,012	30,242				
1b059	1	37,234	38,268	36,860	37,412	21,103	CG-EM – calibração externa	
	2	34,631	39,450	38,027				
1b073	1	34,421	34,098	34,273	34,218	2,02	CG-DIC – calibração externa	
	2	33,889	34,706	33,923				
1b079	1	61,711	63,561	60,469	67,516	Não reportada	CG-DIC – calibração externa	
	2	71,179	72,763	75,412				
1b096	1	29,130	26,435	31,141	28,288	Não reportada	CG-DIC – calibração externa	
	2	24,053	28,290	30,678				
1b106	1	29,793	32,707	32,915	32,338	1,29	CG-DIC – calibração externa	
	2	32,107	33,127	33,380				
1b175	1	36,609	36,352	36,131	36,452	0,24	CG-DIC – calibração externa	
	2	36,337	36,333	36,947				
1b231	1	31,355	30,872	30,515	30,988	2,213	CG-DIC – calibração interna	
	2	31,240	30,767	31,177				
1b283	1	37,840	38,401	38,281	37,937	3,414	CG-EM – calibração externa	
	2	37,687	37,787	37,623				

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 2 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de 1-butanol. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $\text{Ref} \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ( $\text{Ref} \pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ( $\text{Ref} \pm 3U$ ).

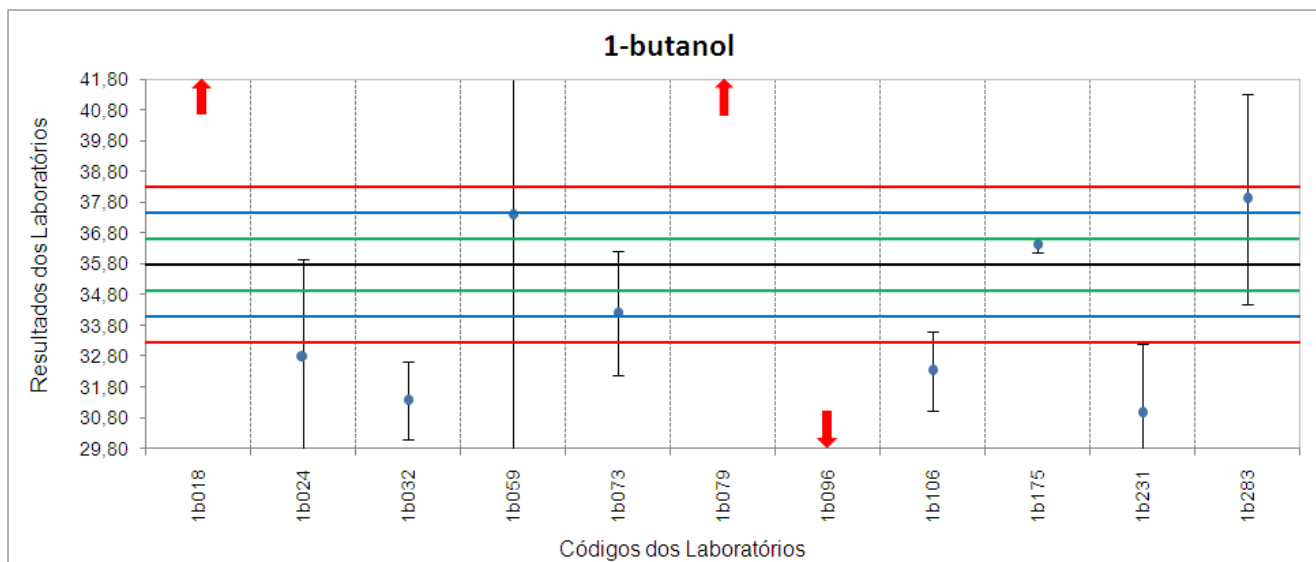


Figura 2: Medições para o 1-butanol realizadas pelos participantes do EP.

#### 4.1.3. 2-butanol

Os resultados para o analito 2-butanol, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito 2-butanol

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)			Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição					
		1	2	3			
2b035	1	64,610	65,565	64,452	64,334	5,147	CG-EM – calibração externa
	2	63,638	63,960	63,780			
2b047	1	35,782	35,472	36,719	36,871	7,76	CG-DIC – calibração externa
	2	38,675	37,623	36,958			
2b048	1	56,255	57,489	58,604	57,223	3,704	CG-DIC – calibração externa
	2	57,093	58,171	55,725			
2b076	1	54,297	62,498	51,767	55,821	Não reportada	CG-DIC – calibração externa
	2	50,305	54,634	61,426			
2b108	1	64,202	63,332	64,210	63,288	24,277	CG-EM – calibração externa
	2	59,817	64,310	63,854			
2b150	1	69,212	69,746	68,874	69,025	Não reportada	CG-DIC – calibração externa
	2	69,683	68,072	68,562			
2b267	1	110,748	113,891	110,279	119,799	Não reportada	CG-DIC – calibração externa
	2	128,213	127,896	127,769			
2b272	1	43,748	46,187	45,031	45,392	3,134	CG-DIC – calibração interna
	2	45,830	47,249	44,305			
2b279	1	60,384	60,532	56,472	59,93	2,30	CG-DIC – calibração externa
	2	61,869	60,403	59,917			
2b294	1	63,733	63,861	63,947	63,599	2,36283	CG-DIC – adição de padrão
	2	63,504	63,566	62,981			

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 3 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de 2-butanol. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $Ref \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 3U$ ).

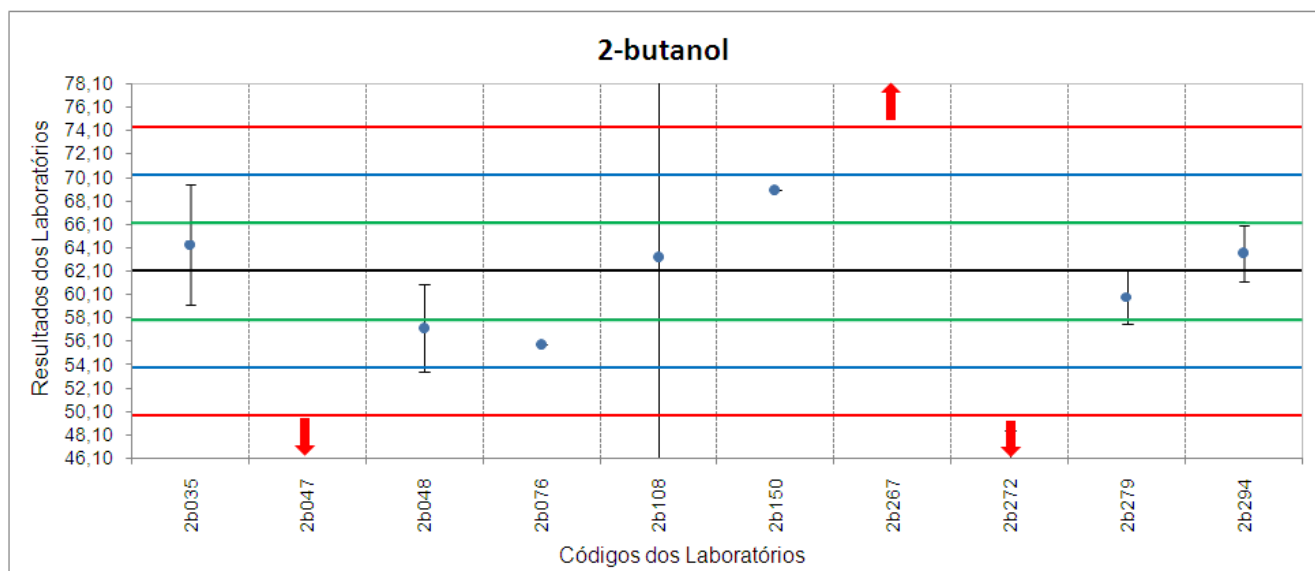


Figura 3: Medições para o 2-butanol realizadas pelos participantes do EP.

#### 4.1.4. Isobutanol

Os resultados para o analito isobutanol, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito isobutanol

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)					Técnica
		Medição			Média	Incerteza Expandida (U)	
		1	2	3			
Is038	1	210,907	212,729	216,326	210,534	18,948	CG-EM – calibração externa
	2	210,702	205,204	207,319			
Is056	1	227,334	229,370	227,931	224,356	Não reportada	CG-DIC – calibração externa
	2	226,414	219,356	215,729			
Is063	1	172,169	169,739	177,041	173,657	8,96	CG-DIC – calibração externa
	2	173,887	177,049	172,058			
Is083	1	379,493	384,880	372,725	406,515	Não reportada	Calibração externa
	2	433,612	432,662	435,716			
Is128	1	217,702	217,204	204,576	213,064	7,44	CG-DIC – calibração externa
	2	215,264	217,729	205,910			

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)					Técnica
		Medição			Média	Incerteza Expandida (U)	
		1	2	3			
Is147	1	173,406	173,989	171,514	174,823	12,143	CG-DIC – calibração interna
	2	176,507	177,926	175,593			
Is163	1	204,213	201,884	202,101	200,701	7,02293	CG-DIC – adição de padrão
	2	198,632	199,415	197,958			
Is181	1	227,876	228,324	228,530	229,425	32,529	CG-EM – calibração externa
	2	225,115	237,542	229,164			
Is277	1	107,489	127,111	127,199	119,373	Não reportada	CG-DIC – calibração externa
	2	95,289	126,064	133,085			
Is300	1	198,658	203,110	206,248	202,762	18,996	CG-DIC – calibração externa
	2	203,885	208,366	196,304			

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 4 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de isobutanol. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $Ref \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 3U$ ).

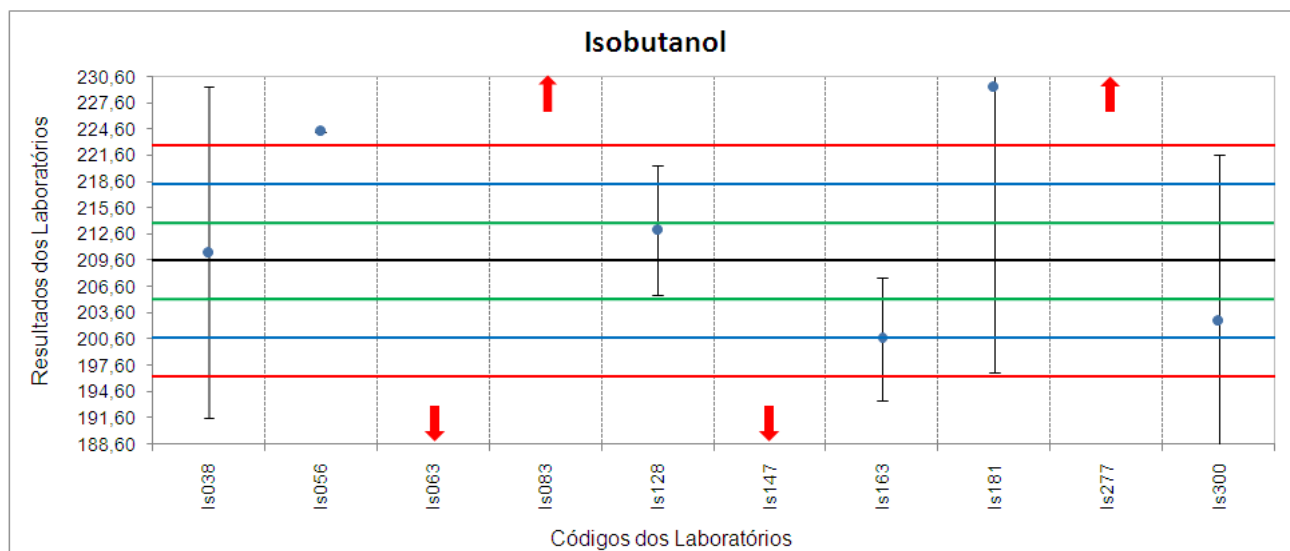


Figura 4: Medições para o isobutanol realizadas pelos participantes do EP

#### 4.1.5. 1-propanol

Os resultados para o analito 1-propanol, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito 1-propanol

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)				Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição						
		1	2	3				
Pp010	1	321,314	320,725	315,696	316,087	Não reportada	CG-DIC – calibração externa	
	2	317,284	311,528	309,975				
Pp011	1	265,047	270,649	271,464	268,780	14,713	CG-DIC – calibração externa	
	2	270,818	273,878	260,821				
Pp013	1	194,466	202,557	203,312	200,94	9,70	CG-DIC – calibração externa	
	2	196,395	203,243	205,638				
Pp016	1	49,187	79,277	73,303	67,924	Não reportada	CG-DIC – calibração externa	
	2	33,635	89,070	83,074				
Pp036	1	276,682	265,353	263,525	269,650	7,13	CG-DIC – calibração externa	
	2	272,487	273,926	265,928				
Pp069	1	485,830	500,177	473,333	519,187	Não reportada	Calibração externa	
	2	556,591	567,858	531,331				
Pp099	1	206,523	207,360	209,781	204,086	13,8	CG-DIC – calibração externa	
	2	197,506	202,265	201,083				
Pp101	1	313,581	309,496	313,213	307,425	30,743	CG-EM – calibração externa	
	2	303,021	303,142	302,095				
Pp187	1	265,129	264,116	262,124	262,155	9,17333	CG-DIC – adição de padrão	
	2	263,666	259,337	258,558				
Pp192	1	225,553	233,489	226,720	230,607	15,957	CG-DIC – calibração interna	
	2	234,099	233,920	229,863				
Pp202	1	293,318	292,308	296,234	293,310	39,613	CG-EM – calibração externa	
	2	288,340	296,641	293,016				

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 5 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de 1-propanol. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $Ref \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ( $Ref \pm 3U$ ).

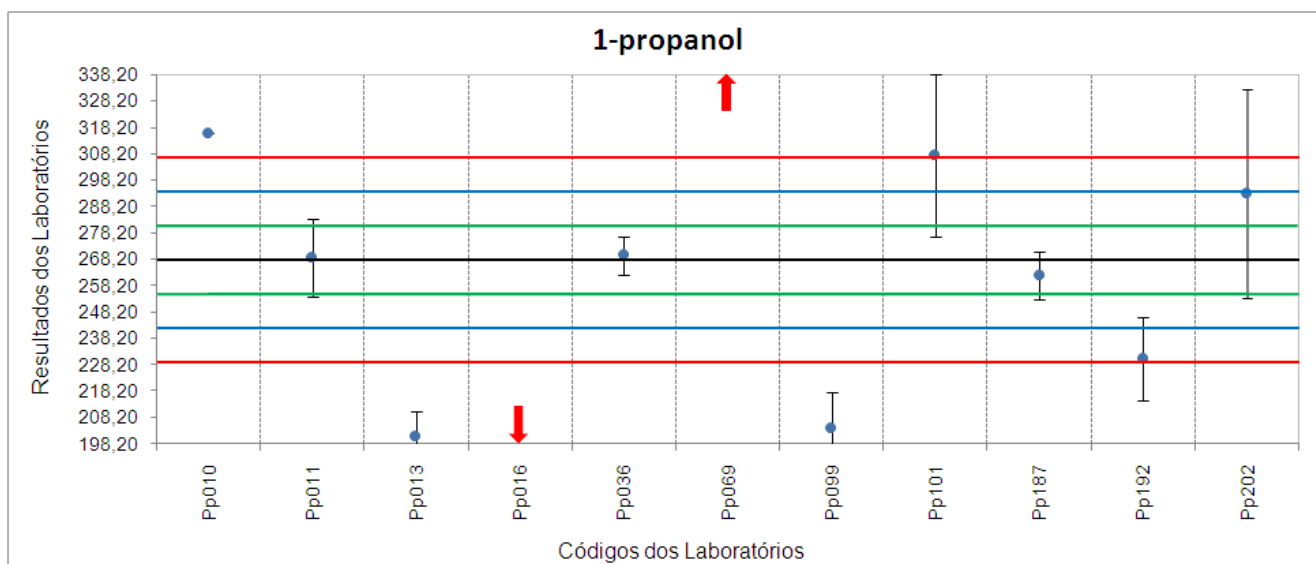


Figura 5: Medições para o 1-propanol realizadas pelos participantes do EP

#### 4.1.6. Carbamato de Etila

Os resultados para o analito carbamato de etila, bem como as técnicas analíticas empregadas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados reportados pelos laboratórios participantes para o analito carbamato de etila

Código do Laboratório	Frasco	Concentração (mg/kg)			Média	Incerteza Expandida (U)	Técnica
		Medição					
		1	2	3			
Ec043	1	0,179	0,177	0,166	0,176	0,032	CG-EM com injeção por SPME - calibração externa
	2	0,183	0,179	0,169			
Ec115	1	0,284	0,284	0,281	0,250	0,01125	CG-EM – calibração externa
	2	0,216	0,220	0,218			
Ec144	1	0,202	0,201	0,199	0,200	0,010	CG-EM – calibração externa
	2	0,198	0,203	0,196			
Ec174	1	0,268	0,258	0,241	0,230	0,01961	CG-EM – adição de padrão
	2	0,211	0,200	0,199			
Ec222	1	0,197	0,198	0,192	0,196	0,011	CG-EM – calibração externa
	2	0,195	0,197	0,198			
Ec280	1	0,197	0,192	0,195	0,192	0,030	CG-EM – calibração externa
	2	0,198	0,180	0,189			

Para todos os valores de incerteza, o fator de abrangência ( $k$ ) é igual a 2,00.

A Figura 6 apresenta as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de Carbamato de Etila. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ( $Ref \pm U$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida



(Ref  $\pm 2U$ ) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida (Ref  $\pm 3U$ ).

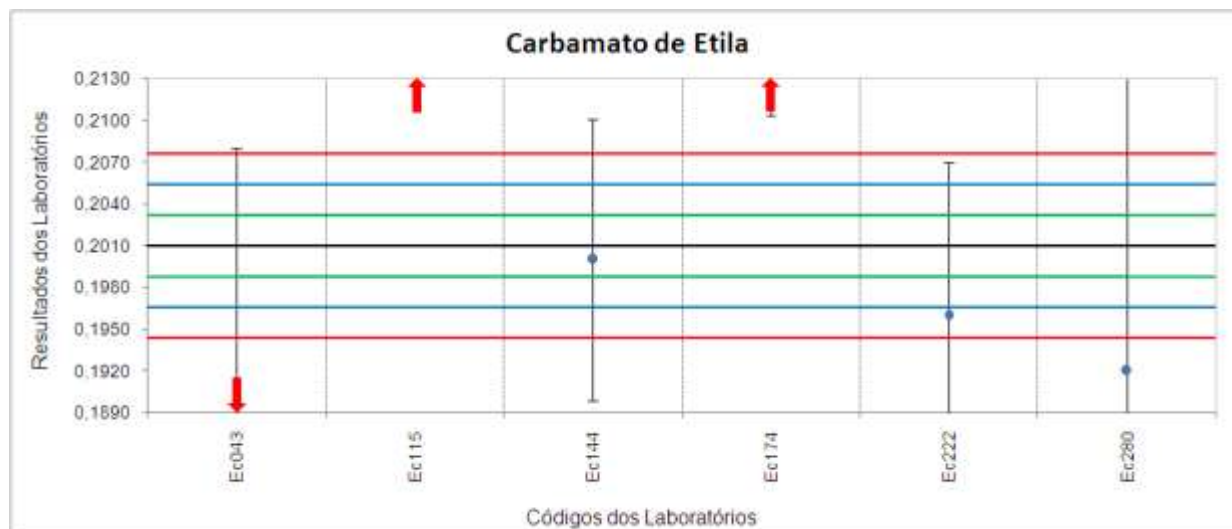


Figura 6: Medições para o carbamato de etila realizadas pelos participantes do EP

## 4.2. Avaliação de Desempenho dos Participantes

### 4.2.1. Índice z

Todos os participantes tiveram a avaliação de desempenho realizada através do cálculo do índice z.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores do índice z dos laboratórios participantes.

Tabela 9: Valores de índice z para os analitos metanol, 1-butanol e 2-butanol (\*) (\*\*)

Metanol		1-butanol		2-butanol	
Código do Laboratório	Índice z	Código do Laboratório	Índice z	Código do Laboratório	Índice z
Me017	1,55	1b018	16,63	2b035	0,27
Me045	-0,13	1b024	-1,76	2b047	-3,08
Me058	-1,18	1b032	-2,60	2b048	-0,59
Me133	-1,57	1b059	0,95	2b076	-0,77
Me156	0,76	1b073	-0,93	2b108	0,14
Me161	0,77	1b079	18,66	2b150	0,84
Me199	9,97	1b096	-4,42	2b267	7,04
Me201	-0,32	1b106	-2,04	2b272	-2,04
Me218	0,29	1b175	0,38	2b279	-0,26
Me290	-2,89	1b231	-2,83	2b294	0,18
		1b283	1,26		

\* Em azul estão em destaque os valores questionáveis

\*\* Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios

Tabela 10: Valores de índice z para os analitos isobutanol, 1-propanol e carbamato de etila (\*) (\*\*)

Isobutanol		1-propanol		Carbamato de Etila	
Código do Laboratório	Índice z	Código do Laboratório	Índice z	Código do Laboratório	Índice z
Is038	0,11	Pp010	1,92	Ec043	-5,68
Is056	1,68	Pp011	0,03	Ec115	11,14
Is063	-4,08	Pp013	-2,68	Ec144	-0,23
Is083	22,38	Pp016	-8,00	Ec174	6,59
Is128	0,39	Pp036	0,07	Ec222	-1,14
Is147	-3,95	Pp069	10,05	Ec280	-2,05
Is163	-1,01	Pp099	-2,56		
Is181	2,25	Pp101	1,58		
Is277	-10,25	Pp187	-0,23		
Is300	-0,78	Pp192	-1,50		
		Pp202	1,01		

\* Em azul estão em destaque os valores questionáveis

\*\* Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios

As Figuras de 7 a 12 apresentam os resultados do índice z obtidos pelos laboratórios participantes para os contaminantes da cachaça.

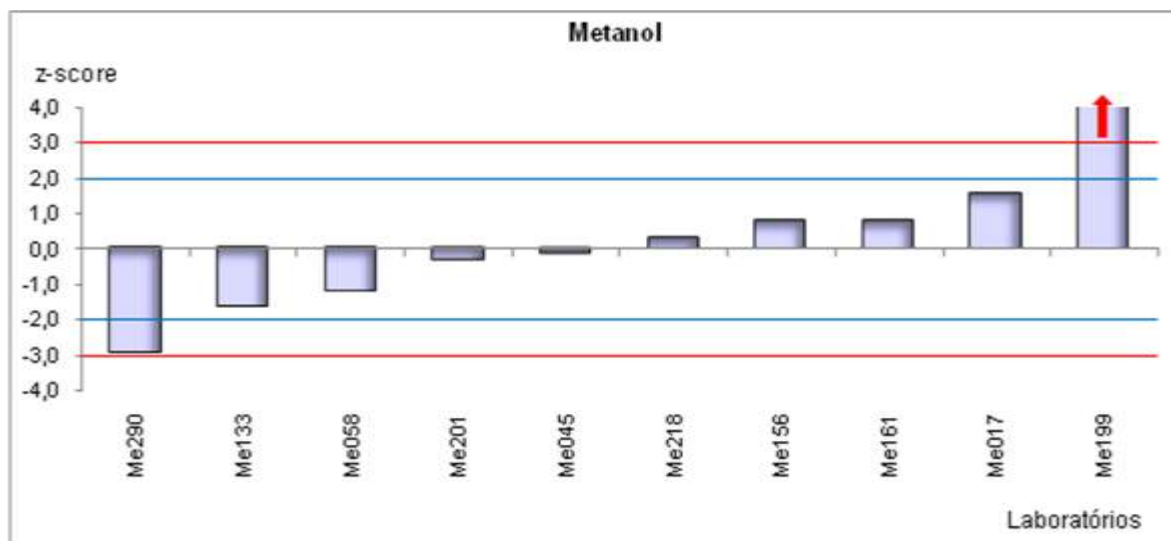


Figura 7 – Índice z para o Metanol

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de metanol demonstrou que:

- 8 (oito) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 1 (um) participante apresentou desempenho insatisfatório.

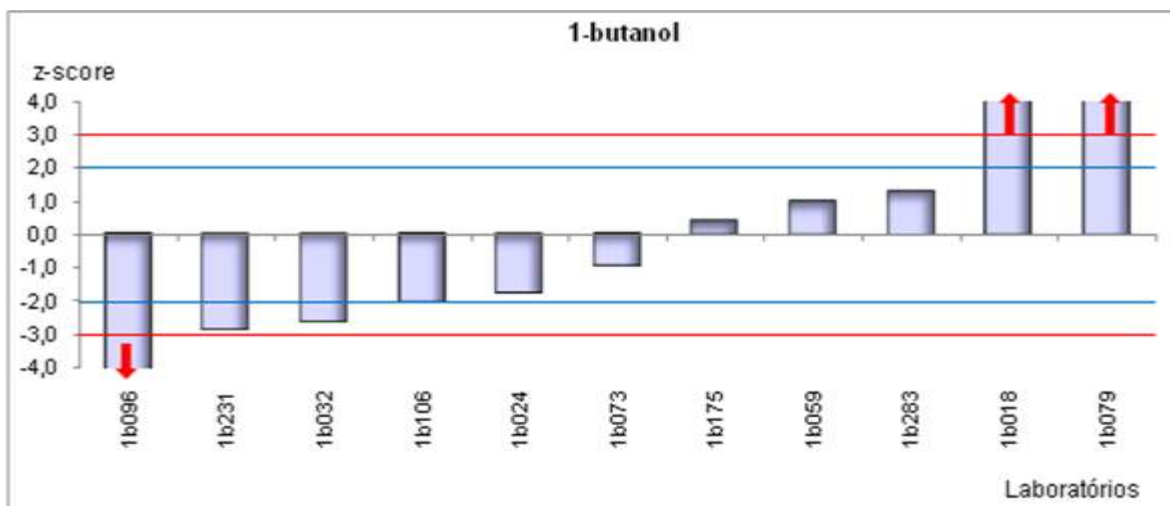


Figura 8 – Índice z para o 1-butanol

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de 1-butanol demonstrou que:

- 5 (cinco) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho questionável;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

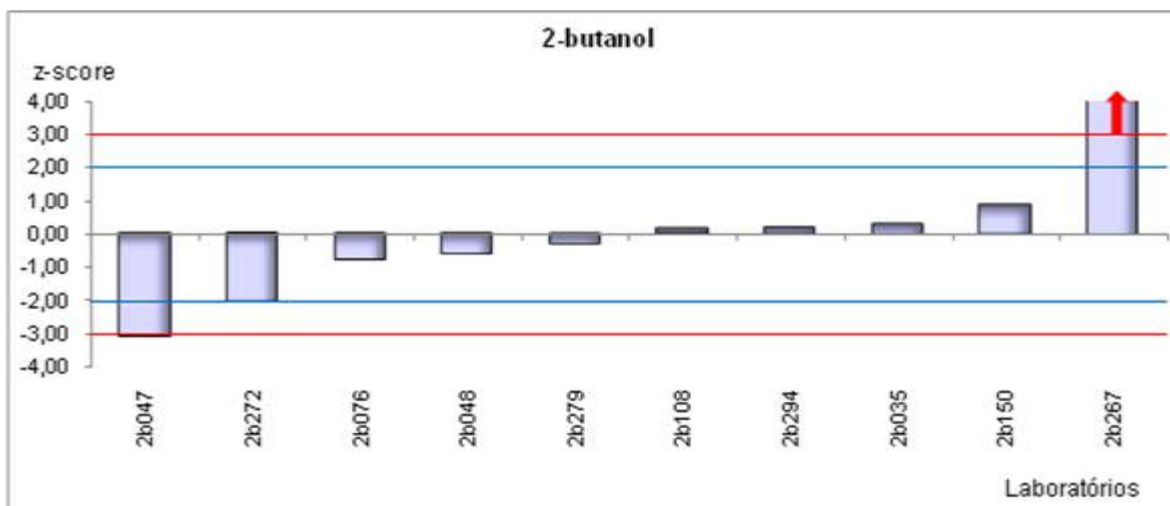


Figura 9 – Índice z para o 2-butanol

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de 2-butanol demonstrou que:

- 7 (sete) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

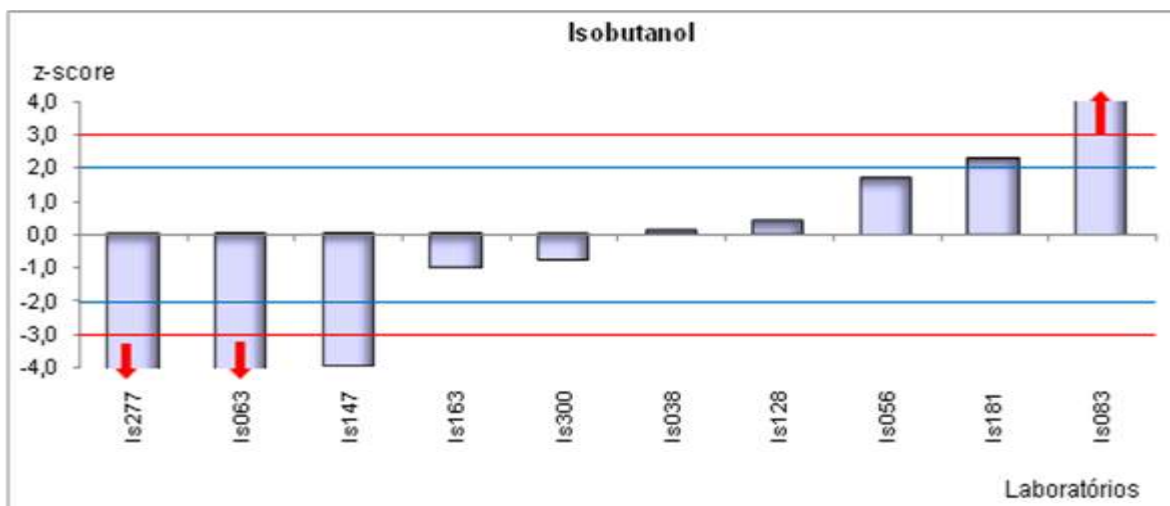


Figura 10 – Índice z para o Isobutanol

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de isobutanol demonstrou que:

- 5 (cinco) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 4 (quatro) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

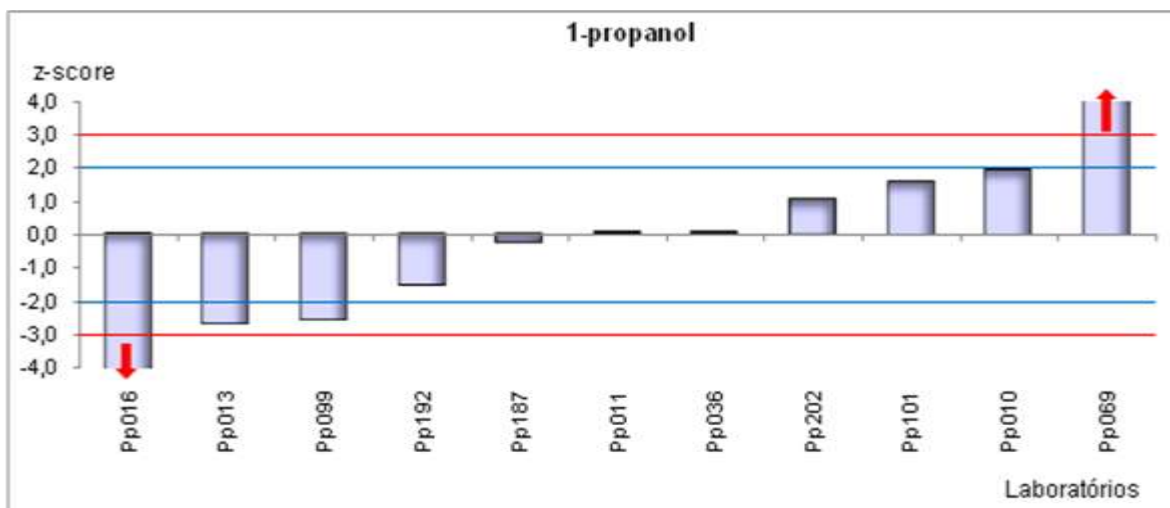


Figura 11 – Índice z para 1-propanol

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de 1-propanol demonstrou que:

- 7 (sete) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho questionável;
- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

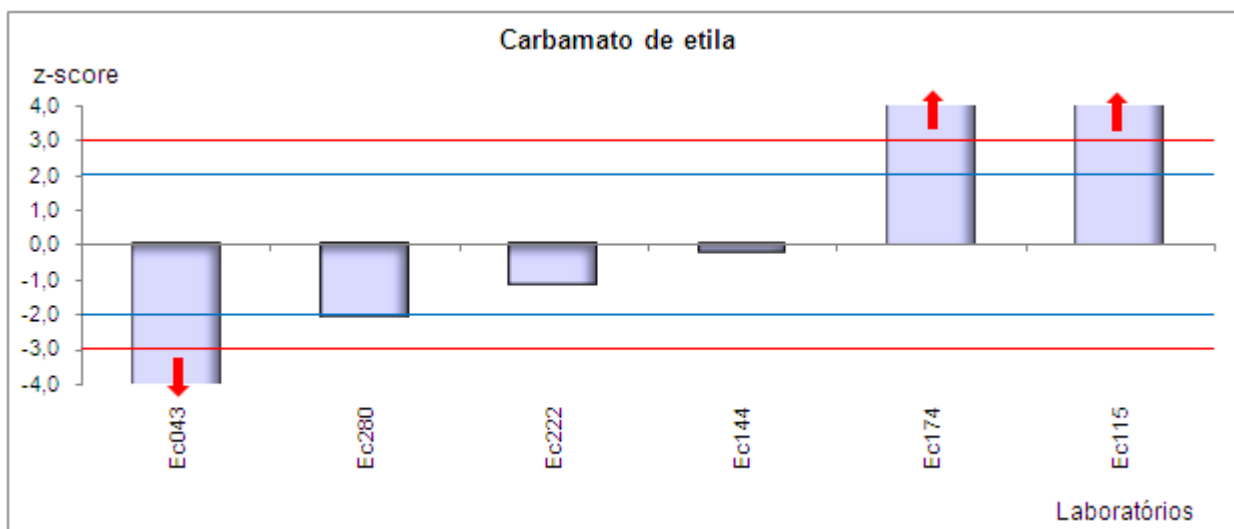


Figura 12 – Índice z para o Carbamato de Etila

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de carbamato de etila demonstrou que:

- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

#### 4.2.2. Erro Normalizado

Os laboratórios que informaram as incertezas de medição com os respectivos fatores de abrangência tiveram seus desempenhos avaliados também através do cálculo do erro normalizado. Os valores do erro normalizado para cada participante são apresentados nas Tabelas 11 a 16. Nas Figuras 13 a 18 são apresentados graficamente o desempenho dos participantes.

Tabela 11: Resultados do erro normalizado para os analitos metanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (\*)

Metanol		1-Butanol		2-Butanol		Isobutanol	
Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
Me133	-1,3	1b032	-2,1	2b047	-2,2	Is063	-2,9
Me058	-1,0	1b106	-1,6	2b272	-1,9	Is147	-2,3
Me201	-0,1	1b231	-1,7	2b048	-0,5	Is163	-0,8
Me218	0,2	1b024	-0,8	2b279	-0,3	Is300	-0,3
Me161	0,3	1b073	-0,6	2b108	0,05	Is038	0,0
Me156	0,7	1b059	0,1	2b294	0,2	Is128	0,3
Me017	1,3	1b175	0,4	2b035	0,2	Is181	0,6
		1b283	0,6				

\* Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios

Tabela 12: Resultados do erro normalizado para os analitos 1-propanol e carbamato de etila (\*)

1-Propanol		Carbamato de etila	
Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
Pp013	-2,5	Ec043	-0,8
Pp099	-2,2	Ec222	-0,4
Pp192	-1,3	Ec280	-0,3
Pp187	-0,2	Ec144	-0,1
Pp011	0,0	Ec174	1,4
Pp036	0,1	Ec115	4,1
Pp202	0,5		
Pp101	1,0		

\* Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios

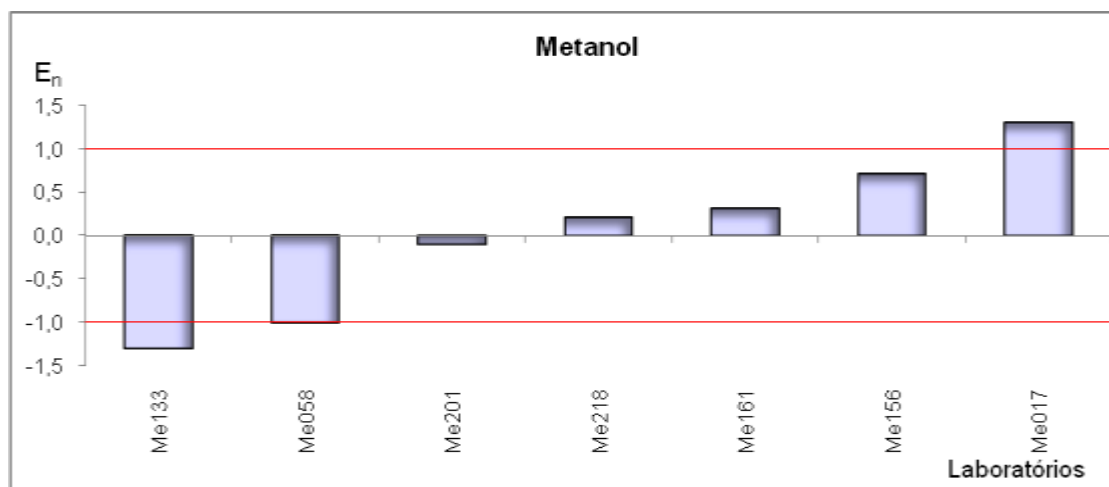


Figura 13 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito Metanol

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de metanol demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .

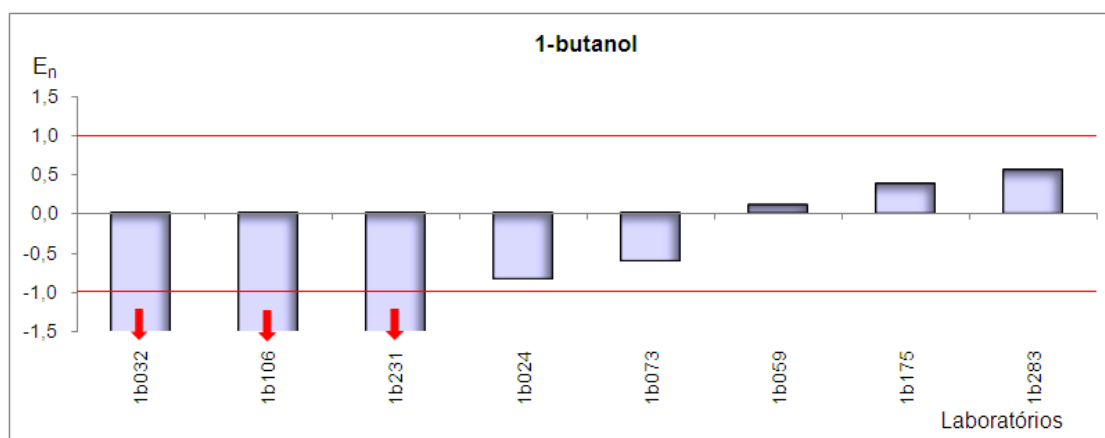


Figura 14 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito 1-butanol

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de 1-butanol demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .

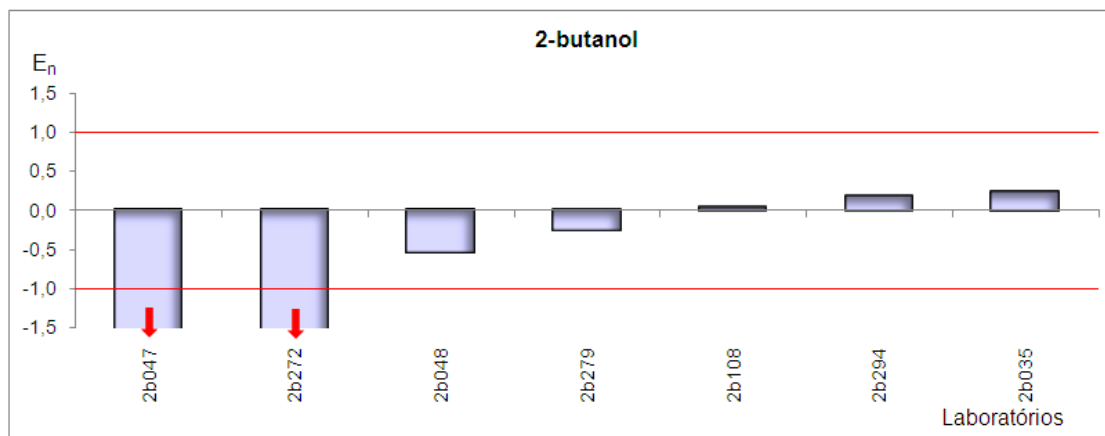


Figura 15 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito 2-butanol

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de 2-butanol demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .

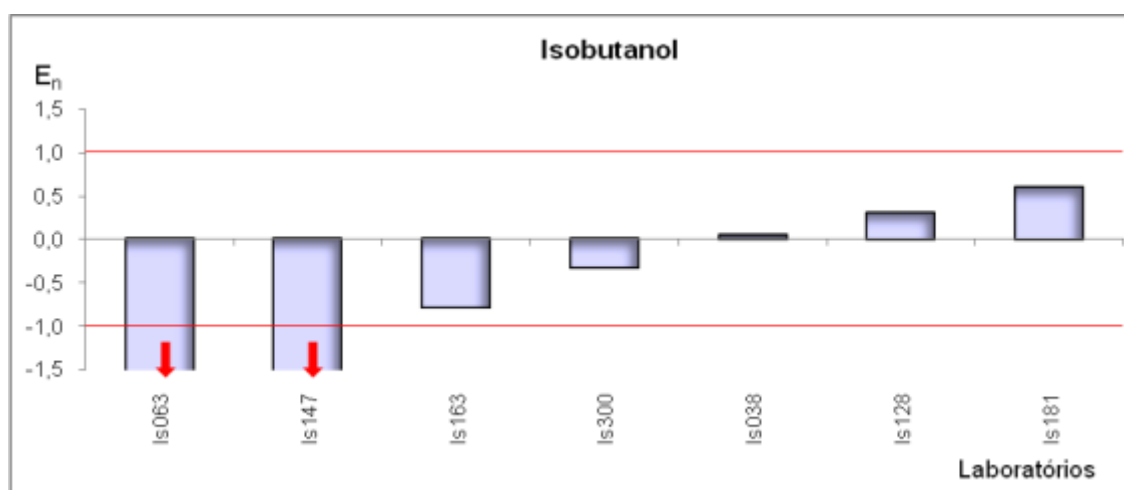


Figura 16 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito isobutanol

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de isobutanol demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .



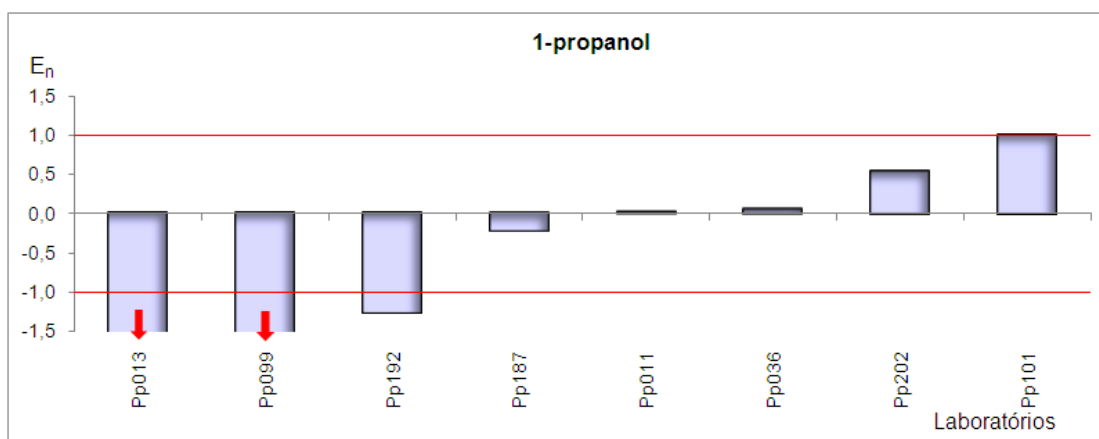


Figura 17 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito 1-propanol

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de 1-propanol demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .

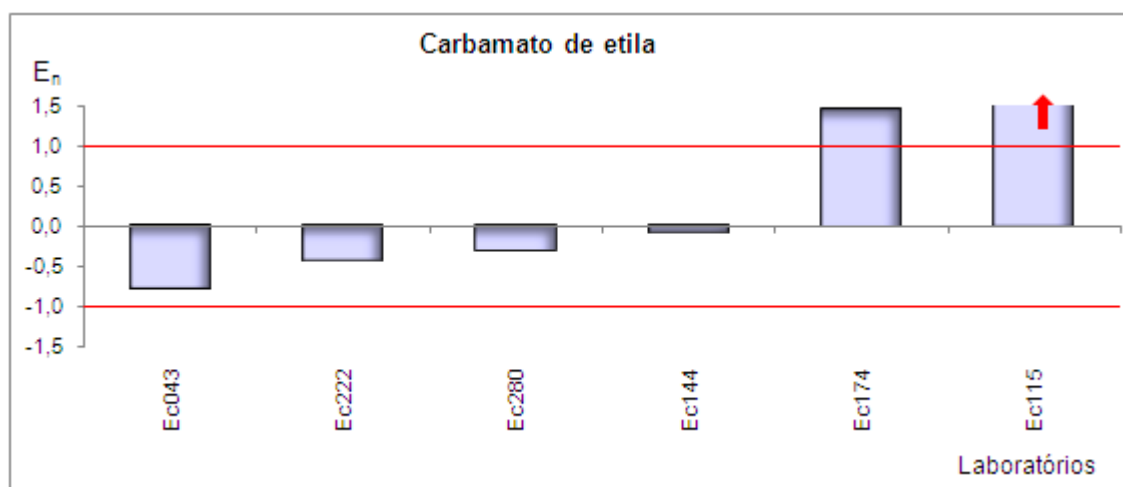


Figura 18 - Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito carbamato de etila

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de carbamato de etila demonstrou que:

- 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja,  $|E_n| \leq 1$ ;
- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|E_n| > 1$ .

Cabe salientar que o erro normalizado e o índice z são apenas um indicativo do desempenho do participante, cabendo a cada laboratório fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso julgue necessário.

## **5. Confidencialidade**

Cada participante foi identificado por um código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código foi utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor, devendo o provedor comunicar este fato ao participante por escrito.

## **6. Conclusão**

Os resultados apresentados pelos laboratórios participantes neste Ensaio de Proficiência evidenciam a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para os contaminantes orgânicos em cachaça por parte da maioria dos laboratórios. A análise realizada através do gráfico de dispersão (Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para os analitos metanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-propanol e carbamato de etila, respectivamente, estão dispersas em relação ao valor de referência determinado pelo Inmetro.

Dos 10 resultados de metanol avaliados pelo índice z, 80 % (8 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 10 % (1 laboratório) com desempenho questionável e 10 % (1 laboratório) com desempenho insatisfatório. Dos 11 resultados de 1-butanol avaliados pelo índice z, 45,4 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 27,3 % (3 laboratórios) com desempenho questionável e 27,3 % (3 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 10 resultados de 2-butanol avaliados pelo índice z, 70 % (7 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 10 % (1 laboratório) com desempenho questionável e 20 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 10 resultados de isobutanol avaliados pelo índice z, 50 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 10 % (1 laboratório) com desempenho questionável e 40 % (4 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 11 resultados de 1-propanol avaliados pelo índice z, 63,6 % (7 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 18,2 % (2 laboratórios) com desempenho questionável e 18,2 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 6 resultados de carbamato de etila avaliados pelo índice z, 33,3 % (2 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 16,7 % (1 laboratório) com desempenho questionável e 50 % (3 laboratórios) com desempenho insatisfatório.

Dos 7 resultados de metanol avaliados pelo erro normalizado, 71,4 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 28,6 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 8 resultados de 1-butanol avaliados pelo erro normalizado, 62,5 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 37,5 % (3 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 7 resultados de 2-butanol avaliados pelo erro normalizado, 71,4 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 28,6 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 7 resultados de isobutanol avaliados pelo erro normalizado, 71,4 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 28,6 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 8 resultados de 1-propanol avaliados pelo erro normalizado, 62,5 % (5 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 37,5 % (3 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 6 resultados de carbamato de etila avaliados pelo erro normalizado, 66,7 % (4 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 33,3 % (2 laboratórios) com desempenho insatisfatório.

A avaliação pelo índice z e pelo erro normalizado é independente. Cabe a cada laboratório realizar uma análise crítica do seu resultado, inclusive para aqueles que reportaram a incerteza referente ao resultado de medição, o quanto esta incerteza pode estar sub ou superestimada. Recomenda-se que os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório no critério do índice z analisem criticamente o seu método de medição e, além disto, os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório na avaliação do erro normalizado revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição.

Dos 12 laboratórios que enviaram resultados válidos para contaminantes orgânicos, somente 3 laboratórios (corresponde a 25 % dos laboratórios) apresentaram resultados satisfatórios para todos os analitos. Dentre os 12 participantes que enviaram resultados, um laboratório (corresponde a 8 % dos laboratórios) não apresentou resultado satisfatório para nenhum parâmetro. Dentre os que enviaram todos os resultados, dois laboratórios (corresponde a 20 % dos laboratórios) só obtiveram resultado satisfatório para um analito, com resultados insatisfatórios ou questionáveis e menores do que o valor designado para os demais parâmetros, o que pode ser atribuído à utilização de metodologias com erro sistemático negativo. Três laboratórios dentre os que enviaram todos os resultados (corresponde a 30 % dos laboratórios) apresentaram resultado questionável somente para um analito.

Após a divulgação do relatório preliminar, o laboratório que apresentou todos os resultados insatisfatórios informou que os reportou erroneamente na unidade mg/100 mL, porém o Comitê de Organização do ensaio de proficiência, por não poder alterar o conteúdo que havia sido reportado no formulário de registro de resultados, conforme previsto no protocolo do EP, preservou no relatório

final os dados originalmente informados. É importante ressaltar que a unidade de medição faz parte do resultado. Portanto, é responsabilidade do laboratório reportar a unidade correta.

As diferenças entre os resultados reportados pelos laboratórios e os valores de referência evidenciam a importância da utilização de amostras com valores certificados em ensaios de proficiência. Caso fosse utilizado o valor de consenso como referência, certamente esse valor seria deslocado e não refletiria a realidade da medição.

Para o aprimoramento das medições feitas pelos laboratórios, recomenda-se que o estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição. Os resultados aqui reportados também evidenciam a carência na utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise o que, com certeza, implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições, gerando melhores resultados.

## **7. Participantes**

Quatorze laboratórios se inscreveram neste EP para medir pelo menos um parâmetro. Destes, dois laboratórios não enviaram resultados. Assim o número de participantes é, efetivamente, 12. No ato da inscrição os laboratórios informaram se iriam participar analisando o lote 1 e/ou o lote 2.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 13. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 13 – Laboratórios participantes do EP em cachaça – 4ª rodada

<b>Instituição</b>	
1.	Companhia Müller de Bebidas
2.	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Laboratório de Caracterização Química
3.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - CTS Ambiental
4.	Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG - Campus CETEC - Instituto Senai de Tecnologia em Química - Laboratório de Ensaio Orgânicos
5.	Food Intelligence Laboratório de Análise de Alimentos Ltda.
6.	Laboratório Nacional Agropecuário - LANAGRO/RS - Laboratório de Análises de Bebidas e Vinagres - LABV
7.	Laboratório Amazile Biagioni Maia Ltda - EPP - LABM
8.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Laboratório de Ensaio em Bebidas

Instituição	
9.	Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás - Laboratório de Análises Físico-Químicas de Bebidas e Vinagres
10.	Korea Testing & Research Institute - KTR - Beauty Industry Team
11.	Korea Testing & Research Institute - KTR - Environment and Health Team
12.	Kemidas

Total de participantes: 12.

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005 - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), disponível em:  
<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>
- [2] Portaria nº 276, de 24 de setembro de 2009 - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro, disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001497.pdf>
- [3] ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, Rio de Janeiro, 2005.
- [4] M. Thompson, S.L. Ellison, R. Wood, *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories*, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 145-196.
- [5] ABNT ISO GUIA 35, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação, ABNT, Rio de Janeiro, 2012.
- [6] Monteiro, T.M., Rodrigues, J.M., Rego, E.C.P., Carvalho Rocha, W.F., Mattos, J.S., Nunes, F.F., Cunha, V.S., de La Cruz, M.H.C., Souza, V. *Development of a certified reference material for cachaça: an effective material for quality assurance. Accred Qual Assur*18:197–206, 2013. DOI 10.1007/s00769-013-0985-8.



Programa de Ensaio da Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro  
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020  
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br) - E-mail: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)