

Universidade de Évora
Departamento de Química
Mestrado em Química Analítica

Determinação do Chumbo presente na Cortiça de *Quercus suber* Sobreiro por Voltametria de Redissolução Anódica

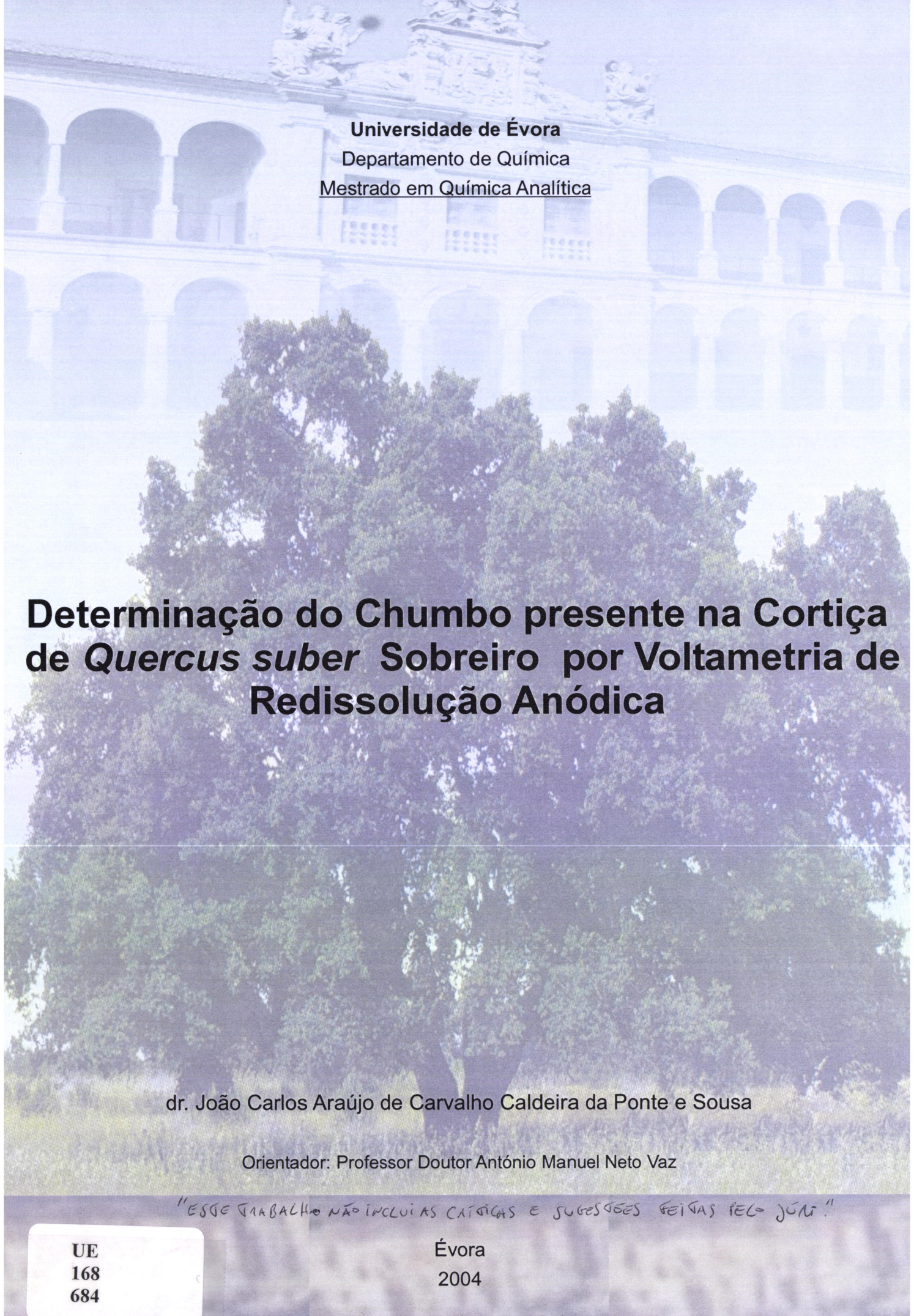
dr. João Carlos Araújo de Carvalho Caldeira da Ponte e Sousa

Orientador: Professor Doutor António Manuel Neto Vaz

"ESTE TRABALHO NÃO INCLUI CRÍTICAS E SUGESTÕES FEITAS PELO JÚRI."

UE
168
684

Évora
2004



Universidade de Évora
Departamento de Química
Mestrado em Química Analítica

Determinação do Chumbo presente na Cortiça de *Quercus suber* Sobreiro por Voltametria de Redissolução Anódica

dr. João Carlos Araújo de Carvalho Caldeira da Ponte e Sousa

Orientador: Professor Doutor António Manuel Neto Vaz

"ESTE TRABALHO NÃO INCLUI AS CRÍTICAS E SUGESTÕES FEITAS PELO JÚRI!"

UE
168
684

Évora
2004

12/11/2000 14:30

“Nunca deixei, em qualquer estudo (...), de traçar a história da questão nele versada.”¹

Francisco Gomes Teixeira (1851-1933)



“A minha obra, pequenina e dispersa, de minguados méritos, é, como sabe, toda de coisas novas ao tempo em que foram escritas[:]; nunca me seduziu escrever um tratado ou sequer um livro de curso. Aquilo que fica de nós, se alguma coisa fica, é o que traz novidade.”²

(1884-1958) “Aureliano de Mira Fernandes, investigador e cientista.”³
José Vicente Gonçalves (1886-1985)

“Este trabalho não inclui as observações e críticas feitas pelo Júri.”

¹ Struik, p. 372.

² Idem, p. 375.

³ Idem, p. 377.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Universidade de Évora pelas condições dadas para a execução dos trabalhos, que permitiram concretizar o projecto do qual este texto é o resultado final.

Ao Senhor Professor Doutor António Manuel Neto Vaz, Electroquímico. Da experiência, variada, ofereceu sólido fundamento. Do rigôr científico, o exemplo. Na orientação, a amizade. Do comportamento, o modelo. O Mestre, o orientador.

Ao Dr. Jorge Manuel Ginja Teixeira, Electroquímico. Sem vacilar, suportou vicissitudes iniciáticas na instrumentação analítica usada, amigável e compreensivamente. Da permitida dialéctica científica saíram frutuosas hipóteses.

À Engenheira Maria Elisa Soares, do Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, pela colaboração. De cuja equipa emana investigação semelhante, anterior a este trabalho.

Ao Engenheiro Luís Gil, da Unidade de Tecnologia da Cortiça do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Cuja obra é referência primeira. Cuja Biblioteca da Cortiça é repositório de informação especializada. Um Grande da Cortiça, senão o maior, na Química da Cortiça e na Criação de Aplicações para a Cortiça.

Ao Senhor Professor Doutor Vítor Manuel Matos Lobo, Editor da revista da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, *Portugaliae Electrochimica Acta*, pelas estimulantes palavras proferidas durante a entrevista para o concurso de jovem investigador electroquímico, realizado no Congresso da Sociedade Íbero-Americana de Electroquímica, em Évora no ano de 2002.

Ao Senhor Professor Doutor César Augusto Nunes Viana, do Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa, pelas simpáticas palavras oferecidas no período de apresentação de comunicações na forma de "póster" no Congresso da Sociedade Íbero-Americana de Electroquímica, em Évora no ano de 2002.

À Arquitecta Paisagista Clara Martins Caldeira da Ponte e Sousa, minha Esposa, para quem
vou.

Ao Dr. João Alberto de Carvalho da Ponte e Sousa, Médico, e à Sr.a D.a Mariana dos Santos
Roque Araújo da Ponte e Sousa, meus Pais, de quem vim.

Ao Dr. José Carlos Lopes da Silva, Físico, à Dr.a Ângela Helena Correia de Freitas Silva, sua
Esposa e à Dr.a Sara Maria Tranquada Boléo, Colega Licenciada em Ciências do Ambiente
pela Universidade de Évora.

Ao Sr. D. Nuno Emanuel Oliveira Ciríaco, à sua Esposa Dr.a Magda Cristina Farrapa Brito
Candeias Ciríaco, ao Dr. Hugo Gonçalo dos Santos Beja, e ao Arq. Pais. Hugo Miguel de
Ramos Silva dos Santos.

Durante quatro anos acompanharam pretensas dissertações filosófico-dialécticas sobre Ciência
com indefectível amizade.

In memoriam.

A Deus.

Índice

	Pág.
Agradecimentos.....	3
Índice.....	5
Resumo.....	7
Abstract.....	8
Introdução e História da Análise do Conteúdo Metálico da Cortiça.....	9
Teoria.....	58
Experiência.....	66
Comparação Espectrométrica de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica..	79
Conclusão.....	84
Bibliografia.....	86
Índice de tabelas.....	94
Índice de figuras.....	95
Índice remissivo.....	96



RESUMO

Resumo

Neste trabalho mostra-se a determinação do Chumbo presente na Cortiça de *Quercus suber* – Sobreiro – por Voltametria de Redissolução Anódica no Modo de Impulso Diferencial, a determinação do óptimo dos parâmetros analíticos do programa utilizado, também para o Modo de Onda Quadrada, e a determinação da homogeneidade inter-procedimental preparativa da precisão, por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica. Este estudo electroanalítico de chumbo em cortiça sem processamento industrial tem como causa primeira a intenção de cruzar três vectores: A tradição secular de produção corticeira que o autor traz da sua família e o desejo de transferir conhecimento do meio universitário para o meio produtivo que mais destaca Portugal no contexto mundial; A importância reconhecida à certificação ambiental e à certificação de qualidade do produto no sector primário e a convicção de que para tal é indispensável a antecipação do produtor relativamente ao consumidor mesmo que para isso haja que fazer mera prova de ausência de contaminação; O desejo de criar e processar esta informação, tendo por base os argumentos mais estabelecidos encontrados no seio das ciências exactas, sob orientação do único doutorado no tema da electroquímica no Alentejo disponível na Universidade de Évora, cidade capital de distrito que é central no tecido produtivo suberícola.

Trabalho com uma componente de campo evidente, pode ser resumido como a recolha de cortiça na árvore, sua granulação após extracção das faces da prancha de cortiça (costa e barriga), digestão ácida a quente em recipiente fechado e electroanálise por Voltametria de Redissolução Anódica de Impulso Diferencial numa solução de electrólito de suporte de cloreto de sódio, pelo método da adição padrão. Os primeiros resultados obtidos com os parâmetros do programa de análise mais frequentes foram a electroanaliticidade do chumbo em cortiça, publicada em 2003 na revista da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, *Portugaliae Electrochimica Acta*, e a utilidade ambiental e produtiva da quantificação com 24.1 µg de Pb (II) / (g de cortiça usada) publicada em 2003 no *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*.

Seguiu-se a procura de parâmetros de programa otimizados quanto ao sinal analítico, relativamente aos parâmetros de programa mais frequentemente utilizados, tendo-se obtido: – Tempo de purga imediatamente anterior à medição: 30s. –Potencial de deposição: -0.650V. – Tempo de deposição: 90s. –Tempo de equilíbrio: praticamente invariável de 5 a 30s. –Duração do impulso: praticamente invariável de 0.03 a 0.07s. –Amplitude do impulso: 0.1V. –Intervalo de tempo: praticamente invariável de 0.11 a 1s. –Salto de potencial: 0.003V. De acordo com o programa de trabalhos foi também estudada a Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada, considerada menos útil, cujos parâmetros de programa característicos determinados foram os seguintes: –Frequência: 90Hz. –Salto de potencial: praticamente invariável de 0.0009 a 0.00135V. –Amplitude do impulso: 0.03V.

Com recurso à colaboração dada pelo Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto foi feita a comprovação da homogeneidade entre as precisões dos procedimentos preparativos usados, através da análise por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica de 20 digestões de 20 amostras de cortiça digeridas pelo procedimento preparativo usado nas Voltametrias efectuadas e 20 digestões das mesmas 20 amostras de cortiça, digestões estas feitas pelo procedimento preparativo usado nas Espectrometrias efectuadas, tendo-se obtido um desvio padrão relativo de 62.7% e 63% para o primeiro e segundo método respectivamente, pretendendo provar, para além de qualquer dúvida razoável, a reprodutibilidade da precisão do desvio padrão relativo dos métodos preparativos utilizados.

Assim se conclui o primeiro estudo electroanalítico numa solução de chumbo proveniente de cortiça, como pretende demonstrar, também para além de qualquer dúvida razoável, o exaustivo levantamento historiográfico apresentado, cuja primeira referência se faz ao ano de 1787 d.C e a última a 2003 d.C..

Abstract

In this work it is shown the *Quercus suber* – Cork Oak – cork's lead determination by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, the utilized program analytical parameters optimal determination, also for the Square Wave Mode, and the inter-preparative-procedural precision homogeneity determination by Electrothermic Atomic Absorption Spectrometry. This non-industrially processed cork electroanalytical study has as first cause the intention of intercept three vectors: The cork production centennial tradition that the author brings from his family and the desire to transfer knowledge from the university field to the productive field where Portugal has greater visibility in the world context; The product quality and environmental certification known importance in the primary sector and the conviction that for that it is indispensable the anticipation of the producer relatively to the consumer even if only to do proof of contamination absence; The desire to create and process this information on the more establish argumentative ground found in the exact sciences bulk under orientation of the electrochemical theme only doctorated in Alentejo available in the University of Évora, district capital city, central in the subercultural productive tissue.

Work with an evident field component, it can be resumed as the cork extraction on the tree, its granulation after suppression of the plank faces, closed recipient hot acidic digestion and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry electroanalysis in a sodium chloride solution supporting electrolyte by the standard additions method. The first results obtained with the more frequent analytical program parameters were the electroanalyticality of corks lead, published in 2003 in the Electrochemistry Portuguese Society review, *Portugaliae Electrochimica Acta*, and the quantification productive and environmental utility with 24.1 µg of Pb (II) / (g of used cork) published in 2003 in the *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*.

The search for the optimisation of the program parameters regarding analytical signal, relatively to the more frequently used program parameters was done, having been achieved the following results: –Purge time immediately anterior to the measure: 30s. –Deposition potential: -0.650V. –Deposition time: 90s. –Equilibration time: practically invariable from 5 to 30s. –Pulse time (or width): practically invariable from 0.03 to 0.07s. –Pulse amplitude: 0.1V. –Time interval: practically invariable from 0.11 to 1s. –Step potential: 0.003V. According to the works programme Square Wave Anodic Stripping Voltammetry was also studied, and considered less useful, delivering the following programme's characteristic parameters: –Frequency: 90 Hz. –Potential Step: practically invariable from 0.0009 to 0.00135s. –Pulse amplitude: 0.03V.

With recourse to the collaboration given by the Laboratory of Toxicology of the Faculty of Pharmacy of the University of Porto the homogeneity's confirmation between used preparative procedures precisions was done, trough the Electrothermic Atomic Absorption Spectrometry analysis of 20 digestions of 20 samples of cork digested by the effectuated Voltammeteries used preparative procedure and 20 digestions of the same cork samples, this ones done by the effectuated Spectrometry used preparative procedure, having been obtained a relative standard deviation of 62.7% and 63% for the first and second method respectively, trying to prove beyond any reasonable doubt, the utilized preparative method's relative standard deviation precision reproducibility.

In this way it is concluded the first cork's lead electroanalytical study, as means to demonstrate, also beyond any reasonable doubt, the exhaustive historiographic search presented, which first reference remounts to 1787 a.C. and the last one to 2003 a.C..



Introdução e
História da Análise
do Conteúdo
Metálico da Cortiça

Não há um tempo ou espaço onde tenha sido feita a História da Análise do Conteúdo Metálico da Cortiça, uma vez que este material, de cujas aplicações é maior a rolha, sempre foi prioritariamente visto como orgânico, o que claramente é; donde a caracterização quanto aos componentes orgânicos está grandemente estudada, em detrimento dos inorgânicos.

Com o advento do interesse pela Toxicologia, no contexto alimentar e de materiais contactantes com alimentos (ou com o ser humano por qualquer outra via) e pela Ecotoxicologia, os Metais, nomeadamente os Metais Pesados, foram objecto de atenção, em particular no primeiro destes dois vectores, o Toxicológico. São, portanto, conhecidas medidas da presença de Metais em rolhas, já que é esta a forma contactante com alimentos, dada a sua relação com o vinho. Outros estudos são conhecidos que relacionam o conteúdo metálico com as várias etapas do processamento industrial da cortiça, com a diferença entre raspa e miolo, e com as várias fracções granulométricas do pó de cortiça, produto residual da indústria de transformação corticeira.

Regista-se, ainda, a existência de um importante Laboratório de Controlo de Qualidade que disponibiliza a quantificação em referência, Metais Pesados em Cortiça - (o Centro Tecnológico da Cortiça).

Todavia, apenas a norma prEN 12149 (Abril de 1997), da Comissão Europeia de Normalização (CEN), refere um procedimento para a “determinação da migração de metais pesados e certos outros elementos... [em revestimentos de parede na forma de rolo]” (CEN), de forma a prevenir o contacto pela via oral com crianças, através da colocação da língua nos referidos revestimentos de parede.

Nunca a quantificação destes metais para, simultaneamente, aferir a possibilidade de relação entre estes e o declínio do Montado de Sobreiro, e, a qualidade da produção florestal suberícola para os fins a que é proposta, foi tentada; a que não será alheio o facto desta análise se referir à cortiça na árvore, portanto sem processamento industrial, o que nunca se supôs fazer variar a vendibilidade do produto, por um lado, e, por outro, nunca se pensou fazer, por não haver, até agora, quem procure analisar quimicamente este material com o fim de testar a influência que a alteração antropogénica dos ciclos biogeoquímicos, neste caso do ciclo biogeoquímico do Chumbo, possa ter na disponibilidade ambiental deste metal e sua absorção pelo Sobreiro, com o conseqüente efeito tóxico possível, em função da distância à fonte e às zonas de deposição ou passagem desta poluição (o que se constitui como fonte), e em função do tempo (para o que a longevidade do Sobreiro

(pensemos, no limite, nos Sobreiros Monumentos Nacionais) é ideal, particularmente porque a extracção duma porção de cortiça que contenha faixas de crescimento de um período superior a 100 anos pode ser feita sem danificar a árvore, (ao contrário de um procedimento dendrométrico, dependente do corte ou morte da árvore) que é possível em árvores antigas (250 anos) não descortiçadas há mais de 100 anos).

Neste contexto, e porque a análise do conteúdo em Chumbo está obviamente incluída na análise do conteúdo metálico, far-se-á a descrição do que foi possível encontrar em duas obras de referência únicas (Vieira Natividade, 1950, e Luís Gil, 1998), marcos do seu tempo (a primeira, obra consagrada, já de todos os tempos), e também em grande número de artigos científicos de 1954 à actualidade. Com referências que remontam a 1787 com Brugnatelli, de todos o primeiro, que quanto ao conteúdo metálico, mais propriamente inorgânico, ou predominantemente inorgânico, apenas diz: “a porção de cinzas obtida [é] muito fraca” (Brugnatelli, 1787) in (Gonçalves, Manuel de Jesus, p. 242).

No livro “Subericultura”, datado de 1950, obra de referência entre Subericultores aquém e além fronteira, nomeadamente no restante da Península Ibérica, onde foi editada como manual de referência para cursos universitários desta índole, é o ponto de vista de “J. Vieira Natividade, Engenheiro Agrónomo e Engenheiro Silvicultor”, como se pode ler num dos separadores iniciais do livro. Assim, não é de estranhar a pequena proporção em que a Química da Cortiça é tratada, e dentro desta a Análise Mineral, constituindo contudo, um sub-capítulo de duas páginas e meia (p. 170, 171 e metade da 172), justificadas pelo autor da seguinte maneira: “ (...) porque se nos afigura fora do âmbito do presente trabalho rever a já extensa bibliografia sobre a matéria, limitamo-nos a breve referência aos aspectos fundamentais.” (Vieira Natividade, p. 170); ao que se segue nota de rodapé contendo artigos da especialidade.

Assim, de acordo com este autor: “De acordo com as análises mais recentes (...) Taninos, matérias corantes e sais minerais (...) [perfazem] 7% (...) [d’] a composição química do tecido suberoso do sobreiro.” (Vieira Natividade, p. 170). O mesmo autor refere que “Klauber (1920) atribui à (...) Vanilina, ácido felónico, tânino, diacrílico, etc., 1% [da composição da cortiça.]” (Vieira Natividade, p. 170). Estas duas informações, reportadas pelo autor a 1950 e 1920, respectivamente, põem em evidência como, ao olhar do autor, a composição química da cortiça, quanto ao teor metálico, passava relativamente despercebida, uma vez que, na referência à contemporaneidade de 1950, há uma parcela que inclui sais minerais, não mais, e,

quando referido a 1920, a parcela onde é incluível aquele teor teria que ser a referência a “etc.”, convir-se-á certamente.

Contudo, e sem que se perceba qualquer motivo económico-produtivo-industrial, ou qualquer outro, que desse ensejo aos dois autores a seguir referidos (o que permite supor ter-se tratado de pura investigação) o fim da página 171 e início da 172, do livro em causa, permitem ler, no meio de parágrafo designado de “Outras substâncias [que] se podem obter ainda do tecido suberoso do sobreiro (...)”, seis linhas onde apenas dois estudos sobre o conteúdo metálico da cortiça são indicados. Far-se-á deste extracto citação integral:

“Na cinza da cortiça (1-4, 12%), Barceló (cit. Ferreira Júnior, 1942) identificou os seguintes metais: cálcio, potássio, manganês, ferro, alumínio, magnésio, sódio, bário, estrôncio, cobre, lítio, crómio e titânio, sete dos quais já haviam sido estudados por Kügler (1884). O cálcio e o potássio são os elementos que se encontram em maior quantidade nas cinzas.” (Vieira Natividade, p. 170)

Nenhuma informação é dada quanto à técnica analítica utilizada, pelo que não resulta claro o porquê da não determinação de qualquer teor em chumbo, quando outros elementos, sabidos actualmente mais raros na cortiça, puderam ser quantificados.

No livro “Cortiça – Produção, Tecnologia e Produção”, acabado de escrever em Outubro de 1996, publicado em 1998, também obra de referência entre Subericultores aquém e além fronteira, é o ponto de vista de “Luís Manuel Cabral e Gil” (p. 12), “Engenheiro Químico (...) [participe] do Comité Europeu de Normalização [para a cortiça]” (capa), e “(...) verdadeiro especialista (...)[,] talvez o único (...) [em] química da cortiça” ((Prólogo pelo Professor Doutor Luis Velasco Fernández) p. 13).

Assim, e para agrado do escritor destas linhas, esta publicação, “(...) que [mostra] o *stat of the art* nesta área [a cortiça *sensus latus*]” ((Preâmbulo pelo Professor Doutor Manuel Barata Marques) p. 18), comporta, no seu interior, não só uma revisão exaustiva de todas (dir-se-ia) as matérias de interesse para a fileira da cortiça, como, ainda, uma revisão particular da química da cortiça, desde a origem à actualidade, ocupando trinta e sete páginas, incluindo dois sub-sub-capítulos, no seio de um dos quais existe um sub-sub-sub-capítulo, de uma página, dedicado aos componentes minerais da cortiça (desta forma confirmados como o menos estudado dos vectores da química da cortiça).

Assim, é possível fazer a recolha de todas as referências feitas à composição mineral da cortiça, onde se encontra Chumbo por vezes, seguidamente enunciadas:

- Até ao início do século XX:

"[Em 1884] (...) Kugler (...). Quantificou (...) as cinzas (0.5 %) (Crabbé, 1956; Dugelay, 1957; Duhamel, 1963; Gonçalves, 1954a,b; Graça, 1990b; Guillemonat, 1942; Lanuza, 1964; Pes, 1976; Ribas-Marques, 1942, 1951, 1952)." (p. 51).

"Quanto a substâncias minerais foi Giustiniani, em 1900, quem primeiro identificou algumas substâncias mimerais em cortiça virgem e amadia (Gonçalves, 1954a,b;Pes, 1976)" (p. 5).

- No século XX:

"(...) em 1905, Mastbaum, referenciado como sendo português, estudou a composição mineral da raspa de cortiça (Graça, 1990b)." (p. 227).

"[Em 1935], Barceló (...), identificou os metais existentes na cortiça: cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), sódio (Na), manganês (Mn), bário (Ba), estrôncio (Sr), cobre (Cu), crómio (Cr) e titânio (Ti) (Crabbé, 1956; Dugelay, 1957; Gonçalves, 1954a, 1954b; Pes, 1976)." (p. 228).

"(...) [Em 1954] Gonçalves (...). Determinou para a cinza 1,0 a 1,6% (...)" (p. 231).

"Em 1985, Caldas, Ferreira e Borges (...). [estudaram] Os vários tipos de pó obtidos no processamento industrial (...) no que respeita à sua composição em (...) cinzas (Gil, 1986)." (p. 236).

"Mata e Marques (1986), aplicaram a absorção atómica num estudo da composição dos elementos minerais de vários tipos de cortiça e de desperdícios da sua transformação, tendo estudado também a influência da granulometria nessa determinação (Marques, 1986; Mata, 1986). Marques verificou que o teor de Ca, Mn, Fe e Pb são mais elevados no entrecasco do que no felema.

No ano seguinte, Rodrigues quantificou os principais grupos de constituintes e efectuou uma análise mineral em cortiça com defeitos característicos, que poderiam ter influência na sua composição química (Rodrigues, 1987)." (p. 237).

"Em 1996, Ferreira divulgou um estudo sobre o conteúdo de ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio em cortiça de diferentes proveniências, por espectrometria de absorção atómica electrotérmica, através de uma digestão prévia da cortiça numa mistura triácida e com recurso a modificadores químicos para a maioria dos elementos avaliados. A digestão com uma mistura triácida permitiu resolver um dos maiores problemas dos analistas até ao momento (Ferreira, 1996a)." (p. 238).

Na publicação de Luís Gil a que se reporta a presente exposição, segue-se, à evolução cronológica acima, um ponto no qual aquele autor mostra qual a “Composição Química Global da Cortiça” (p. 238). Ali, pode encontrar-se o seguinte: “(...) [A] “raspa” (...) apresenta uma composição marcadamente diferente em relação ao tecido suberoso, com a seguinte composição (Pereira, 1987; Prates, 1993): Cinzas- 9,8% (...). Na raspa [é] de referir (...) o elevado conteúdo de elementos minerais (...) (Pereira, 1987).” (p. 239)

“(...) Os teores de Ca, Mn, Fe e Pb são mais elevados no entrecasco do que na massa suberosa (Marques, 1986), sendo o teor global de cinzas respectivamente de 5,0% e 0,5%.

De qualquer modo, a constituição química da cortiça é ainda geralmente referida com os seguintes valores típicos (Guillemonat, 1960) [indicar-se-á apenas o referente a conteúdo inorgânico]: (...) cinzas = 5%”. (p. 239)

“Mais recentemente (...) (Graça, 1990b): (...) materiais azotados e inorgânicos = 2%.

Assim, a cortiça é constituída (Graça, 1990b; Prates, 1993) por componentes estruturais de forma polimérica complexa e extensa e componentes não estruturais. Estes últimos dividem-se em extractivos e não extractivos. (...) os segundos são constituídos por substâncias inorgânicas que formam as cinzas [e por compostos azotados] (...).” (p. 240)

A tabela síntese que compara a proporção de cinza em cortiça virgem (1ª tiragem) com a proporção de cinza em cortiça amadia (3ª tiragem), presente naquela publicação, revela os seguintes valores (Graça, 1990b; ICTM, 1990; Pereira, 1984a, 1988, 1993b; Rosa, 1989): Cortiça virgem- 0,7-1,5%. Cortiça Amadia- 0,6-3,0%. (...) o pó lenticular [sendo a lenticula uma estrutura, sob o estoma, que participa no contacto entre o exterior e o interior do tecido suberoso] contem mais cinza (...) [do que] a massa suberosa (Segura, 1957). (p. 240)

Refere ainda, de acordo com Ferreira, 1986 e Prates, 1993, que o teor em cinzas em percentagem do p[ê]so s[ê]co da amostra é, para refugo [má qualidade] cru de amadia (3ª tiragem): 1,6%; para apara de costa [face da casca contactante com o ar] de amadia cozida: 2,2%; para virgem (1ª tiragem) de falca [virgem tirada de pernada podada]: 1,1%; para virgem de árvores sêcas: 1,2%; e para aglomerado negro (cortiça expandida termicamente): 2,8%. (p. 241)

Os resultados referentes a determinações de componentes minerais presentes neste livro de Luís Gil, têm o seu surpreendente clímax (que marca bem a diferença de importância que o tema merece a este autor) no sub-sub-sub-capítulo, de título “Componentes minerais”, que lhes oferece, e que será parafraseado na quase totalidade seguidamente:

“A composição mineral da cortiça é usualmente referenciada globalmente, através do seu teor em cinzas, com valores habitualmente entre 1 e 4% (Marques, 1986).

Através da análise dos elementos existentes, verificou-se que o cálcio era o mais abundante, existindo ainda em proporções não vestigiais o sódio, o potássio, o fósforo, o ferro e o magnésio (Caldas, 1985; Mata, 1986). Características passíveis de relacionamento com a fraca fertilidade dos solos. (Rodrigues, 1987).

O teor de metais na cortiça após descortiçamento, apresenta os valores típicos declarados na tabela seguinte (Borges, 1988a; Caldas, 1985; Ferreira, 1996a; Lanuza, 1965; Marques, 1986; Pereira, 1987; Rodrigues, 1987).

Num destes estudos foram ainda encontradas quantidades vestigiais de cádmio, com um valor médio de 0,029 µg/g de cortiça (Ferreira, 1996a).

Tabela 1 - Ca, K, Mg, Fe, Na, Zn, P, Pb, Al, Cu em cortiça. (Gil, p. 255).

METAL	Concentração (% m/m)
Cálcio	0,038-0,625
Potássio	0,013-0,230
Magnésio	0,004-0,027
Ferro	0,003-0,070
Sódio	0,003-0,029
Zinco	0,001-0,005
Fósforo	0,025-0,035
Chumbo	0,001-0,005
Alumínio	0,003-0,054
Cobre	0,001-0,011

O teor de cinzas, quando determinado a partir de resíduos de cortiça obtidos na sua transformação industrial, é usualmente superior aos valores anteriormente indicados, devido sobretudo à existência de impurezas (Carvalho, 1968b; Gil, 1986).

No caso da raspa, e abordando apenas os elementos que têm maiores diferenças, temos como percentagem do peso sêco (Pereira, 1987):

Ca- 5,7%; Mg- 0,048%; Fe- 0,047%.

Num estudo efectuado, Caldas (1985), verificou que quanto à composição mineral, não se observavam diferenças significativas entre diferentes qualidades de cortiça. Já o aglomerado negro, comparativamente à cortiça amadia, apresenta teores superiores, sobretudo de sódio, ferro e cobre, e inferiores de potássio e cálcio (Mata, 1986).” (p. 254)

De todos os artigos históricos encontrados se retirou, também, a informação julgada pertinente. No que se segue pretende-se fazer a exposição daquilo que é

possível encontrar relacionado com a análise mineral da cortiça, onde cabe a determinação do teor em chumbo, num número de artigos que foi possível recolher durante o período de preparação deste trabalho, alguns dos quais saídos da biblioteca da cortiça da Unidade de Tecnologia da Cortiça do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, unidade esta da responsabilidade do Eng. Luís Gil, cuja recepção e disponibilidade se agradece.

Em Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Revisão bibliográfica, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 189, p. 242, Julho de 1954, encontramos aquele que é o primeiro de quatro artigos publicados de Julho a Setembro de 1954 no memorável boletim da Junta Nacional da Cortiça, por Manuel de Jesus Gonçalves, subordinado ao tema: Indústria, Química da Cortiça, revisão bibliográfica (primeiros dois); e, contribuição para o seu conhecimento, (últimos dois).

Neste número o autor reporta-se a Brugnatelli, 1787, para dizer que este reparou que a proporção de cinza resultante da incineração da cortiça de *Quercus suber*, é muito baixa (p. 242). Esta referência foi já feita na pequena introdução que inicia o capítulo presente deste trabalho.

Diz, ainda que Chevreul, 1815, sob a acção de água fervente, e sob pressão, obteve, entre outras coisas, combinações de ferro, cálcio e magnésio (p. 243).

Em Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Revisão bibliográfica, continuação, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 190, p. 280, Agosto de 1954, encontramos o artigo de continuação de Agosto onde é possível encontrar interessantíssimas referências para a história da análise mineral da cortiça. Diz Gonçalves que, segundo Kugler, 1884, a composição da cortiça de *Quercus suber* contém 0,5% de cinzas (p. 281). Dado de grande simplicidade se comparado com os que são atribuídos a Giustiniani, por Gonçalves, num pequeno texto que, pela sua importância, se reproduz na íntegra a seguir:

“Giustiniani, em 1900, publica o resultado das investigações levadas a cabo por Tasseli no laboratório de química agrícola da Universidade de Pisa. Este químico faz a análise do sobreiro, especialmente no que respeita às matérias minerais contidas nos seus diferentes órgãos com a pretensão de estabelecer o balanço que os dados analíticos e culturais lhe permitam supor existir entre a planta e o solo, pelo menos de uma maneira aproximada. Diz Giustiniani que, enquanto se pode com uma certa exactidão, fixar para a cultura das plantas herbáceas o peso dos materiais que cada colheita retira do solo, isso já é muito difícil para uma cultura florestal, dado que é preciso, neste caso, ter em conta os vários factores que podem por vezes escapar ao cálculo.

Na opinião dele, e para o caso da *Quercus suber*, é menos difícil chegar a resultados de certo valor, porque basta, nestas circunstâncias, calcular a quantidade de materiais tomados à terra pela planta

ao produzir a madeira e a cortiça amadia; uma vez que – acrescenta ele – a cortiça virgem quase não tem valor.

Apresenta em seguida os seguintes números, que não deixam de ter um certo interesse para nós, tanto mais que este trabalho não é referenciado em nenhuma das obras que tivemos ocasião de consultar.

Ei-los, referidos ao material sêco a 105°: (...) [para cortiça virgem:] 0,643% de matérias minerais. [para cortiça amadia:] 1,375% de matérias minerais.

Nas **matérias minerais** ele encontra, entre outros, os elementos seguintes:

Tabela 2 – Ácidos silicílico e fosfórico, Óxidos de potássio, cálcio, e, ferro e alumínio em cortiças virgem e amadia.

	Cortiça virgem	Cortiça amadia
Ácido silicílico	0,124%	1,375%
Ácido fosfórico	0,085%	0,096%
Óxido de potássio	0,095%	0,220%
Óxido de cálcio	0,080%	0,414%
Óxido de ferro e alumínio	0,127%	0,098%

“ (p.283)

Diz, ainda, que Zemplen, 1913, indica 4,12% de cinzas para a cortiça. (p. 284)

Encontra-se, para finalizar este artigo de Gonçalves, nova referência importante, onde se evidencia a importância atribuída em 1939 à composição mineral da cortiça, por Barceló:

“Em 1939 Barceló, a convite de Ribas, realiza a análise quantitativa e qualitativa dos elementos metálicos da cortiça, empregando métodos espectroscópicos. A partir de três amostras ele demonstra a presença de treze elementos: Ca, Mg, Fe, Al, K, Na, Mn, Ba, Sr, Li, Cu, Cr, e Ti [cabe aqui perfeitamente, referir a curiosidade de não pertencer a esta extensa lista o Pb...!], dos quais, como geralmente sucede na cinza das plantas, o cálcio é o mais abundante. Os oito seguintes encontram-se em quantidades discretas; os quatro últimos só existem em pequeníssimas quantidades.” (p. 285)

Em Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Contribuição para o seu conhecimento, continuação, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 191, p. 303, Setembro de 1954, começa Gonçalves, neste número, a descrição de um protocolo para a caracterização química da cortiça de acordo com procedimentos químicos não instrumentais, certamente ideais à época.

Destes dois artigos ressalta, no contexto do presente trabalho, a energia colocada na quantificação da cinza da cortiça, a utilização do método ANOVA (Analysis of Variance (Análise de Variância)) e, ainda, um pequeno texto, ainda hoje actual, que, na parte que refere os Métodos, faz uma excelente descrição do que é a análise química da cortiça, e que, por isso, se passa a mostrar:

“Se é facto que para o estudo químico-analítico de muitos materiais, se seguem nos laboratórios esquemas de análise normalizados que por serem internacionalmente aceites, conferem aos resultados a virtude de serem comparáveis - o mesmo não sucede com a cortiça. E a razão é simples: até ao presente,

os estudos químicos sobre esta substância nunca chegaram a constituir trabalho de rotina, mas sempre, ou quase sempre, **empreendimento de investigação**; acresce ainda que as técnicas clássicas utilizadas para outros produtos de origem vegetal falham, de modo mais ou menos evidente, na presença do tecido suberoso do sobreiro.

Por consequência, cada autor, ou estuda a cortiça por métodos inteiramente novos ou aplica-lhe – com maior ou menor sucesso – técnicas de análise já ensaiadas no estudo químico de materiais semelhantes (se acaso algum produto natural se pode considerar, mesmo quimicamente, similar à cortiça).” (p. 304)

Para além disto este artigo apenas diz, de importante no contexto do presente trabalho, que a determinação das cinzas foi feita por calcinação em mufla eléctrica, a 550 – 600°C, até peso constante, (p. 305), e que, da determinação da celulose resulta a possibilidade de calcular componentes minerais presentes no resíduo que a contém (p. 307).

Em Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Contribuição para o seu conhecimento, conclusão, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 193, p. 7, Novembro de 1954, Gonçalves conclui abundantemente, e com preocupação estatística, da qual se retirará, no contexto do presente trabalho, a informação relativa ao teor em cinzas da cortiça, única aproximação ao conteúdo mineral usada por este autor no artigo referido.

Gonçalves obtém, para 17 amostras aproximadamente representativas dos vários regimes de exploração e das várias condições ecológicas continentais portuguesas, um teor médio de 1,08% de cinzas, referida à cortiça seca a 100-105°C, que compara com os seguintes resultados históricos:

Tabela 3 – Cinzas em cortiça determinadas por seis autores históricos em seis datas.

Autor/ano	Cinzas/%
Kugler-1884	0,50
Giustiniani-1900	0,64
Zemplen-1913	4,12
Contreiras-1943	0,72
Cooke-1949	0,10-0,20
Gonçalves-1954	1,08

(p. 9)

Termina Gonçalves o respeitante a cinza com esta excepcional provocação:

“Pensamos em trabalho futuro fazer um estudo dos constituintes minerais da cortiça, pois talvez ele nos possa trazer informações interessantes, especialmente no que respeita à provável função catalítica de certos elementos no fenómeno da suberificação.” (p. 9)

Em Crabbé, Pierre, *Constitution Chimique du Liège*, Ing. Chim., Vol. 38, p. 3, 1956, vê-se que não apenas na investigação nacional é possível basear esta resenha histórica. Como prova este artigo, onde Crabbé refere: "(...) Guillemonat [1949] en France, Jensen [1954] en Finlande et Ribas [1952] en Espagne. A la lumière de leurs travaux, (...), le liège contient (...) [u]n partie insaponifiable comportant (...) quelques constituants minéraux[,] (p. 5) (...) identifiées dans les cendres de liège. Kügler (1884) [,] (...) le premier (...) et Barceló ensuite (1939) [,] ont montré que ces cendres ne représentent que 0,5 à 2,5 % du liège. A la suite de ces travaux, il semble que l'on puisse affirmer que les corps suivants ont été identifiés avec certitude : Na, Mg, Al, Ca, Fe, Mn, S, P, Si, Ba, et Sr. (p. 8)"

O que, numa tradução livre, poderá significar: À luz dos trabalhos de Guillemonat em França, Jensen na Finlândia e Ribas em Espanha, a cortiça contém uma parte insaponificável que comporta alguns constituintes minerais, identificados nas cinzas da cortiça. Kügler (1884), o primeiro, e Barceló em seguida (1939), mostraram que essas cinzas não representam mais do que 0,5 a 2,5 % da cortiça. Depois dos seus trabalhos, parece poder afirmar-se que os seguintes corpos foram identificados com precisão: Na, Mg, Al, Ca, Fe, Mn, S, P, Si, Ba, e Sr.

Interessa notar que: Na, Mg, Al, Ca, Fe, Mn, Cu, Li, Ba, Sr, Cr, Ti e K, são os elementos que (Gonçalves, Nº 190, p. 280, Agosto de 1954) atribui à identificação de Barceló. Algo aconteceu a Cu, Li, Cr, Ti e K, substituídos por S, P e Si!! Erro na citação, ou incredulidade dos autores? Talvez a segunda, misturada ou não com algo de criatividade do autor francês (ou quiçá do português), já que a expressão "il semble que l'on puisse affirmer que les corps suivants ont été identifiés avec certitude" parece muitíssimo cautelosa.

Ainda que também Vieira Natividade, p. 170, diga que sete dos metais de Barceló haviam sido estudados por Kügler, bem menos (ou mais) dos que lhe são atribuídos pelo autor francês, ao referir-se àqueles elementos como tendo sido identificados nos trabalhos de ambos, Kügler e Barceló. De estranhar que a lista do autor francês não inclua K, já que Vieira Natividade diz: "O cálcio e o potássio são os elementos que se encontram em maior quantidade nas cinzas." (Vieira Natividade, p. 170). Por sua vez Gil diz de Barceló que "[Em 1935], Barceló (...), identificou os metais existentes na cortiça: cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), sódio (Na), manganês (Mn), bário (Ba), estrôncio (Sr), cobre (Cu), crómio (Cr) e titânio (Ti) (Crabbé, 1956; Dugelay, 1957; Gonçalves, 1954a, 1954b; Pes, 1976)." (Gil, p. 228). O que, desta feita, permite apontar, delicadamente, o talvez pseudo-erro de Gil (já que refere várias fontes). Uma vez que da exacta leitura de Crabbé se assegura fazer

Crabbé referencia apenas ao aqui indicado. Portanto com supressão de K, Cu, Cr e Ti, e inclusão de S, P, Si e Fe.

Assim sendo, são comuns às três citações Na, Mg, Al, Ca, Mn, Sr e Ba. Parece evidente haver, neste assunto, a dificuldade de não ser acessível a fonte original, mas apenas aquelas que da primeira beberam; abrindo a hipótese de que alguém possa ter feito uma leitura especialmente obtusa das mesmas...

Em Dugelay, A., A Química da Cortiça, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 225, p. 257, Julho de 1957, mantém-se o correr deste caminho cronológico na senda gaulesa, neste artigo publicado em português por Dugelay (Conservateur des Eaux et Forêts à Nice (Conservador das Águas e Florestas em Nice)).

De acordo com Dugelay dos trabalhos de Brugnatelli, em Itália, 1787, de Chevreuil, em França, trinta anos mais tarde, e de Bouillon-Lagrange, Bussy e Boussingault, em França, no decorrer do século XIX, resultou a identificação, na composição química da cortiça, de 8% em taninos, matérias corantes e sais minerais.

Também Kugler, na Alemanha, 1884, e Klauber, 1920, chegaram a resultados nos quais vanilina, ácido felónico, ácido tânico, diacrílico, etc., constituíam 1% (podendo-se dizer que a parte mineral só seria susceptível de caber em etc., como neste trabalho se referiu a respeito doutro autor que cita Dugelay!). (p. 258)

Já trabalho contemporâneo deste em revista, de Guillemonat, atribui à água, cinzas e indoses, 10%. (p. 260)

"Finalmente, a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kugler, Barceló, Ferreira, etc., revelar a presença de numerosos metais: cálcio e potássio, os que mais abundam nas cinzas da madeira [*ipsis verbis*] do sobreiro, e ainda manganês, ferro, magnésio, alumínio, sódio, bário, estrôncio, cobre, lítio, cromo e titânio." (p. 261) Esta última de acordo com referência supra de Gonçalves.

Mantém-se clara a total ausência de interesse pela determinação de chumbo em cortiça, até à data do artigo em referência.

Em Lanuza, Júlio Marcos de, Estudos sobre o Sobreiro. "*Quercus suber L.*", Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 314, p. 235, Dezembro de 1964, observa-se que também o espanhol Lanuza refere o trabalho de Kugler, em 1884, num estudo bibliográfico químico que a Junta Nacional da Cortiça decidiu publicar no seu boletim, depois de haver já ter sido publicado em publicação análoga espanhola, onde revela um teor de cinzas de 0,5 % (p. 236).

Em Lanuza, Júlio Marcos de, Estudos sobre o Sobreiro. "*Quercus suber L.*", conclusão, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 316, p. 25, Fevereiro de 1965, Lanuza aponta as características e projectos da química suberícola espanhola, deixando, em referência ao programa das investigações conduzidas por ele, a intenção de incluir:

"Uma análise parcial do primeiro grupo isolado (substâncias minerais) que identifiquem, qualitativa e quantitativamente os elementos minerais integrados na cortiça e a sua possível influência no desenvolvimento desta matéria-prima." (p. 26)

Também deixa, como conclusões, as seguintes considerações, importantíssimas no âmbito do presente trabalho:

"- Foi demonstrado, qualitativamente por via espectral, existirem nas cinzas da cortiça os seguintes elementos, indicados aqui por ordem de quantidade: cálcio, sílica, sódio, magnésia (*ipsis verbis*), potássio, bário, manganês (*ipsis verbis*), estrôncio, ferro, alumínio, cromo (*ipsis verbis*), titânio e lítio. O elemento cobre não pôde ser detectado com a técnica que foi usada. Existem dúvidas sobre a possível presença de boro e de bismuto.

Sob o ponto de vista quantitativo foram estudadas, por via espectral, as percentagens de ferro, sódio, manganês, magnésio, estrôncio e cromo (*ipsis verbis*).

A concentração de ferro oscila entre 0,0025 e 0,0122 gr por cem de cortiça, concentração que se aproxima da que foi apresentada por Kugler, sendo relativamente mais importante, de um modo geral, nas amostras colhidas com orientação a Sul.

A concentração de magnésio (*ipsis verbis*) oscila entre 0,02 e 0,004 por cem. De qualquer forma, quere-nos (*ipsis verbis*) parecer ser esta percentagem inferior à concentração que julgamos necessária para a vida do sobreiro, pelo que interpretamos este resultado como sendo apenas possível em virtude da deslocação deste metal para as zonas activas do vegetal quando começa o período de suberização.

O sódio aparece em proporções de 0,1 a 0,01 por cento, sendo encontrado em maiores quantidades nas províncias centrais de Toledo e Sevilha, o que parece contrário às ideias clássicas que relacionam o teor deste metal com a proximidade a que esta essência se encontra do mar. A percentagem bastante elevada que encontramos leva-nos a pensar no seu papel como neutralizante das quantidades relativamente grandes dos ácidos formados na cortiça antes da sua transformação em suberina.

O manganês aparece em percentagens de 0,001 a 0,01 por cento confirmando-se ser excessivo o resultado dado por Kugler que, dizendo encontrar 20 por cento deste metal nas cinzas da cortiça, o colocava em lugar de excepção. Nem mesmo nas amostras de cortiça procedentes de sobreiros vegetando em solos com elevado teor de manganês, foi possível chegar a semelhantes resultados.

- Quanto à qualidade da cortiça, as análises dos seus elementos minerais não estabeleceram diferenças que possam servir de norma para uma classificação por via química. Os resultados para as diversas províncias e quantidades sobrepõem-se, e até mesmo dentro de uma mesma província as diferenças dos resultados apresentam uma irregularidade que tornam impossível tentar uma interpretação normalizada.

No entanto, em todos os elementos analisados, há um factor comum que ainda não conseguimos explicar com os dados que até agora temos. É o conteúdo de cada um dos metais diminuir ao passarmos da 1ª para a 2ª qualidade, aumentando depois sucessiva e rapidamente quando se passa para a qualidade inferior, 3ª para 4ª, e assim sucessivamente.

Este estudo de qualidade oferece pois cerros extremos que talvez aconselhem uma colheita de amostras exclusivamente destinadas a este fim para serem objecto de um estudo mais profundo" (p. 27 e 28)

Nisso estamos caro Lanuza, ecológica e produtivamente falando, mas talvez não só...

Em Silva Carvalho, J. da, Química da Cortiça; II-Análise sumária do pó fino da granulação para aglomerado, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 360, p. 187, Outubro de 1968, vê-se que em 1968 é publicado no BJNC um original trabalho cuja intenção é caracterizar, não o material cortiça, mas sim o material pó fino da granulação de cortiça para aglomerado. Este pó é o excesso, que não o grânulo, e tinha, à data da publicação, a função de ser "simples e rudemente aplicado como fonte de energia calorífica" (p. 187).

Da caracterização química efectuada por ocasião do trabalho em revista diz-se obter os seguintes produtos valorizáveis: Terpenos, Taninos e Poliésteres. E ainda, do resíduo da utilização do pó para obtenção daqueles, diz-se poder fazer "carvão activado" (p. 189) (o que, curiosamente, é tentado no departamento de química da Universidade de Évora).

Mas, mais importante no contexto desta resenha histórica, ainda que perfeitamente acessório no contexto do artigo em análise, é a determinação dum teor em cinzas, neste material chamado pó fino da granulação, de "5% dum resíduo lenhoso cortical" (p. 188) que constituía "66.2% do pó" (p. 188) original, resultando em 3,31% do pó original, a adicionar a 6.9% de cinzas determinados inicialmente (p. 188). O que daria 6,933% de cinza. De referir que a leitura da tabela em referência não é clara devido à presença de números presumivelmente percentuais que implicam uma soma para além dos valores próximos de 100 lá indicados.

Em Pes, A., Lissia, F., Extracção de Cera e de ácidos gordos da cortiça, uma instalação piloto em vidro Duran 50, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 452, p. 135, Junho de 1976, empreende-se uma viagem até ao ano de 1976, quando, a revista Cortiça, Boletim do Instituto de Produtos Florestais, publica um trabalho realizado na Estação Experimental do Sobreiro de Tempio Pausania, em Itália, em 1972, onde, um estudo sobre Ceras e Ácidos Gordos permite adicionar ao rol de autores cronologicamente referidos, autores do país que, com França, Espanha e Portugal, completa o grupo dos quatro países europeus produtores suberícolas.

Na introdução deste trabalho é possível ler que, no que respeita ao teor mineral da cortiça, estes autores referenciam o seguinte:

"Kügler, em 1884, (...) determina [a percentagem de] cinza. (...) Em 1900 Giustiniani identifica na cortiça algumas substâncias minerais. (...) em 1939 (...) Barceló (...) identificou os metais da cortiça por via espectroscópica. Em 1945 (...) Guillemonat [refere:] -água, cinzas e outras substâncias: 10%" (p. 135 e 136).

Em Caldas, M.M., Ferreira, J.M.L., Borges, M.A., Labcork, Laboratório de Investigação e Desenvolvimento do Grupo Amorim, Abordagem sobre a caracterização química da cortiça nas várias etapas do processamento industrial, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 560, p. 549, Junho de 1985, observa-se a mais lata das abordagens químicas modernas encontradas, esta envolve preocupação, além de química, histológica e citológica, também histórica, e, dentro da química, discute a orgânica e a inorgânica, além de bioquímica e microbiológica.

Diz-se: "Teor em cinzas – elementos metálicos: As cinzas de granulado cru, cozido e estacionado foram obtidas segundo a norma ASTM D-871.

A pesquisa de elementos metálicos foi feita a partir das cinzas, por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 4 – Cinzas em cortiça crua, cozida e estacionada de 1º, 3º e 5º classe.

Teor em cinzas (% p[ê]so s[ê]co)

	Crua	Cozida	Estacionada
1ª Classe	2,10	2,05	2,03
3ª Classe	1,94	2,04	1,88
5ª Classe	1,86	1,90	2,11

Tabela 5 – Ca, Mg, Fe, K, Na, Cu, Zn, Mn e Cd em cortiça de 1º, 3º e 5º classe.

Teor em elementos metálicos (% p[ê]so s[ê]co)

	Ca	Mg	Fe	K	Na	Cu	Zn	Mn	Cd
1ªClasse	0,4650	0,0260	0,0140	0,0430	0,0110	0,0010	0,0050	0,0030	<0,00001
3ªClasse	0,4630	0,0210	0,0150	0,0450	0,0100	0,0008	0,0027	0,0030	<0,00002
5ªClasse	0,5755	0,0270	0,0135	0,0465	0,0095	0,0007	0,0035	0,0035	<0,00001

" (p. 557)

Em Mata, F., Marques, V., Pereira, H., Centro de Estudos Florestais, Influência da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça, Boletim do

Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 569, p. 68, Março de 1986, temos um estudo excepcionalmente focado, este que pretende pôr as bases para a caracterização química total da cortiça, nomeadamente diferenças virgem/amadia, tendo como ponto de partida o conhecimento da influência que a necessária granulação da cortiça pode ter na determinação da sua composição mineral.

Anuncia-se a determinação de Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, e Pb por Espectrometria de Absorção Atómica com PYE UNICAM SP9 e de P por Espectrofotometria a 375 nm com PERKIN ELMER 550, após granulação (com moinho de martelos (de material não indicado)), incineração e digestão ácida, mas, infelizmente, em nenhum momento há referência aos resultados para o Pb.

É usada uma amostra de cortiça amadia (de 3ª extracção) e outra de aglomerado negro de cortiça (produto fabricado a partir de granulado de cortiça, expandido e aglutinado por aquecimento sob pressão, sem adição de ligante estranho à cortiça (Gil, 1998, Anexo 1)).

Por ser muito rara a apresentação do resumo do protocolo usado, faz-se a citação integral do apresentado neste artigo:

"Os ensaios foram realizados em cortiça de reprodução amadia cozida e em aglomerado negro de cortiça provenientes de uma unidade industrial corticeira.

As amostras foram trituradas no laboratório em moinhos de martelo e classificadas em peneiros nas seguintes fracções granulométricas: 20/30 mesh, 60/80 mesh, e 80/140 mesh.

Em cada fracção granulométrica foram determinados os elementos Na, K, Ca, Mg, Mn, P, Cu, Zn, Fe e Pb [este não apresentado nos resultados, como já foi referido] em amostras de 0,5 g para determinação dos seis primeiros elementos e de 3 g determinação dos restantes elementos.

A incineração das amostras foi realizada em cápsulas de sílica a 450° C durante 6 horas, utilizando para as amostras de 3 g um aumento progressivo de temperatura com patamares a 150° C e 300° C de modo a evitar perdas por combustão violenta. As cinzas foram determinadas gravimetricamente e dissolvidas em 10 ml de HCl 3N, efectuando-se seguidamente a evaporação até à secura e repetindo a evaporação mais duas vezes com o mesmo volume de ácido, sendo a última evaporação incompleta. Com o volume restante desta última evaporação fizeram-se soluções aquosas de 100 ml para os ensaios que partiram de 0,5 g e de 50 ml para os ensaios de 3 g.

Após eventual diluição de modo a situar a concentração de cada solução dentro das utilizadas para o respectivos padrões, os elementos metálicos foram determinados em espectrofotómetro de absorção atómica PYE UNICAM SP9. O fósforo foi determinado em espectrofotómetro PERKIN ELMER 550 no comprimento de onda de 375 nm." (p. 69)

A hipótese geradora do trabalho é a heterogeneidade da cortiça em função da existência de poros, de dimensão e frequência variável, em grande parte preenchidos por material pulverulento [que se depreende mais mineralizado].

É revelado que a distribuição de frequência é Normal para as classes 20/30, 30/40, 40/60, 60/80 e 80/140 mesh, com 40 a 50% da massa em 30/40 mesh, para ambas as amostras.

A tendência encontrada é para o aumento do teor nos vários metais com a diminuição da granulometria, sendo máxima no Fe com 6 vezes mais para a fracção mais fina do que na mais grossa, em aglomerado negro.

Quando medido o erro relativo à média ponderada de todas as fracções amadias, verifica-se ser inferior a $\pm 10\%$ para 30/40 mesh, fracção esta apontada como preferível (ou outra de máxima massa), ainda que microelementos devam ser medidos na massa total triturada.

Apresenta o seguinte quadro para a "Composição mineral da cortiça amadia e do aglomerado negro de cortiça (média ponderada dos resultados da análise de todas as fracções granulométricas)" (p. 72):

Tabela 6 – Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, e P em cortiça amadia e aglomerado negro.

Teor, $[(10^{-3} \%)^{-1}]^4$ da cortiça (p[ê]so s[ê]co)

	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	P
Cortiça amadia	29,1	231	625	24,9	7,03	8,70	0,73	0,77	24,6
Aglomerado negro	41,3	151	394	29,0	5,74	30,4	1,25	0,95	31,9

Em Marques, V., Mata, F., Pereira, H., Composição química mineral dos desperdícios de cortiça provenientes da indústria de granulados, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 574, p. 233, Agosto de 1986, vê-se que com a colaboração de duas unidades industriais, em vários pontos do seu processamento industrial, com a utilização de granulado de cortiça, e também, com utilização de 3 amostras de cortiça amadia, 3 amostras de entrecasco (raspa (i.e. casca contactante com atmosfera na árvore)) e 2 amostras de felema (aquela parte da cortiça da qual é feita a rolha) foi possível a esta equipa reafirmar um teor em cinzas de 5 e 0,5% em raspa e felema, bem como concluir da composição relativa em vários metais e que "as diferenças de composição verificadas entre os desperdícios poderão ser parcialmente explicadas pela diferença de composição da "raspa" (entrecasco) e da "cortiça" (felema). Se atendermos que a dureza apresentada pelo entrecasco é superior à do felema é de esperar que o entrecasco seja mais facilmente triturado e reduzido a granulometria mais baixa pelo que as fracções mais finas deverão ser em média mais ricas nos elementos metálicos. Deste modo o maior teor de alguns elementos minerais

⁴A leitura da tabela faz-se do seguinte modo: $(10^{-3} \%)^{-1}$ pêsô sêco = X \Leftrightarrow pêsô sêco = X $10^{-3} \%$.



nos desperdícios industriais de granulação poderá ser explicado pela presença em maior quantidade de raspa de cortiça." (p. 235).

Foram estudados, da 1ª unidade industrial, os grupos: BM, de diâmetros de 0,2 a 0,5 mm, apresentando-se num estado bastante limpo, VP rotex, constituído maioritariamente por pó antes da ida aos rotexs, após as fases de trituração e moagem, o mais escuro e que inclui maior número de raspas e o VP filtro, com um pó muito mais claro e leve, obtido na fase final de fabricação e constituído exclusivamente por tecido suberoso. Da 2ª unidade industrial veio pó e raspa.

Determinou-se Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb por Espectrometria de Absorção Atómica e P por Espectrometria de Absorção Molecular.

Tabela 7 – Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, P e cinzas em cortiça amadia, entrecasco, felema e aglomerado negro, desperdícios de cortiça e granulado de cortiça.

Composição química mineral da cortiça e dos desperdícios e granulados da indústria de granulados de cortiça

Cortiça amadia			Entrecasco			Felema		Elementos Minerais [[$(10^{-3}\%)^{-1}$]] ⁵	Desperdícios de cortiça					Granulado de Cortiça 0,5-7 mm
Amostra									1ª Unidade industrial			2ª Unidade industrial		
1	2	3	1	2	3	1	2		Filtro	Rotex	BM	Raspa	Pó	
9,20	27,7	15,5	12,7	91,2	18,7	37,3	62,7	Na	31,70	26,90	25,70	27,00	42,10	27,00
143	299	122	49,0	116	156	163	230	K	323,0	245,0	225,0	294,0	409,0	208,0
607	604	806	901	982	588	319	430	Ca	435,0	1012	905,0	669,0	417,0	384,0
16,4	19,5	21,3	16,0	22,2	36,7	21,7	23,6	Mg	30,50	43,00	37,20	29,20	25,50	20,20
5,19	4,22	3,79	6,18	7,60	2,00	3,37	3,74	Mn	7,660	13,32	12,27	9,990	7,190	3,490
22,0	4,80	6,90	15,9	13,9	42,2	4,00	8,33	Fe	10,80	29,10	5,300	46,20	54,30	11,70
1,10	0,99	3,15	0,61	3,48	0,82	1,01	8,12	Cu	1,180	0,970	1,170	0,840	1,310	0,950
0,39	0,34	0,72	0,69	1,20	1,49	0,38	0,86	Zn	0,760	1,410	0,470	0,710	1,460	0,540
1,02	2,95	3,70	4,79	9,02	7,34	4,40	5,58	Pb	2,500	14,33	1,330	3,660	4,130	4,160
31,9	28,2	35,7	63,0	53,4	68,5	25,5	31,1	P	35,00	30,30	27,60	30,60	56,00	25,50
1220	1640	3700	4460	5130	5430	450	640	Cinzas	2090	3960	2990	2400	2440	2850

Os autores parecem não se interessar pelos valores apresentados para alguns metais, entre os quais o Pb, terem maior concentração no felema no que na cortiça com raspa, o que se estranha imenso, por contrariar a tese que apresentam, o que

⁵A leitura da tabela faz-se do seguinte modo: $(10^{-3}\%)^{-1}$ pêso sêco = X \Leftrightarrow pêso sêco = X $10^{-3}\%$.

deveria merecer um comentário, ou no mínimo a manifestação de alguma atenção para esta particularidade.

Em Gil, L., Santos, J., Florêncio, M.I., Identificação e caracterização de vários tipos de pó obtidos no processamento industrial da cortiça, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 575, p. 255, Setembro de 1986, lê-se que esta publicação apresenta vários parâmetros determinados em pós de tipos A a F, de acordo com a classificação ali usada, um dos parâmetros sendo o teor em cinzas (% m/m).

É possível verificar que as condições de produção dos ditos pós promovem teores em cinzas nos vários pós que variam de 0,85% a 5,97% (tipo B) com desvios padrões de 0,23 a 1,22% respectivamente.

A este respeito ressalta que se notou "uma tendência para (...) pós originados na fase de granulação, e nomeadamente o tipo B, terem um maior teor em cinzas, o que poderá corresponder a um maior teor de costas [face da cortiça contactante com o ar], barrigas [face da cortiça contactante com o interior da árvore] e terras [partículas castanho-avermelhadas nos canais lenticulares (estes permitem trocas gasosas entre o interior e o exterior da cortiça)]." (p. 260). Este maior teor em cinzas dificulta o aproveitamento energético, de acordo com os autores.

Em Martins Rodrigues, A., Química da cortiça – contribuição para o seu estudo, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 583, p. 23, Maio de 1987, vê-se que Martins Rodrigues, em 1987, mostra ensejo de iniciar a caracterização completa da cortiça da árvore, para o que fez publicar um conjunto extenso de resultados, tanto orgânicos como inorgânicos.

Quanto à análise mineral diz:

"Os elementos analisados foram o potássio, sódio, cálcio, magnésio, manganês, ferro, crómio, cobre e zinco, em amostras de pó de cortiça de todas as classes granulométricas, excluindo a raspa. Amostras de cerca de 3 g foram submetidas a mufla a 600°C ao que se seguiu um ataque das cinzas com uma solução de HCl 50% v/v até quase secura. O extracto foi recuperado com uma solução de HCl a 5% v/v para um balão de 50 ml. A amostra assim preparada foi analisada num espectrofotómetro de absorção atómica Perkin Elmer 5000.

Para a determinação do fósforo foi feito o ataque do pó na mufla a 450°C, seguindo-se reacção com HCl análoga à anterior. Em seguida tomaram-se 10 ml de solução e adicionaram-se 25 ml de solução de vanadomolibdato de amónio e perfez-se, com água bidestilada, [para o] volume de 100 ml. Ao fim de 15 min procedeu-se à sua leitura em espectrofotómetro UV/VIS Unicam SP500 a 436 nm." (p. 23 e 24).

De notar não ter sido feita análise a chumbo, e o uso de Espectrometria de Absorção Atómica e de Espectrometria de Absorção Molecular. (Da primeira também se fala neste trabalho.)

Diz também que: "Verifica-se ser o teor de elementos minerais da cortiça, à excepção do cobre, inferior aos dados citados na bibliografia para órgãos de *Quercus suber* (sobreiro) fisiologicamente activos, como folhas, ramos, flores e frutos, após a queda. Os teores de elementos minerais, destacando-se neste aspecto o cálcio e o magnésio, da cortiça de *Quercus suber* são baixos quando comparados com dados referentes à casca do tronco de *Quercus robur* (3,4% e 0,3% respectivamente), o que no caso concreto poderá estar, também, relacionado com a baixa fertilidade do solo do montado. Reforça-se a noção de que o cálcio e o potássio são os elementos mais abundantes. No caso das cortiças das amostras 3.4 e 3.8 o teor superior em manganês relativamente aos dados por nós disponíveis poderá estar relacionado com o carácter preguento (cortiça muito dura) e com a zona de proveniência, tendência esta susceptível de confirmação. Refira-se, finalmente, a disparidade de valores entre as duas cortiças da mesma árvore na maioria dos elementos. Tal disparidade terá origem em factores intrínsecos à própria árvore." (p. 24).

Evidencia-se a ênfase posta na variabilidade química mineral, mesmo entre amostra cercanas. Apresenta também a seguinte tabela:

Tabela 8 – K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Cr, Cu, Zn e P em cortiça amadia, secundeira, 3.8 e 3.4.
Análise mineral

(em $[(10^{-3} \%)^{-1}]^6$ de substância s[ê]ca)

	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe	Cr	Cu	Zn	P
Amadia	29,0	7,79	221	11,0	1,12	8,00	0,34	1,26	5,20	11,6
Secundeira	95,7	9,63	159	5,45	0,43	3,78	0,08	0,79	0,28	12,8
Cortiça 3.8	195	7,66	196	24,0	10,0	28,3	0,12	1,00	0,32	32,1
Cortiça 3.4	134	3,43	115	7,02	8,65	3,47	0,13	1,31	0,18	39,8

Em Pereira, H., Composição química da raspa em pranchas de cortiça de produção amadia, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 587, p. 231, Setembro de 1987, uma análise inorgânica e orgânica comparativa do tecido da cortiça e da sua raspa (sendo esta aquela parte da cortiça não virgem (já uma vez tirada) que contacta com a atmosfera exterior à árvore) é feita.

Refere-se, quanto à composição inorgânica, que "o teor em cinzas da raspa é muito elevado, com um valor médio de 9,8% em comparação com 1,3% na cortiça. A composição mineral mostra que grande parte dos materiais inorgânicos da raspa é

⁶A leitura da tabela faz-se do seguinte modo: $(10^{-3} \%)^{-1}$ pêso sêco = X \Leftrightarrow pêso sêco = X $10^{-3} \%$.

constituíd[a] por compostos de cálcio, elemento que representa 5,7% da raspa. As diferenças entre a composição mineral da raspa e da cortiça são especialmente marcadas em relação aos teores em cálcio e em manganês: a raspa possui 12 vezes mais cálcio e 5 vezes mais manganês do que a cortiça. Também o sódio, o potássio, o magnésio, o ferro e o zinco se encontram em maiores concentrações na raspa." (p. 232). Quanto à técnica analítica usada para a análise mineral diz-se: "...foram efectuadas segundo métodos anteriormente descritos (Pereira, H., 1982. [Studies on the chemical composition of virgin and reproduction cork of *Quercus suber* L., Anais [do] Instituto Superior de Agronomia (Lisboa) Vol. XL: 17-25], 1987 [Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L., Wood Sci. Techn.,])" (p. 232), nos quais é possível confirmar não haver qualquer referência ao modo de análise mineral usado. Três importantes conclusões resultam deste artigo:

Imperatividade do destaque da raspa previamente à análise química da cortiça. Influência do conteúdo mineral da raspa na abrasão dos elementos de corte industriais. Maior labilidade térmica da raspa, por comparação com a cortiça, devido à presença de suberina nesta última, e consequência industrial na produção de aglomerado negro (produto fabricado a partir de granulado de cortiça, expandido e aglutinado por aquecimento sob pressão, sem adição de ligante estranho à cortiça (Gil, 1998, Anexo 1)). A composição mineral da raspa e cortiça apresentada neste artigo é:

Tabela 9 – Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Pb e P em raspa e em cortiça.

[[$(10^{-3} \%)^{-1}$ pêso sêco] ⁷		
	Raspa	Cortiça
Na	33,00	16,00
K ⁸	68,00	220,0
Ca	5700	480,0
Mg	48,00	23,00
Mn	31,00	6,100
Fe	47,00	14,00
Zn	1,500	0,300
Cu	1,900	1,400
Pb	0,900	0,700
P	36,00	3,400

(p. 232)

⁷A leitura da tabela faz-se do seguinte modo: $(10^{-3} \%)^{-1}$ pêso sêco = X \Leftrightarrow pêso sêco = X $10^{-3} \%$.

⁸ Estes valores são contrariados pela menção à superioridade da raspa no texto original.

Em Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Ciência e Tecnologia dos Materiais, p. 86, 1988, publicação de mérito amplamente conhecido no âmbito da Ciência e Tecnologia de Materiais, apresenta um capítulo referente à Cortiça, de autoria de Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., onde apresenta o seguinte quadro:

Tabela 10– Ca, K, Mg, Fe, Na, Zn, Mn e Cu em cortiça.

Metal	Concentração (%)
Cálcio	0,450
Potássio	0,045
Magnésio	0,025
Ferro	0,015
Sódio	0,010
Zinco	0,003
Manganésio	0,003
Cobre	0,001

Teor de metais na cortiça (após descortiçamento)

(p. 86)

Em Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes, Ferreira, Margarida A., Determination of Cooper, Iron, Aluminium, Lead, and Cadmium in Cork Stoppers by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol 8, June 1993, é publicado, por uma equipa do Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, um artigo de intenção claramente analítica, apresentado numa revista da especialidade de Espectrometria de Absorção Atómica, artigo este que oferece o resumo de um protocolo de determinação de Cobre, Ferro, Alumínio, Chumbo e Cádmiio em Rolhas de Cortiça, que é neste artigo utilizado para produzir resultados possibilitadores de estudar a interferência produzida por cada metal em solução (estudo este apresentado com excepcional contenção neste artigo), bem como possibilitadores de estudar a validade do método recorrendo a ensaios de recuperação e à determinação da precisão pela repetição de 20 leituras para cada elemento em uma alíquota de digesto de amostra de rolha de cortiça (precisão do método analítico) e fazendo, também, uma leitura para cada elemento em cada uma de 20 alíquotas da mesma amostra de rolha de cortiça (precisão do procedimento

total), tendo sido também determinado o limite de detecção correspondendo a 3 vezes o desvio padrão do ruído de fundo obtido em 20 determinações em HNO₃ 0,2%. É apresentada a optimização da temperatura da câmara de grafite com plataforma de L'vov.

Tabela 11– Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.

Parâmetro	Al			Cd			Cu			Fe			Pb		
	10	25	50	0,5	1	2	10	25	50	5	10	20	2,5	10	25
Concentração adicionada/ $\mu\text{g l}^{-1}$															
Número de ensaios = n	9	6	8	7	7	7	10	7	10	8	9	9	6	10	7
Recuperação \pm DP (%)	95 \pm 5	85 \pm 4	89 \pm 5	95 \pm 3	94 \pm 4	92 \pm 7	94 \pm 6	91 \pm 4	98 \pm 2	93 \pm 4	90 \pm 4	92 \pm 4	71 \pm 5	96 \pm 2	96 \pm 2

Tabela 12– Resultados de precisão (dados como desvio padrão relativo), limites de detecção e intervalos de linearidade para Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.

Elemento	DPR (%)		LD/ $\mu\text{g l}^{-1}$	IL/ $\mu\text{g l}^{-1}$
	Procedimento Total (n=20)	Método Analítico (n=20)		
Al	15,0	3,0	1,5	1,5-50
Cd	7,1	1,4	0,4	0,4-2,0
Cu	11,4	2,8	0,6	0,6-50
Fe	9,4	1,4	0,8	0,8-50
Pb	9,5	1,4	1,1	1,1-75

O controlo da contaminação foi feito do seguinte modo:

"Todos os materiais em poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), pipetas, pontas de micropipeta e recipientes do amostrador automático foram imersos 24h em HNO₃ 15% v/v recém preparado e passados abundantemente por água duplamente desionizada antes de serem usados." (p. 655)

A preparação da amostra foi feita do seguinte modo:

"Aproximadamente 500 mg de cortiça granulada rigorosamente pesada foram colocadas em contentores PTFE com uma mistura de 10 ml de HNO₃, 5 ml de HCl e 1ml de HF, concentrados, e aquecidas até à secura numa placa térmica. Posteriormente porções de 10 ml de HNO₃ e 5 ml de HCl foram adicionadas ao resíduo e a mistura foi evaporada até à secura novamente. Após arrefecimento, o resíduo foi dissolvido em 0,5 ml de HCl concentrado e diluído para 25 ml com água num recipiente calibrado. Para as determinações de Al, Cu e Fe foi necessária posterior diluição, dependendo das concentrações desses metais." (p. 655). As condições analíticas foram as da tabela 13.

"As especificações paramétricas do Espectrómetro e o programa da câmara de grafite usados com tubos de grafite revestidos por grafite pirolítica e plataformas de L'vov (Perkin-Elmer) são dados na tabela seguinte. Foi usado Árgon para proteger e purgar os tubos de grafite, com um rácio de fluxo interno de 300 ml min⁻¹. O modo de medição foi a absorvância integrada para todos os elementos.

Para a determinação dos metais, o amostrador automático foi programado para pipetar sequencialmente 10µl da solução modificadora e 15 µl de amostra (solução padrão de cortiça [assim é designada pelos autores]) e colocados simultaneamente na superfície da plataforma. (...) Cd e Pb foram medidos na solução inicial do material digerido e Al, Cu e Fe após diluição conveniente (1+49)." (p. 656)

Quanto a "condições instrumentais e programas da câmara de grafite para a medição de Al, Cd, Cu, Fe e Pb em rolhas de cortiça, os seguintes parâmetros foram comuns: processamento do sinal da área do pico; tubos de grafite revestidos com grafite pirolítica com plataforma de L'vov; volume de injeção de 15 µl; paragem do gás na etapa de atomização, com potência máxima; e 10 µl de modificador químico, excepto para cobre. Modificador químico: Al, 0,03 mg Mg(NO₃)₂; Fe, 0,01 mg Mg(NO₃)₂; Pb, 3 g l⁻¹ Pd + 2 g l⁻¹ Mg; e Cd, 0,15 mg NH₄H₂PO₄:

Tabela 13– Programa de atomização electrotérmica para Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.

Parâmetros	Al		Cd		Cu		Fe		Pb	
Comprimento de Onda/nm	309,3		228,8		324,8		248,3		283,3	
Temperatura de secagem/°C	130	300	130	300	130	300	130	300	130	300
Rampa/s	10	10	10	10	5	10	10	10	10	10
Patamar/s	10	10	10	20	10	10	10	10	20	20
Temperatura de incineração/°C	1600		500		1400		1400		1300	
Rampa/s	10		30		10		30		30	
Patamar/s	30		30		30		30		30	
Temperatura de atomização/°C	2500		1300		2200		2400		1800	
Rampa/s	0		0		0		0		0	
Patamar/s	4		4		4		4		4	

" (p.657)

Do apresentado, de forma excepcionalmente contida, já referido estudo de interferentes pode ler-se o seguinte: "O efeito do conjunto de metais no sinal de absorvância de cada metal individual foi avaliado. Os cinco metais foram determinados

numa amostra de cortiça representativa e os seus níveis variaram de poucos ppb (45 e 54 ppb para Cd e Pb, respectivamente) a várias centenas de ppm (6,4, 340 e 513 ppm para Cu, Al e Fe, respectivamente). Uma mistura dos cinco metais numa solução ácida com estas concentrações foi preparada e o sinal de absorvância de cada elemento foi medido sob as condições analíticas mencionadas acima. As leituras de absorvância obtidas foram interpoladas em gráficos de calibração estabelecidos independentemente para cada elemento estudado. Os desvios relativamente aos valores esperados foram sempre inferiores a 10% (1,5, 3,2, 5,1 e 7,6% para Cu, Pb, Fe e Al, respectivamente), excepto Cd (13%). O baixo conteúdo deste metal na presença de elevadas concentrações dos outros pode explicar o valor mais alto observado." (p.656)

Em Soares, M. Elisa, Borges, M. A., Bastos, M. Lurdes, Ferreira, M. A., Estudo de migração de metais nas rolhas de cortiça para um simulador das bebidas alcoólicas, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, Vol 11, N.º2, 1994, encontramos que imediatamente a seguir ao trabalho anterior foi publicado um versando sobre um tema relacionado com o conteúdo mineral da cortiça, mas não propriamente sobre como fazê-lo, como faz o trabalho anterior, mas sim sobre como medir o transporte desse conteúdo mineral da rolha de cortiça para um simulador de bebida alcoólica. Por isso é aqui apresentado apenas como continuação do artigo anterior.

O trabalho desenvolve-se em moldes semelhantes aos praticados no artigo anterior, excepção feita ao facto de que houve "(...) diferenças apreciáveis especialmente no que se refere às temperaturas de secagem e respectivos tempos. De facto, a presença de álcool na matriz obriga a fazer a secagem da amostra a temperaturas baixas e mais lentamente para se evitar projecções e consequentes perdas de metais (...)" (p.92). Isto levou à utilização, para os 5 elementos, de temperaturas de secagem de 80 e 200 °C, cada uma das quais com 15 s de rampa e 15 s de lançamento.

Também de referir a declaração da grande variabilidade deste material como é dito: "dada a heterogeneidade das rolhas, mesmo pertencentes ao mesmo lote, foi inviável fazer o estudo da precisão do método global (incluindo o ensaio de migração e a quantificação dos metais migrados) como é usual, isto é, aplicar toda a metodologia a várias amostras diferentes do mesmo lote". (p.93). Este estudo foi desenvolvido em rolhas naturais (sem lavagem), em rolhas lavadas com cal clorada (tradicional), em rolhas lavadas com água oxigenada em meio amoniacal e em rolhas lavadas com metabissulfito. Para o Chumbo os valores médio, máximo e mínimo para naturais, tradicionais, com peróxido, e com metabissulfito, em unidades de $10^{-3} \mu\text{g g}^{-1}$, libertados

para uma solução hidroalcoólica a 12 %, foram respectivamente: 32 (38 – 27), 23 (24 – 22), 24 (25 – 23) e 35 (45 – 26). O mesmo estudo feito para 61 lotes de rolhas adquiridas no comércio deu, para o Chumbo, nas mesmas unidades, 140 (2190 – 30) CV = 200 %, enquanto que a média dos valores obtidos acima é de 27 (45 – 22), com CV = 32 %.

Os autores concluem que para o Chumbo a quantidade cedida "às bebidas alcoólicas pelas rolhas é muito baixa". (p.98)

Em Ferreira, Margarida A., Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes, Leal Ferreira, J. M., Avaliação do conteúdo de Ferro, Cobre, Alumínio, Chumbo e Cádmiu em Cortiça originária de Portugal, Espanha e Marrocos por Espectrometria de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica, CTCOR MAGAZINE, Vol 1, N.º2, 1996, encontra-se um artigo assaz interessante, que com aquele das rolhas marca uma tendência no sentido do conhecimento da cortiça na árvore que esta Dissertação inicia, este, trilingue (Português, Inglês e Francês), revela alguns resultados interessantes obtidos com protocolo equivalente ao usado naqueloutro das rolhas.

As amostras foram preparadas da seguinte forma: "As amostras de cortiça [foram usadas seis amostras provenientes de quatro lotes de cortiça Portuguesa e dois lotes de cortiça importada de Espanha e de Marrocos (p.49)] foram fornecidas por uma Unidade da Indústria Portuguesa na forma de fatias (rabanadas [secção da prancha com a forma de paralelepípedo rectangular obtida por um corte transversal no sentido do comprimento da prancha com uma largura correspondente ao comprimento das rolhas a serem brocadas a partir da mesma (Gil, 326); (Cortiça previamente cozida e maturada e isenta de costas e barrigas (faces da prancha contactantes com a atmosfera e com a madeira, respectivamente)) (p.56)] sem costa e sem barriga. Foram granuladas em granulador plástico para prevenir contaminação metálica. Aproximadamente 500 mg de cada granulado de cortiça foi rigorosamente pesado, lançado em recipiente de Teflon previamente descontaminado e adicionado de uma mistura de HNO₃ / HCl / HF (10/5/1 ml). De seguida, o recipiente foi colocado num banho de areia e aquecido até à secura. Novas porções de 10 ml de HNO₃ e de 5 ml de HCl eram adicionadas e de novo evaporadas à secura. Após arrefecimento o resíduo foi dissolvido em 0,5 ml de HNO₃ e diluído cuidadosamente a 25 ml em balão graduado de Teflon. Para as determinações de Al, Cu, e Fe em conformidade com as concentrações existentes nas amostras de cortiça houve necessidade de proceder a uma diluição conveniente." (p.51)

As condições analíticas, condições instrumentais e programação do forno de grafite para o doseamento de Al, Cd, Cu, Fe e Pb foram iguais às de Soares, 1993.

No que respeita a intervalos de linearidade, limites de detecção, estudo das recuperações e precisão do método todos os valores apresentados neste artigo são idênticos a Soares (1993), com excepção de Cd com o limite de detecção igual ao limite inferior do intervalo de linearidade igual a 0,04 µg g⁻¹ sendo de supor a existência de um erro dactilográfico num dos dois artigos. Também o número de

ensaios efectuado é sempre de 10 quando no artigo mais antigo nem sempre é 10 esse número.

Os resultados dos teores de Fe, Cu, Al, Pb e Cd expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ apresentados foram:

Tabela 14– Fe, Cu, Al, Pb e Cd em cortiça cozida de Portugal, Espanha e Marrocos.

Origem da Cortiça	Fe	Cu	Al	Pb	Cd
Portugal					
Lote 1	183,8	7,4	370,0	1,08	0,022
Lote 2	27,4	7,6	57,5	0,095	0,002
Lote 3	72,0	9,3	340,0	0,036	0,007
Lote 4	54,3	12,5	41,0	0,89	0,051
Espanha					
Lote 5	182,3	6,0	67,2	1,08	0,033
Lote 6	20,0	6,2	67,7	0,136	0,090
Marrocos					
Lote 7	700,5	6,3	538,0	2,38	0,025
Lote 8	6,8	7,4	34,6	0,258	0,002
Média \pm Desvio Padrão (número de amostras = 8)	155,9 \pm 187,6	7,8 \pm 1,8	189,5 \pm 164,2	0,74 \pm 0,66	0,029 \pm 0,025

Os autores reconhecem serem insuficientes o número de amostras, de tal forma que apresentam o tratamento estatístico a título de mera curiosidade. Verificam ainda que existe uma elevada dispersão dos resultados em torno da média para todos os metais, variando, em $\mu\text{g g}^{-1}$, desde 700,5 a 6,8 para o Fe, desde 538,0 a 34,5 para Al, desde 12,5 a 6,0 para Cu, desde 2,38 a 0,036 para Pb, e desde 0,090 a 0,002 para o Cd. Constatam que Marrocos tem a maior dispersão. (p. 55). Referem que são necessários mais resultados pela mesma técnica para permitir retirar ilações seguras, com base estatística, quanto aos conteúdos médios destes cinco metais e quanto às influências geográficas sobre os níveis destas cinco espécies metálicas na cortiça. Dizem ainda que na cozedura e maturação anterior à produção das rabanadas é de admitir poder haver alteração dos conteúdos metálicos iniciais por contaminação com a água de cozedura, se esta for de má qualidade. Consideram mais lógico, porém, que ocorra alguma descontaminação metálica porquanto a água utilizada deverá ser de boa qualidade e potável. (p. 56)

Particularmente quanto ao Pb, concluem estar presente em quantidade muito reduzida, fazendo considerar que a cortiça é originariamente um produto vedante apropriado para contactar com os géneros alimentícios sem risco para a saúde no que se refere à contaminação metálica por este elemento. (p. 57)

Em Ferreira, Margarida A., Bastos, M. Lourdes, Soares, M. Elisa, Carvalho, F., Remião, F., A rolha de cortiça: o material vedante ideal das bebidas alcoólicas de prestígio comercial, CTCOR MAGAZINE, Vol 1, N.º3, 1996, temos que imediatamente a seguir ao trabalho anterior foi publicado um versando sobre a rolha de cortiça como o material vedante ideal das bebidas alcoólicas de prestígio comercial, numa abordagem completamente diferente dos artigos anteriores, havendo completa ausência de protocolo e relatório de análise química. Por isso é aqui apresentado apenas como continuação do artigo anterior.

Trata-se de uma revisão sobre a história da higiene e das leis dos produtos utilizados para contactar com alimentos, que na era industrial assumiram a forma genérica das actuais embalagens. Traz uma lista das directivas comunitárias existentes até à data dos variadíssimos materiais de embalagem conhecidos, dos vários processos de embalamento e dos projectos de orientação comunitária sobre os estudos a empreender sobre cortiça com vista a regulamentação futura.

Apresenta ainda comparação entre a embalagem plástica no contacto com os alimentos e bebidas alcoólicas, e o vidro e a rolha de cortiça em contacto com alimentos e bebidas alcoólicas. Por fim, refere brevemente as técnicas analíticas utilizadas na avaliação dos migrados globais e específicos. Quanto aos ensaios de migração global anuncia quatro simuladores que mimetizam a natureza do alimento: água destilada, ácido acético a 3 % (m/v), etanol a 15 % (v/v), e azeite rectificado ou gordura equivalente. Quanto aos ensaios de migração específica, e no que respeita ao tema já abordado na discussão do artigo de 1994, feita acima, é dito o seguinte:

"Portugal adoptou a solução hidroalcoólica a 12 % como simulador das bebidas alcoólicas nos ensaios de migração das rolhas de cortiça e a água para outras bebidas. Até ao momento, os estudos realizados no Laboratório de Bromatologia + Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto têm incidido sobre a identificação e o doseamento de constituintes da cortiça e sobre produtos migrados das rolhas (Ferro e Cobre) que podem ser considerados indesejáveis pelos enólogos se cedidos aos vinhos, e sobre o Cádmiio, Chumbo, Alumínio e Oxalatos considerados indesejáveis pelos toxicólogos e higienistas alimentares [se cedidos ao vinho]. Estão em execução outros estudos que consideramos úteis na resposta às orientações comunitárias e do interesse da Indústria Rolheira e Corticeira e das entidades responsáveis pela Normalização." (p. 85)

Contudo, a verdade é que da leitura deste artigo, e apesar da extensa lista de Directivas (definições: Directiva horizontal do Conselho 89/109/CEE; materiais e objectos plásticos: Directiva 90/108/CEE; objectos de cerâmica: Directiva 84/500/CEE; objectos de película de celulose regenerada: Directivas 83/229/CEE, 86/388/CEE, 92/715/CEE e 93/10/CEE; resíduos: Directiva 75/442/CEE, modificada pela Directiva 91/156/CEE; resíduos perigosos: Directiva 91/689/CEE; embalagens para alimentos líquidos: Directiva 85/339/CEE; e, responsabilidade de colocação no mercado de

produtos de aparência enganosa e de produtos defeituosos susceptíveis de por em perigo a saúde e a segurança ou de causar dano: Directivas 87/357/CEE e 85/374/CEE) e da importante referência ao "artigo da autoria de Gilbert intitulado: "a review of the research requirements for Europe to support legislation in the area of food contact materials and articles" (...) (repare-se que o artigo é subscrito por L. Rossi representante da Comissão da CE no grupo de trabalho que trata dos materiais e artigos destinados a contactar com os alimentos) [onde no item 37 é dito estar escrito sobre] determinação e investigação da natureza e extensão das substâncias que migram da madeira e da cortiça como base para estabelecer controlos futuros (estabelecimento de áreas prioritárias) [, e, da chamada de atenção dos autores do artigo em discussão para a necessidade de] abordagem semelhante para os projectos números 34 e 36 em relação à madeira e à cortiça, (...) [que se referem] ao papel/cartão e borracha, respectivamente [donde, dizem os autores] remetemos os interessados para a consulta deste importante documento [Gilbert, J., Sharman, M. and Rossi, L. (1994) 11 (4) 519-532.] e para uma reflexão sobre as responsabilidades de Portugal e da Indústria Nacional nos domínios do papel, cartão para embalagem e dos materiais de cortiça chegados a contactar com os alimentos." (p.79, 82 e 83), nenhuma legislação sobre a migração de metais pesados para materiais destinados a contactar com o ser humano é conhecida, com excepção daquela que no ponto seguinte se referirá.

Assim, após esta extensa, mas necessária revisão, feita acima, segue-se, na sequência cronológica a única obra indicada por Gil, 1998, contendo o tema metais pesados. Sendo certo, contudo, e felizmente, que apesar de não haver obrigação já há tempo desde que o Centro Tecnológico da Cortiça disponibiliza a análise espectral de metais pesados em rolhas, provando o avanço que a fileira da cortiça leva relativamente à legislação quanto ao controlo de qualidade.

Em European Committee for Standardization, Wallcoverings in roll form – Determination of migration of heavy metals and certain other elements, of vinyl chloride monomer and of formaldehyde release, European Standard, Final Draft, prEN 12149, Abril 1997, vemos que esta norma CEN tem como teste A um teste à migração de metais pesados e alguns outros elementos (antimónio, arsénio, bário, cádmio, crómio, mercúrio, chumbo e selénio) e reveste especial importância, no contexto deste trabalho uma vez que de acordo com a exaustiva lista de Gil, 1998, trata-se do único teste previsto normativamente à presença de metais pesados entre os quais o chumbo em materiais de revestimento de paredes, nomeadamente cortiça. O princípio desta norma é conhecer quantidade passível de transporte do revestimento da parede para

o meio que caracteriza a ingestão pelo ser humano, de modo a que a conhecida tendência das crianças para passar a boca e a língua por objectos seja salvaguardada. Deste modo "os elementos solúveis são extraídos sob condições que simulam a ingestão de materiais. O conteúdo presente no extracto é depois determinado."(p.4)

Os dois métodos aconselhados, mas não exclusivos são: - Espectrometria de Absorção Atómica; - Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado.

Em Ponte e Sousa, J.C.A.C., Ginja Teixeira, J.M., Neto Vaz, A.M., Electroanalysis of Heavy Metals in the Cork of *Quercus Suber* Tree. Preliminary Study: Electroanalyticity of Pb(II), *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 74 – 84, um artigo do mesmo autor destas linhas, trás para a cena desta problemática um fiabilíssimo e economicíssimo método electroquímico de análise por Voltametria de Redissolução Anódica que, neste caso, é usada no modo de Impulso Diferencial, provando que uma digestão ácida a quente em recipiente fechado a perto de 90 °C numa mistura H₂O₂ / HNO₃ 1:8 para 0,1 g de granulado de cortiça, permite a detecção electroquímica de Pb (II). Apresenta-se o texto integral:

ELECTROANALYSIS OF HEAVY METALS IN THE CORK OF *QUERCUS SUBER* TREE PRELIMINARY STUDY: ELECTROANALITICITY OF Pb(II)

João C. A. de C. da Ponte e Sousa^{1*}, Jorge M. Ginja Teixeira¹, A. M. Neto Vaz^{1,2}

¹*Departamento de Química, Universidade de Évora. R. Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora*

²*CECUL Fundação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Edifício C8, R. Ernesto de Vasconcelos, 1749-016 Lisboa*

Abstract: This will enable Pb(II) determination optimisation, regarding environmental aspects of the perpetuation of *Quercus suber* Montado (similar to Forest). It will also allow a more profound toxicological quality control of corks (barks). These two last referred aspects are very related ones, once accepted that the more advanced could the certification of the quality patterns of corks (barks) be, more will be the sustainability of *Quercus suber* ecosystem. Which we believe can be done, amongst other vectors, by studying such an important environmental issue as Heavy Metals. It is shown that Pb(II) quantification in the cork (bark) of *Quercus suber* tree (Cork Oak) is possible, using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). The samples digestion was made in a mixture of H₂O₂ and HNO₃ 1:8, in a closed recipient at approximately 90°C. The measures were made in NaCl 0.1 M, using a Hanging Mercury Drop Electrode, a Glassy-Carbon Rod Counter Electrode, and an Ag/AgCl/KCl 3M Reference Electrode, after a 180 s Deposition Step. The results have shown the determination of a coherent Stripping Potential of -0.405 V (SD=0.0005 V), and a fine linear adjustment after the Standard Addition Method (R² = 0.997). They have also revealed the interest of further studies. The need to test other electroanalysis requisites was understood, and imposed by the proof of the complex nature of the matrix.

Key words: Cork (Bark), *Quercus suber* tree (Cork Oak), Pb(II), Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), environment.

Introduction: Portugal holds all maxima regarding production, transformation and disponibilisation of Cork (bark) and by products, being *Quercus suber* (Cork Oak) Montado (similar to Forest) an amazing wealth source. Given the natural and extensive origin of its production it occupies considerable areas in Portugal, namely in Alentejo (South (particularly South-West) hot and dry Portugal, placed North to Algarve and South to Lisbon). Its main utilisation is as cork, sealing wine bottles. The mineral characterisation of Cork (bark), regarding Heavy Metals, is important at the Cork Oak level, and at the vegetal community level, likewise at the cork level, assuming, respectively, Ecotoxicological and Human Toxicological importance. The first, making possible to test the hypothesis of correlation between the environmental disponibility of Heavy Metals and Cork Oak Forest decline. The second, regarding migration of such metals from the sealing cork to the wine [1].

* To whom correspondence should be sent. E-mail: joaoponteesousa@clix.pt, jcps@uevora.pt

The amount of work about developing analytical techniques for the quantification of Corks Heavy Metals is extremely low [2], being known some results [3,4], which had led to validation of a method and to laboratorial certification [5]. The present work shows that it is possible to use electroanalytical techniques, namely Differential Pulse Stripping Voltammetry with a Hanging Mercury Drop Electrode.

Experimental:

Reagents and Solutions:

Were prepared: A supporting electrolyte solution NaCl 0.1 mol.dm^{-3} dissolving NaCl (Merck p. a.) in Milli-Q water. A HNO_3 0.1 mol.dm^{-3} solution, done by dissolving HNO_3 65% (Merck p.a.) in Milli-Q water. A Pb(II) $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ stock solution, dissolving $\text{Pb(NO}_3)_2$ (Riedel) in HNO_3 0.01 mol.dm^{-3} . A standard solution Pb(II) $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, done diluting the former. Were used as digester reagents: HNO_3 65% (Merck p. a.) and H_2O_2 30% p/v (Panreac p. a.).

Instrumentation:

Differential Pulse Stripping Voltammetry was made using a potentiostat/galvanostat AUTOLAB/PGSTAT 20 (Eco Chemie) associated to a VA Stand 663 (Metrohm). In this equipment were used: a Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), a Glassy-Carbon Rod Counter Electrode, and an Ag/AgCl/KCl 3M Reference Electrode. Software: GPES 4.9 (Eco Chemie).

Voltammetric conditions:

Pretreatment: Purge time: 5 s. Deposition potential: -0.650 V. Deposition potential time: 180 s. Stirrer off during deposition: No. Equilibration time: 30 s.

Measurement: Cell off after measurement: Yes. Modulation time: 0.05 s. Interval time: 0.25 s. Potentials: Initial potential: -0.650 V. Final potential: -0.1 V. Step potential: 0.00195 V. Modulation amplitude: 0.03 V. Scanning velocity: 7.8 mV/s.

Other characteristics:

Drop Surface: $0.25 \text{ mm}^2 \pm 10\%$. Agitator rotation velocity: 1500 min^{-1} . Deaeration time: 10-12 min.

Procedure:

Digestion:

Several tree cork (with no industrial treatment) digestions were made, according to the following scheme: Extraction of Cork Oak bark faces; Granulation with a plastic granulator; Weighing 0.1 g of bark powder from granulation; Addition of 2 ml HNO_3 and 0.25 ml of H_2O_2 ; Waiting for 2 hours, approximately; Digestion in closed recipient (85-90 °C) for 8 hours.

Voltammetries:

Quantities of 0.1 ml of standard were additionated to 1 ml of cork solution and 20 ml supporting electrolyte. Each measurement was made three times in each addition.

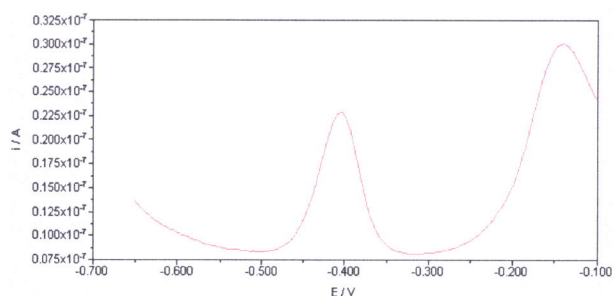
Results: The following results have been achieved, shown in table 1 and in figures 1, 2, 3 and 4.

Tabela 15– Primeiras medições voltamétricas de Pb em cortiça.

	E med/V ± 10 ³ SD/V	10 ⁹ i med/A ± 10 ¹⁰ i SD/A	10 ⁹ icr med/A ± 10 ¹⁰ icr SD/A	10 ⁸ Cp/M
Supporting Electrolyte	-0,380 ± 0	9,094 ± 1,065	9,094 ± 1,065	0
Cork Solution	-0,405 ± 1	13,95 ± 6,029	13,95 ± 6,029	0
1st Standard Addition	-0,405 ± 1	19,39 ± 1,484	19,49 ± 1,491	5,213
2nd Standard Addition	-0,405 ± 1	25,53 ± 4,148	25,77 ± 4,187	10,38
3rd Standard Addition	-0,404 ± 0	32,37 ± 4,285	32,83 ± 4,346	15,49

Table 1: E and i were measured three times for supporting electrolyte and for each addition. Standard additions were of 0.1 ml 1.1e-5M Pb(II) to 21 ml (20 ml NaCl 0.1M and 1 ml Cork Solution). E- Peak Potential (Versus Ag/AgCl/KCl 3mol.dm⁻³. In NaCl 0.1 mol.dm⁻³); i- Peak Current Intensity; SD- Standard Deviation; Med- Average Value; Cp- Standard Concentration; icr = $i \left(\frac{V_{es}+V_a+\Sigma V_p}{V_{es}+V_a} \right)$ - Corrected Peak Intensity Current; Ves- Supporting Electrolyte Volume; Va- Sample Volume; Vp- Standard Addition Volume.

Tree cork solution DPASV



Measuring the peak of Tree cork solution DPASV

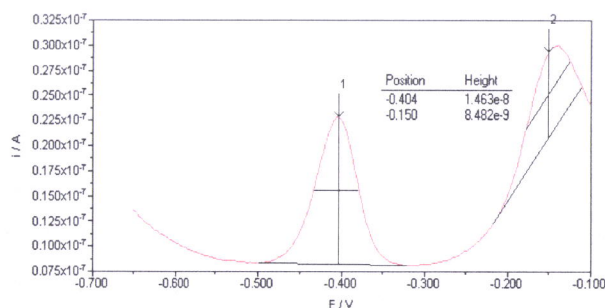


Figure 1: Tree cork solution DPASV- The first of three replicas made with the granulated tree cork solution.

Figure 2: Measuring the peak of the first replica made with the granulated tree cork solution.

Cork solution DPASV - all data

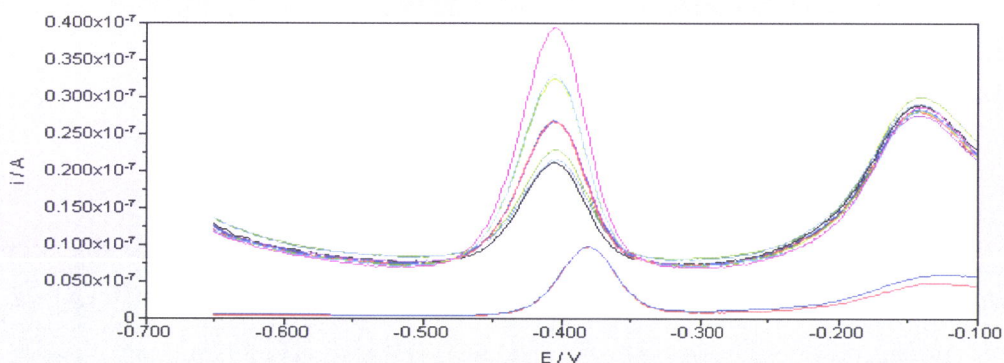


Figure 3: The peaks evolve in the following order, bottom-up: Supporting electrolyte, Cork digestion solution, 1st, 2nd and 3rd standard additions. Three replicas were made for each addition.

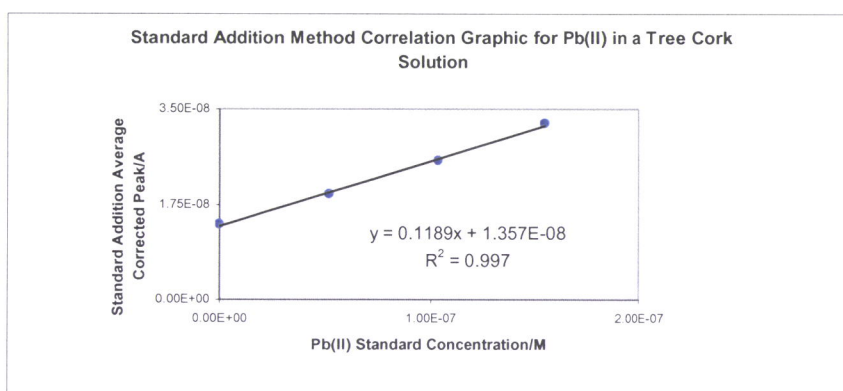


Figure 4: Correlation analysis by the Minimum Square Method using data according to table 1.

Final Comments: Having been achieved the objective of testing the Pb(II) possibility of electroanalysis in such a natural and complex media like non industrially treated cork, it can be concluded the following:

We have found a Pb(II) Redissolution Potential, originated in a cork solution, equal to -0.405 V ($SD=0.0005\text{ V}$), with a HMDE versus Ag/AgCl/KCl 3mol.dm^{-3} in NaCl 0.1mol.dm^{-3} . This is a very acceptable result, knowing that [6] shows for Pb(II) reduction an $E_{1/2}$ Versus SCE, in 0.1 F KCl, of -0.4 mV ; and [7] shows for Pb(II) DPASV in 0.5 M NaCl a potential of approximately -0.4 mV , HMDE versus SCE.

It was obtained a satisfactory linear correlation coefficient with the standard addition method. $R^2=0.997$ when $i_{cr\ med}$ is putt against C_p .

A second peak can be seen at less negative potentials, which we think can be due to Cu(II).

It was shown the capacity of DPASV to qualitatively analyse Pb(II) in a cork solution like that shown here, leading the way to quantitative determination.

These studies will continue. More samples will be analysed, with more repetitions of the measurements and with more essays. Tests will be done to other digester solutions, other supporting electrolytes, other deposition potentials and times, other recipient materials, namely regarding the influence they may have in the final quantification.

Acknowledgements: We thank, very particularly, the initial support given by Eng.a Maria Elisa Soares (Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto).

References:

- [1] Soares, M.E. et al., *Ciência Téc. Vitiv.*, 11, 2, (1994), 87-99.
- [2] Gil, L., *Cortiça, Produção, Tecnologia e Aplicação*, INETI, (1998), 254.
- [3] Soares, M.E. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 8, (1993), 655-657.
- [4] Soares, M.E. et al., *CTCOR Magazine*, Vol. 1, N°2, (1996), 48-57.
- [5] <http://corkqc.com/ctcorprc.htm>.
- [6] Sawyer, D. T., Roberts, J. L., *Electrochemistry for Chemists*, (1974), John Wiley and Sons, 369.
- [7] Bond A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, (1980), Marcel Dekker, Inc., 456-457.

Ponte e Sousa, J.C.A.C., Teixeira, J.M.G., Vaz, A.M.N., The importance of the cork (bark) of *Quercus suber* in the environmental monitoring of heavy metals, *EJEAFChe*, 2 (2), 2003. [ejeafche.uvigo.es/2\(2\)2003/013222003.pdf](http://ejeafche.uvigo.es/2(2)2003/013222003.pdf).

Este artigo, também do mesmo autor destas linhas, acrescenta ao anterior a explanação da hipótese, também ela na base desta dissertação, segundo a qual as condições ecológicas permissoras da distribuição do sobreiro na bacia mediterrânica, bem como a característica do crescimento da cortiça no sobreiro, permitem apontar como utilidade sócio-ambiental do montado, a de indicador do padrão cronológico e geográfico da distribuição de Pb (II) (entre outros metais), respectivamente, por análise desses teores ao longo da bacia mediterrânica e em cada uma das camadas de crescimento do tecido suberoso. É apresentada ainda a título meramente indicativo a concentração de 24,1 µg Pb (II) / (g de cortiça usada), por subtracção entre o teor da solução de cortiça analisada e o teor do branco analisado, pelo método da adição padrão, para os reagentes utilizados. Apresenta-se o texto integral:

THE IMPORTANCE OF THE CORK (BARK) OF *QUERCUS SUBER* IN THE ENVIRONMENTAL MONITORING OF HEAVY METALS

João CAC Ponte e Sousa ⁽¹⁾, Jorge M Ginja Teixeira ⁽²⁾, António M Neto Vaz^(3,4).

⁽¹⁾ University of Évora, Portugal – jcps@uevora.pt

⁽²⁾ University of Évora, Portugal – jmgt@uevora.pt

⁽³⁾ University of Évora, Portugal – nvaz@uevora.pt

⁽⁴⁾ CECUL, Foundation of the Faculty of Sciences of the University of Lisbon, Portugal

KEYWORDS

Heavy metals, Pb(II), cork (bark), *Quercus suber*, environment, DPASV.

ABSTRACT

The recent absence of Lead element as catalyst in internal explosion motors, being an extremely important action for the stop of this environmental aggression, has no effect in the minimization of the harm this element does in the positions where its deposition now lays. The impact of the ubiquity of pollution, in this case Lead pollution, needs to have monitoring tools. The greatest of the tolls one can have is the analysis of the content of a strong indicator. One that stands for a long time in one place, for which it is able to receive the marks of the analyte passage. *Quercus suber* (Cork Oak) tree is such a case. Having a life expectation ranging from 200 to 500 years (depending on the cork extraction intensity) and with a capability of regeneration of its cork coverture, it concentrates the amounts of Lead, with which it had contacted through its life, in successive layers, corresponding, the larger ones, to the high temperatures season, and the thinner ones to the low temperatures season. So, the analysis of the content of the element in a layer of cork with a given amount of years in the tree, will be a good estimator of how the content of Lead as evolved in the area. And a correct distribution of sampling trees will show much more about a greater area. The possibility of choosing years by choosing layers of cork, and the fact that the sampling will not harm the tree, if properly done, make this procedure a novel and powerful tool in the monitorization of the dispersion of heavy metals in areas populated by *Quercus suber*, as it is the case of big areas in Portugal, the great of the greatest in everything related with this tree, namely economically, and, in general, in the area of the Mediterranean basin. This paper announces how the electroanalytical determination of Pb(II) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), recently done in the Department of Chemistry of the University of Évora, already accepted for publication in *Portugaliae Electrochimica Acta*, has proven to allow a deeper insight into the previously discussed problematic.

INTRODUCTION

The vocation of the entire area of Portugal, when seen at the Mediterranean basin scale (Fig. 1), in 1950 by Vieira Natividade, Vieira Natividade, (1990), is tendentially subericultural. This panoramic view is possible only because of the used scale. Even so, in a closer look, possible in Gil (1998), it can be seen that the distribution of *Quercus suber*, according to a 1991 work, is quit frequent in Portugal (Fig. 2). On the other hand, the growing behaviour of the bark of this tree, in which one layer of cork means a low temperatures season or a high one, whether it is a small or a big layer (Fig. 3), Vieira Natividade (1990), allows us to look for a chronological concentration pattern, for a certain analyte, through those layers. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) is the analytical tool already expected to be ideal for the test needed, once it allows rather good evaluations of the Pb(II) content of the cork from *Quercus suber*, Ponte e Sousa (2003), as is shown in this work.

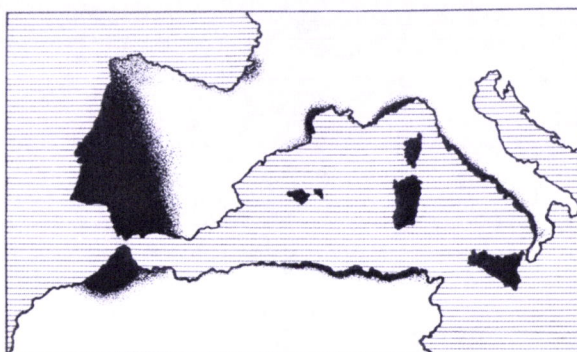


Fig. 1 (5 da Dissertação)- Quercus suber distribution in the Mediterranean basin, Vieira Natividade (1990) p 35.

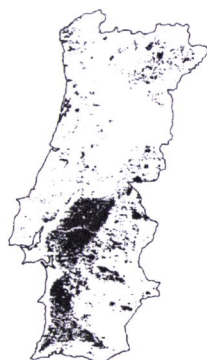


Fig. 2 (6 da Dissertação)- Quercus suber distribution in Portugal, as shown in Gil (1998) p 63.

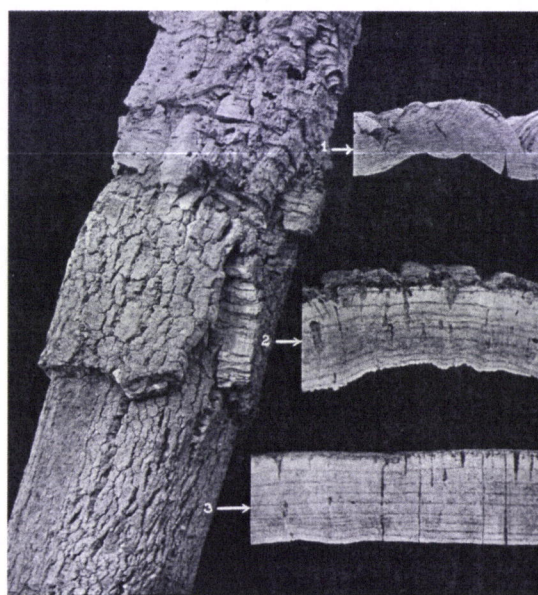


Fig. 3 (7 da Dissertação)- Layers of growing cork: 1- In never extracted cork. 2- In cork grown after the first extraction. 3- In cork grown after the second extraction. Vieira Natividade (1990) p 139.

EXPERIMENTAL

As in Ponte e Sousa (2003), the experimental was as follows:

Reagents and solutions

Were prepared: A supporting electrolyte solution NaCl 0.1 mol.dm⁻³ dissolving NaCl (Merck p. a.) in Milli-Q water. A HNO₃ 0.1 mol.dm⁻³ solution, done by dissolving HNO₃ 65% (Merck p.a.) in Milli-Q water. A Pb(II) 1.1x10⁻² mol.dm⁻³ stock solution, dissolving Pb(NO₃)₂ (Riedel) in HNO₃ 0.01 mol.dm⁻³. A standard solution Pb(II) 1.1x10⁻⁵ mol.dm⁻³, done diluting the former. Were used as digester reagents: HNO₃ 65% (Merck p. a.) and H₂O₂ 30% p/v (Panreac p. a.).

Instrumentation

Differential Pulse Stripping Voltammetry was made using a potentiostat/galvanostat AUTOLAB/PGSTAT 20 (Eco Chemie) associated to a VA Stand 663 (Metrohm). In this equipment were used: a Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), a Glassy-Carbon Rod Counter Electrode, and an Ag/AgCl/KCl 3M Reference Electrode. Software: GPES 4.9 (Eco Chemie).

Voltammetric conditions

Pretreatment: Purge time: 5 s. Deposition potential: -0.650 V. Deposition potential time: 180 s. Stirrer off during deposition: No. Equilibration time: 30 s.

Measurement: Cell off after measurement: Yes. Modulation time: 0.05 s. Interval time: 0.25 s. Potentials: Initial potential: -0.650 V. Final potential: -0.1 V. Step potential: 0.00195 V. Modulation amplitude: 0.03 V. Scanning velocity: 7.8 mV/s.

Other characteristics

Drop Surface: 0.25 mm² ± 10%. Agitator rotation velocity: 1500 min⁻¹. Deaeration time: 10-12 min.

Procedure

Digestion: Several tree cork (with no industrial treatment) digestions were made, according to the following scheme: Extraction of Cork Oak bark faces; Granulation with a plastic granulator; Weighing [0.09]g of bark powder from granulation; Addition of 2 ml HNO₃ and 0.25 ml of H₂O₂; Waiting for 2 hours, approximately; Digestion in closed recipient (85-90 °C) for 8 hours.

Voltammetries: Quantities of 0.1 ml of standard were additionated to 1 ml of cork solution and 20 ml supporting electrolyte. Each measurement was made three times in each addition.

RESULTS

The following results have been achieved, shown in figures 4 (and table 1), 5 (and table 2) and 6.

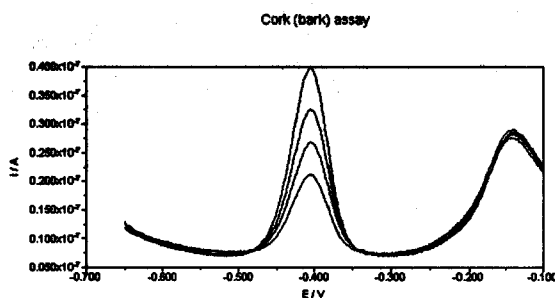


Fig. 4 (8 da Dissertação)- Superposition of one representative voltammograms for each addition. From bottom up: Cork (bark) solution, 1st, 2nd and 3rd standard addition. Standard additions were of 0.1 ml 1.1x10⁻⁵M Pb(II) to 21 ml (20 ml NaCl 0.1M and 1 ml Cork Solution). Three replicas were made for each addition.

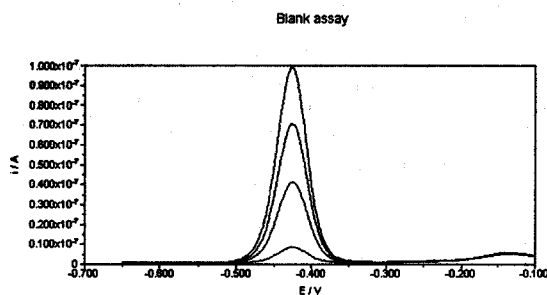


Fig. 5 (9 da Dissertação)- Superposition of one representative voltammograms for each addition. From bottom up: digester solution, 1st, 2nd and 3rd standard addition. Standard additions were of 0.1 ml 1.1×10^{-5} M Pb(II) to 21 ml (20 ml NaCl 0.1M and 1 ml Digester Solution). Three replicas were made for each addition.

Tabela 16- Primeiras medições voltamétricas de Pb em cortiça.

Table 1: E and i were measured three times for supporting electrolyte and for each addition. Standard additions were of 0.1 ml 1.1×10^{-5} M Pb(II) to 21 ml (20 ml NaCl 0.1M and 1 ml Cork Solution). E- Peak Potential (Versus Ag/AgCl/KCl $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. In NaCl $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); i- Peak Current Intensity; SD- Standard Deviation; Med- Average Value; Cp- Standard Concentration; $icr = i \cdot (Ves + Va + \Sigma Vp) / (Ves + Va)$)- Corrected Peak Intensity Current; Ves- Supporting Electrolyte Volume; Va- Sample Volume; Vp- Standard Addition Volume.

	E med/V $\pm 10^3$ SD/V	10^9 i med/A $\pm 10^{10}$ i SD/A	10^9 icr med/A $\pm 10^{10}$ icr SD/A	10^8 Cp/M
Cork Solution	-0,405 \pm 1	13,95 \pm 6,029	13,95 \pm 6,029	0
1st Standard Addition	-0,405 \pm 1	19,39 \pm 1,484	19,49 \pm 1,491	5,213
2nd Standard Addition	-0,405 \pm 1	25,53 \pm 4,148	25,77 \pm 4,187	10,38
3rd Standard Addition	-0,404 \pm 0	32,37 \pm 4,285	32,83 \pm 4,346	15,49

Tabela 17- Primeiras medições voltamétricas de Pb na solução digestora.

Table 2: E and i were measured three times for supporting electrolyte and for each addition. Standard additions were of 0.1 ml 1.1×10^{-5} M Pb(II) to 21 ml (20 ml NaCl 0.1M and 1 ml Digester Solution). E- Peak Potential (Versus Ag/AgCl/KCl $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. In NaCl $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); i- Peak Current Intensity; SD- Standard Deviation; Med- Average Value; Cp- Standard Concentration; $icr = i \cdot (Ves + Va + \Sigma Vp) / (Ves + Va)$)- Corrected Peak Intensity Current; Ves- Supporting Electrolyte Volume; Va- Sample Volume; Vp- Standard Addition Volume.

	E med/V $\pm 10^3$ SD/V	10^9 i med/A $\pm 10^{10}$ i SD/A	10^9 icr med/A $\pm 10^{10}$ icr SD/A	10^8 Cp/M
Digester Solution	-0,426 \pm 0	7,745 \pm 0,540	7,745 \pm 0,540	0
1st Standard Addition	-0,426 \pm 0	40,48 \pm 0,346	40,67 \pm 0,348	5,213
2nd Standard Addition	-0,426 \pm 0	70,15 \pm 8,411	70,82 \pm 8,490	10,38
3rd Standard Addition	-0,426 \pm 0	98,77 \pm 17,91	100,2 \pm 18,20	15,49

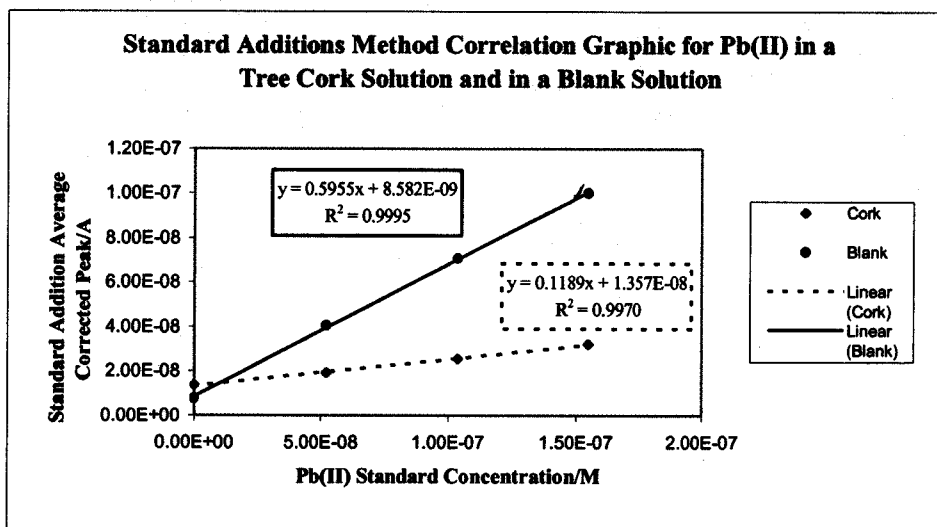


Figure 6 (10 da Dissertação): Correlation analysis by the Minimum Square Method using data according to tables 1 and 2.

Final result assessment

Having the corrected average current intensity peak altitude (i_{cr}) and the known Lead standard concentrations used, in the voltammetric cell, it was done the adjust of a line to points i_{cr} versus C_p using the Minimum Square Method, fulfilled its conditions (namely, deterministic knowing of concentration). This was done for both Digester and Cork Solutions. Subtracting the Digester value from the Cork value, it is found the amount of Lead in Cork.

So, we have the following connected equations, Equation 1 for Cork, and Equation 2 for Digester (Pb_C -Lead from Cork analysis. Pb_R : Lead from Digester analysis):

$$i = 0 = 0.1189 (Pb_C + Pb_R) + 1.357 \times 10^{-8} \quad (1)$$

$$i = 0 = 0.5995 Pb_R + 8.582 \times 10^{-9} \quad (2)$$

From which we found:

$$Pb_C = (Pb_C + Pb_R) - Pb_R = 1.357 \times 10^{-8} / 0.1189 - 8.582 \times 10^{-9} / 0.5995 \quad (3)$$

So: The concentration in Pb(II), from the digested Cork sample, in the voltammetric cell is 1.14×10^{-7} M, and the concentration in Pb(II), from the Digester sample, in the voltammetric cell, is 1.43×10^{-8} M.

From which we may accept the estimation that the Lead concentration, in the voltammetric cell, coming from Cork is in the concentration of 9.97×10^{-8} M.

So, once the analyzed sample was diluted from 1 ml/21 ml, that this 1 ml was retired from one afeition of the Cork digestion with 5 ml, that the molar mass of Lead is 207.2 g/mol and that was digested 0.09 g of Cork, it is concludable that, in the sample there was 24.1 $\mu\text{g Pb(II)}$ / (g of used Cork).

$$(mPb(II)/mCork) = 9.97 \times 10^{-8} \text{ M} \times 21 \times 5 \text{ ml} \times (207.2 \text{ g/mol}) / 0.09 \text{ g} = 24.1 \mu\text{g Pb(II)} / (\text{g of used Cork}) \quad (4)$$

CONCLUSIONS

The main conclusions of this work is the capability DPASV, still on study, keeps on showing of allowing a inexpensive and straightforward way for the determination of the Lead content of Cork, as exposed in the main text of this article (24.1 $\mu\text{g Pb(II)}$ / (g of used Cork), (Gil (1998), p 255, refer values from 10 to 50 $\mu\text{g/g}$), and also the opportunity it poses for a deeper environmental monitoring approach to the capability of assessing the environmental Lead distribution (following the way Nriagu seems to defend, Nriagu (1978)), once seen that the layerly way of the growing of Cork allows us to dispose of a renewable, non harmful for the tree, natural material, for analysis, that works like an undoubtly steady state probe. In a nine years cycle extraction, or using ancient monumental trees, the use of such a Potential Vegetation tree, so Mediterranean, to find the distribution of Lead in Mediterranean countries, like Portugal, is right in front of the investigation.

REFERENCES

Gil, L. (1998). "Cortiça – Produção, Tecnologia e Aplicação". I.N.E.T.I.-Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Lisboa. p 63.

Gil, L. (1998). "Cortiça – Produção, Tecnologia e Aplicação". I.N.E.T.I.-Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Lisboa. p 255.

Nriagu, J. (1978). "The biogeochemistry of lead in the environment". Elsevier/North-Holland. Amsterdam-New York-Oxford.

Ponte e Sousa, J., Ginja Teixeira, J., Neto Vaz, A. (2003). "Electroanalysis of heavy metals in the cork of *Quercus suber* tree. Preliminary study: Electroanalyticity of Pb(II)". *Portugaliae Electrochimica Acta*, Accepted for publication.

Vieira Natividade, J. (1990). "Subericultura". 2nd ed. (1st ed. 1950). Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação. Direcção-Geral das Florestas. Lisboa. p 35.

Vieira Natividade, J. (1990). "Subericultura". 2nd ed. (1st ed. 1950). Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação. Direcção-Geral das Florestas. Lisboa. p 139.

Seguir-se-á um resumo gráfico do exposto, com uma extensa legenda apenas, por forma a condensar toda a informação reunida, no que respeita à evolução cronológica analítica do tema, tendo havido o cuidado de usar a côr encarnada para evidenciar o analito tema principal e objecto de busca deste trabalho, ainda que, pela modernidade e raridade do seu estudo, ele se repita muito pouco ao longo de uma história conhecida de 216 anos. Depois desta apresentação concretiza-se, um pouco mais, com um texto síntese, enfatizando os aspectos considerados indispensáveis.

Exaustivo levantamento analítico com propósito historiográfico, tanto mais exaustivo quanta foi a exaustão exigida, do exposto resultam computáveis 243 ensaios encontrados em referências bibliográficas que abarcam um período de 216 anos, entre os anos de 1787 e 2003 dC.

É facilmente comprovável variarem estas entre três grandes grupos:

- Teor em "Cinzas", tanto qualitativo como quantitativo, nas mais diversas matrizes corticeiras.
- Teor em "Substâncias Minerais", apresentados quanto a vários analitos, em estudo tanto qualitativo como quantitativo, nas mais diversas matrizes corticeiras.
- Teor em "Elementos Químicos", apresentado quanto a 21 elementos.

São períodos de máxima intensidade de publicação de resultados inorgânicos os de 1935-68 e 1984-2003, nunca havendo nestes períodos interregno superior a 5 anos, em 1944-49.

O período quente vivido em todo mundo, marcante para a história universal, que abarcou o intervalo 1968-83, também se sentiu na matéria em causa.

No que respeita aos resultados mais importantes nos contexto do presente trabalho, os relativos ao Chumbo, verifica-se que, apesar de ser um dos menos tratados, não é o menor, sendo, contudo, o que mais tarde viu publicado o primeiro resultado de uma medição na matriz cortiça, corria o ano de 1986, tendo essa medição estado a cargo de **Mata e Marques**.

Observando, por exemplo, os resultados mais elevados publicados para o analito Chumbo em Cortiça, encontramos o seguinte:

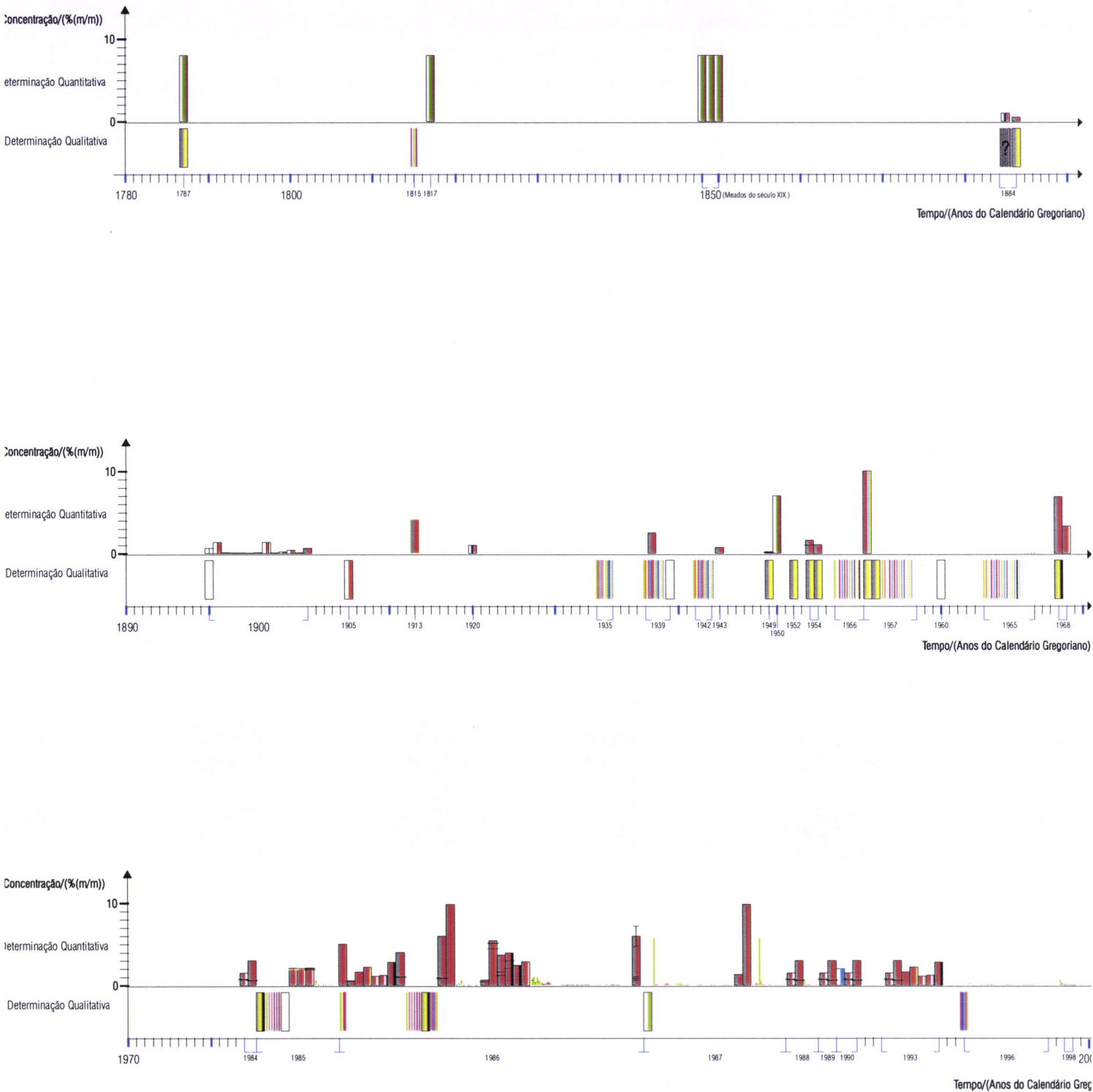
1986	Mata e Marques	0,00558	% pêsco sêco, em felema por EAA
1987	Pereira	0,0007	% pêsco sêco, em amadia por EAA.
1993	Soares	0,0000054	%, em rolha por EAAE ⁹ com L'vov.
1996	Ferreira	0,000238	%, em rabanada marroquina por EAAE.
2003	Ponte e Sousa	0,00241	%, Pb (II) em cortiça, sem trato fabril, por VRAID ¹⁰ .

⁹ Espectrometria de Absorção Atômica Electrotérmica.

¹⁰ Voltametria de Redissolução Anódica de Impulso Diferencial.

Figura 11: História da análise metálica, inorgânica, mineral, da cortiça.

História da Análise Metálica ou Mineral ou Inorgânica da Cortiça



Legenda:

Cinzas

Determinação Qualitativa

- Em 1787 por Brugnatelli, a cinza é pouca, *in* Gonçalves, 1954, Julho, p.242.
 - Em 1884 por Kügler, determina cinza, *in* Pes, 1976, Junho, p.135.
 - Em 1949 por Guillemonat, a cinza contém uma parte insaponificável que comporta alguns constituintes minerais identificados nas cinzas da cortiça, *in* Crabbé, 1956, p.3.
 - Em 1952 por Ribas, a cinza contém uma parte insaponificável que comporta alguns constituintes minerais identificados nas cinzas da cortiça, *in* Crabbé, 1956, p.3.
 - Em 1954 por Jensen, a cinza contém uma parte insaponificável que comporta alguns constituintes minerais identificados nas cinzas da cortiça, *in* Crabbé, 1956, p.3.
 - Em 1954 por Gonçalves, que fez a determinação das cinzas em cortiça por Calcinação em mufla eléctrica a 550 a 600 °C até péso constante, *in* Gonçalves, 1954, Setembro, p.305.
 - Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise nas cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.
 - Em 1957 por Segura, pó lenticular tem mais cinza que a massa suberosa, *in* Gil, 1998, p.240.
 - Em 1968b por Carvalho e em 1986 por Gil, há mais cinzas em resíduos industriais, *in* Gil, 1998, p.254.
 - Em 1985 por Caldas, Ferreira e Borges, em pó industrial de cortiça, por Gil, 1986, *in* Gil, 1998, p.236.
- Determinação Quantitativa
- Em 1884 por Kügler, 0,5%, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p. 281, e 1954, Novembro, p.9. (a 2,5%?) *in* Crabbé, 1956, p.3, *in* Lanuza, 1964, Dezembro, p.236, e *in* Crabbé, 1956, Dugelay, 1957, Duhamel, 1963, Gonçalves, 1954a,b, Graça, 1990b, Guillemonat, 1942, Lanuza, 1964, Pes, 1976, Ribas-Marques, 1942, 1951, 1952, *in* Gil, 1998, p. 51.
 - Em 1900 por Giustiniani, 0,64%, *in* Gonçalves, 1954, Novembro, p.9.
 - Em 1913 por Zemplén, 4,12%, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p. 284, e 1954, Novembro, p.9.
 - Em 1939 por Barceló, (0,5%? a) 2,5%, *in* Crabbé, 1956, p.3.
 - Em 1943 por Contreiras, 0,72%, *in* Gonçalves, 1954, Novembro, p.9.
 - Em 1949 por Cooke, 0,1 a 0,2%, *in* Gonçalves, 1954, Novembro, p.9.
 - Em 1954 por Gonçalves, 1,08% em média, de 17 amostras representativas dos vários regimes de exploração e das várias condições ecológicas continentais portuguesas, para cortiça seca a 100-105°C, declarando provável função catalítica de certos elementos minerais no fenómeno da suberificação, *in* Gonçalves, 1954, Novembro, p.9, e também 1 a 1,6%, *in* Gil, 1998, p. 231.
 - Em 1968 por Silva Carvalho, 6,9%, *in* Silva Carvalho, 1968, Outubro, p. 188.
 - Em 1986 por Marques, que determinou 0,5% de cinzas em felema, *in* Marques, Agosto, 1986, p.235. e *in* Gil, 1998, p. 239.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: felema amostra (A) 1 - 0,450%, A2 - 0,640%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1986 Marques refere como valores habituais 1 a 4%, *in* Gil, 1998, p. 254.
 - Em 1986 Gil, 0,85 a 5,97% com desvios padrões de 0,23 a 1,22% respectivamente, de cinzas em vários tipos de pó obtidos no processamento industrial da cortiça, *in* Gil, 1986, p. 260.
 - Em 1987 por Pereira, que determinou 1,3% de cinzas em cortiça, *in* Pereira, 1987, Setembro, p. 232.
 - Em 1986 por Marques, que determinou 5% de cinzas em raspa, *in* Marques, Agosto, p. 235. 5% no entrecasco, *in* Gil, 1998, p. 239.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: entrecasco amostra (A) 1 - 4,460%, A2 - 5,130%, A3 - 5,430%. *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1987 por Pereira, que determinou 9,8% de cinzas em raspa em média, *in* Pereira, 1987, Setembro, p. 232, e declarou um conteúdo elevado em elementos minerais nela, *in* Gil, 1998, p.239.
 - Em 1993 por Prates, que determinou 9,8% de cinzas em raspa, *in* Gil, 1998, p. 239.
 - Em 1986 por Ferreira, e em 1993 por Prates, que determinaram 2,2% de cinzas em % de péso seco da amostra, para costa de cortiça amadia cozida (glossário p.13), *in* Gil, 1998, p. 241.
 - Em 1984a, em 1988, e em 1993b por Pereira, em 1989 por Rosa, em 1990b por Graça, e em 1990 por ICTM, que determinaram 0,6 a 3% de cinzas em cortiça amadia, *in* Gil, 1998, p. 240.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 1,220%, A2 - 1,640%, A3 - 3,700%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1986 por Ferreira, e em 1993 por Prates, que determinaram 1,6% de cinzas em % de péso seco da amostra, para refugo cru de cortiça amadia (glossário p.13), *in* Gil, 1998, p. 241.
 - Em 1986 por Ferreira, e em 1993 por Prates, que determinaram 1,8% de cinzas em % de péso seco da amostra, para aglomerado negro, *in* Gil, 1998, p. 241.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 2,090%, Rotez - 3,960%, BM - 2,990%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 2ª, Raspa - 2,400%, Pó - 2,440%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1968 por Silva Carvalho, 5% de cinzas dum resíduo lenhoso cortical que era 66,2% do pó fino de granulação, dando 3,31% do pó original, *in* Silva Carvalho, 1968, Outubro, p. 188.
 - Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cinzas, em percentagem de péso seco: Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 2,850%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
 - Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica em granulado cru, o seguinte teor em cinzas, em percentagem de péso seco: 1ª Classe - 2,10%, 3ª Classe - 1,94%, e 5ª Classe - 1,86%, *in* Caldas, 1985, Junho, p. 557.
 - Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica em granulado cozido, o seguinte teor em cinzas, em percentagem de péso seco: 1ª Classe - 2,05%, 3ª Classe - 2,04%, e 5ª Classe - 1,90%, *in* Caldas, 1985, Junho, p. 557.
 - Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica em granulado estacionado, o seguinte teor em cinzas, em percentagem de péso seco: 1ª Classe - 2,03%, 3ª Classe - 1,88%, e 5ª Classe - 2,11%, *in* Caldas, 1985, Junho, p. 557.
 - Em 1984a, em 1988, e em 1993b por Pereira, em 1989 por Rosa, em 1990b por Graça, e em 1990 por ICTM, que determinaram 0,7 a 1,5% de cinzas em cortiça virgem, *in* Gil, 1998, p. 240.
 - Em 1986 por Ferreira, e em 1993, por Prates, que determinaram 1,1% de cinzas em % de péso seco da amostra, para cortiça virgem de falca, *in* Gil, 1998, p. 241.
 - Em 1986 por Ferreira, e em 1993 por Prates, que determinaram 1,2% de cinzas em % de péso seco da amostra, para cortiça virgem de árvores secas, *in* Gil, 1998, p. 241.
 - Em 1957 por Guillemonat, 10% de Água, Cinzas e Indoses, *in* Dugelay, 1957, Julho, p. 260, e 10% de Água, Cinzas e outras substâncias *in* Pes, 1976, p. 135 e 136.

Substâncias Minerais

Determinação Qualitativa

- Em 1900, por Giustiniani, *in* Pes, 1976, p. 135 e 136, e *in* Gonçalves, 1954a,b (de acordo com este autor ele foi o primeiro a identificar algumas substâncias minerais na cortiça virgem e amadia), Pes, 1976, *in* Gil, 1998, p.51.
 - Em 1939 por Barceló, que identifica metais espectroscopicamente, *in* Pes, 1976, Junho, p.135.
 - Em 1960 por Guillemonat, que propôs o conteúdo inorgânico ainda hoje mais referenciado, *in* Gil, 1998, p.240.
 - Em 1985 por Caldas, composição mineral não varia entre qualidades de cortiça, *in* Gil, 1998, p.254.
 - Em 1905, por Mastbaum (referenciado como sendo português, estudou a composição mineral da raspa da cortiça), *in* Graça, 1990b, *in* Gil, 1998, p.227.
 - Em 1987 por Rodrigues, que identificou elementos minerais em cortiça com defeitos, *in* Gil, 1998, p.237.
- Determinação Quantitativa
- Em 1900 por Giustiniani, publica o que fez Tasseli, para cortiça seca a 105° (*ipsis verbis*), em virgem, 0,643% de matérias minerais, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,124% de ácido silicílico em virgem, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,085% de ácido fosfórico em virgem, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,095% de óxido de potássio em virgem, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,080% de óxido de cálcio em virgem, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,127% de óxido de ferro e alumínio em virgem, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, publica o que fez Tasseli, para cortiça seca a 105°, em amadia, 1,375% de matérias minerais, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 1,375% de ácido silicílico em amadia, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,096% de ácido fosfórico em amadia, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,220% de óxido de potássio em amadia, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,414% de óxido de cálcio em amadia, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1900 por Giustiniani, que determina 0,098% de óxido de ferro e alumínio em amadia, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.283.
 - Em 1990, por Graça, que determinou 2% de Materiais Azotados e Inorgânicos, *in* Graça, 1990b, *in* Gil, 1998, p.240.
 - Em 1884 por Kügler, 1 % em Vanilina, Ácido Fenólico, Ácido Tânico, Diacrílico, etc., *in* Dugelay, 1957, Julho, p.258.
 - Em 1920 por Klauber, 1 % em Vanilina, Ácido Fenólico, Ácido Tânico, Diacrílico, etc., *in* Dugelay, 1957, Julho, p.258. E 1% em Vanilina, Ácido Fenólico, Tânico, Diacrílico, etc., por Klauber *in* Vieira Natividade, p.170.
 - Em 1787 por Brugnatelli, 8% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.260.
 - Em 1817 por Chevreuil, 8% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.260.
 - Em meados do século XIX por Bouillon-Lagrange, 8% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.260.
 - Em meados do século XIX por Bussy, 8% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.260.
 - Em meados do século XIX por Boussingault, 8% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.260.
 - Em 1950, 7% em Taninos, Matérias Corantes e Sais Minerais, *in* Vieira Natividade, p.170.

Elementos Químicos

Cálcio

- Em 1815 por Chevreul, que obteve combinações de Cálcio, Ferro e Magnésio, *in* Gonçalves, 1954, Julho, p.243.
- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
- Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser identificados com precisão: Cálcio, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, *in* Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Sílica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganéz > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1985 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, *in* Gil, 1998, p.254.
- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cálcio, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,4650%, 3ª Classe - 0,4630%, e 5ª Classe - 0,5755%, *in* Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata e Marques, que aplicaram a Espectrometria de absorção atómica a minerais em cortiça e desperdícios de transformação e testaram a influência da granulometria, verificando que Cálcio, Manganês, Ferro e Chumbo são mais elevados no entrecasco que no felema, *in* Gil, 1998, p.237.
- Em 1986 por Mata, aglomerado negro tem menos do que a cortiça amadia em: Cálcio e Potássio, e mais do que em: Sódio, Ferro e Cobre, *in* Gil, 1998, p.254.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atómica, o seguinte teor em Cálcio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,625%, aglomerado negro - 0,394%, *in* Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Cálcio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,607%, A2 - 0,604%, A3 - 0,806%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,901%, A2 - 0,982%, A3 - 0,588%; felema amostra (A) 1 - 0,319%, A2 - 0,430%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,435%, Rotex - 1,012%, BM - 0,905%; UI 2ª, Raspa - 0,669%, Pó - 0,417%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,384%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Pereira, Cálcio 5,7%, *in* Gil, 1998, p.254.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Cálcio, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,221%; cortiça secundária - 0,159%; cortiça 3.8 - 0,196%; cortiça 3.4 - 0,115, *in* Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Cálcio, em percentagem de peso seco: raspa - 5,700%; cortiça - 0,480%, a que corresponde 12 vezes mais na raspa, *in* Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Cálcio 0,45%, *in* Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Cálcio 0,038 a 0,625% (m/m), *in* Gil, 1998, p.255.

Potássio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
- Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Sílica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganéz > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1985 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, *in* Gil, 1998, p.254.
- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Potássio, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0430%, 3ª Classe - 0,0450%, e 5ª Classe - 0,0465%, *in* Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata, aglomerado negro tem menos do que a cortiça amadia em: Potássio e Cálcio, e mais do que em: Sódio, Ferro e Cobre, *in* Gil, 1998, p.254.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atómica, o seguinte teor em Potássio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,231%, aglomerado negro - 0,151%, *in* Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Potássio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,143%, A2 - 0,299%, A3 - 0,122%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,049%, A2 - 0,116%, A3 - 0,156%; felema amostra (A) 1 - 0,163%, A2 - 0,230%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,323%, Rotex - 0,245%, BM - 0,225%; UI 2ª, Raspa - 0,294%, Pó - 0,409%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,208%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Potássio, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,029%; cortiça secundária - 0,0957%; cortiça 3.8 - 0,195%; cortiça 3.4 - 0,134, *in* Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Potássio, em percentagem de peso seco: raspa - 0,220%; cortiça - 0,068%, [o texto declara superioridade na raspa, pelo que a anterior relação percentual estará equivocada], *in* Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Potássio 0,045%, *in* Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Potássio 0,013 a 0,230 % (m/m), *in* Gil, 1998, p.255.

Manganês

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
- Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser identificados com precisão: Manganês, Cálcio, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, *in* Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Manganéz 0,001 a 0,01% (contrariando Kügler que diz 20%) e Cálcio > Sílica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*)(quanto a qualidades de cortiça diz que os elementos metálicos se distribuem assim: 1ª > 2ª << 3ª <<< 4ª...), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Manganês, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0030%, 3ª Classe - 0,0030%, e 5ª Classe - 0,0035%, *in* Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata e Marques, que aplicaram a Espectrometria de absorção atómica a minerais em cortiça e desperdícios de transformação e testaram a influência da granulometria, verificando que Manganês, Cálcio, Ferro e Chumbo são mais elevados no entrecasco que no felema, *in* Gil, 1998, p.237.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atómica, o seguinte teor em Manganês, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,00703%, aglomerado negro - 0,00574%, *in* Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Manganês, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,00519%, A2 - 0,00422%, A3 - 0,00379%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,00618%, A2 - 0,0076%, A3 - 0,002%; felema amostra (A) 1 - 0,00337%, A2 - 0,00374%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,00766%, Rotex - 0,01332%, BM - 0,01227%; UI 2ª, Raspa - 0,00999%, Pó - 0,00719%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,00349%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Manganês, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,00112%; cortiça secundária - 0,00043%; cortiça 3.8 - 0,0100%; cortiça 3.4 - 0,00865, *in* Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Manganês, em percentagem de peso seco: raspa - 0,031%; cortiça - 0,0061%, a que corresponde 5 vezes mais na raspa, *in* Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Manganês 0,003%, *in* Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.

Ferro

Em 1815 por Chevrel, obteve combinações de Ferro, Cálcio e Magnésio, *in* Gonçalves, 1954, Julho, p.243.

Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.

Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Ferro, Manganês, Cálcio, Sódio, Magnésio, Alumínio, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, *in* Crabbé, 1956, p.8.

Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.

Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Ferro 0,0025 a 0,0122% (maior a Sul) e Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganéz > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*) (quanto a qualidades de cortiça diz que os elementos metálicos se distribuem assim: $1^{\circ} > 2^{\circ} << 3^{\circ} <<< 4^{\circ} \dots$), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Em 1985 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, *in* Gil, 1998, p.254.

Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atômica o seguinte teor em Ferro, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0140%, 3ª Classe - 0,0150%, e 5ª Classe - 0,0135%, *in* Caldas, 1985, Junho, p.557.

Em 1986 por Mata e Marques, que aplicaram a Espectrometria de absorção atômica a minerais em cortiça e desperdícios de transformação e testaram a influência da granulometria, verificando que Ferro, Manganês, Cálcio e Chumbo são mais elevados no entrecasco que no felema, *in* Gil, 1998, p.237.

Em 1986 por Mata, aglomerado negro tem mais do que a cortiça amadia em: Ferro, Sódio e Cobre, e menos do que em: Potássio e Cálcio, *in* Gil, 1998, p.254.

Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atômica, o seguinte teor em Ferro, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,0087%, aglomerado negro - 0,0304%, *in* Mata, 1986, Março, p.72.

Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Ferro, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,022%, A2 - 0,0048%, A3 - 0,0069%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,0159%, A2 - 0,0139%, A3 - 0,0422%; felema amostra (A) 1 - 0,004%, A2 - 0,00833%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI)1ª, Filtro - 0,0108%, Rotex - 0,0291%, BM - 0,0053%; UI 2ª, Raspa - 0,0462%, Pó - 0,0543%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,0117%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.

Em 1987 por Pereira, Ferro 0,047%, *in* Gil, 1998, p.254.

Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Ferro, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,00800%; cortiça secundária - 0,00378%; cortiça 3.8 - 0,0283%; cortiça 3.4 - 0,00347, *in* Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.

Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Ferro, em percentagem de peso seco: raspa - 0,047%; cortiça - 0,014%, *in* Pereira, 1987, Setembro, p.232.

Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Ferro 0,015%, *in* Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.

Em 1993 por Soares, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica com Plataforma de L'vov o seguinte teor em Ferro em rolhas de cortiça: 0,0513%, *in* Soares, 1993, Junho, p.656.

Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica Ferro (também Cobre, Alumínio, Chumbo e Cádmiio) em cortiça com tratamento industrial primário, *in* Ferreira, 1996a, *in* Gil, 1998, p.238.

Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica os seguintes teores em Ferro em amostras de cortiça rabanada Portuguesa: 0,01838%, 0,00274%, 0,0072% e 0,00543%; Espanha: 0,01823% e 0,0020%; Marroquina: 0,07005% e 0,00068%, *in* Ferreira, 1996, p.55.

Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Ferro 0,003 a 0,070 % (m/m), *in* Gil, 1998, p.255.

Alumínio

Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.

Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.

Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Sódio, Magnésio, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, *in* Crabbé, 1956, p.8.

Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.

Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganéz > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Em 1993 por Soares, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica com Plataforma de L'vov o seguinte teor em Alumínio em rolhas de cortiça: 0,0340%, *in* Soares, 1993, Junho, p.656.

Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica Alumínio (também Ferro, Cobre, Chumbo e Cádmiio) em cortiça com tratamento industrial primário, *in* Ferreira, 1996a, *in* Gil, 1998, p.238.

Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrémica os seguintes teores em Alumínio em amostras de cortiça rabanada Portuguesa: 0,0370%, 0,00575%, 0,0340% e 0,0041%; Espanha: 0,00672% e 0,00677%; Marroquina: 0,0538% e 0,00346%, *in* Ferreira, 1996, p.55.

Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Alumínio 0,003 a 0,054 % (m/m), *in* Gil, 1998, p.255.

Magnésio

Em 1815 por Chevrel, obteve combinações de Magnésio, Ferro e Cálcio, *in* Gonçalves, 1954, Julho, p.243.

Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, *in* Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.

Por Barceló *in* Ferreira Júnior, 1942, *in* Vieira Natividade, 1950, p.170.

Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Sódio, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, *in* Crabbé, 1956, p.8.

Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, *in* Dugelay, 1957, Julho, p.257.

Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Magnésio 0,02 a 0,004% (percentagem inferior à necessária à vida, interpretada como deslocação do metal para zonas activas do vegetal quando começa a suberização) e Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganéz > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*) (quanto a qualidades de cortiça diz que os elementos metálicos se distribuem assim: $1^{\circ} > 2^{\circ} << 3^{\circ} <<< 4^{\circ} \dots$), *in* Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Em 1985 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, *in* Gil, 1998, p.254.

Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atômica o seguinte teor em Magnésio, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0260%, 3ª Classe - 0,0210%, e 5ª Classe - 0,0270%, *in* Caldas, 1985, Junho, p.557.

Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atômica, o seguinte teor em Magnésio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,0249%, aglomerado negro - 0,0290%, *in* Mata, 1986, Março, p.72.

Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Magnésio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,0164%, A2 - 0,0195%, A3 - 0,0213%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,016%, A2 - 0,0222%, A3 - 0,0367%; felema amostra (A) 1 - 0,0217%, A2 - 0,0236%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI)1ª, Filtro - 0,0305%, Rotex - 0,043%, BM - 0,0372%; UI 2ª, Raspa - 0,0292%, Pó - 0,0255%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,0202%, *in* Marques, 1986, Agosto, p.235.

Em 1987 por Pereira, Magnésio 0,048%, *in* Gil, 1998, p.254.

Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Magnésio, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,011%; cortiça secundária - 0,00545%; cortiça 3.8 - 0,024%; cortiça 3.4 - 0,00702, *in* Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.

Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Magnésio, em percentagem de peso seco: raspa - 0,048%; cortiça - 0,023%, *in* Pereira, 1987, Setembro, p.232.

Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Magnésio 0,025%, *in* Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.

Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Magnésio 0,004 a 0,027 % (m/m), *in* Gil, 1998, p.255.

Sódio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Enxofre, Fósforo, Silício, Bário e Estrôncio, in Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Sódio 0,1 a 0,01% (maior em Toledo e Sevilha contrariando proximidade ao mar; possível neutralizador de ácidos para transformação em suberina) e Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*) (quanto a qualidades de cortiça diz que os elementos metálicos se distribuem assim: 1ª > 2ª << 3ª <<< 4ª...), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1965 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, in Gil, 1998, p.254.
- Em 1965 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atômica o seguinte teor em Sódio, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0110%, 3ª Classe - 0,0100%, e 5ª Classe - 0,0095%, in Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata, aglomerado negro tem mais do que a cortiça amadia em: Sódio, Ferro e Cobre, e menos do que em: Potássio e Cálcio, in Gil, 1998, p.254.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atômica, o seguinte teor em Sódio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,0291%, aglomerado negro - 0,0413%, in Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Sódio, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,0092%, A2 - 0,0277%, A3 - 0,0155%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,0127%, A2 - 0,0912%, A3 - 0,0187%; telega amostra (A) 1 - 0,0373%, A2 - 0,0627%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,0317%, Rotex - 0,0269%, BM - 0,0257%; UI 2ª, Raspa - 0,027%, Pó - 0,0421%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,027%, in Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Sódio, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,00779%; cortiça secundária - 0,00963%; cortiça 3.8 - 0,00766%; cortiça 3.4 - 0,00343, in Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Sódio, em percentagem de peso seco: raspa - 0,033%; cortiça - 0,016%, in Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Sódio 0,010%, in Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Sódio 0,003 a 0,029 % (m/m), in Gil, 1998, p.255.

Bário

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Bário, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Enxofre, Fósforo e Silício, in Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Estrôncio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemonat, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser indentificados com precisão: Estrôncio, Bário, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Enxofre, Fósforo e Silício, in Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Cobre

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: (Cobre não pôde ser detectado - é declarado) Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atômica o seguinte teor em Cobre, em percentagem do peso seco: 1ª Classe - 0,0010%, 3ª Classe - 0,0008%, e 5ª Classe - 0,0007%, in Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata, aglomerado negro tem mais do que a cortiça amadia em: Cobre, Sódio e Ferro e menos do que em: Potássio e Cálcio, in Gil, 1998, p.254.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atômica, o seguinte teor em Cobre, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,00073%, aglomerado negro - 0,00125%, in Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Cobre, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,0011%, A2 - 0,00099%, A3 - 0,00315%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,00061%, A2 - 0,00346%, A3 - 0,00082%; telega amostra (A) 1 - 0,00101%, A2 - 0,00812%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,00118%, Rotex - 0,00097%, BM - 0,00117%; UI 2ª, Raspa - 0,00084%, Pó - 0,00131%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,00095%, in Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Cobre, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,00126%; cortiça secundária - 0,00079%; cortiça 3.8 - 0,001%; cortiça 3.4 - 0,00131, in Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Cobre, em percentagem de peso seco: raspa - 0,0019%; cortiça - 0,0014%, in Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Cobre 0,001%, in Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.
- Em 1993 por Soares, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrmica com Plataforma de Lvov o seguinte teor em Cobre em rolhas de cortiça: 0,00064%, in Soares, 1993, Junho, p.656.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrmica Cobre (também Ferro, Alumínio, Chumbo e Cádmi) em cortiça com tratamento industrial primário, in Ferreira, 1996a, in Gil, 1998, p.238.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atômica Electrotrmica os seguintes teores em Cobre em amostras de cortiça rabanada Portuguesa: 0,00074%, 0,00076%, 0,00093% e 0,00125%; Espanha: 0,00060% e 0,00062%; Marroquina: 0,00063% e 0,00074%, in Ferreira, 1996, p.55.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Cobre 0,001 a 0,011 % (m/m), in Gil, 1998, p.255.

Lítio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Crómio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésia > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atômica os seguintes teores em Crómio, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,00034%; cortiça secundária - 0,00008%; cortiça 3.8 - 0,00012%; cortiça 3.4 - 0,00013, in Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.

Titânio

- Em 1939 por Barceló, que a convite de Ribas faz a análise quantitativa e qualitativa Espectroscópica de metais da cortiça e com três amostras vê treze elementos: Cálcio, Magnésio, Ferro, Alumínio, Potássio, Sódio, Manganês, Bário, Estrôncio, Lítio, Cobre, Crómio, e Titânio. O Cálcio é maior que os oito seguintes que são maiores que os quatro últimos, in Gonçalves, 1954, Agosto, p.285.
- Por Barceló in Ferreira Júnior, 1942, in Vieira Natividade, 1950, p.170.
- Em 1957 por Dugelay, que declara que a análise das cinzas da cortiça permitiu a Kügler, Barceló, Ferreira, etc., ver máximo para Cálcio e Potássio e ainda Manganês, Ferro, Magnésio, Alumínio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Lítio, Crómio e Titânio, in Dugelay, 1957, Julho, p.257.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésio > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Chumbo

- Em 1986 por Mata e Marques, que aplicaram a Espectrometria de absorção atómica a minerais em cortiça e desperdícios de transformação e testaram a influência da granulometria, verificando que Chumbo, Cálcio, Manganês e Ferro são mais elevados no entrecasco que no felema, in Gil, 1998, p.237.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Chumbo, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,00102%, A2 - 0,00295%, A3 - 0,0037%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,00479%, A2 - 0,00902%, A3 - 0,00734%; felema amostra (A) 1 - 0,0044%, A2 - 0,00558%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI)1^a, Filtro - 0,0025%, Rotex - 0,01433%, BM - 0,00133%; UI 2^a, Raspa - 0,00366%, Pó - 0,00413%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,00416%, in Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Chumbo, em percentagem de peso seco: raspa - 0,0009%; cortiça - 0,0007%, in Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1993 por Soares, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica com Plataforma de L'vov o seguinte teor em Chumbo em rolas de cortiça: 0,0000054%, in Soares, 1993, Junho, p.656.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica Chumbo (também Ferro, Cobre, Alumínio e Cádmiu) em cortiça com tratamento industrial primário, in Ferreira, 1996a, in Gil, 1998, p.238.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica os seguintes teores em Chumbo em amostras de cortiça rabanada Portuguesa: 0,000108%, 0,0000095%, 0,0000036% e 0,000089%; Espanhola: 0,000108% e 0,0000136%; Marroquina: 0,000238% e 0,0000258%, in Ferreira, 1996, p.55.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Chumbo 0,001 a 0,005 % (m/m), in Gil, 1998, p.255.
- Em 2003 por Ponte e Sousa, que encontrou Chumbo (II) por Voltametria de Redissolução Anódica de impulso Diferencial após digestão ácida a quente em recipiente fechado, in Ponte e Sousa, 2003, p.74-84.
- Em 2003 por Ponte e Sousa, que determina 0,00241% de Chumbo (II) numa amostra por Voltametria de Redissolução Anódica de impulso Diferencial, in Ponte e Sousa, 2003, p.http://www.ejealche.uigo.es/2(2)2003/013222003.pdf.

Cádmio

- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Cádmio, em percentagem do peso seco: 1^a Classe - < 0,00001%, 3^a Classe - < 0,00002%, e 5^a Classe - < 0,00001%, in Caldas, 1985, Junho, p.357.
- Em 1993 por Soares, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica com Plataforma de L'vov o seguinte teor em Cádmio em rolas de cortiça: 0,0000045%, in Soares, 1993, Junho, p.656.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica, Cádmio, Ferro, Cobre, Alumínio e Chumbo em cortiça com tratamento industrial primário, in Ferreira, 1996a, in Gil, 1998, p.238, em 1996a por Ferreira, Cádmio 0,000029% de cortiça, in Gil, 1998, p.254.
- Em 1996 por Ferreira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica os seguintes teores em Cádmio em amostras de cortiça rabanada Portuguesa: 0,0000022%, 0,0000002%, 0,0000007% e 0,0000051%; Espanhola: 0,0000033% e 0,0000090%; Marroquina: 0,0000025% e 0,0000002%, in Ferreira, 1996, p.55.

Fósforo

- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemont, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser identificados com precisão: Fósforo, Estrôncio, Bário, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio, Enxofre e Silício, in Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1985 por Caldas, e em 1986 por Mata, Cálcio é o mais abundante, há proporções não vestigiais de Sódio, Potássio, Fósforo, Ferro e Magnésio, in Gil, 1998, p.254.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Molecular, o seguinte teor em Fósforo, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,0246%, aglomerado negro - 0,0319%, in Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Molecular os seguintes teores em Fósforo, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,0319%, A2 - 0,0282%, A3 - 0,0357%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,063%, A2 - 0,0534%, A3 - 0,0685%; felema amostra (A) 1 - 0,0255%, A2 - 0,0311%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI)1^a, Filtro - 0,035%, Rotex - 0,0303%, BM - 0,0276%; UI 2^a, Raspa - 0,0306%, Pó - 0,056%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,0255%, in Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Molecular os seguintes teores em Fósforo, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,0116%; cortiça secundária - 0,0128%; cortiça 3.8 - 0,0321%; cortiça 3.4 - 0,0398, in Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Molecular os seguintes teores em Fósforo, em percentagem de peso seco: raspa - 0,036%; cortiça - 0,0034%, in Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Fósforo 0,025 a 0,035 % (m/m), in Gil, 1998, p.255.

Zinco

- Em 1985 por Caldas, que determinou por Espectrofotometria de Absorção Atómica o seguinte teor em Zinco, em percentagem do peso seco: 1^a Classe - 0,0050%, 3^a Classe - 0,0027%, e 5^a Classe - 0,0035%, in Caldas, 1985, Junho, p.557.
- Em 1986 por Mata, que determinou, por Espectrometria de Absorção Atómica, o seguinte teor em Zinco, em percentagem de peso seco: cortiça amadia - 0,00077%, aglomerado negro - 0,00095%, in Mata, 1986, Março, p.72.
- Em 1986 por Marques, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Zinco, em percentagem de peso seco: cortiça amadia amostra (A) 1 - 0,00039%, A2 - 0,00034%, A3 - 0,00072%; entrecasco amostra (A) 1 - 0,0069%, A2 - 0,0012%, A3 - 0,00149%; felema amostra (A) 1 - 0,00038%, A2 - 0,00086%. Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI)1^a, Filtro - 0,00076%, Rotex - 0,00141%, BM - 0,00047%; UI 2^a, Raspa - 0,00071%, Pó - 0,00146%. Granulado de Cortiça (0,5 - 7 mm) - 0,00054%, in Marques, 1986, Agosto, p.235.
- Em 1987 por Martins Rodrigues, determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Zinco, em percentagem de substância seca: cortiça amadia - 0,0052%; cortiça secundária - 0,0026%; cortiça 3.8 - 0,00032%; cortiça 3.4 - 0,00018, in Martins Rodrigues, 1987, Maio, p.24.
- Em 1987 por Pereira, que determinou por Espectrometria de Absorção Atómica os seguintes teores em Zinco, em percentagem de peso seco: raspa - 0,0015%; cortiça - 0,0003%, in Pereira, 1987, Setembro, p.232.
- Em 1988 por Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Borges, M.A. do C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., Zinco 0,003%, in Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1988, p.86.
- Em 1998 Gil recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores: em 1965 por Lanuza, em 1985 por Caldas, em 1986 por Marques, em 1987 por Pereira e por Rodrigues, em 1988a por Borges, e em 1996a por Ferreira. Entre esses resultados encontra-se: Zinco 0,001 a 0,005 % (m/m), in Gil, 1998, p.255.

Enxofre

- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemont, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser identificados com precisão: Enxofre, Fósforo, Estrôncio, Bário, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês, Cálcio e Silício, in Crabbé, 1956, p.8.

Silício

- Em 1956 por Crabbé, que declara que na sequência dos trabalhos de Kügler, 1884, Barceló, 1939, Guillemont, 1949, Ribas, 1952, e Jensen, 1954, os seguintes corpos podem ser identificados com precisão: Silício, Enxofre, Fósforo, Estrôncio, Bário, Sódio, Magnésio, Alumínio, Ferro, Manganês e Cálcio, in Crabbé, 1956, p.8.
- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: Cálcio > Silica > Sódio > Magnésio > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Boro

- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: (Dúvidas sobre Boro e Bismuto. Cobre não pôde ser detectado - é declarado) Cálcio > Silica > Sódio > Magnésio > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Bismuto

- Em 1965 por Lanuza, estudo Espectral de minerais em cinzas de cortiça encontrando: (Dúvidas sobre Boro e Bismuto. Cobre não pôde ser detectado - é declarado) Cálcio > Silica > Sódio > Magnésio > Potássio > Bário > Manganês > Estrôncio > Ferro > Alumínio > Cromio > Titânio > Lítio (*ipsis verbis*), in Lanuza, 1965, Fevereiro, p.27 e 28.

Em 1935, por Barceló, in Crabbé, 1956, Dugelay, 1957, Gonçalves, 1954a,b, Pes, 1976, in Gil, 1998, p.228.
Cálcio, Potássio, Manganês, Alumínio, Magnésio, Sódio, Bário, Estrôncio, Cobre, Crómio e Titânio.

Em 1884 por Kügler in Vieira Natividade, p.170.

■ Sete dos de Barceló

Texto síntese

Resulta da legenda do gráfico que as referências a estudos minerais (ou metálicos ou inorgânicos) em cortiças podem ser agrupadas nos seguintes descritores, dos quais se contam os seguintes quantitativos:

Cinzas	Qualitativas		10	43
		Cortiça	7	
		Pó Lenticular	1	
		Resíduos Industriais	2	
	Quantitativas		33	
		Cortiça	13	
		Entrecasco	2	
		Raspa	2	
		Costa de Cortiça Amadia Cozida	1	
		Amadia	2	
		Refugo Crú de Cortiça Amadia	1	
		Aglomerado Negro e Produção	3	
		Granulação	2	
		Granulado Crú	1	
		Granulado Cozido	1	
		Granulado Estacionado	1	
		Virgem	1	
		Virgem de Falca	1	
		Virgem de Árvore Sêca	1	
		Cinza Entre Outros	1	
Substâncias Minerais	Qualitativas		6	27
		Vários	4	
		Raspa	1	
		Defeitos	1	
	Quantitativas		21	
		Virgem	1	
		Ácido Salicílico em Virgem	1	
		Ácido Fosfórico em Virgem	1	
		Oxido de Potássio em Virgem	1	
		Oxido de Cálcio em Virgem	1	
		Oxido de Ferro e Alumínio em Virgem	1	
		Amadia	1	
		Ácido Salicílico em Amadia	1	
		Ácido Fosfórico em Amadia	1	
		Oxido de Potássio em Amadia	1	
		Oxido de Cálcio em Amadia	1	
		Oxido de Ferro e Alumínio em Amadia	1	
		Materiais Azotados e Inorgânicos	1	
		Etcétera	2	
		Entre Outros	6	
Elementos Químicos			173	
		Cálcio	17	
		Potássio	13	
		Manganês	12	
		Ferro	20	
		Alumínio	9	
		Magnésio	15	
		Sódio	14	
		Bário	5	
		Estrôncio	5	
		Cobre	15	
		Lítio	4	
		Crómio	5	
		Titânio	4	
		Chumbo	9	
		Cádmio	4	
		Fósforo	7	
		Zinco	8	
		Enxofre	1	
		Silício	2	
		Boro	1	
		Bismuto	1	
		Dúvida de Citação de 11 destes	1	
		Dúvida de Citação de 7 destes	1	
Total				243



TEORIA

Este trabalho de vocação pragmaticamente prática e experimental não pode, todavia, dispensar uma explanação dos fundamentos teóricos sobre os quais cresce o edifício científico de que um projecto da natureza do presente é apenas o mais elevado patamar, qual ponta de "Iceberg", portanto absolutamente dependente de todos aqueles que o sustentam; tanto mais quanto é sabido ser a electroquímica o mais matematizado ramo da química e, como tal, para todos aqueles que aceitam a máxima de que "uma ciência é tanto mais científica quanto mais matematizada", o mais científico ramo da química.

Não podendo dispensar tal introdução, mas almejando pertencer a uma classe expedita, far-se-à de seguida uma síntese curta sobre as bases fundamentais que permitem um trabalho desta natureza omitindo propositadamente considerações de natureza matemática que se remetem para os mais profundos livros desta matéria, dentre os conhecidos destacando-se o de Bard.

O que se segue pretende mostrar o significado da voltametria usada no contexto das restantes disponíveis no aparelho utilizado, no sentido de uma descrição daquelas características consideradas vantajosas que fundamentam a opção por esta e não por outra. Esta descrição é feita parafraseando, nalguns momentos, o texto presente em "Installation and Diagnostic Guide", 2001, Eco Chemie, p. 7 a 13.

Análises Voltamétricas

Sobre as técnicas

Todas as técnicas voltamétricas têm em comum o varrimento de um intervalo de potencial, definido pelo potencial inicial, pelo potencial final e pelo acréscimo de potencial. Todos os potenciais são arredondados para o nível de potencial discreto mais próximo disponível. No fim de cada intervalo de tempo, imediatamente antes do próximo acréscimo, é recolhido um dado pontual, uma medição do sinal. Portanto, o número de medições é igual ao intervalo de potencial dividido pelo tamanho do acréscimo de potencial. Desta maneira, a duração de um varrimento completo é determinada pelo número de medições multiplicado pelo intervalo de tempo. Os detalhes sobre as técnicas que determinam as possibilidades de medição do sinal em momentos concretos do diagrama potencial-tempo, em função das necessidades do modo de análise voltamétrico utilizado e do sistema em estudo, são também importantes para a correcção das determinações procuradas. Usualmente, o período de medição (tempo de aquisição) é pôsto no último quarto do intervalo de tempo, se possível arredondado a um múltiplo do período linear, isto é 20 ms (para 50 Hz, $1/(50 \text{ Hz}) = 20 \text{ ms}$) ou 16.67 ms (para 60 Hz, $1/(60 \text{ Hz}) = 16.67 \text{ ms}$).

Se durante uma operação no modo de onda quadrada, ou no modo de impulso diferencial/normal, o impulso aplicado for menor do que 40 ms, a aquisição de dados é realizada na última metade do período do impulso. De notar que os níveis de ruído podem aumentar consideravelmente quando o período de medição não for um múltiplo do período linear.

Na voltametria de corrente alterna a resposta da corrente é sempre medida na última metade do tempo de modulação.

Quando estes métodos são utilizados polarograficamente, o que acontece frequentemente, a opção de controlar o instrumento cuja batida acciona a queda da gota está também disponível na instrumentação utilizada. Quando o intervalo de tempo é maior do que 0.5 s e o tempo de deposição igual a 0 s, as gotas caem após cada medição e todas as medições interiores ao varrimento são realizadas em gotas diferentes.

Voltametria de Corrente Directa

Esta técnica é classicamente aplicada a eléctrodos de mercúrio e também é chamada "Polarografia Tast". Na prática os intervalos de tempo são na ordem dos 0.5-6 s para a polarografia. Em escalas temporais menores, há relativamente mais interferências devidas a correntes capacitivas, enquanto que para tempos maiores os problemas de ruído aumentam uma vez que a corrente total manter-se-á em queda devido à diminuição do reagente. Em circunstâncias favoráveis, são obtíveis limites de detecção de 10^{-6} M.

Esta técnica também pode ser usada para aplicações não polarográficas para intervalos de tempo inferiores a 0.5 s. Contudo, quando são necessárias velocidades de varrimento rápidas a técnica de "voltametria de varrimento linear" poderá ser mais apropriada.

A implementação desta técnica é muito óbvia. O potencial é varrido ao longo do intervalo definido. A corrente é medida no fim de cada varrimento de potencial.

Visualmente as quantidades de incremento de potencial são da ordem de vários milivolts. Escolher incrementos menores produzirá uma resolução mais fina na escala de potencial, mas aumentará a duração da medição.

Voltametria de Impulso Normal

Durante a aplicação da voltametria de corrente directa, a reacção pode dar-se durante a totalidade do intervalo de tempo. Em resultado disso, a região próxima do eléctrodo é diminuída em reagente, baixando a corrente faradaica. Para além disso, os

produtos da reacção podem ser acumulados no eléctrodo envenenando a sua superfície.

Para diminuir estes efeitos negativos, foi desenvolvida a técnica de impulso normal.

Aqui, o eléctrodo é mantido a um potencial inactivo durante a maior parte do intervalo de tempo: o potencial de base. Imediatamente antes da medição é aplicado o potencial de electrólise: o impulso normal. Quanto à duração do período do impulso, há que aplicar aqui também a já familiar discussão: um impulso mais curto produzirá uma resposta de maior magnitude mas a razão da indesejada corrente capacitiva será também maior.

Esta técnica é aproximadamente dez vezes mais sensível do que a voltametria de corrente directa. Contudo, a análise dos dados é mais complicada. Para além disto, uma vez que a escala temporal empregue é menor, é possível sentir efeitos devidos à irreversibilidade da reacção de eléctrodo. Por outro lado, este pode muito bem ser o objectivo.

Os parâmetros para este método são escolhidos de forma semelhante à da voltametria de corrente directa, havendo como novidade a existência de um tempo de impulso. Normalmente, um valor razoável para o tempo de impulso estará ao redor de 50 ms. Internamente o programa tentará adoptar um período de medição adequado ao período linear. Quando o período do impulso é maior que 40 ms, serão registadas medições de sinal e feita a sua média durante os últimos 20 ms (para 50 Hz, $1/(50 \text{ Hz}) = 20 \text{ ms}$).

Voltametria de Impulso Diferencial

Um impulso de amplitude constante é modulado no topo de um varrimento de potencial semelhante ao da voltametria de corrente directa. Neste método, a corrente é medida imediatamente antes e no fim do impulso de modulação, sendo registada a diferença como resultado. As ondas obtidas fazem lembrar a primeira derivada de uma voltametria de corrente directa, sendo portanto picos.

Comparada com a técnica de impulso normal, esta permite distinguir melhor as ondas faradaicas relativamente ao fundo, isto devido à maior segunda derivada da relação corrente/potencial para processos faradaicos. Uma vez que a amplitude de modulação é constante as correntes capacitivas serão expressas na forma de uma linha de base mais ou menos constante. As substâncias electro-oxidáveis e electro-reduzíveis, por seu lado, serão visíveis na forma de picos.

São possíveis limites de detecção de 10^{-8} M, mas é bom estar atento ao aumento da probabilidade de encontrar fenómenos irreversíveis. O que pode ser

detectado pela mudança do pico voltamétrico para potenciais mais negativos (redução) ou positivos (oxidação) e pelo abaixamento do pico com a diminuição do tempo de modulação.

Ao escolher os acréscimos de potencial e o intervalo de tempo são aplicáveis as mesmas regras que para a voltametria de impulso normal. A amplitude de modulação deverá estar no intervalo 5-100 mV. Amplitudes maiores produzirão respostas mais fortes, mas também alargarão o pico, diminuindo a resolução do potencial. Além disso os picos podem ser distorcidos quando são usadas grandes amplitudes, isto devido a efeitos de ausência de linearidade.

Voltametria de Impulso Normal Diferencial

Esta técnica é híbrida entre a voltametria de impulso normal e a de impulso diferencial. Analogamente ao método de impulso normal será imposto um impulso sobre um potencial de base. No topo deste impulso é aplicado um acréscimo de modulação com duração e amplitude definíveis. Será medida e registada a diferença entre a corrente imediatamente antes e no fim do acréscimo de modulação. Desta maneira, as vantagens do impulso normal (tempo de electrólise curto) são combinadas com as do impulso diferencial (correntes faradaicas pronunciadas) o tempo do impulso e o tempo de modulação estão sujeitos a considerações de ordem semelhante, e as suas magnitudes correspondem às das voltametrias de impulso diferencial e de impulso normal.

Uma vez que a forma da onda é muito complexa deve ser dada atenção à necessidade de não confundir parâmetros. Por exemplo, o acréscimo de potencial e o intervalo de tempo definem a relação entre pontos de medição consecutivos, não estando relacionados com as propriedades do impulso aplicado numa mesma e única medição!

De notar que esta implementação da voltametria de impulso normal diferencial é diferente da descrita em "Electrochemistry" por C.M.A. Brett e A.M. Oliveira Brett, Oxford University Pres, 1993.

Voltametria de Onda Quadrada

Durante a voltametria de onda quadrada o potencial é varrido como na voltametria de corrente directa, mas é aplicada uma onda quadrada adicional. A curva registada é a diferença entre as correntes médias do impulso directo e inverso, medidas imediatamente antes de cada mudança de sentido. A maior vantagem desta técnica relativamente à voltametria de impulso diferencial é o aumento do número de

medições, permitindo velocidades de varrimento superiores e uma suficiente resolução do potencial.

A implementação é algo diferente de outras técnicas voltamétricas.

Agora, o intervalo de tempo é implicitamente determinado pela frequência da onda quadrada recíproca. Portanto a velocidade de varrimento é proporcional à frequência.

Cada ponto de medição corresponde à corrente medida num nível alto menos a corrente num nível baixo. O tempo de duração das medições é determinado pelas regras anteriormente explicadas, tomando-se metade do período da onda quadrada como duração do impulso.

As amplitudes razoáveis estão no intervalo 5-25 mV. Amplitudes maiores produzirão respostas maiores, mas os picos faradaicos alargarão e a resolução do potencial será perdida se se usarem amplitudes muito grandes. De notar que a amplitude corresponde a metade da diferença de potencial pico-pico da onda quadrada.

Uma adequada escolha da frequência é da maior importância analogamente ao uso de durações de impulso curtas na voltametria de impulso, a influência da corrente capacitiva é maior a frequências mais altas.

A largura da banda do potenciostato Autolab é mais baixa para intervalos de corrente menores também. Portanto, o programa assinalará os intervalos de corrente mais baixos para casos em que o intervalo de corrente não é adequado para a frequência escolhida. O operador poderá ignorar estas indicações mas será avisado. Normalmente, o intervalo de frequência útil é 8-250 Hz.

Voltametria de Corrente Alterna

Com a voltametria de corrente alterna, um sinal em forma de onda sinusoidal é imposto sobre um varrimento de potencial. Para pequenas amplitudes, a interface electroquímica pode ser tratada como um circuito eléctrico linear, para o qual a admissão da impedância pode ser determinada. Estas impedâncias estão relacionadas com parâmetros electroquímicos e podem ser usadas para obter informação acerca da cinética de eléctrodo, da electrossorção, etc..

Usualmente, os resultados obtidos com os métodos de onda sinusoidal contém mais corrente capacitiva do que os resultados provindos de métodos que usam a onda quadrada. Isto pode ser considerado uma desvantagem. Contudo, a análise matemática pode ser realizada com mais rigôr. Por exemplo, a capacidade para separar componentes da corrente em fase e fora de fase (desfasados), facilita enormemente a interpretação. Ainda mais poderosa é a técnica de variação da

frequência. A discussão feita até aqui refere-se, contudo, à voltametria de corrente alterna sem variação de frequência, já que o módulo variador de frequência é um dispositivo acessório cuja complexidade permite classificar a análise voltamétrica que a ele recorre num grupo mais sofisticado, que não foi considerado útil para o cumprimento dos objectivos incluídos no âmbito do presente trabalho.

O esquema básico para aplicação do varrimento de potencial é o mesmo que para a voltametria de corrente directa e pode ser descrito pelo potencial inicial, pelo potencial final, e pelo acréscimo de potencial. Mais uma vez dois pontos de medição consecutivos estão separados pelo intervalo de tempo.

A amplitude da corrente alterna é dada como o valor da raiz quadrada da média dos quadrados. Será aplicada apenas no período de modulação situado no fim do intervalo de tempo. A medição propriamente dita é feita na última metade do período de modulação.

A forma da onda de perturbação é construída a partir de uma tabela de ondas e aplicada (após conversão do digital para analógico) periodicamente ao potenciostato, enquanto, ao mesmo tempo, as correntes são medidas.

De notar que o número de pontos medidos no interior do período de uma onda está relacionado com a frequência da perturbação escolhida e com a velocidade máxima de medição que o Autolab tem. A onda do potencial de perturbação é medida uma vez antes do começo das medições. A sua transformada de Fourier será armazenada para ser usada como referência para o cálculo das impedâncias. Durante o período de medição, as correntes serão medidas e armazenadas. Quando todas as medições tiverem sido recolhidas, é calculada uma Transformada de Fourier Rápida. Dos resultados obtidos à frequência principal será calculada a impedância (fase + magnitude). Se tiver sido escolhida a função "Sensibilidade para a fase", será determinado o resultado final. Se não, o valor absoluto da impedância será mantido. Quando a opção está escolhida, a fase indicada será usada para calcular a resposta congruente com essa fase: ao seleccionar uma fase de 0 graus a resposta (ohmica) em fase será mantida, enquanto que uma escolha de - 90 graus produzirá o sinal capacitivo.

Na escolha da frequência surgem os argumentos já repetidos. Para frequências maiores, haverá maior influência de processos capacitivos e de fenómenos cinéticos.

A descrição anterior exige a aplicação do variador de frequência já dito não usado neste trabalho.

Voltametria de Corrente Alterna da Segunda Harmónica

A maioria dos objectos electroquímicos têm uma relação não linear com o potencial: usualmente têm uma dependência exponencial. Portanto, a aproximação com recurso à impedância apenas é realística para baixas amplitudes. Para altas amplitudes, uma perturbação sinusoidal produzirá todo um conjunto de harmónicas. Algumas vezes é útil usar esta propriedade dos objectos electroquímicos e pôr o foco na resposta quadrática (2ª ordem) que será expressa ao dobro da frequência da perturbação.

A onda de 2ª ordem assemelha-se à segunda derivada de uma voltametria de corrente directa, apesar de que a descrição matemática exacta é muito mais complexa. De notar que o resultado da segunda harmónica não pode ser chamado de impedância no sentido clássico. A definição de fase é também não convencional.

A implementação desta técnica é muito semelhante à descrita para a técnica anterior. Contudo, em vez de ser pôsto o foco na frequência principal, a segunda harmónica é extraída do espectro da Transformada de Fourier Rápida.

Aqui o parâmetro central é a amplitude da perturbação que deverá ser grande de maneira a obter-se um resultado substancial. Deve estar presente que a resposta será proporcional à amplitude quadrática do sinal perturbador.



Estudo da electroanaliticidade do Pb(II) na matriz cortiça de árvore da espécie *Quercus suber* em função da variáveis instrumentais que a condicionam em Voltametria de Redissolução Anódica nos modos de Impulso Diferencial e de Onda Quadrada com AutoLab PGstat 20, e aferição das condições analíticas por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica, como base para a sua consecussão.

O sinal faradaico produzido na célula voltamétrica, nas condições de máquina e programa disponibilizadas pelo Autolab PGstat 20, é função de mais de 3 variáveis (como demonstra o menu do programa são 8).

Assim, a determinação do máximo da função sinal exigiria, para conjuntos de curvas com 4 pontos, 161280 medições (8!x4) (e, admite-se, recurso a análise matemática para além do previsto no âmbito deste estudo. Isto para rigorosamente determinar o óptimo condicionador do sinal).

Prefere-se, no momento, “sintonizar”, em torno dum ponto considerado provável (o usado para a análise de chumbo em água, já publicado em PEActa para a matriz digesto de cortiça), as diversas variáveis, por se considerar este procedimento uma alternativa viável à já referida “exaustão”, ou à já tentada variação sucessiva de óptimos, que levava a que após a determinação de um óptimo sinal/variável para uma variável, este valor fosse introduzido no sistema para determinação de novo óptimo da variável seguinte (constantes todas as variáveis não optimizadas no momento e a(s) novas optimizadas entretanto), o que levantava a questão da ordem de optimização afectar o sinal óptimo final, o que se julga acontecer em muito menor grau se, para cada bidimensionalidade (sinal/variável) optimizada sempre os valores PEActa forem usados.

Para o tempo de purga imediatamente antes da medição (apesar dos 10 a 12 min de purga com N₂ sempre feito antes da jornada de medições), foram obtidos os seguintes resultados, sempre em condições PEActa.

O ondular da curva, sempre possível de justificar capacitivamente, ainda que feito nas condições PEActa, onde tal não se verificou, pode, também, dever-se a condições como: qualidade da digestão, deficiente lavagem de material, mas, essencialmente, numa amostra natural como a cortiça, deve ter-se como mais provável a grande variabilidade do tecido vegetal, nomeadamente quando sujeito a um tratamento que pretende solubilizar quantidades electroactivas tão diminutas.

De referir, também, a não “suavização” das curvas (apesar de que o programa usado a permite), o que, crê-se, é a causa do valor não esperado encontrado a 30s, já que a ferramenta matemática de medição da corrente de pico apresenta o valor em função de critérios que, para este caso, podem ter conduzido à determinação duma altura relativamente à linha de base condicionada pelo pequeno, mas presente, “picotado” da curva.

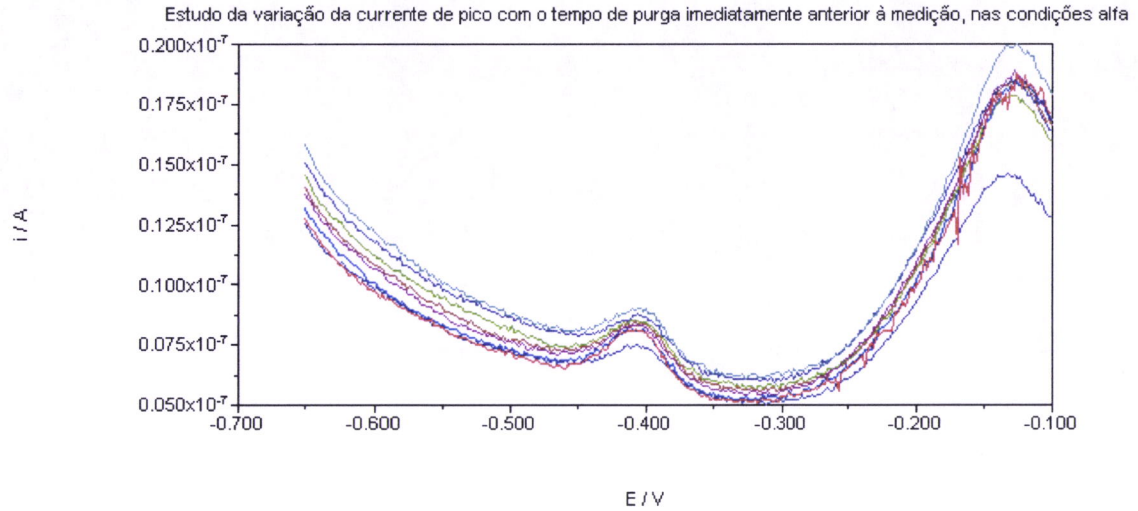


Figura 12: Voltamogramas obtidos para tempos de purga imediatamente anteriores à medição crescentes: 0 s – azul médio, 5 s – azul, 10 s – verde, 15 s – ciano, 30 s – vermelho, 60 s – magenta, 120 s – azul claro, 240 s – vermelho claro.

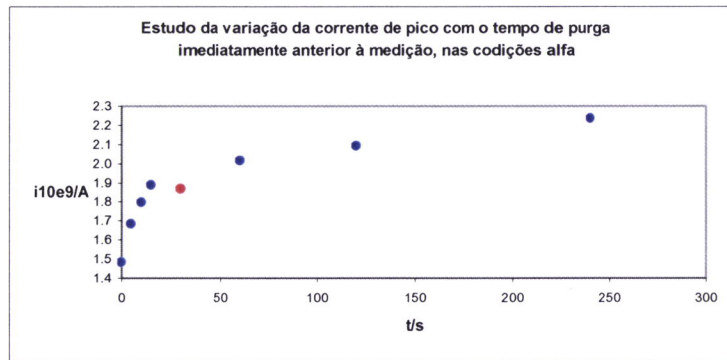


Figura 13: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de purga imediatamente anterior à medição crescente: 0 s, 5 s, 10 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s, 240 s. O ponto referente a 30 s é incoerente, mas é apresentado, dentro da lógica deste trabalho.

Tabela 18– Variação da corrente de pico com o tempo de purga imediatamente anterior à medição crescente. O ponto referente a 30 s é incoerente, mas é apresentado, dentro da lógica deste trabalho.

t/s	$i10^9/A$
0	1.485
5	1.685
10	1.799
15	1.887
30	1.870
60	2.015
120	2.092
240	2.238

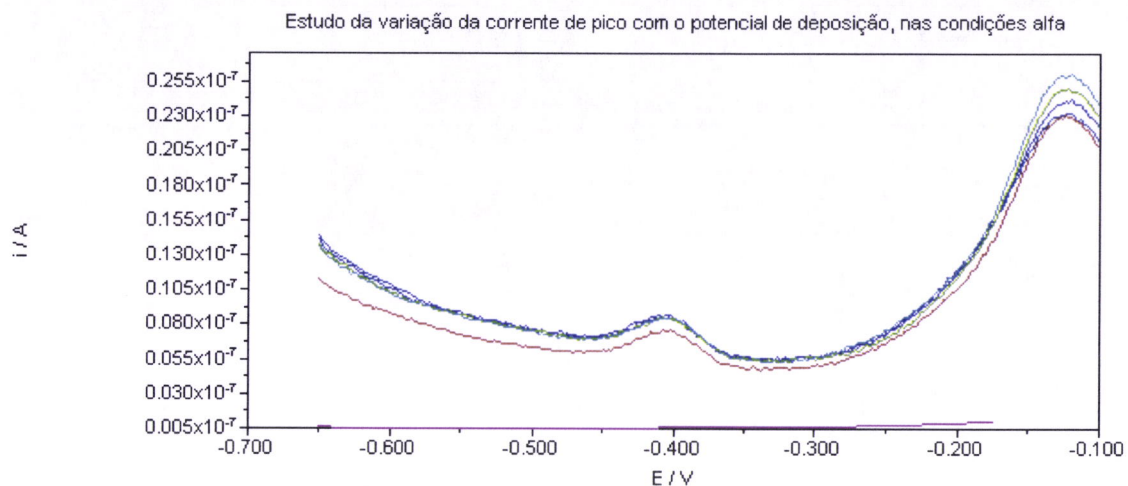


Figura 14: Voltamogramas obtidos para potenciais de deposição progressivamente mais negativos: -0.650 V – azul médio, -0.750 V – azul, -0.850 V – verde, -0.950 V – ciano, -1.100 V – vermelho, -1.200 V – magenta.

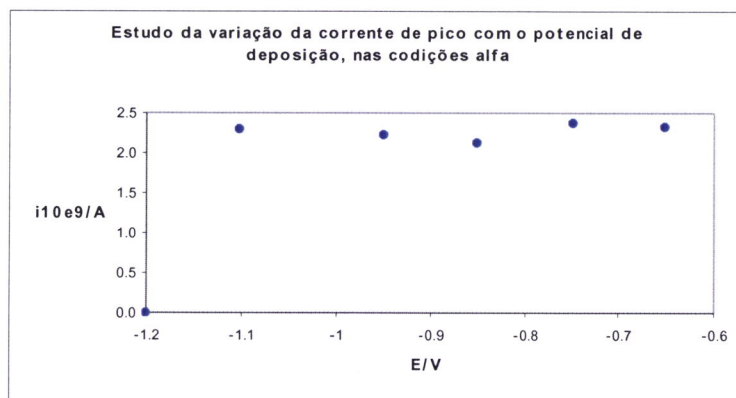


Figura 15: Gráfico da variação da corrente de pico com potenciais de deposição progressivamente mais negativos: -0.650 V, -0.750 V, -0.850 V, -0.950 V, -1.100 V, -1.200 V.

Tabela 19– Variação da corrente de pico com potenciais de deposição progressivamente mais negativos.

E/V	$i10^9/A$
-0.65	2.333
-0.75	2.365
-0.85	2.121
-0.95	2.232
-1.10	2.292
-1.20	0.000

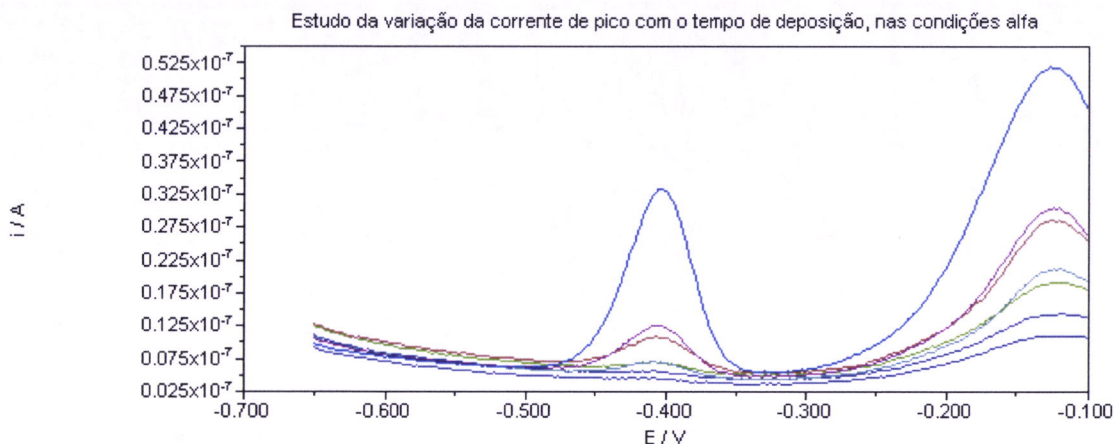


Figura 16: Voltamogramas obtidos para tempos de deposição progressivamente maiores: 10 s – azul médio, 30 s – azul, 60 s – verde, 90 s – ciano, 360 s – vermelho, 720 s – magenta, 3600 s – azul claro.

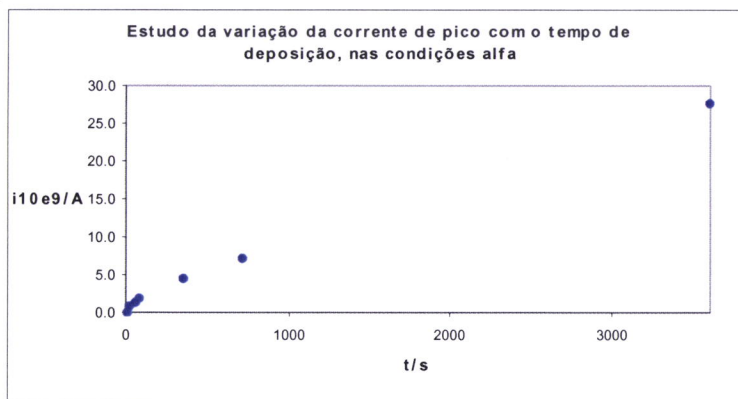


Figura 17: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de deposição: 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 360 s, 720 s e 3600 s.

Tabela 20– Variação da corrente de pico com o tempo de deposição.

t/s	$i10^9/A$
10	0.000
30	0.702
60	1.185
90	1.946
360	4.514
720	7.176
3600	27.580

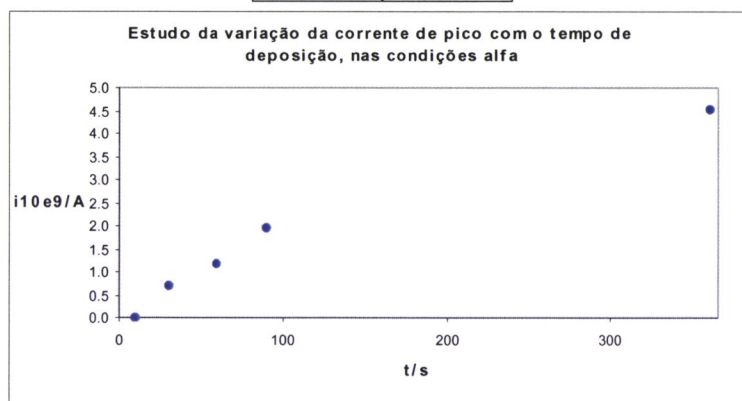


Figura 18: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de deposição: 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 360 s.

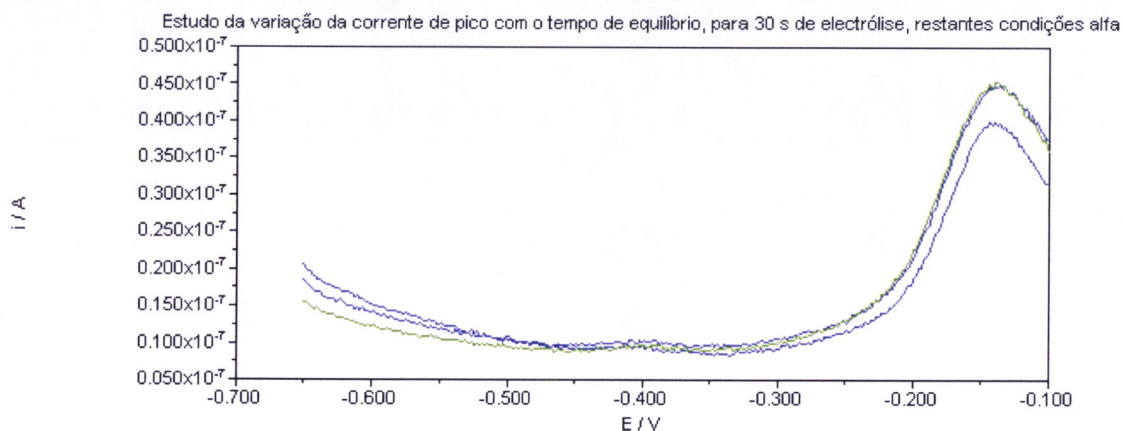


Figura 19: Voltamogramas obtidos para tempos de equilíbrio progressivamente maiores, e 30 s de electrólise: 5 s – azul médio, 20 s – azul, 30 s – verde.

Tabela 21– Variação da corrente de pico com o tempo de equilíbrio, para 30 s de electrólise.

t/s	$i10^9/A$
5	0.801
20	0.754
30	0.759

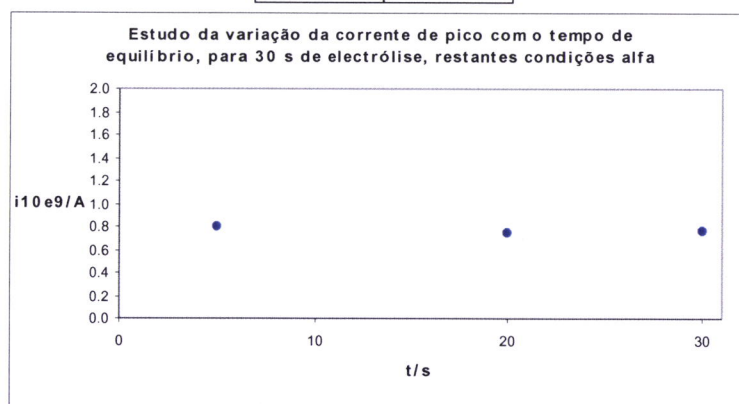


Figura 20: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de equilíbrio, para um electrólise de 30 s: 5 s, 20 s, 30 s.

Feito o estudo das variáveis instrumentais não contidas no diagrama potencial tempo, para o que se usou uma amostra, passou-se para o estudo das naquele contidas, com uma nova amostra, que se pôde confirmar conter algo mais que chumbo, provavelmente outro metal (cujo estudo não se inclui neste trabalho) o qual permitiu obter informação acerca de como a presença deste metal no digesto electroanalísavel de cortiça permite a análise simultânea destes metais (não sendo impossível que o sinal atribuível a outro metal seja um artefacto, uma vez que das análises feitas apenas esta amostra o indicou, o que, contudo, não deve impedir a criação da hipótese de que, esta amostra em particular o contivesse, já que outros autores hão identificado outros metais nesta matriz, com potencial não muito diferente do presente – ainda que em reduzida quantidade).

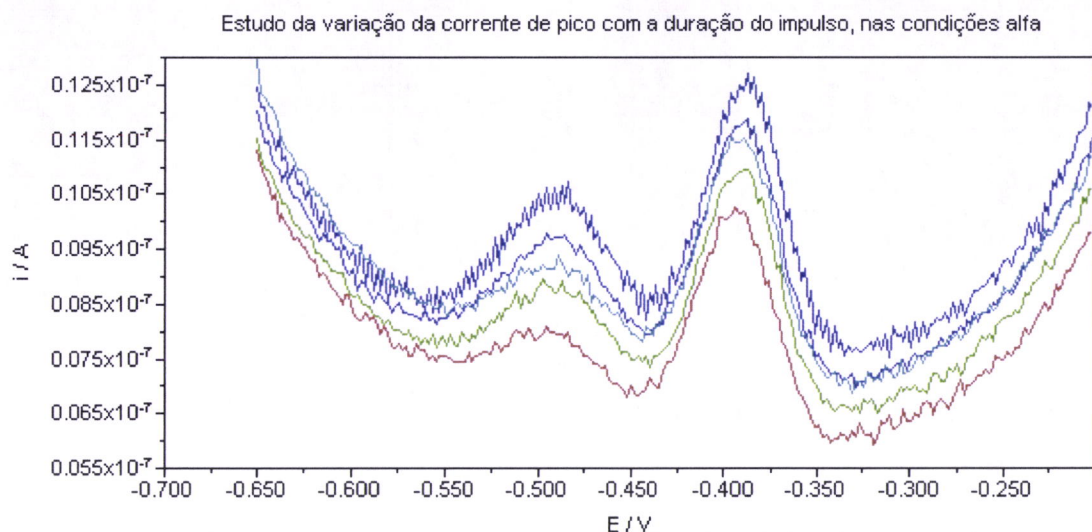


Figura 21: Voltamogramas obtidos para durações de impulso progressivamente maiores: 0.03 s – azul médio, 0.04 s – azul, 0.05 s – verde, 0.06 s – ciano, 0.07 s - vermelho.

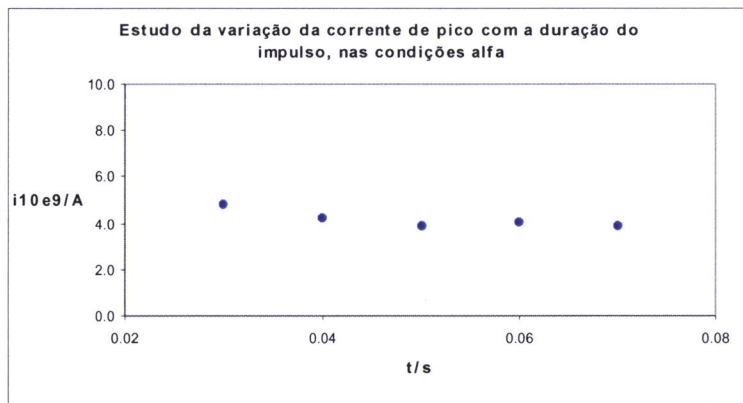


Figura 22: Gráfico da variação da corrente de pico com a duração do impulso: 0.03 s, 0.04 s, 0.05 s, 0.06 s, 0.07 s.

Tabela 22– Variação da corrente de pico com a duração do impulso.

t/s	$i10^9/A$
0.03	4.822
0.04	4.252
0.05	3.896
0.06	4.041
0.07	3.844

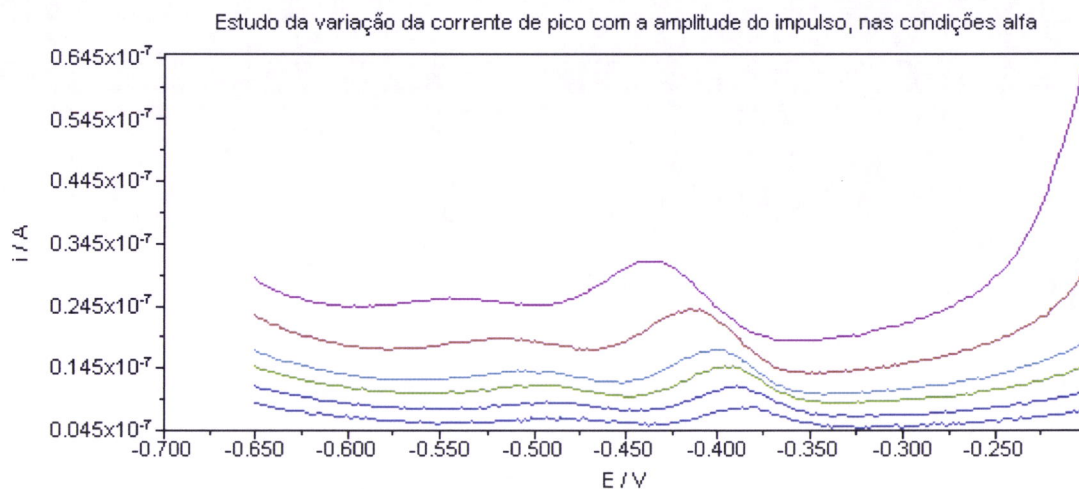


Figura 23: Voltamogramas obtidos para amplitudes de impulso progressivamente maiores: 0.02 V – azul médio, 0.03 V – azul, 0.04 V – verde, 0.05 V – ciano, 0.07 s – vermelho, 0.1 V – magenta.

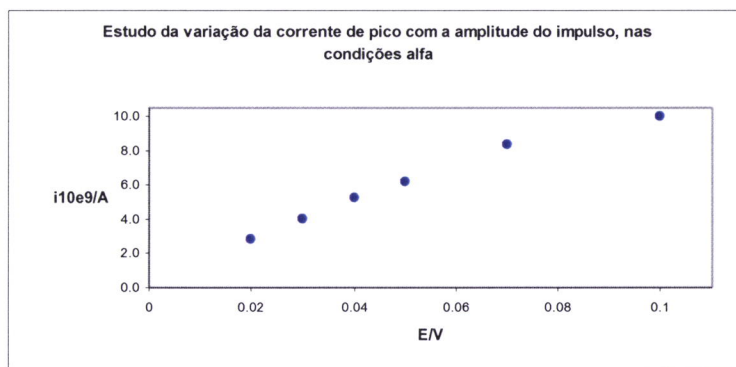


Figura 24: Gráfico da variação da corrente de pico com a amplitude do impulso: 0.02 V, 0.03 V, 0.04 V, 0.05 V, 0.07 V, 0.1 V.

Tabela 23– Variação da corrente de pico com a amplitude do impulso.

E/V	$i10^9/A$
0.02	2.823
0.03	4.040
0.04	5.283
0.05	6.199
0.07	8.385
0.10	10.030

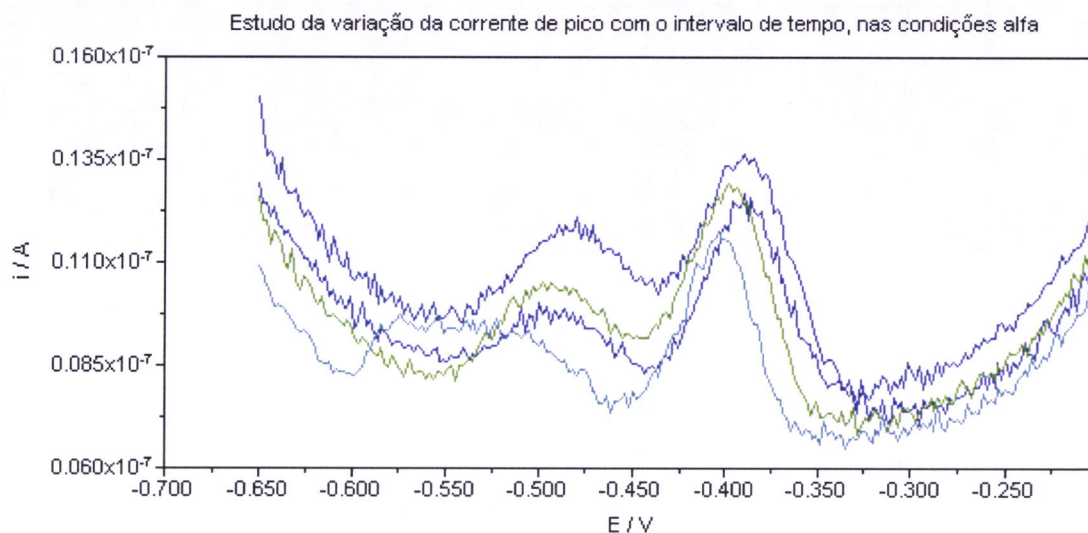


Figura 25: Voltamogramas obtidos para intervalos de tempo progressivamente maiores: 0.11 s – azul médio, 0.25 s – azul, 0.50 s – verde, 1.00 s – ciano.

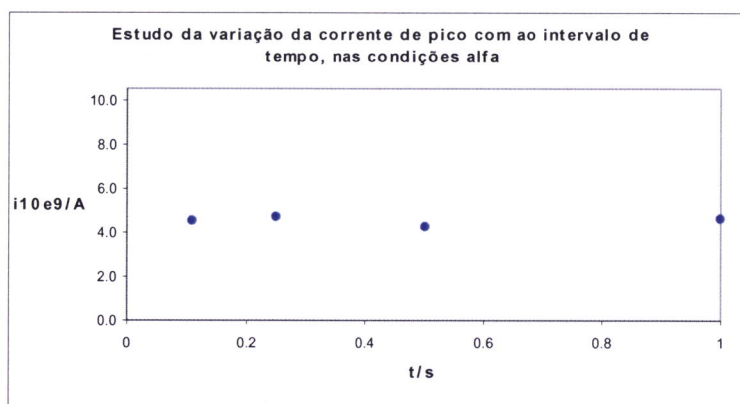


Figura 26: Gráfico da variação da corrente de pico com o intervalo de tempo: 0.11 s, 0.25 s, 0.50 s, 1.00 s.

Tabela 24– Variação da corrente de pico com o intervalo de tempo.

t/s	$i10^9/A$
0.11	4.532
0.25	4.721
0.50	4.284
1.00	4.644

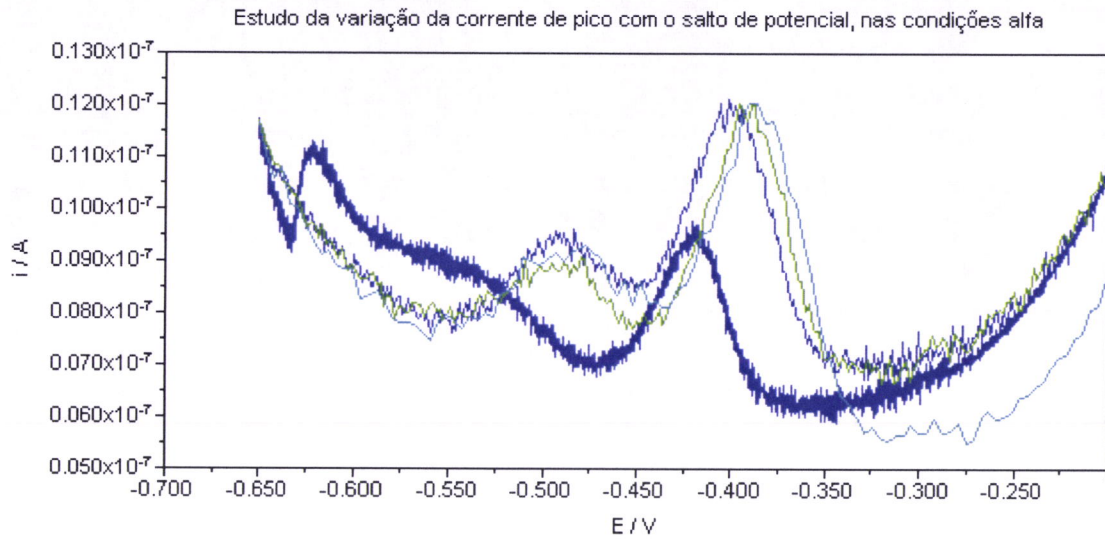


Figura 27: Voltamogramas obtidos para saltos de potencial progressivamente maiores: 0.00015 V – azul médio, 0.0010 V – azul, 0.0020 V – verde, 0,0030 V – ciano.

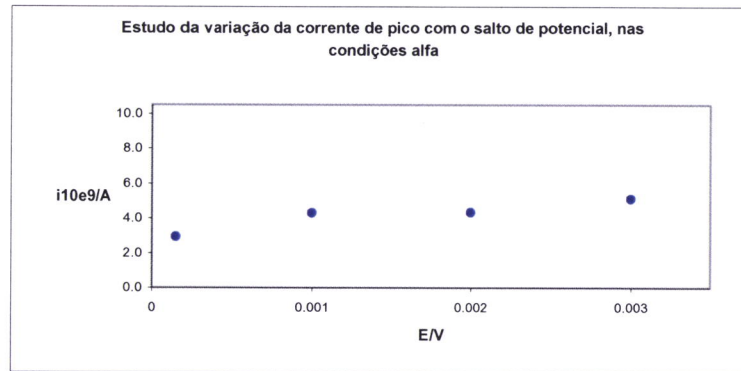


Figura 28: Gráfico da variação da corrente de pico com o salto de potencial: 0.00015 V, 0.00100 V, 0.00200 V, 0.00300 V.

Tabela 25– Variação da corrente de pico com o salto de potencial.

E/V	$i10^9/A$
0.00015	2.939
0.00100	4.302
0.00200	4.339
0.003 ¹¹	5.089

¹¹ Este valor poderá ter sido obtido a 0.00400 e não a 0.00300 V . Houve dúvida na transcrição.

Pôsto isto, a atenção vira-se para a VOQ:

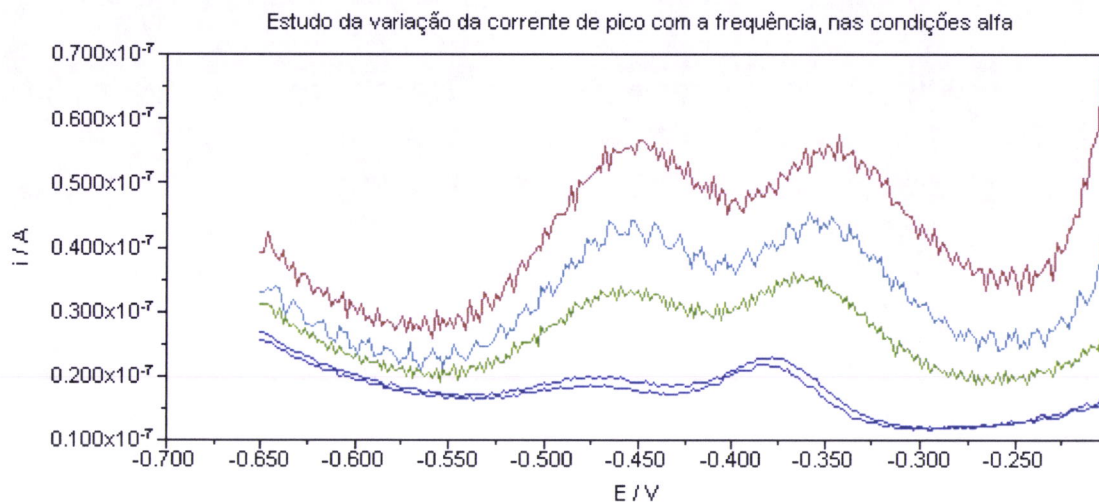


Figura 29: Voltamogramas obtidos para frequências progressivamente maiores: 8 Hz – azul médio, 10 Hz – azul claro, 35 Hz – verde, 60 Hz – ciano, 90 Hz - vermelho.

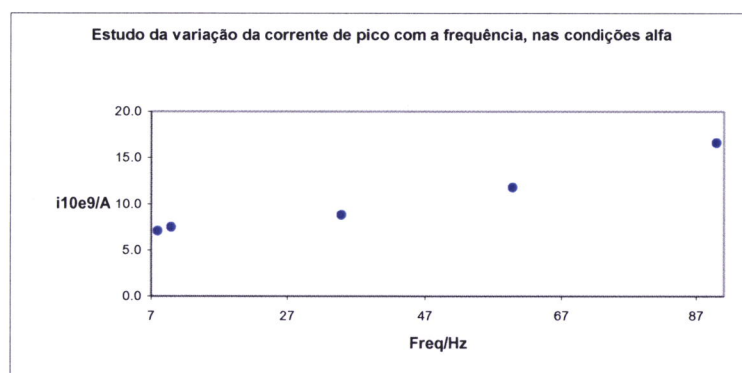


Figura 30: Gráfico da variação da corrente de pico com a frequência: 8 Hz, 10 Hz, 35 Hz, 60 Hz, 90 Hz.

Tabela 26– Variação da corrente de pico com a frequência.

f/Hz	$i10^9/A$
8	7.036
10	7.456
35	8.764
60	11.740
90	16.640

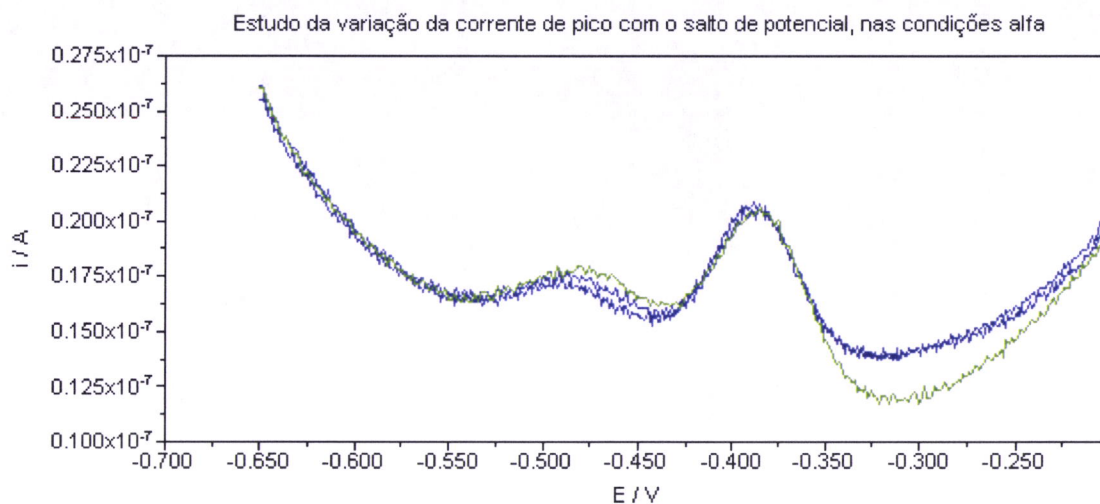


Figura 31: Voltamogramas obtidos para saltos de potencial, na onda quadrada, progressivamente maiores: 0.00090 V – azul médio, 0.00105 V – azul, 0.00135 V – verde.

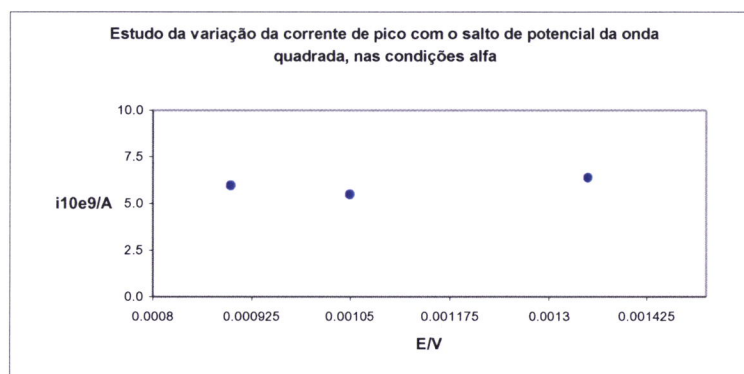


Figura 32: Gráfico da variação da corrente de pico com o salto de potencial, na onda quadrada: 0.00090 V, 0.00105 V, 0.00135 V.

Tabela 27– Variação da corrente de pico com o salto de potencial, na onda quadrada.

E/V	$i10^9/A$
0.00090	5.952
0.00105	5.490
0.00135	6.382

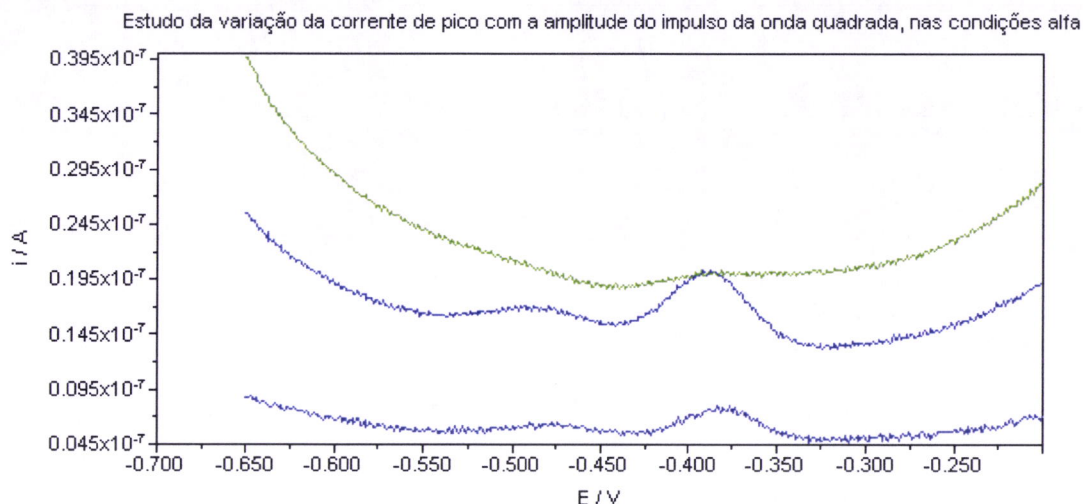


Figura 33: Voltamogramas obtidos para amplitudes de impulso, na onda quadrada, progressivamente maiores: 0.01005 V – azul médio, 0.03000 V – azul, 0.05000 V – verde.

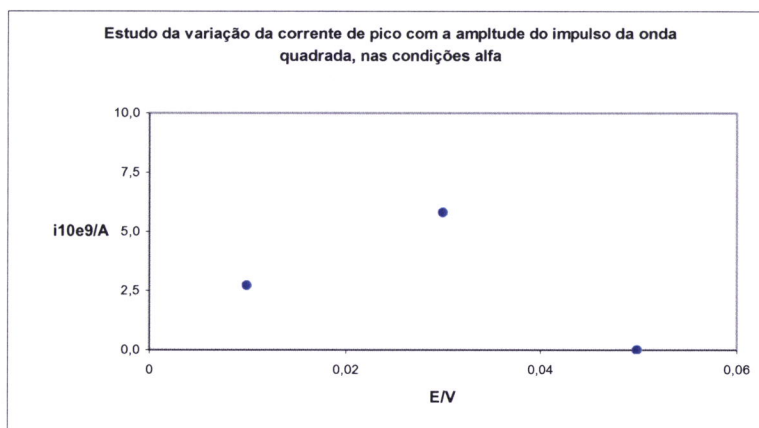


Figura 34: Gráfico da variação da corrente de pico com a amplitude do impulso, na onda quadrada: 0.01005 V, 0.03000 V, 0.05000 V.


Tabela 28– Variação da corrente de pico com a amplitude do impulso, na onda quadrada.

E/V	$i10^9/A$
0.01005	2.720
0.03000	5.792
0.05000	0.000

Conclusão preliminar:

-Valores dos parâmetros de condicionadores da análise e seu peso no valor final.

- Melhoria do controlo da contaminação em fase posterior pelo uso de reagentes de grau superior, de lavagem minuciosa e de material não-vidro.
- Ajuste da técnica aos propósitos e preferibilidade económica.
- Conhecimento do caminho a seguir.



Comparação
Espectrométrica de Absorção
Atómica com Atomização
Electotérmica

Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica

O Espectrómetro de Absorção Atómica Electrotérmica com Plataforma de L'vov do Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, da responsabilidade da Engenheira Maria Luísa Soares (profundo agradecimento), permitiu obter resultados para vinte amostras de uma mesma porção de miolo de cortiça retirada de uma pequena prancha de aproximadamente 15 cm x 15 cm, a mesma de onde foram tiradas todas as amostras indicadas neste trabalho. O trabalho realizado no Porto permitiu confirmar a elevada variabilidade da matriz, bem como a possibilidade de obter resultados com valor absoluto mais baixo quando usado material mais conveniente, no caso Teflon, para a digestão prévia à análise, o qual com teores metálicos muito inferiores ao do vidro corrente em laboratório usado, traz vantagens, felizmente não importantes para o valor diferencial da técnica usada. O protocolo utilizado é descrito na crítica aos artigos feita neste trabalho.

Na tentativa de atingir algum grau de aferição do procedimento usado, e apesar de este ter sido aplicado a um material para o qual a análise pretendida está muito longe de possuir um qualquer teste de referência, decidiu-se tomar a iniciativa de concretizar uma parceria com os detentores do mais referido e exaustivo trabalho na área, com o aliciante de estes terem sido, também, os líderes da investigação que suporta uma das valências do serviço do Centro Tecnológico da Cortiça, a que releva para os interesses do presente estudo, com o qual colaboraram.

Para tal, com as duas séries de vinte medições efectuadas no Porto (vinte pequenos bocados de cortiça de um bocado comum, digeridos e medido em separado), uma de digestões feitas nas condições propostas e outra feita pelo procedimento preparativo da EAAE, passar-se-á a expôr o tratamento estatístico considerado relevante, e que procura conhecer o impacto, precisamente, do processamento da amostra, que é, em primeira instância, aquele cujo efeito urge controlar. Essencialmente, é no uso de reagentes e de material preparativo de qualidade diferentes que se poderá encontrar a causa de qualquer diferença a este nível.

Impõe-se referir, antes de mais, que, no que respeita à criação de um critério para a rejeição de valores incoerentes, o Teste Q "...assume que a distribuição dos dados populacionais é Normal. [Contudo], esta condição não pode ser provada como verdadeira, ou como falsa, para distribuições com menos de 50 resultados. (...) Pelo que J. Mandel, falando de pequenos números de dados, escreve: "Aqueles que acreditarem que podem rejeitar observações através dum critério de exclusão integrado numa regra estatística para a rejeição de valores incoerentes estão apenas a iludir-se." (...) No fim, a única razão válida para a rejeição de um resultado contido num pequeno grupo de dados é o conhecimento de que foi cometido um erro na medição. Sem este conhecimento, é sapiente uma cautelosa aproximação à exclusão de valores de aparência incoerente [para o que a regra estatística é, apenas, um importante auxiliar]." (Skoog, West, Holler, p. 84).

Teste Q para a exclusão de valores demasiado afastados

De acordo com a fórmula $Q_{exp} = |x_q - x_n| / |x_1 - x_n|$, em que Q_{exp} é o desvio entre o valor mais afastado e o seu vizinho mais próximo, em unidades de amplitude do intervalo de valores, x_q é o valor mais afastado, ou questionável, x_n é o vizinho mais próximo ou "nearest neighbor", x_1 é o primeiro valor do intervalo de medições e x_n o último, é possível obter um valor entre zero e um que se inferior ao produzido pela tabela da pág. 85 de Skoog, West, Holler, em função do número de medições e do grau de confiança desejado, será não rejeitado.

Assim, para as duas séries de medições efectuadas, e porque as palavras de Mendel nos foram sensíveis, muito particularmente dado o cariz único do presente trabalho, serão apresentados todos os resultados obtidos, sem qualquer selecção, por ser considerado, que nesta fase, que apenas poderemos classificar de inicial, sem qualquer falsa modéstia, não há mais do que ser fiel à máxima de Mendel já anunciada e, deixarmos que se crie antes o hábito de reconhecer quando uma análise resultou de um erro de medição, para depois, adquirido este conhecimento, sermos capazes de usar um teste para valores incoerentes apenas como auxiliar de decisão.

Não será feita a descrição de técnica uma vez que pode ser encontrada acima no que respeita à exposição feita do artigo de Soares, p.47 do presente trabalho, procurando desta maneira a não repetição.

Tabela 29– Concentração após digestão para voltametria e concentração após digestão para espectrometria, ambas medidas espectrometricamente. A antepenúltima linha é o valor médio. A penúltima o desvio padrão. A última o desvio padrão relativo.

C V./ppb	C E./ppb
486	3903
226	1520
147	3949
240	4524
177	6887
123	895
171	4387
57	3426
132	2716
72	2198
93	1455
64	2463
89	293
121	703
86	2782
203	1370
227	1252
177	2177
99	3526
94	1202
154,2	2581,4
96,76102	1627,39
62,7503%	63,0429%

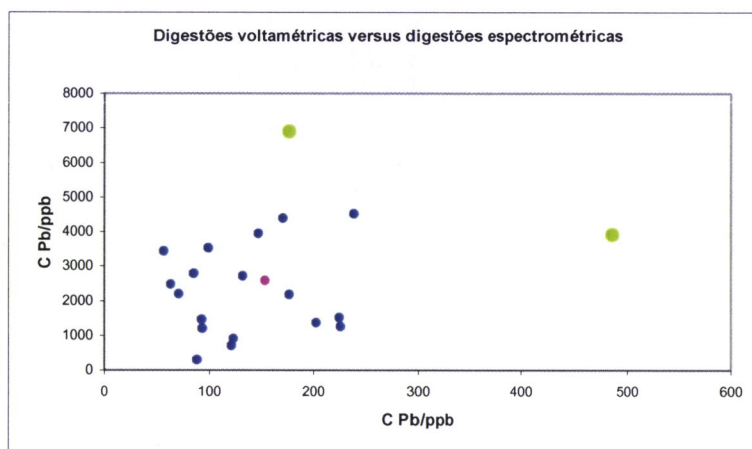


Figura 35: Gráfico concentração após digestão para voltametria versus concentração após digestão para espectrometria, ambas medidas espectrometricamente. A rosa o valor médio, a verde o valor máximo.

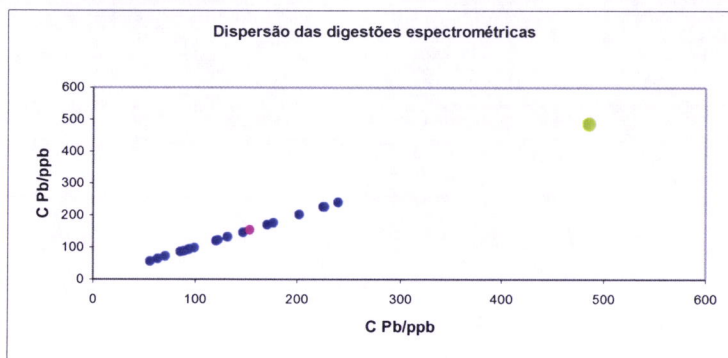


Figura 36: Gráfico da dispersão após digestão para espectrometria, medida espectrometricamente. A rosa o valor médio, a verde o valor máximo.

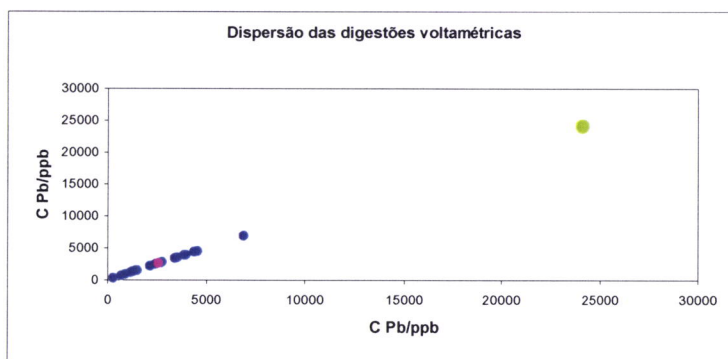


Figura 37: Gráfico da dispersão após digestão para voltametria, medida espectrometricamente. A rosa o valor médio, a verde o valor voltamétrico publicado em PEActa, 24.1 ppm.



Conclusão

Conclusão

À publicação de que foi já objecto no ano transacto da electroanaliticidade de Pb (II) em cortiça da árvore e da utilidade, nomeadamente ambiental, da quantificação, com 24.1 ppm obtidos numa medição simples após solubilização da cortiça, seguiu-se a procura de parâmetros de programa otimizados quanto ao sinal analítico, relativamente aos parâmetros de programa mais frequentemente utilizados, tendo-se obtido: –Tempo de purga imediatamente anterior à medição: 30s. –Potencial de deposição: -0.650V. –Tempo de deposição: 90s. –Tempo de equilíbrio: praticamente invariável de 5 a 30s. –Duração do impulso: praticamente invariável de 0.03 a 0.07s. –Amplitude do impulso: 0.1V. –Intervalo de tempo: praticamente invariável de 0.11 a 1s. –Salto de potencial: 0.003V. De acordo com o programa de trabalhos foi também estudada a Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada, considerada menos útil, cujos parâmetros de programa característicos determinados foram os seguintes: –Frequência: 90Hz. –Salto de potencial: praticamente invariável de 0.0009 a 0.00135V. –Amplitude do impulso: 0.03V.

Com recurso à colaboração dada pelo Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto foi feita a comprovação da homogeneidade entre as precisões dos procedimentos preparativos usados, através da análise por Espectrometria de Absorção Atómica Electrotérmica de 20 digestões de 20 amostras de cortiça digeridas pelo procedimento preparativo usado nas Voltametrias efectuadas e 20 digestões das mesmas 20 amostras de cortiça, digestões estas feitas pelo procedimento preparativo usado nas Espectrometrias efectuadas, tendo-se obtido um desvio padrão relativo de 62.7% e 63% para o primeiro e segundo método respectivamente, pretendendo provar, para além de qualquer dúvida razoável, a reprodutibilidade da precisão do desvio padrão relativo dos métodos preparativos utilizados.

Assim se conclui o primeiro estudo electroanalítico duma solução de chumbo proveniente de cortiça, como pretende demonstrar, também para além de qualquer dúvida razoável, o exaustivo levantamento historiográfico apresentado, cuja primeira referência se faz ao ano de 1787 d.C e a última a 2003 d.C..

BIBLIOGRAFIA

Textos históricos (por serem a base da historiografia apresentada).

Caldas, M.M., Ferreira, J.M.L., Borges, M.A., Labcork, Laboratório de Investigação e Desenvolvimento do Grupo Amorim, Abordagem sobre a caracterização química da cortiça nas várias etapas do processamento industrial, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, N° 560, p. 549, Junho de 1985.

Crabbé, Pierre, Constitution Chimique du Liège, Ing. Chim., Vol. 38, p. 3, 1956.

Dugelay, A., A Química da Cortiça, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, N° 225, p. 257, Julho de 1957.

European Committee for Standardization, Wallcoverings in roll form – Determination of migration of heavy metals and certain other elements, of vinyl chloride monomer and of formaldehyde release, European Standard, Final Draft, prEN 12149, Abril 1997.

Ferreira, Margarida A., Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes, Leal Ferreira, J. M., Avaliação do conteúdo de Ferro, Cobre, Alumínio, Chumbo e Cádmiu em Cortiça originária de Portugal, Espanha e Marrocos por Espectrometria de Absorção Atómica com Atomização Electrotérmica, CTCOR MAGAZINE, Vol 1, N.º2, 1996.

Ferreira, Margarida A., Bastos, M. Lourdes, Soares, M. Elisa, Carvalho, F., Remião, F., A rolha de cortiça: o material vedante ideal das bebidas alcoólicas de prestígio comercial, CTCOR MAGAZINE, Vol 1, N.º3, 1996.

Gil, L., Santos, J., Florêncio, M.I., Identificação e caracterização de vários tipos de pó obtidos no processamento industrial da cortiça, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, N° 575, p. 255, Setembro de 1986.

Gil, Luís, Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação, INETI, 1998.

Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Revisão bibliográfica, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, N° 189, p. 242, Julho de 1954.

Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Revisão bibliográfica, continuação, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 190, p. 280, Agosto de 1954.

Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Contribuição para o seu conhecimento, continuação, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 191, p. 303, Setembro de 1954.

Gonçalves, Manuel de Jesus, Indústria: Química da Cortiça, Contribuição para o seu conhecimento, conclusão, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 193, p. 7, Novembro de 1954.

Lanuzza, Júlio Marcos de, Estudos sobre o Sobreiro. "Quercus suber L.", Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 314, p. 235, Dezembro de 1964.

Lanuzza, Júlio Marcos de, Estudos sobre o Sobreiro. "Quercus suber L.", conclusão, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 316, p. 25, Fevereiro de 1965.

Mata, F., Marques, V., Pereira, H., Centro de Estudos Florestais, Influência da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 569, p. 68, Março de 1986.

Marques, V., Mata, F., Pereira, H., Composição química mineral dos desperdícios de cortiça provenientes da indústria de granulados, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 574, p. 233, Agosto de 1986.

Martins Rodrigues, A., Química da cortiça – contribuição para o seu estudo, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 583, p. 23, Maio de 1987.

Pereira, H., Composição química da raspa em pranchas de cortiça de produção amadia, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 587, p. 231, Setembro de 1987.

Pes, A., Lissia, F., Extracção de Cera e de ácidos gordos da cortiça, uma instalação piloto em vidro Duran 50, Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça, Nº 452, p. 135, Junho de 1976.

Silva Carvalho, J. da, Química da Cortiça: II-Análise sumária do pó fino da granulação para aglomerado, Boletim da Junta Nacional da Cortiça, Nº 360, p. 187, Outubro de 1968.

Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes, Ferreira, Margarida A., Determination of Cooper, Iron, Aluminium, Lead, and Cadmium in Cork Stoppers by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol 8, June 1993.

Soares, M. Elisa, Borges, M. A., Bastos, M. Lurdes, Ferreira, M. A., Estudo de migração de metais nas rolhas de cortiça para um simulador das bebidas alcoólicas, Ciência e Técnica Vitivinícola, Vol 11, N.º2, 1994.

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Ciência e Tecnologia dos Materiais, p. 86, 1988.

Ponte e Sousa, J.C.A.C., Ginja Teixeira, J.M., Neto Vaz, A.M., Electroanalysis of Heavy Metals in the Cork of *Quercus Suber* Tree. Preliminary Study: Electroanalyticity of Pb(II), *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 74 - 84.

Ponte e Sousa, J.C.A.C., Teixeira, J.M.G., Vaz, A.M.N., The importance of the cork (bark) of *Quercus suber* in the environmental monitoring of heavy metals, *EJEAFChe*, 2 (2), 2003. [ejeafche.uvigo.es/2\(2\)2003/013222003.pdf](http://ejeafche.uvigo.es/2(2)2003/013222003.pdf).

Vieira Natividade, J., Subericultura, Estação Agronómica Nacional, Estação de Experimentação Florestal do Sobreiro, Ministério da Agricultura Pescas e Alimentação, Direcção Geral das Florestas, Impresso na Imprensa Nacional Casa da Moeda, 2ª Edição, Edição fac-similada da 1ª Edição de 1950, Agosto de 1990, Lisboa.

Outros

ADAMS, R. N., 1969, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker Inc, New York and Basel.

ATKINS, P. W., 1998, Physical Chemistry, 6th edition, Oxford University Press.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 1980, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons.

BOND, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker Inc, New York and Basel.

BOKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., 1973, Modern Electrochemistry 1, Plenum/Rosetta, New York.

BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., 1996, Electroquímica, Princípios Métodos e Aplicações, Almedina, Coimbra.

BRETT, C.M.A. e OLIVEIRA BRETT, A.M., Electrochemistry, Oxford University Pres, 1993.

CABRAL, J. O., 1989, Electrochemistry at the Faculty of Sciences of Porto, Portugaliae Electrochimica Acta, Vol. 7, pp. 240, Aveiro,

CHEREMISINOFF, P. N., CHEREMISINOFF, N. P., 1993, Lead – a guidebook to hazard detection, remediation and control, PTR Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

COBB, C., GOLDWHITE, H., 1995, Creations of Fire. Chemistry Lively History from Alchemy to the Atomic Age, Plenum Press.

COMMONER, B., 1973, The Closing Circle – Confronting the Environmental Crisis, Lowe and Brydone.

DIEFENDERFER, HOLTON; Principles of Electronic Instrumentation, 3rd Edition, Saunders College Publishing.

ECO CHEMIE, Installation and Diagnostic Guide, 2001, p. 7 a 13.

MOREIRA, TOMAZ J. S., 2001, Da porventura primeira instituição oficial de investigação científica portuguesa, VI Encontro de Évora de História e Filosofia da Ciência, A Ciência em Portugal na primeira metade do século XX.

NETO VAZ, A. M. , 1986, Aplicação do método polarográfico à determinação do ião molibdato, trabalho de síntese de acordo com o nº 2 do artigo 58º do estatuto da carreira docente universitária, Departamento de Química, Universidade de Évora, inéd., Évora.

NETO VAZ, A. M., 1997, Influência de sais de tetra-alquilamónio na polarografia de catiões metálicos, Tese apresentada à Universidade de Évora com vista à obtenção do grau de Doutor, ramo de química, especialidade de Química-Física; Departamento de Química, Universidade de Évora, inéd., Évora.

NRIAGU, J. O., 1978, The biogeochemistry of lead in the environment – Part A and B, Elsevier/North-Holland.

KORITA, J., 1991, Ions Electrodes and Membranes, Second Edition, John Wiley and Sons.

KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R., 1996, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, second edition, revised and expanded, Marcel Dekker, Inc..

REDINHA J. S., 1989, An outline of the historical development of electrochemistry, Portugaliae Electrochimica Acta, Vol. 7, pp. 196, Aveiro.

SKOOG, D. A., WEST D. M., HOLLER, F. J., 1988, Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, 5th edition.

SKOOG, D. A., LEARY, J. A., 1992, Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, International Edition, 4th Edition.

SAWYER, D. T., ROBERTS, JR., J. L. 1974, Experimental Electrochemistry for Chemists, Vol. 1, John Wiley and Sons.

SAWYER, D. T., ROBERTS, JR., J. L. 1974, Experimental Electrochemistry for Chemists, Vol. 2, John Wiley and Sons.

STRUIK, J. D., trad. SANTOS GUERREIRO, J. C., 1997, História Concisa das Matemáticas, Gradiva

WAYNE, R., 1994, Chemical Instrumentation, Oxford Science Publication.

XAOYA, H., ZONG, L., 1996, Determination of Trace-levels of Sulfide by High-sensitivity Potenciometry with a Carbon Paste Electrode, Analytical Communications, Setembro 1996, Vol. 33, (297-298).

De Absorção Atómica consultados:

WELZ, B., 1985, Atomic Absorption Spectrometry, VCH, Second Completely Revised Edition.

HASWELL, S. J., 1991, Atomic Absorption Spectrometry, Theory, Design and Applications, Elsevier.

VARMA, A., 1985, Handbook of Atomic Absorption Analysis, Vol. I, CRC Press.

VARMA, A., 1985, Handbook of Atomic Absorption Analysis, Vol. II, CRC Press.

De Absorção e Emissão Atómica consultados:

Abordagem profunda:

LAJUNEN, L. H. J., 1992, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry.

Abordagem superficial:

METCALF, E., 1994, Atomic Absorption and Emission Spectroscopy, Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley and Sons.

Física dos Espectros Atómicos:

SOBELMAN I. I., 1992 (corrected printing 1996) Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer, 2th Edition.

História da Química (Com incidência titular no Fenómeno Espectral):

COBB, C., GOLDWHITE, H., 1995, Creations of Fire. Chemistry Lively History from Alchemy to the Atomic Age, Plenum Press.

Outros de Análise Instrumental:

Undergraduate Instrumental Analysis

A Practical Guide to Instrumental Analysis

The Chemist Ready Reference Handbook

Contemporary Instrumental Analysis

Instrumentação Analítica:

Analytical Instrumentation Handbook

Instrumentation

Últimos artigos científicos versando sobre temática afim aos artigos publicados pelo autor:

LUKASZEWSKI, Z., SIWECKI, R., OPYDO, J., ZEMBRZUSKI, W., 1988, The effect of industrial pollution on zinc, cadmium and copper concentration in the xylem rings Scot's pine (*Pinus sylvestris* L.) and in the soil, Trees Structure and Function 2: 1-6, Springer – Verlag.

LUKASZEWSKI, Z., SIWECKI, R., OPYDO, J., ZEMBRZUSKI, W., 1993, The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmiun concentration in xylem rings of resistant (*Populus marilandica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar, Trees Structure and Function 7: 169-174, Springer – Verlag.

OPYDO, J., LUKASZEWSKI, Z., 1993, Determination of Cd, Pb, Cu and Zn in wood by differential pulse anodic stripping voltammetry, Chem Anal (Warsaw) 38: 823-827.

OPYDO, J., 1994, Estimation of oak stand pollution heavy metal on the Krotoszyn Plateau, Acta societatis botanicorum poloniae vol.63 No.1: 83-86

OPYDO, J., 1997, Voltammetric analysis of biological samples and soil after wet digestion using microwave irradiation, Chem Anal (Warsaw) 42: 123-128.

QUEIROLO, F., VALENTA, P., 1987, Trace determination of Cd, Cu, Pb and Zn in annual growth rings by differential pulse anodic stripping voltammetry, Fresenius Z Anal Chem 328:93-98, Springer – Verlag.

QUEIROLO, F., VALENTA, P., STEGEN, S., s.d., Accumulation of heavy metals in oak wood from polluted regions, s. ed., pp. 194-202.

QUEIROLO, F., VALENTA, P., STEGEN, S., BRECKLE, S.-W., 1990, Heavy metal concentrations in oak wood growth rings from the Taunus (Federal Republic of Germany) and the Valdivia (Chile) regions, Trees Structure and Function 4: 81-87, Springer – Verlag.

QUEIROLO, F., VALENTA, P., STEGEN, S., SANCHEZ, A.M., 1991, Study of the radial and axial distribution of heavy metals in oak growth rings by stripping voltammetry, Electroanalysis 3: 325-329, VCH Publishers, Inc..

Léxico:

A.A.V.V., 1965, Lello Popular, Lello & irmãos – editores, Porto.

FURSTENAU, E., 1982, Dicionário Ilustrado Verbo Inglês Português, termos técnicos, Verbo Globo.

Índice de tabelas

Tabela 1 - Ca, K, Mg, Fe, Na, Zn, P, Pb, Al, Cu em cortiça.....	15
Tabela 2 - Ácidos silicílico e fosfórico, Óxidos de potássio, cálcio, e, ferro e alumínio em cortiças virgem e amadia.....	17
Tabela 3 - Cinzas em cortiça determinadas por seis autores históricos em seis datas.....	18
Tabela 4 - Cinzas em cortiça crua, cozida e estacionada de 1º, 3º e 5º classe.....	23
Tabela 5 - Ca, Mg, Fe, K, Na, Cu, Zn, Mn e Cd em cortiça de 1º, 3º e 5º classe.....	23
Tabela 6 - Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, e P em cortiça amadia e aglomerado negro.....	25
Tabela 7 - Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, P e cinzas em cortiça amadia, entrecasco, felema e aglomerado negro, desperdícios de cortiça e granulado de cortiça.....	26
Tabela 8 - K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Cr, Cu, Zn e P em cortiça amadia, secundeira, 3.8 e 3.4.....	28
Tabela 9 - Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Pb e P em raspa e em cortiça.....	29
Tabela 10- Ca, K, Mg, Fe, Na, Zn, Mn e Cu em cortiça.....	30
Tabela 11- Recuperação de Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.....	31
Tabela 12- Resultados de precisão (dados como desvio padrão relativo), limites de detecção e intervalos de linearidade para Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.....	31
Tabela 13- Programa de atomização electrotérmica para Al, Cd, Cu, Fe e Pb de rolhas de cortiça.....	32
Tabela 14- Fe, Cu, Al, Pb e Cd em cortiça cozida de Portugal, Espanha e Marrocos.....	35
Tabela 15- Primeiras medições voltamétricas de Pb em cortiça.....	41
Tabela 16- Primeiras medições voltamétricas de Pb em cortiça.....	47
Tabela 17- Primeiras medições voltamétricas de Pb na solução digestora.....	47
Tabela 18- Variação da corrente de pico com o tempo de purga imediatamente anterior à medição crescente.....	68
Tabela 19- Variação da corrente de pico com potenciais de deposição progressivamente mais negativos.....	69
Tabela 20- Variação da corrente de pico com o tempo de deposição.....	70
Tabela 21- Variação da corrente de pico com o tempo de equilíbrio, para 30 s de electrólise.....	71
Tabela 22- Variação da corrente de pico com a duração do impulso.....	72
Tabela 23- Variação da corrente de pico com a amplitude do impulso.....	73
Tabela 24- Variação da corrente de pico com o intervalo de tempo.....	74
Tabela 25- Variação da corrente de pico com o salto de potencial.....	75
Tabela 26- Variação da corrente de pico com a frequência.....	76
Tabela 27- Variação da corrente de pico com ao salto de potencial, na onda quadrada.....	77
Tabela 28- Variação da corrente de pico com a amplitude do impulso, na onda quadrada.....	78
Tabela 29- Concentração após digestão para voltametria e concentração após digestão para espectrometria, ambas medidas espectrometricamente.....	82

Índice de figuras

Figura 1: Tree cork solution DPASV- The first of three replicas made with the granulated tree cork solution.....	41
Figura 2: Measuring the peak of the first replica made with the granulated tree cork solution.....	41
Figura 3: The peaks evolve in the following order, bottom-up: Supporting electrolyte, Cork digestion solution, 1 st , 2 nd and 3 rd standard additions. Three replicas were made for each addition.....	41
Figura 4: Correlation analysis by the Minimum Square Method using data according to table 1.....	41
Figura 5: Quercus suber distribution in the Mediterranean basin, Vieira Natividade(1990) p 35.....	45
Figura 6: Quercus suber distribution in Portugal, as shown in Gil (1998) p 63.....	45
Figura 7: Layers of growing cork: 1-In never extracted cork. 2- In cork grown after the first extraction. 3- In cork grown after the second extraction. Vieira Natividade (1990) p 139.....	45
Figura 8: Voltamogramas de Pb em cortiça.....	46
Figura 9: Voltamogramas de Pb na solução digestora.....	47
Figura 10: Correlation analysis by the Minimum Square Method using data according to tables 1 and 2 of the article.....	48
Figura 11: História da análise metálica, inorgânica, mineral, da cortiça.....	51
Figura 12: Voltamogramas obtidos para tempos de purga imediatamente anteriores à medição crescentes.....	68
Figura 13: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de purga imediatamente anterior à medição crescente.....	68
Figura 14: Voltamogramas obtidos para potenciais de deposição progressivamente mais negativos....	69
Figura 15: Gráfico da variação da corrente de pico com potenciais de deposição progressivamente mais negativos.....	69
Figura 16: Voltamogramas obtidos para tempos de deposição progressivamente maiores.....	70
Figura 17: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de deposição.....	70
Figura 18: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de deposição.....	70
Figura 19: Voltamogramas obtidos para tempos de equilíbrio progressivamente maiores, e 30 s de electrólise.....	71
Figura 20: Gráfico da variação da corrente de pico com o tempo de equilíbrio, para um electrólise de 30 s.....	71
Figura 21: Voltamogramas obtidos para durações de impulso progressivamente maiores.....	72
Figura 22: Gráfico da variação da corrente de pico com a duração do impulso.....	72
Figura 23: Voltamogramas obtidos para amplitudes de impulso progressivamente maiores.....	73
Figura 24: Gráfico da variação da corrente de pico com a amplitude do impulso.....	73
Figura 25: Voltamogramas obtidos para intervalos de tempo progressivamente maiores.....	74
Figura 26: Gráfico da variação da corrente de pico com o intervalo de tempo.....	74
Figura 27: Voltamogramas obtidos para saltos de potencial progressivamente maiores.....	75
Figura 28: Gráfico da variação da corrente de pico com o salto de potencial.....	75
Figura 28: Voltamogramas obtidos para frequências progressivamente maiores.....	76
Figura 30: Gráfico da variação da corrente de pico com a frequência.....	76
Figura 31: Voltamogramas obtidos para saltos de potencial, na onda quadrada, progressivamente maiores.....	77
Figura 32: Gráfico da variação da corrente de pico com o salto de potencial, na onda quadrada.....	77
Figura 33: Voltamogramas obtidos para amplitudes de impulso, na onda quadrada, progressivamente maiores.....	78
Figura 34: Gráfico da variação da corrente de pico com a amplitude do impulso, na onda quadrada.....	78
Figura 35: Gráfico concentração após digestão para voltametria versus concentração após digestão para espectrometria, ambas medidas espectrometricamente.....	82
Figura 36: Gráfico da dispersão após digestão para espectrometria, medida espectrometricamente....	83
Figura 37: Gráfico da dispersão após digestão para voltametria, medida espectrometricamente.....	83

Índice remissivo

	Pág.
Chumbo	
algo mais que	71
análise a	28
ciclo biogeoquímico do	10
Comité Europeu de Normalização	37
concentração em	15
conteúdo em	11
determinação de	20
electroanaliticidade do	7
em cortiça	13, 13, 50 e 57
em materiais de revestimento de paredes	37
em rolhas	30, 34
estudo electroanalítico de	7
número de referências	57
PEActa e	67
primeira publicação	50
primeiro estudo electroanalítico de uma solução de (...) proveniente de cortiça	85
quantidade cedida às bebidas alcoólicas	34, 36
resultados mais elevados	50
rolhas adquiridas no comércio	36
solução de	7
teor em	12, 16
valores médio, máximo e mínimo	36
Lead	
absence of	44
amounts of	44
concentration	48
content of	44, 48
corks	8, 48
distribution	48
from digester analysis	48
in cork stoppers	29
in mediterranean countries	48
molar mass of	48
pollution	44
stadard concentration in used	48
Pb	
54 ppb	33
content	38
2,38 a 0,036 $\mu\text{g g}^{-1}$	35
(II)	38, 39, 44
(II) / (g de cortiça usada)	7
(II) / (g of used cork)	8
desvios	33
digested cork	48
diluição	41, 47
distribuição	43
DPASV	42, 44
e alimentos	35
electroanaliticidade	38, 39, 42, 67
em nenhum momento há referência aos resultados para o	24
em rabanadas	35
em rolhas	32
equation 2 for digester	48
from digester	48
igual a Soares 1993	34
maior concentração no felema do que na cortiça com raspa	26
mais elevado no entrecasco do que no felema	13
medido na solução inicial do material digerido	32
modificador para o	32
não pertencer a esta extensa lista o	17
optimisation	39

por espectrometria de absorção atómica	26, 28
potencial de redissolução	42
precisão em rolhas	31
programa de atomização electotérmica	32
quantification	39
recuperação em rolhas	31
redução	42
resultados	26, 30
sem trato fabril	50
stock solution	40, 46
24,1 μg (g^{-1} de cortiça usada)	43
24,1 μg (g^{-1} of used cork)	48