

A cortiça como sonda ambiental de metais pesados – um serviço sócio-ambiental prestado por montados de sobreiro e sobreirais

The cork as environmental probe of heavy metals – a socio-environmental service done by “montados” with cork oaks and cork oak stands (*Quercus suber* L.)

J. Ponte-e-Sousa¹, Jorge Ginja Teixeira¹ & António Neto Vaz^{1,2}

RESUMO

A longevidade do sobreiro e a capacidade que a cortiça amadia tem de crescer construindo camadas anuais extremamente bem individualizáveis permitiu criar a hipótese de correlação entre as marcas químicas deixadas em cada camada de crescimento e as características ambientais do local onde o sobreiro vegeta. Isto permitiria a construção de séries de novénios de distribuição espacial e temporal da característica que se pretenda estudar. Há nisto algumas semelhanças com abordagens dendrométricas, sendo que estas tendem a ser muito mais agressivas. Foi objectivo deste trabalho que numa fase inicial do estudo se procedesse à criação de uma maneira credível de fazer a quantificação de chumbo (Pb) no felema da cortiça recorrendo a uma técnica de análise química nunca antes utilizada para este efeito – a voltametria. A escolha deste método da análise química moderna resulta do conhecimento das vantagens competitivas que tem sobre outros, quando aquele é aplicável, como se demonstra ser o caso. A

metodologia utilizada começou por exigir a recolha de uma porção de cortiça de um sobreiro escolhido ao acaso, de maneira a encontrar o material cortiça como se encontra na árvore. No momento não se consideram possíveis correlações biogeográficas mas tão somente o material propriamente dito. Tendo sido possível fazer a quantificação indicada, estão em curso os estudos necessários à verificação da hipótese que dá o mote a este trabalho de investigação centrado no sobreiro do montado e do sobreiral, sendo que a principal conclusão a retirar é que a possibilidade de utilização do sobreiro como indicador da qualidade ambiental do local, neste caso quanto ao teor em Pb(II), é mais um serviço prestável (pelo ecossistema que orbita em torno do sobreiro) às populações humanas da área da bacia mediterrânica ocidental. O futuro uso da voltametria como forma de, determinando a concentração do metal em causa em cada camada da cortiça de sobreiros dispersos na área onde vegetam, poder obter-se uma estimativa dos teores médios desses metais nos locais frequentemente caracterizados pela presença

¹ Dep. Química, Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora; e-mail: jcps@uevora.pt; ²CECUL Fundação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

daquela árvore, poderá vir a ser muito interessante para um conhecimento mais profundo desta realidade.

ABSTRACT

The long term life of cork oak and the capacity that "amadia" cork has to build annual layers (highly separable) allowed to create the hypothesis of correlation between the chemical marks made in each growing layer and the environmental characteristics of the place where the cork oak grows. This would allow to build space and time distribution series every nine years, about the characteristic in study. This is somewhat alike some dendrometric procedures, but these ones are much more aggressive. The objective of this work was to study lead (II) in cork by voltammetry, because this method is well recognized as having competitive advantages over other known methods already used. The methodology adopted was: bark extraction, acid-hot digestion in closed recipient and voltammetric analytical signal search. The main conclusion is the possible association of this technique as another socio-environmental service that "montado" can provide, in order to evaluate the quality of mediterranean basin continental areas with cork oak tree, regarding lead contamination.

INTRODUÇÃO

O teor em chumbo da cortiça interessa à investigação científica desde 1986 recorrendo a métodos de análise química envolvendo a interacção entre a radiação electromagnética e a matéria, nomeadamente a espec-

trometria de absorção atómica. Em 2003 também a análise química recorrendo a um método electroquímico interfacial dinâmico, assim caracterizado por recorrer à superfície electródica onde surge a resposta em termos de corrente eléctrica a um varrimento de potencial eléctrico, foi usado: a voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial, cuja aplicação é revista no presente trabalho.

Marques *et al.* (1986) determinou por espectrometria de absorção atómica os seguintes teores em chumbo, em percentagem de peso seco:

- cortiça amadia (amostra A1 a A3) - 0,00102%, 0,00295%, 0,0037%;

- entrecasco (amostra A1 a A3) - 0,00479%, 0,00902%, 0,00734%;

- felema amostra (amostra A1 a A2) - 0,0044%, 0,00558%.

- Desperdícios de cortiça Unidade Industrial (UI) 1ª, Filtro - 0,0025%, Rotex - 0,01433%, BM - 0,00133%; UI 2ª, Raspa - 0,00366%, Pó - 0,00413%.

- Granulado de cortiça (0,5-7 mm) - 0,00416% (Marques *et al.*, 1986). Pereira (1987) determinou por espectrometria de absorção atómica os seguintes teores em chumbo, em percentagem de peso seco: raspa - 0,0009%; cortiça - 0,0007%. Soares *et al.* (1993) determinou por espectrometria de absorção atómica utilizando uma câmara de grafite com plataforma de L'vov o seguinte teor em chumbo em rolhas de cortiça: 0,0000054%. Ferreira *et al.* (1996) determinou por espectrometria de absorção atómica electrotérmica os seguintes teores em chumbo em amostras de cortiça rabadada: 0,000108%, 0,0000095%, 0,0000036%, 0,000089% (Portuguesa); 0,000108% e 0,0000136%; (Espanhola); 0,000238% e 0,0000258% (Marroquina). Gil (1998) recolhe e publica um conjunto de resultados de vários autores (nomeadamente Lanuza, 1965; Caldas, 1985; Marques, 1986; Pereira

e Rodrigues, 1987; Borges, 1988 e Ferreira *et al.*, 1996), donde retirou que o chumbo se encontra entre 0,001 e 0,005% (m/m) (Gil, 1998). Ponte-e-Sousa *et al.* (2003a) faz a análise qualitativa de chumbo (II) em cortiça por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial após digestão ácida a quente em recipiente fechado. Também nesse ano determina 0,00241% de chumbo (II) numa amostra de cortiça pelo mesmo método (Ponte-e-Sousa, 2003b).

O interesse na determinação de metais pesados em tecidos vegetais provenientes de árvores é demonstrado por vários trabalhos, dos quais se destacam os trabalhos versando sobre o efeito da poluição industrial nas concentrações de zinco, cádmio e cobre nos anéis de xilema do *Pinus sylvestris L.* e no solo (Lukaszewski *et al.*, 1988), sobre o efeito da poluição industrial nas concentrações de cobre, chumbo, zinco e cádmio nos anéis de xilema do *Populus marilandica* (resistente) e do *Populus balsamifera* (sensível) (Lukaszewski *et al.*, 1993), sobre uma estimativa da poluição por metais pesados em florestas de carvalhos do "Plateau" de Krotoszyn (Opydo, 1993) e sobre a concentração de metais pesados em anéis de crescimento da madeira de carvalho das regiões de Taunus (Alemanha) e da Valdivia (Chile) (Queirolo *et al.*, 1990).

São conhecidos três trabalhos nos quais a técnica analítica usada foi a voltametria. Estes são sobre a determinação de traços de Cd, Cu, Pb e Zn em anéis de crescimento anual por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial (Queirolo & Valenta, 1987), sobre o estudo da distribuição radial e axial de metais pesados em anéis de crescimento de carvalho por voltametria de redissolução (Queirolo *et al.*, 1991) e sobre a determinação de Cd, Pb, Cu e Zn em madeira por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial (Opydo, 1993).

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e soluções

Foram preparadas: Uma solução de electrólito de suporte NaCl 0.1 mol.dm⁻³ dissolvendo NaCl (Merck p. a.) em água Milli-Q. Uma solução de HNO₃ 0.1 mol.dm⁻³, feita dissolvendo HNO₃ 65% (Merck p.a.) em água Milli-Q. Uma solução-mãe de Pb(II) 1.1x10⁻² mol.dm⁻³, dissolvendo Pb(NO₃)₂ (Riedel) em HNO₃ 0.01 mol.dm⁻³. Uma solução padrão de trabalho de Pb(II) 1.1x10⁻⁵ mol.dm⁻³, feita diluindo a anterior. Foram usados como reagentes digestores: HNO₃ 65% (Merck p. a.) e H₂O₂ 30% p/v (Panreac p. a.).

Instrumentação

A voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial foi feita usando um potencióstato/galvanóstato AUTO-LAB/PGSTAT 20 (Eco Chemie) associado a um VA Stand 663 (Metrohm). Neste equipamento foram usados: um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, um contra-eléctrodo de vareta de carbono vítreo, e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3M. O software utilizado foi o GPES 4.9 (Eco Chemie).

Condições voltamétricas

Pré-tratamento: Tempo de purga: 5 s. Potencial de deposição: -0.650 V. Tempo de deposição: 180 s. Agitador desligado durante a deposição: Não. Tempo de equilíbrio: 30 s.

Medição: Célula desligada após a medição: Sim. Tempo de modulação: 0.05 s. Intervalo de tempo: 0.25 s. Potenciais: Potencial inicial: -0.650 V. Potencial final: -0.1 V. salto de potencial: 0.00195 V. Ampli-

tude de modulação: 0.03 V. Velocidade de varrimento: 7.8 mV/s.

Outras características

Superfície da gota: $0.25 \text{ mm}^2 \pm 10\%$. Velocidade de rotação do agitador: 1500 min^{-1} . Tempo de desarejamento: 10-12 min.

Procedimento

Digestão: Foram feitas várias digestões de cortiça de acordo com o esquema seguinte: Extração das faces da pequena prancha; Granulação com granulador plástico; Pesagem de 0.09g de cortiça granulada; Adição de 2 ml HNO_3 e 0.25 ml de H_2O_2 ; Descanso de 2 horas, aproximadamente; Digestão em recipiente fechado ($85\text{-}90^\circ\text{C}$) durante 8 horas.

Voltametrias: Quantidades de 0.1 ml de padrão foram adicionadas a 1 ml de solução de cortiça e 20 ml de electrólito de suporte. Cada medição foi feita em triplicado em cada adição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com vista à confirmação da possibilidade da voltametria permitir a análise qualitativa e quantitativa do Pb(II) no felema da cortiça foram efectuados ensaios dos quais resultaram voltamogramas como os visualizáveis na Figura 1, onde a consistência da análise é evidenciada pelo R^2 de 0,9970 (Figura 2) como em (Ponte-e-Sousa *et al.*, 2003a).

A Figura 1 mostra como o sinal analítico varia progressiva e regularmente com o acréscimo da concentração de Pb(II) durante a análise do mesmo ião proveniente do felema da cortiça utilizada. O elevado coeficiente de correlação (0,9970), a simetria das curvas, obtidas sem qualquer filtragem informática, e o aparecimento dos seus

máximos ao potencial característico do ião Pb(II), revelam a potência do método para fazer a análise deste ião no felema da cortiça, permitindo a sua aplicação à análise de qualquer amostra de felema, quanto a este ião, nomeadamente após individualização da camadas de crescimento numa amostra de cortiça amadia, o que terá como consequência a possibilidade de ter no sobreiro, cujas características de crescimento da cortiça amadia e longevidade da árvore são uma vantagem, um verdadeiro serviço sócio-ambiental, prestável pelo ecossistema mediterrânico, onde quer que este possua sobreiros, serviço esse que faz desta nobre árvore uma verdadeira sonda da qualidade ambiental capaz de indicar aos habitantes da região quais as condições em que vivem quanto à presença do poluente analisado, como aqui se apresenta para o caso da faculdade de analisar o Pb(II) no felema de cortiça por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial.

A subtração do valor de concentração obtido para a intensidade de corrente nula do branco à concentração obtida da mesma maneira para a cortiça permite, de acordo com o método da adição padrão e utilizando as equações presentes na figura 2, obter para a concentração de chumbo (II) proveniente da cortiça e presente na célula voltamétrica o valor de 9.97×10^{-8} M. A utilização dos factores convenientes leva à transformação deste valor em: $A = B \times C \times D \times E / F = G$ onde **A** significa (m Pb (II) / m cortiça), **B** significa 9.97×10^{-8} M, **C** significa 21 (deve-se à diluição de 1 para 21 feita), **D** significa 5 ml (deve-se a que aqueles 1 ml vieram de uma aferição de 5 ml), **E** significa 207,2 g / mol (massa molar do chumbo), **F** significa 0,09 g (massa de cortiça usada) e **G** significa $24,1 \mu\text{g Pb (II) / (g de cortiça usada)}$, sendo este o resultado final obtido para a concentração mássica de Pb (II) nesta cortiça medida por este método.

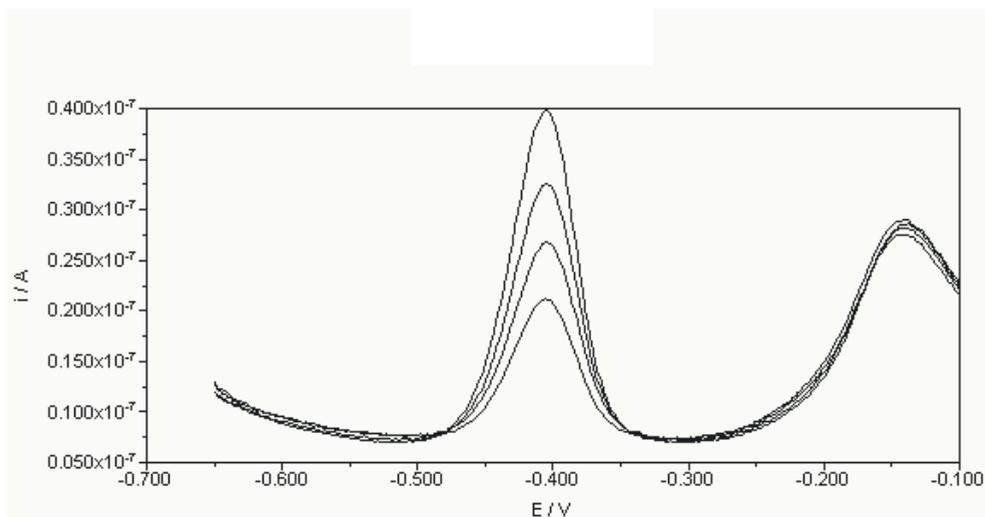


Figura 1 – Voltamogramas representativos: Acréscimo da intensidade da corrente eléctrica (i/A) com adições sucessivas de iguais quantidades do ião $Pb(II)$, à quantidade do mesmo ião proveniente do felema da cortiça (digerida pelo método ácido a quente usado), ao potencial característico do ião $Pb(II)$ (E/V)

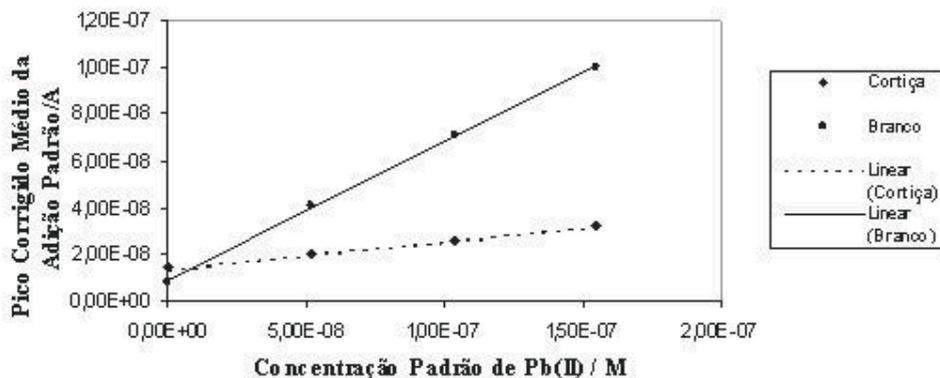


Figura 2 – Acréscimo da intensidade da corrente eléctrica (i/A) com adições sucessivas de iguais quantidades do ião $Pb(II)$, à quantidade do mesmo ião proveniente do felema da cortiça (digerida pelo método ácido a quente usado), ao potencial característico do ião $Pb(II)$ (E/V). A curva a tracejado resulta do ajuste aos pontos resultantes, cada um, da média de três máximos da intensidade de corrente obtidos, cada desses máximos, semelhantemente ao apresentado em qualquer das curvas da Figura 1

CONCLUSÕES

Procurou-se com o presente trabalho, para além de revelar o resultado obtido de 24.1 µg Pb(II)/(g de cortiça usada), uma melhor tradução para a linguagem considerada mais acessível a não electroquímicos e o anúncio da aplicabilidade da voltametria num âmbito tão geral como é o de permitir observar a nobreza do Sobreiro como sonda ambiental prestadora de um serviço sócio-ambiental enriquecedor da região onde vegeta. Tal é, cremos, algo enquadrável no largo espectro que é o extensionismo rural, cujas virtudes não nos cansamos de engrandecer e cuja menor atenção a que por vezes é votado não nos impede de insistir nas vantagens de manter o hábito, sempre tido por uma importante parte daqueles que estão ligados ao mundo rural, de observar, estudar, e divulgar, na linguagem mais acessível possível, os resultados da sua investigação, como agora se faz.

Tratando-se este trabalho de um essencialmente analítico, afigura-se-nos muito interessante apresentá-lo como um bom indicador da possibilidade de fazer uma determinação de chumbo em cortiça por um método cuja distinção positiva é a robustez operacional conjugada com os menores custos associados ao uso de aparelhagem desta natureza (potenciostatos, galvanostatos, eléctrodos,...), não acompanhada de distinções negativas significativas uma vez que a perda de sensibilidade associada a estas técnicas electroanalíticas, quando comparadas com as espectrais, que a precederam no estudo do chumbo, é habitualmente tida como desprezável para a generalidade das aplicações e expectavelmente para esta também, ainda que afirmá-lo com rigôr e certeza concretos exigiria um trabalho do âmbito

contabilístico ainda não feito, visando apurar custos exactos.

Verifica-se que a concentração obtida se enquadra no intervalo das obtidas no passado, e que é suficientemente baixa para não permitir esperar qualquer perigo alimentar associado ao uso de cortiça em contacto com alimentos, em particular bebidas alcoólicas, como indicado também em (Soares *et al.*, 1994).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química da Universidade de Évora a disponibilização das condições necessárias à execução do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ferreira, Margarida A., Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes & Leal Ferreira, J. M. 1996. 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*, **1**: 2.
- Gil, Luís, 1998. Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação, *INETI*.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J. & Zembrzusi, 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.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J. & Zembrzusi, W. 1993. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmiun concentration in xylem rings of resistant (*Populus mari-*

- landica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar, *Trees Structure and Function* **7**: 169-174.
- Mata, F., Marques, V. & Pereira, H. 1986. Influência da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça, *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça* **569**: 68.
- Marques, V., Mata, F. & Pereira, H. 1986. Composição química mineral dos desperdícios de cortiça provenientes da indústria de granulados, *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça* **574**: 233.
- 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*, **1**: 83-86
- Pereira, H., 1987. Composição química da raspa em pranchas de cortiça de produção amadia, *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça*, **587**: 231.
- Ponte-e-Sousa, J.C.A.C., Ginja Teixeira, J.M. & Neto Vaz, A.M. 2003a. Electroanalysis of Heavy Metals in the Cork of *Quercus Suber* Tree. Preliminary Study: Electroanalyticity of Pb(II), *Portugaliae Electrochimica Acta*, **21**: 74 – 84.
- Ponte-e-Sousa, J.C.A.C., Ginja Teixeira, J.M. & Neto Vaz, A.M. 2003b. The importance of the cork (bark) of *Quercus suber* in the environmental monitoring of heavy metals, *EJEAF-Che*, **2**: 2.
- 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.
- Queirolo, F., Valenta, P., Stengen, S. & Breckle, S. 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.
- Queirolo, F., Valenta, P., Stengen, 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.
- Soares, M. Elisa, Bastos, M. Lourdes & Ferreira, Margarida A.1993. Determination of Cooper, Iron, Aluminium, Lead, and Cadmium in Cork Stoppers by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **8**: 655-657.
- Soares, M. Elisa, Borges, M. A., Bastos, M. Lurdes & Ferreira, M. A. 1994. Estudo de migração de metais nas rolhas de cortiça para um simulador das bebidas alcoólicas, *Ciência e Técnica Vitivinícola* **11(2)**: 87-99.