

ESTUDO DE MIGRAÇÃO DE METAIS NAS ROLHAS DE CORTIÇA PARA UM SIMULADOR DAS BEBIDAS ALCOÓLICAS

STUDY OF METAL MIGRATION FROM CORK STOPPERS INTO A SIMULATOR MATRIX OF ALCOHOLIC DRINKS

M. ELISA SOARES¹, M. A. BORGES², M. LURDES BASTOS¹
e M. A. FERREIRA³

CEQUP, Laboratório de Bromatologia³ e Laboratório de Toxicologia¹
Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, 4000 Porto, Portugal.

² Centro Tecnológico da Cortiça, Santa Maria de Lamas, 4535 Lourosa.

SUMÁRIO

Apresenta-se um estudo de migração de cinco espécies metálicas (ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio) cedidas por rolhas de cortiça para uma matriz simuladora das bebidas alcoólicas. No estudo foi utilizado um método de espectrometria de absorção atómica com atomização eletrotérmica.

Com excepção do cobre, a determinação dos restantes quatro elementos requereu o uso de modificadores químicos: de $Mg(NO_3)_2$ para o Al e Fe, e para o Cd e Pb a mistura de $Mg(NO_3)_2 + Pd(NO_3)_2$.

O estudo consistiu em ensaios de migração para álcool a 12 % feitos sobre 61 lotes de rolhas de cortiça adquiridas aleatoriamente no mercado retalhista local e sobre rolhas expressamente preparadas para este estudo em escala piloto, segundo diferentes metodologias de lavação.

Palavras chave: Ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio; cortiça, espectrometria de absorção atómica; forno de grafite.

Key words: Iron, copper, aluminium, lead and cadmium; cork stoppers; electrothermal atomic absorption spectrometry; graphite furnace.

INTRODUÇÃO

A aplicação mais rendível e tradicional da cortiça é na fabricação de rolhas, não obstante as suas múltiplas aplicações.

Portugal é o principal exportador deste material vedante destinado principalmente a obturar garrafas de bebidas alcoólicas de elevado prestígio comercial.

Para manter este estatuto, a indústria rolheira tem que manter a sua tecnologia em constante evolução numa permanente procura de fabricação de produto de qualidade sucessivamente melhorada.

As rolhas de cortiça são cortadas na forma cilíndrica por brocagem a partir das fatias de cortiça amadia da melhor qualidade (designadas tecnicamente por rabanadas) e no sentido perpendicular ao crescimento da cortiça na árvore, desaproveitando as costas e as barrigas destas fatias (Borges *et al.*, 1988).

Estas rolhas naturais sofrem tratamentos posteriores de lavação, branqueamento, coloração e acabamento, em que intervêm alguns produtos químicos considerados inofensivos do ponto de vista toxicológico. A lavação das rolhas pratica-se actualmente e correntemente segundo várias modalidades: (i) a lavação tradicional, feita com cal clorada, e (ii) outras metodologias mais recentes, empregando uma delas água oxigenada em meio amoniacal e a outra que usa metabissulfito.

A cortiça como produto do descorticação do tronco e ramos fortes do sobreiro (*Quercus suber* L.) é um tecido vegetal e por isso natural, que a história e a utilização consagraram como material de vedação de garrafas.

Por ser natural é biodegradável ao contrário de outros materiais substitutivos das rolhas de cortiça que, por serem polímeros sintéticos, são de difícil biodegradação e, consequentemente, poluem o ambiente após o uso. Além disso, a inoquidade das rolhas nunca foi posta em causa, o mesmo não acontecendo com outros materiais vedantes. Não obstante isso, o controlo de qualidade tem que estar habilitado a fazer esta comprovação. Deve haver normas e legislação definidoras da qualidade e das metodologias a usar na comprovação dessa mesma qualidade.

A cortiça constitui um produto natural muito peculiar, de células mortas, suberificado, de difícil solubilização, baixa densidade, elástico, quimicamente complexo e difícil de estudar. Não é por isso de estranhar que apesar das suas múltiplas aplicações não abundem estudos químicos profundos e completos acerca da composição desta valiosa matriz.

Sabe-se que a cortiça contém na sua constituição vários tipos de compostos orgânicos (suberina, lenhina, polissacáridos, ceroides e substâncias tânicas) (Borges *et al.*, 1988; Gil, 1993) e várias espécies metálicas.

Este trabalho tem o objectivo de apresentar uma metodologia rápida e credível aplicável ao doseamento de constituintes metálicos nas rolhas que, por existirem na cortiça, podem vir a migrar para os líquidos que com elas venham a contactar ao serem usadas como material vedante.

No sentido de aquilatar dos valores médios de cedências metálicas de cinco elementos (ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio) aplicou-se uma técnica de espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica a 61 amostras de rolhas de cortiça colhidas aleatoriamente no mercado de retalho local do distrito do Porto.

Para verificar o efeito das várias tecnologias praticadas actualmente pela indústria na lavação das rolhas no seu conteúdo metálico, procedeu-se a estudos de migração das mesmas espécies químicas em dois lotes de rolhas de cortiça à saída da broca (designadas por naturais) e submetidas a diferentes processos de lavação: tradicional, com água oxigenada e com metabissulfito de potássio.

A corroborar o interesse destes trabalhos está um artigo recentemente publicado sobre as orientações comunitárias acerca da qualidade dos materiais para contactar os alimentos, nomeadamente a cortiça (Gilbert *et al.*, 1994). O estudo que se apresenta é um contributo para o conhecimento deste material e para a sua reafirmação na obturação de bebidas.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

— 61 lotes de rolhas provenientes do mercado nacional e adquiridas aleatoriamente no mercado retalhista do distrito do Porto de qualidade visivelmente diversa, com e sem acabamentos.

— 8 amostras de rolhas preparadas à escala piloto (Anónimo, 1992) por quatro diferentes processos de lavação:

- 1 — Lavagem tradicional;
- 2 — Lavagem com água oxigenada;
- 3 — Lavagem com metabissulfito;
- 4 — Naturais.

Equipamento

Usou-se, para o doseamento dos metais, um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 1100B, equipado com uma câmara de grafite HGA-700, um amostrador automático AS-60 e uma impressora Epson EX-800.

Utilizaram-se tubos de grafite com revestimento pirolítico (Perkin-Elmer Part N.º 137111) aos quais se acoplaram plataformas de grafite pirolítica (Perkin-Elmer Part N.º 137112) e usou-se o argon como gás protector.

Os ensaios de migração decorreram em estufa regulada à temperatura de 40° C.

Reagentes e calibração

As soluções padrão dos metais foram preparadas a partir de ampolas Merck Titrisol (1000 mg L⁻¹) por diluição em álcool p. a. diluído em água desionizada a 12 %.

O ácido nítrico e modificadores químicos [Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂] eram de grau de pureza Suprapur, Merck. O álcool usado na preparação do simulador de matriz era de grau de pureza p. a. Merck e a água bidesionizada.

A solução do modificador químico Mg(NO₃)₂ foi preparada em ácido nítrico a 0,2 % (v/v) na concentração 10 µg mL⁻¹. A solução de Pd + Mg foi preparada misturando volumes iguais de duas soluções contendo 3 g L⁻¹ de Pd(NO₃)₂ e 2 g L⁻¹ de Mg(NO₃)₂ em ácido nítrico a 15 % (v/v).

As curvas de calibração para os vários metais foram estabelecidas com soluções padrão hidroalcoólicas de várias concentrações e as zonas de linearidade observadas foram de 1,5-50; 0,07-2,0; 0,6-50; 0,8-50 e 1,0-50 µg L⁻¹ para Al, Cd, Cu, Fe e Pb, respectivamente.

Controlo de contaminações

O material de politetrafluoroetileno (Teflon), pipetas, pontas de micropipetas e cuvetes do amostrador automático foi descontaminado, por imersão durante 24 horas, em ácido nítrico a 15 % (v/v) recentemente preparado e lavado abundantemente com água desionizada antes de ser utilizado.

Ensaio de migração

Os ensaios decorreram segundo a norma NP-3382 e o procedimento descreve-se de forma resumida.

Pesaram-se 5 rolhas de cada lote e colocaram-se imersas em 500 mL de solução alcoólica a 12 % durante 24 h em frasco de plástico devidamente rolhado na estufa a 40° C. Após este período de contacto os metais migrados para o simulador de matriz foram doseados.

Condições analíticas

Os programas do forno de grafite adoptados para o doseamento dos cinco metais encontram-se sumarizados no Quadro 1. O argon tinha um fluxo interno de 300 mL min⁻¹ e as leituras de absorvância foram feitas sob a forma de área de pico.

O amostrador automático foi programado de forma a pipetar sequencialmente 10 µL de modificador (correspondendo a 0,03 mg de Mg(NO₃)₂ para Al, 0,01 mg de Mg(NO₃)₂ para o Fe e da mistura em partes iguais de Mg(NO₃)₂ (2 g L⁻¹ em Mg) + Pd(NO₃)₂ (3 g L⁻¹ em Pd) para o Cd e Pb e 15 µL de amostra (padrão ou simulador de matriz após contacto com as rolhas). O doseamento do Cu não requereu modificador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Optimização dos programas da câmara de grafite

Os estudos das melhores temperaturas de secagem, de pirólise e de atomização foram feitos com soluções hidroalcoólicas dos respectivos padrões dos metais bem como com as soluções dos migrados. No Quadro 1 apresentam-se esses valores e os respectivos tempos de cada etapa. Apesar de termos já publicado uma metodologia semelhante para avaliação de metais em rolhas de cortiça (Soares *et al.*, 1993), dado que a matriz em causa era bastante diferente (solução ácida em vez de solução alcoólica) o programa do forno de grafite teve que ser otimizado, resultando 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

QUADRO 1

Condições instrumentais e programação do forno de grafite para o doseamento de Al, Cd, Cu, Fe e Pb em solução alcoólica a 12 %
Instrumental conditions and furnace programmes to quantify Al, Cd, Cu, Fe and Pb in a 12 % hydroalcoholic solution

Parâmetro	Al		Cd		Cu		Fe		Pb	
Comprimento de onda (nm)	309.3		228.8		324.8		248.3		283.3	
Temperatura de secagem (°C)	80	200	80	200	80	200	80	200	80	200
Rampa(s)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Permanência(s)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Temperatura de pirólise (°C)	1600		700		1300		1400		1300	
Rampa(s)	20		30		30		30		30	
Permanência(s)	30		30		30		30		30	
Temperatura de atomização (°C)	2400		1400		2200		2400		1800	
Rampa(s)	0		0		0		0		0	
Permanência(s)	4		4		4		4		4	

amostra na plataforma a temperaturas baixas e mais lentamente para se evitar projecções e consequentes perdas de metais, conduzindo ainda a falta de reprodutibilidade dos resultados. A mesma situação havia já sido averiguada em trabalhos desenvolvidos para doseamento de metais em vinhos (Almeida *et al.*, 1990; Bastos *et al.*, 1991; Almeida *et al.*, 1992).

Validação do método

Fez-se o estudo das recuperações de todos os metais, adicionando a uma solução hidroalcoólica a 12 % diferentes concentrações das respectivas soluções padrão, lendo as absorvâncias nas condições analíticas previamente descritas e fazendo a interpolação gráfica nas curvas padrão. Os valores encontrados, expressos em percentagem e respectivos desvios, estão descritos no Quadro 2. Conforme se pode verificar, os resultados obtidos, em todos os casos superiores a 90 %, bem como os baixos desvios para os oito ensaios efectuados para todas as concentrações estudadas, demonstram que as recuperações são consideradas satisfatórias.

A precisão do método analítico foi avaliada medindo 20 vezes na mesma solução hidroalcoólica de contacto as absorvâncias

QUADRO 2

Resultados estatísticos das recuperações dos metais obtidas pelo método das adições (n = 8)

Statistical results of the recoveries of the metals obtained by the standard addition method (n = 8)

Metal	Concentração* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R \pm SD
Alumínio	10	92 \pm 2
	25	93 \pm 3
	50	93 \pm 3
Cádmio	0,5	93 \pm 2
	1,0	95 \pm 2
	2,0	91 \pm 1
Cobre	10	93 \pm 2
	25	95 \pm 1
	50	94 \pm 3
Ferro	10	93 \pm 2
	25	94 \pm 3
	50	93 \pm 3
Chumbo	10	96 \pm 2
	25	95 \pm 2
	50	94 \pm 2

* Concentração de metal adicionada à solução hidroalcoólica.

dos cinco metais (metodologia analítica de EAA/AE), encontrando-se os seguintes resultados de RSD (%): 7,9; 8,9; 2,3; 4,6; 8,7 respectivamente para o Al, Cd, Cu, Fe e Pb.

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. Para ladear este problema, preparou-se separadamente granulados de 10 rolhas acabadas à escala piloto de cada um dos 4 tratamentos diferentes como se descreve no item *Amostras*. De cada granulado retiraram-se várias porções e fez-se o ensaio de migração dos metais para a solução alcoólica e respectiva quantificação. Os resultados estão apresentados no Quadro 3. Comparativamente aos valores obtidos para a precisão do método analítico, os coe-

QUADRO 3

Estudo da precisão (CV%) do procedimento experimental global, feito sobre granulado de rolhas submetidas a diferentes lavações

Precision study (CV%) of the whole experimental schedule performed on granulated corks submitted to different whashing procedures

	Natural	Tradicional	Metabissulfito	Peróxido
Al	n = 9 CV = 9,0	n = 9 CV = 9,1	n = 9 CV = 9,2	n = 10 CV = 11,0
Cd	n = 10 CV = 10,0	n = 8 CV = 11,4	n = 9 CV = 9,0	n = 10 CV = 9,3
Cu	n = 8 CV = 13,6	n = 9 CV = 14,3	n = 8 CV = 14,5	n = 10 CV = 11,0
Fe	n = 8 CV = 12,5	n = 10 CV = 11,5	n = 8 CV = 11,6	n = 9 CV = 10,4
Pb	n = 9 CV = 9,5	n = 9 CV = 10,7	n = 8 CV = 12,5	n = 9 CV = 9,0

ficientes de variação obtidos para o procedimento global são mais elevados para todos os elementos. Sendo a superfície de exposição da cortiça à solução extractiva muito superior no granulado do que na rolha inteira, é de esperar que as substâncias migradas (nomeadamente de natureza orgânica devido à presença de álcool) sejam em quantidade mais elevada, tornando a matriz mais complexa o que afecta, embora numa extensão aceitável, a repetibilidade dos resultados. Este estudo efectuado sobre granulado de rolhas submetidas a diferentes tipos de lavação permitiu também concluir que os tratamentos envolvidos não afectam de modo apreciável a precisão do método.

Os limites de detecção (3 vezes o desvio padrão do ruído de fundo) foram obtidos fazendo 20 determinações dos cinco metais em solução hidroalcoólica a 12% tendo-se obtido os valores de 1,4; 0,07; 0,6; 0,7; 1,0 μ L⁻¹ para Al, Cd, Cu, Fe e Pb, respectivamente.

O estudo das interferências dos vários metais em solução sobre cada um deles foi já averiguado em trabalho anterior

QUADRO 4

Resultados dos teores de Fe, Cu, Al, Pb e Cd migrados das rolhas acabadas à escala piloto para álcool a 12%, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$
Fe, Cu, Al, Pb and Cd levels leached into a 12% hydroalcoholic solution from the finished corks in a pilot scale ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	Natural X* (máx.-mín.)	Tradicional X* (máx.-mín.)	Peróxido X* (máx.-mín.)	Metabissulfito X* (máx.-mín.)
Alumínio	0,65 (0,75-0,55)	0,98 (1,07-0,90)	0,61 (0,74-0,48)	0,70 (0,86-0,55)
Cádmio ($\times 10^{-3}$)	1,2 (1,7-0,7)	0,8 (1,0-0,6)	1,0 (1,2-0,9)	1,2 (1,8-0,6)
Chumbo ($\times 10^{-3}$)	32 (38-27)	23 (24-22)	24 (25-23)	35 (45-26)
Cobre	0,62 (0,65-0,59)	1,2 (1,4-1,0)	0,83 (0,85-0,82)	0,94 (0,97-0,90)
Ferro	3,3 (3,5-3,1)	5,1 (5,6-4,5)	3,3 (3,9-2,8)	2,8 (3,3-2,3)

X* — Valor médio.

(Soares *et al.*, 1993), não havendo influência apreciável, mesmo para as espécies presentes em níveis vestigiários.

No Quadro 4 figuram os resultados dos teores dos metais cedidos para o álcool a 12% pelas rolhas submetidas à escala piloto a diferentes processos de lavação, nas condições de ensaio descritas.

Os resultados do estudo das migrações dos metais para a solução simuladora da matriz efectuado sobre 61 lotes de rolhas adquiridas no comércio retalhista local encontram-se referidos no Quadro 5 em termos de valores médios, de valores máximos e mínimos e respectivos coeficientes de variação. Neste mesmo Quadro encontram-se os valores médios globais dos metais migrados das rolhas submetidas aos três diferentes processos de lavação em Laboratório.

Dado que se estudou a migração de metais apenas em 12 lotes de cada processo de lavação ensaiado, torna-se ousado estabelecer comparações entre eles; não é notória a diferença de qualidade das rolhas no que respeita à quantidade de metais migrados para a solução alcoólica, no entanto, os teores de alumínio, ferro e cobre são superiores nas rolhas lavadas pelo processo tradicional, enquanto os teores em chumbo e cádmio são inferiores (ver Quadro 4).

QUADRO 5

Resultados dos teores de Fe, Cu, Al, Pb e Cd migrados das rolhas para álcool a 12%, expresos em $\mu\text{g g}^{-1}$

Fe, Cu, Al, Pb and Cd levels leached from the corks into the 12% hydroalcoholic solution ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	X* (máx.-mín.)	CV (%)	X** (máx.-mín.)	CV (%)
Alumínio	4,71 (66-0,38)	240	0,76 (1,07-0,48)	29
Cádmio ($\times 10^{-3}$)	0,8 (6-0,07)	157	1,0 (1,8-0,6)	44
Chumbo ($\times 10^{-3}$)	140 (2190-30)	200	27 (45-22)	32
Cobre	0,30 (1,03-0,02)	61	0,99 (1,4-0,82)	21
Ferro	3,14 (8,20-0,67)	50	3,7 (5,6-2,3)	32

X* — Teores médios dos migrados das rolhas de 61 lotes adquiridas no comércio retalhista local.

X** — Teores médios dos migrados das rolhas submetidas a diferentes processos de lavação à escala piloto.

No que respeita aos resultados de metais migrados obtidos para as rolhas adquiridas aleatoriamente no comércio retalhista, há sempre uma grande dispersão de resultados, para todos os metais, o que se pode observar tanto pelos valores máximos e mínimos encontrados como pelos respectivos coeficientes de variação (ver Quadro 5). Esta situação pode dever-se à heterogeneidade das rolhas adquiridas no que respeita à sua diferente proveniência, aos tratamentos a que haviam sido submetidas e a contaminações diversas a que possam ter sido sujeitas ao longo de todo o processo tecnológico a que foram submetidas bem como no local de venda.

Em termos médios as maiores discrepâncias de valores encontradas nos migrados das rolhas adquiridas no mercado e nas preparadas no laboratório (Quadro 5) dizem respeito ao alumínio e ao chumbo (respectivamente 6 e 5 vezes superiores para o primeiro caso), o que sugere ter havido um grande cuidado em evitar as contaminações pelos equipamentos envolvidos e/ou com o grau de pureza dos produtos usados nas lavagens ensaiadas à escala piloto no laboratório.

Como é sabido, os teores de ferro e cobre no vinho são determinantes no que respeita à estabilidade desta bebida

(Curvelo-Garcia, 1988). No entanto, os valores migrados pelas rolhas neste estudo não são de temer comparativamente aos contidos normalmente nos vinhos.

Quanto ao alumínio, metal de grande controvérsia na actualidade, há fortes suspeitas sobre as suas características tóxicas (Goyer, R. A., 1991). Sendo as rolhas sujeitas a várias operações tecnológicas, com envolvimento de diversos produtos químicos e equipamentos contendo elevados teores em alumínio, é de temer que possam ocorrer contaminações importantes que urge minimizar para que este material de obturação não contribua para o enriquecimento das bebidas alcoólicas. Em trabalho recente (Almeida *et al.*, 1992) sobre avaliação de conteúdos de alumínio e de chumbo em vinho do Porto obtivemos, em dezoito amostras analisadas, os valores médios de $692 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $164 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A aplicação da norma portuguesa que serviu de base neste estudo para avaliação da migração de metais para bebidas alcoólicas vem demonstrar que a cedência destes metais pelas rolhas não aumenta significativamente o seu conteúdo nos vinhos desde que se adoptem as convenientes metodologias e se usem produtos de suficiente pureza. De facto, admitindo que uma rolha pesa em média 3 g, uma vez que no ensaio de migração os valores médios encontrados para o alumínio foram de 4,71 e $0,76 \mu\text{g/g}$, respectivamente para as rolhas adquiridas no mercado retalhista e para as lavadas em laboratório respectivamente, as cedências totais de uma rolha (14,1 e $2,3 \mu\text{g}$) não influenciam de modo significativo o conteúdo do vinho neste metal. Raciocínio semelhante poder-se-ia fazer para os metais tóxicos chumbo e cádmio.

CONCLUSÕES

O método desenvolvido permite o doseamento de cinco metais migrados das rolhas, com pequenas adaptações analíticas, apesar das diferentes concentrações em que se encontram.

O ferro e o alumínio são os elementos cedidos para o simulador de matriz em concentrações mais elevadas, resultante da sua presença em quantidades apreciáveis na cortiça e também das contaminações várias que as rolhas possam sofrer.

Quanto ao chumbo e ao cádmio, metais reconhecidamente tóxicos, a quantidade em que são cedidos às bebidas alcoólicas pelas rolhas é muito baixa.

AGRADECIMENTOS

O trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Análise do Alimento (JNICT).

RÉSUMÉ

Étude de migration des métaux des bouchons de liège pour un simulateur des boissons alcooliques

Il est présenté une étude de migration de cinq métaux (fer, cuivre, aluminium, plomb et cadmium) à partir des bouchons de liège pour un simulateur de boissons alcooliques. On a utilisé dans cette étude une méthode de spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

Exception faite pour le cuivre, dans la détermination des autres éléments on a utilisé des modificateurs chimiques: $Mg(NO_3)_2$ pour l'Al et le Fe et un mélange de $Mg(NO_3)_2 + Pd(NO_3)_2$ pour le Cd et le Pb.

Les essais de migration ont été faites dans une solution alcoolique à 12% avec des bouchons issues de 61 lots différents achetés aléatoirement dans le marché local. Quelques essais ont été faites sur des bouchons préparés en échelle pilote selon différentes méthodes de lavage.

SUMMARY

Study of metal migration from cork stoppers into a simulator matrix of alcoholic drinks

A study of migration of five metal species (iron, copper, aluminium, lead and cadmium) leached from cork stoppers into a liquid matrix simulating the alcoholic drinks is presented. In this study a method of electrothermal atomic absorption spectrometry was used. Exception made for copper, the other elements in analysis needed chemical modifiers for accurate measuring, being used $Mg(NO_3)_2$ for Al and Fe and a mixture of $Mg(NO_3)_2 + Pd(NO_3)_2$ for Cd and Pb. A migration study into a 12% hydroalcoholic solution was conducted on 61 samples of the same number of batches of cork stoppers randomly purchased from the local retail market and on cork stoppers specifically manufactured in a pilot scale for this study using several methodologies of washing.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida A. A., Bastos M. L., Ferreira M., Lima J. L. F. C., Silve A. M. R., 1990. Determinação de Alumínio no Vinho do Porto por EAA com Atomização Electrotérmica, Usando Plataforma de L'vov e Temperatura Estabilizada. *IV Encontro Luso-Galego de Química*. Porto, 22-24 Novembro.

Almeida A. A., Bastos M. L., Cardoso M. I., Ferreira M., Lima J. L. C., Soares M. E., 1992. Determination of Lead and Aluminium in Port Wine by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1281-1285.

Anónimo, 1992. *Procedimentos de lavagem de rolhas de cortiça*. Catálogo do CTCOR.

Bastos M. L., Ferreira M., Lima J. L. F. C., Silva A. M. R., Soares M. E., 1991. Inaplicabilidade das normas comunitárias e da OIV ao doseamento do chumbo em vinho do Porto por EAA com Atomização Electrotérmica. *I Congresso Ibérico de Espectrometria de Absorção Atómica*. Zaragoza, Espanha.

Borges M. A. C., Ferreira J. M. L., Roseira I., Rosmaninho M. H. A. C., Silva, A. J., 1988. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Curvelo-Garcia A. S., 1988. *Controlo de Qualidade dos Vinhos*, Instituto da vinha e do Vinho, Lisboa.

Gil L.M. C. C., 1993. Química da Cortiça: Ponto da Situação. *Folhetos de Química (UTIMC/INETI)*, **50**, 20-24.

Gilbert J., Huber M., Rossi L., 1994. A review of the research requirements for Europe to support legislation in the area of food contact materials and articles. *Food Additives and Contaminants*, **11**, 497-518.

Goyer R. A., 1991. *Casarett and Doull's Toxicology — The Basic Science of Poisons*, 4th ed. M. O. Amdur, J. Doull, C. D. Klaassen. Pergamon Press.

Soares M. E., Bastos M. L., Ferreira M. A., 1993. Determination of Copper, Iron, Aluminum, Lead and Cadmium in Cork Stoppers by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 655-657.

STATE OF NEW YORK

IN SENATE,
January 11, 1911.

REPORT
OF THE
COMMISSIONERS OF THE LAND OFFICE,
IN ANSWER TO A RESOLUTION PASSED BY THE SENATE
MAY 11, 1909.

ALBANY:
J. B. LIPPINCOTT COMPANY, PRINTERS,
1911.

THE STATE OF NEW YORK,
OFFICE OF THE COMMISSIONER OF THE LAND OFFICE,
ALBANY, N. Y.,
January 11, 1911.

SIR: I have the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst., and in reply to inform you that the same has been forwarded to the proper authorities for their consideration.

I am, Sir, very respectfully,
Yours obediently,
COMMISSIONER OF THE LAND OFFICE.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

ALBANY, N. Y.,
January 11, 1911.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.

Very truly yours,
J. B. LIPPINCOTT COMPANY,
PRINTERS,
ALBANY, N. Y.