

Susana Braga Freixo

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO EM  
CEREAIS DE PEQUENO-ALMOÇO POR  
ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO  
COM ATOMIZAÇÃO EM CHAMA**



Universidade Fernando Pessoa,  
Faculdade de Ciências da Saúde.

Porto, 2010



Susana Braga Freixo

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO EM  
CEREAIS DE PEQUENO-ALMOÇO POR  
ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO  
COM ATOMIZAÇÃO EM CHAMA**



Universidade Fernando Pessoa,  
Faculdade de Ciências da Saúde.

Porto, 2010

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓDIO EM CEREAIS DE  
PEQUENO-ALMOÇO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE  
EMISSÃO COM ATOMIZAÇÃO EM CHAMA**

**Autor:** Susana Braga Freixo

---

**Orientador:** Professora Doutora Renata Souto

**Co-orientador:** Professora Doutora Adriana Pimenta

Trabalho apresentado à Universidade Fernando Pessoa como  
parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em  
Ciências Farmacêuticas.

## Sumário

O ritmo acelerado da vida moderna e o aumento do número de pessoas a viverem sozinhas determinaram grandes mudanças nos seus hábitos alimentares (Černohorský et al., 2008). Cada vez existe menos tempo disponível para a confecção de refeições, o que, em parte, contribuiu para o rápido progresso da tecnologia dos alimentos industrializados, entre os quais os cereais de pequeno-almoço (Krejčová et al., 2007).

Contudo, apesar da praticidade que trouxeram, muitos alimentos industrializados têm um elevado teor em sal (Food Standards Agency, 2003). Vários estudos têm sugerido que a ingestão excessiva de sódio, na forma de sal, contribui para o desenvolvimento de diversas patologias, tais como a hipertensão arterial, apesar de ainda permanecer por determinar quais os mecanismos de acção que os desencadeiam (Polónia et al., 2006). Por essa razão, a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a ingestão diária de sal em adultos não exceda 5 gramas (OMS, 2003).

Os cereais de pequeno-almoço foram desenvolvidos nos finais do século XIX na América e introduzidos na Europa no início do século XX (McKevith, 2004). Desde aí verificou-se uma intensa popularização destes alimentos devido à sua facilidade de preparação e ao facto de se tratarem de boas fontes de energia e nutrientes (Villanueva et al., 2000). Em Portugal a adesão a estes alimentos foi notória, tendo-se tornado em 2000/2001 no segundo país da União Europeia com maior consumo per capita de cereais, atingindo um valor de 129,4 kg/habitante/ano (Instituto Nacional de Estatística, 2003).

Apesar dos cereais de pequeno-almoço não terem propriamente um elevado teor em sal (cada porção de 30 g de cereais corresponde, em média, a 2,6% da dose diária recomendada de sódio para um adulto e a 10,6% para uma criança entre os 7 aos 10 anos), a popularização destes alimentos e a frequência com que são consumidos, principalmente pelas crianças, torna interessante o seu controlo e a quantificação, de modo a verificar qual o impacto deste tipo de alimentos na dose diária de sal.

Este trabalho teve como objectivo a determinação do teor em sódio em cereais de pequeno-almoço e a respectiva análise do seu contributo para a dose diária de sal recomendada

O método seleccionado para a determinação do teor sódio em cereais de pequeno-almoço baseia-se na espectroscopia de emissão com atomização em chama. Procedeu-se à avaliação das características de desempenho desta metodologia, apresentando um intervalo de linearidade compreendido entre 0,05-2 mg/L e um limite de detecção de 0,002 mg/L. A precisão dos resultados revelou-se adequada tendo sido obtidos valores de desvio padrão relativos inferiores a 7% em ensaios de repetibilidade e 9% em estudos de precisão intermédia. Fez-se, igualmente, um estudo da possível interferência de elementos presentes nestas amostras (potássio, cálcio e magnésio), do qual se concluiu que nenhum dos minerais analisados interfere significativamente nas determinações do sódio, para as concentrações testadas. O método desenvolvido foi aplicado à determinação de sódio em doze amostras de cereais de pequeno-almoço. A exactidão dos resultados foi também avaliada não tendo sido observadas diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos e os esperados.

Verificou-se que os níveis de sódio são muito distintos de amostra para amostra, tendo variado entre 0,1 e 0,9 g Na/100 g cereal. Daqui se pode concluir que há cereais que contribuem mais significativamente do que outros para a dose diária recomendada, havendo alguns cujo impacto é significativo e outros em que é quase desprezável.

Assim sendo, o consumidor deve estar ciente da existência destas diferenças de modo a tomar uma escolha mais adequada e sensata destes alimentos face ao seu estado de saúde, idade e frequência de consumo pretendida.

## **Abstract**

The fast rhythm of modern life and increasing the number of people living alone brought about dramatic changes in their eating habits (Černohorský et al., 2008). The time available to prepare meals is progressively smaller, contributing to the fast development of food technology, including breakfast cereals (Krejčová et al., 2007).

However, despite their convenience, many processed foods have a high salt content (Food Standards Agency, 2003). Several studies have suggested that excessive intake of sodium, in the form of salt, contributes to the development of a number of diseases (such as hypertension) although the mechanisms of action that trigger them, remain to be determined (Polónia et al., 2006). For this reason, the World Health Organization suggests that the daily intake of salt by adults does not exceed 5 grams (OMS, 2003).

The breakfast cereals were developed in the late XIX century in America and introduced in Europe in the early XX century (McKevith, 2004). Since then, its use has become popular due to the ease of preparation and the fact that they are good sources of energy and nutrients (Villanueva et al., 2000). In Portugal, the increase in the consumption of these products was evident, reaching a value of 129.4 kg / capita / year (Instituto Nacional de Estatística, 2003) in 2000/2001, which puts us in the place of second European Union country with highest per capita consumption breakfast cereals.

Although breakfast cereals are not considered foods with a high salt content (each 100 g portion corresponds, on average, to 8% of the daily recommended sodium for an adult and 33% for a children between 7 to 10 years), the popularity of these products and the frequency with which they are consumed, especially by children, make it important to monitor and quantify their sodium content, in order to assess their contribution to the daily dose of salt.

The aim of this study was to determine the sodium content in several samples of breakfast cereals and estimate their contribution to the daily dose of salt.

The methodology used was based on atomic emission spectroscopy with flame atomization. The procedure had a linear range between 0.05 to 2 mg/L and a detection limit of 0.002 mg/L. Precision of the results proved to be adequate - relative standard deviation lower than 7% and 9 were obtained in repeatability trials and intermediate precision studies, respectively. Studies of the possible influence of other elements present in cereals (potassium, calcium and magnesium) on the analytical signal, were also performed. At the concentration levels tested, none of the analyzed minerals significantly interferes. The method was successfully applied to the determination of sodium in twelve samples of breakfast cereals. Accurate results were obtained since there was no evidence of statistical differences amongst the results achieved and those expected (provided by the manufacturer).

Sodium levels ranging from 0.1 to 0.9 g Na/100g cereal were found in diverse samples, giving evidence of significant differences on their sodium content. Therefore, the contribution of such products to the recommended daily dose salt will be markedly different with some where the impact is significant and others where it is almost negligible.

Consumers should be aware of such a difference in order to make appropriate choices according to their health, age and frequency of consumption of breakfast cereals.

## **Agradecimentos**

À professora Doutora Renata Souto, minha orientadora, pela atenção e apoio que sempre prestou durante a realização deste trabalho.

À professora Doutora Adriana Pimenta, por ter co-orientado o meu trabalho.

Aos meus pais que me transmitiram sempre o valor do trabalho pelo estudo e a importância da persistência na realização das coisas.

Ao meu irmão, Bruno, pelo amor fraternal que suplantou todas as adversidades.

Ao Pedro, por todo o apoio e amor.

Um agradecimento também às amigas Susana e Liliana pelo apoio e amizade.

## Índice

Página:

<b>I. Introdução</b> .....	1
<b>1. Consumo excessivo de sódio e repercussão na saúde pública</b> .....	2
<b>i. Complicações de natureza cardiovascular</b> .....	2
Hipertensão arterial .....	4
Acidente vascular cerebral .....	11
Hipertrofia ventricular esquerda .....	11
<b>ii. Complicações de natureza não cardiovascular</b> .....	12
Carcinoma gástrico .....	12
Asma .....	14
Complicações renais .....	15
Insuficiência renal .....	15
Albuminúria .....	15
Osteoporose .....	16

Depressão .....	16
<b>2. Hábitos alimentares portugueses .....</b>	<b>18</b>
<b>i. Cozinha tradicional portuguesa .....</b>	<b>18</b>
<b>ii. Novos hábitos alimentares .....</b>	<b>18</b>
<b>3. Sódio .....</b>	<b>23</b>
<b>i. Metabolismo e regulação do sódio .....</b>	<b>23</b>
<b>ii. Cloreto de sódio .....</b>	<b>28</b>
<b>4. Metodologias disponíveis para a análise do sódio .....</b>	<b>32</b>
<b>II. Desenvolvimento .....</b>	<b>37</b>
<b>1. Fundamentos do método .....</b>	<b>37</b>
<b>i. Introdução .....</b>	<b>37</b>
<b>ii. Espectrofotómetro de emissão com atomização em chama .....</b>	<b>39</b>
<b>iii. Limitações do método .....</b>	<b>44</b>
<b>iv. Exactidão e precisão .....</b>	<b>47</b>
<b>v. Limite de detecção e sensibilidade .....</b>	<b>47</b>

<b>2.</b>	<b> Materiais e métodos .....</b>	<b> 48</b>
	<b>i.</b> Reagentes e soluções .....	48
	<b>ii.</b> Instrumentação .....	49
	<b>iii.</b> Preparação das amostras .....	49
	<b>iv.</b> Medições analíticas .....	50
<b>3.</b>	<b> Resultados .....</b>	<b> 51</b>
	<b>i.</b> Características da metodologia analítica .....	51
	Intervalo de linearidade, limite de detecção e limite de quantificação (ou determinação) .....	51
	Parâmetros da equação de regressão linear .....	56
	Estudo dos interferentes .....	57
	<b>ii.</b> Aplicação às amostras .....	63
	Exactidão .....	63
	Precisão .....	67
	<b>iii.</b> Contribuição das amostras para a dose diária recomendada de sódio ...	71

<b>III. Conclusão .....</b>	<b>73</b>
-----------------------------	-----------

Bibliografia .....	76
--------------------	----

## Índice de figuras

Página:

<b>Figura 1:</b> Número de mortes normalizadas por doenças cardiovasculares, de todas as idades e sexos, em Portugal e na Europa (excepto Chipre), entre 1980 e 2002 (OMS, 2006) .....	2
<b>Figura 2:</b> Gráfico da pressão arterial sistólica ajustada com idade em função da excreção urinária média de sódio (mmol) ao fim de 24 horas, com ajustes de idade, sexo, índice de massa corporal e consumo de álcool (Intersalt Cooperative Research Group, 1988) .....	7
<b>Figura 3:</b> Gráfico do efeito de uma intervenção populacional de redução da ingestão de sal na distribuição da pressão arterial (Nakagawa e Miura, 2004) .....	9
<b>Figura 4:</b> Contribuição dos cereais de pequeno-almoço (%) para o consumo diário médio de vitaminas e minerais da população adulta de Inglaterra (McKevith, 2004) .....	20
<b>Figura 5:</b> Esquema de concentrações de sódio e potenciais eléctricos em eritrócitos (Devlin, 2003) .....	25
<b>Figura 6:</b> Esquema da absorção de cloreto de sódio electricamente neutro no intestino delgado (Devlin, 2003) .....	26
<b>Figura 7:</b> Representação da estrutura do cloreto de sódio, em que as esferas maiores representam o anião cloreto e as esferas pequenas representam o catião sódio (Chang, 2005) .....	28

<b>Figura 8:</b> Diagrama de energia electrónica do sódio .....	38
<b>Figura 9:</b> Espectro de emissão do átomo de sódio (em escala logarítmica) (Sala, 2007) .....	39
<b>Figura 10:</b> Esquema de um espectrofotómetro de chama (Gonçalves, 2001) .....	39
<b>Figura 11:</b> Componentes do queimador do AAnalyst 100 da Perkin-Elmer (Skoog et al., 2006) .....	40
<b>Figura 12:</b> Esquema da possível evolução de um aerossol na chama (Okumura et al., 2004) .....	41
<b>Figura 13:</b> Monocromador de rede (Skoog et al., 2006) .....	42
<b>Figura 14:</b> Esquema de um fototubo e circuito complementar (Skoog et al., 2006) ....	43
<b>Figura 15:</b> Diagrama de um tubo fotomultiplicador a gerar fotoelectrões pelo efeito fotoeléctrico (Skoog et al., 2006) .....	44
<b>Figura 16:</b> Curva analítica da resposta em função da concentração .....	52
<b>Figura 17:</b> Valores de emissão obtidos no estudo da linearidade da metodologia analítica para as soluções padrão de sódio .....	54
<b>Figura 18:</b> Regressão linear entre os resultados obtidos (g Na/100 g produto) e os indicados pelos fornecedores (g Na/100 g produto) .....	66

## Índice de tabelas

Página:

<b>Tabela 1:</b> Classificação da pressão arterial em adultos (Manual Merk Biblioteca Médica Online, 2009) .....	5
<b>Tabela 2:</b> Níveis recomendados de ingestão de sódio (em mg/dia) em crianças até aos 14 anos (Food Standards Agency, 2003) .....	22
<b>Tabela 3:</b> Principais vantagens e desvantagens associadas a espectroscopia de absorção atômica (EAA), espectroscopia de emissão em chama (FES) ou em plasma (ICP) .....	36
<b>Tabela 4:</b> Valores de emissão obtidos na determinação do intervalo de linearidade do método para as diferentes soluções padrão de sódio .....	53
<b>Tabela 5:</b> Cálculo das concentrações em ião principal e em espécies interferentes (potássio, cálcio ou magnésio) a serem testados na avaliação da extensão das interferências em medições de sódio por espectroscopia de emissão em chama .....	60
<b>Tabela 6:</b> Estudo da interferência do potássio, cálcio e magnésio na determinação do teor em sódio por espectrofotometria de emissão atômica com atomização em chama em leituras de soluções padrão de sódio (0,5 mg/L) com diferentes concentrações de interferente .....	62
<b>Tabela 7:</b> Concentração em sódio (mg Na/L) obtida para duas soluções padrão após 20 leituras .....	64

**Tabela 8:** Comparação dos resultados obtidos para a concentração em sódio (g Na/100 g de cereal) de diferentes amostras de cereais de pequeno-almoço analisados por espectrofotometria de emissão em chama com valores de referência ..... 65

**Tabela 9:** Concentrações em sódio (g Na/100 g de cereal) de diferentes amostras de cereais obtidas em estudos de repetibilidade ..... 70

**Tabela 10:** Contribuição das amostras analisadas para as diferentes doses diárias recomendadas de sódio (%) conforme a idade, considerando uma ingestão diária de porções de 30 g de amostra ..... 72

## **I. Introdução**

São vários os estudos que sugerem que a ingestão excessiva de sódio na forma de sal contribui para o desenvolvimento de diversas patologias, apesar de ainda permanecer por determinar quais os mecanismos de acção que os desencadeiam (Polónia et al., 2006).

Além de elevar a pressão arterial, o consumo abusivo de sal é responsável por vários outros efeitos prejudiciais. Os mais conhecidos são os efeitos sobre o sistema cardiovascular, que incluem o aumento da massa do ventrículo esquerdo, o espessamento e endurecimento de artérias e o aumento do risco de acidente vascular cerebral. Sabe-se, igualmente, que uma elevada ingestão de sal afecta a progressão da insuficiência renal. Existem, também, alguns estudos que relacionam a ingestão excessiva de sal com carcinoma gástrico, asma e osteoporose (Chhabra, 2004; Higashi et al., 1998).

Ciente dos riscos de um consumo excessivo de sal, a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a ingestão diária de sal deve ser restrita a menos de 5 gramas diários (OMS, 2003). Sabe-se, porém, que a maioria das pessoas consome mais sódio do que o aconselhado, colocando-se numa posição de risco para aquisição ou agravamento de várias patologias (Food Standards Agency, 2003). Percebe-se, por isso, a necessidade de alertar os consumidores para os diferentes níveis de sódio nos alimentos e de os informar acerca dos potenciais riscos de uma dieta excessivamente rica em sódio, de modo a tomarem escolhas mais adequadas e sensatas dos alimentos face ao seu estado de saúde, idade e frequência de consumo pretendida (Food Standards Agency, 2003).

## 1. Consumo excessivo de sódio e repercussão na saúde pública

### i. Complicações de natureza cardiovascular

As doenças cardiovasculares são a principal causa de incapacidade e morte prematura em todo o Mundo. A Organização Mundial de Saúde estima que 30% de todas as 58 milhões de mortes que aconteceram no ano 2005 foram devido a doenças cardiovasculares, perfazendo um total de 17,4 milhões de mortes (OMS, 2007).

À semelhança dos restantes países da Europa, as doenças cardiovasculares são a principal causa de morte em Portugal, causando 36% de todas as mortes (OMS, 2006) (Figura 1).

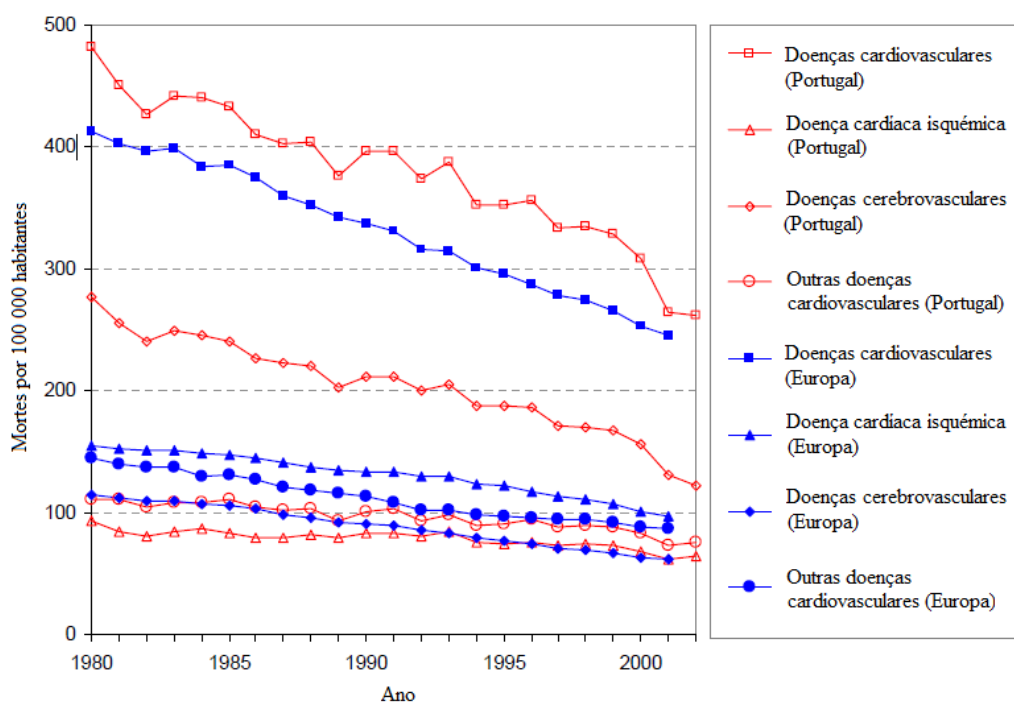


Figura 1: Número de mortes normalizadas por doenças cardiovasculares, de todas as idades e sexos, em Portugal e na Europa (excepto Chipre), entre 1980 e 2002 (OMS, 2006).

O risco cardiovascular é definido como a probabilidade de desenvolver uma doença cardiovascular num período de tempo definido e depende de características biológicas e comportamentais que se relacionam de forma independente, contribuindo para o aparecimento da referida doença (Madeira et al, 2008).

Assim, qualquer modificação dos respectivos factores de risco contribui não só para a redução da mortalidade e morbidade em pessoas diagnosticadas com doença cardiovascular (OMS, 2007) como para a prevenção em pessoas “saudáveis” (OMS, 2003).

O risco total de desenvolver uma doença cardiovascular pode ser determinado pelo efeito combinado desses vários factores de risco coexistentes (OMS, 2007). O cálculo dessa probabilidade permite estratificar os doentes em grupos de risco e implementar medidas de intervenção farmacológicas e não farmacológicas que levem a uma redução ou controlo do referido risco, tal como o recomendado pelas Sociedades Europeias de Cardiologia e Hipertensão (Madeira et al, 2008).

Pode ainda avaliar-se o risco total de desenvolver uma doença cardiovascular pelo modelo SCORE (*Systematic Coronary Risk Evaluation*), sendo a sua utilização recomendada pela Sociedade Europeia de Cardiologia e pela Direcção-Geral de Saúde por ser um método mais preciso que o anterior (Madeira et al, 2008).

Os factores de risco cardiovascular classificam-se em modificáveis e não modificáveis, conforme a possibilidade de serem alteráveis ou não, respectivamente. Os factores de risco não modificáveis (endógenos) incluem a idade, o sexo, a raça e a história familiar de doença cardiovascular prematura. Como factores de risco modificáveis consideram-se algumas doenças e estados de saúde, tais como a hipertensão arterial, diabetes *mellitus*, dislipidemia, obesidade, taxa de filtração glomerular estimada inferior a 60 mL/min e microalbuminúria, assim como alguns comportamentos e estilos de vida, tais como sedentarismo e hábitos tabágicos (Madeira et al, 2008; Zaret et al., 1992). Segundo Robertson et al. (2004), melhores hábitos alimentares podem prevenir cerca de

um terço do total de casos de doenças cardiovasculares e um terço do número de mortes por cancro em todo o Mundo (Robertson et al., 2004).

- **Hipertensão arterial**

Pressão arterial define-se como a pressão que o sangue exerce sobre a parede interna das artérias quando é bombeado pelo coração, em milímetros de mercúrio (mm Hg) (Durack et al., 2008). Esta força é gerada pelo coração aquando do bombeamento do sangue, podendo ser modificada por diferentes factores (Madeira et al, 2008).

A hipertensão arterial define-se como uma condição clínica de natureza multifactorial, caracterizada por níveis de pressão arterial elevados e sustentados (Filho e Tavares, 2004). O seu impacto na saúde é muito vasto, variando desde danos assintomáticos dos vasos sanguíneos até acidentes vasculares cerebrais, isquemia miocárdica ou hipertensão maligna (O'Shaughnessy e Karet, 2006). Na sua fisiopatologia estão implicados numerosos factores genéticos e ambientais que determinam alterações estruturais do sistema cardiovascular que produzem o estímulo hipertensivo, iniciando posteriormente a lesão aterosclerótica, base das doenças cardio e cerebrovasculares (Madeira et al, 2008).

Tal como já foi referido, esta condição é considerada como um dos maiores factores de risco para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (Nakagawa e Miura, 2004; Baguet e Mallion, 2005), principalmente porque está muito frequentemente associada a outros factores de risco, tais como dislipidemia, resistência à insulina, diabetes, obesidade, sedentarismo e algumas mutações genéticas (Baguet e Mallion, 2005).

Actualmente, o diagnóstico da hipertensão é feito com base na medida da pressão arterial e pode ser classificada em diversos estágios, conforme os seus níveis pressóricos (Manual Merk Biblioteca Médica Online, 2009) (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação da pressão arterial em adultos (Manual Merk Biblioteca Médica Online, 2009).

<b>Categoria</b>	<b>Pressão arterial sistólica (mmHg)</b>	<b>Pressão arterial diastólica (mmHg)</b>
Pressão arterial normal	Inferior a 130	Inferior a 85
Pressão arterial normal-alta	130-139	85-89
Hipertensão ligeira / de fase 1	140-159	90-99
Hipertensão moderada / de fase 2	160-179	100-109
Hipertensão grave / de fase 3	180-209	110-119
Hipertensão muito grave / de fase 4	Igual ou superior a 210	Igual ou superior a 120

Na hipertensão, geralmente, ambas as pressões estão elevadas. Porém, pode acontecer que a pressão sistólica esteja elevada (superior ou igual a 140 mmHg) mas que a pressão diastólica não (inferior a 90 mmHg), tratando-se de uma hipertensão sistólica isolada (Manual Merk Biblioteca Médica Online, 2009).

Os indivíduos submetidos a terapia com anti-hipertensores que apresentam valores inferiores a 140/90 mmHg são igualmente considerados hipertensos (Madeira et al, 2008).

Há ainda a classificação de hipertensão maligna, tratando-se de um aumento intenso e descontrolado da pressão arterial, ao qual está frequentemente associado falência renal aguda, falência cardíaca e cegueira (O'Shaughnessy e Karet, 2006).

Quanto à origem, a hipertensão classifica-se em primária (a qual corresponde a 85% dos casos) e secundária. Quando não se encontram outras patologias que possam justificar a elevação da pressão arterial, diz-se que é uma hipertensão do tipo primária. Porém, diz-

se que é uma hipertensão secundária quando uma doença preexistente justifica a elevação dos níveis pressóricos (Filho e Tavares, 2004).

A diminuição do consumo de sódio é uma medida vulgarmente recomendada para reduzir a pressão arterial e, desta maneira, diminuir o aparecimento de doenças cardiovasculares (Cohen et al., 2008; Nakagawa e Miura, 2004).

Contudo, sabe-se que existe uma grande variabilidade interindividual na referida relação entre o sódio e a pressão arterial, surgindo os conceitos de sensível e resistente ao sal (Food Standards Agency, 2003). Actualmente, não existe nenhuma definição nem critérios clínicos que identifiquem a sensibilidade ao sal (Food Standards Agency, 2003). Porém, julga-se que as diferenças genéticas são as responsáveis por esta variabilidade de resposta do organismo ao sódio (O'Shaughnessy e Karet, 2006).

A primeira referência à relação entre o consumo de sal e a hipertensão data de 1960, com o trabalho de Lewis Dahl. O referido autor realizou um estudo acerca da relação entre o consumo de sal e a pressão arterial em várias partes do mundo. Observou-se que os habitantes do Norte do Japão, que consumiam cerca de 30 g de sal por dia, tinham uma prevalência de hipertensão arterial de quase 40%, enquanto que os nativos do Alasca, que consumiam menos de 5 g de sal por dia, tinham uma prevalência perto de zero (Nakagawa e Miura, 2004; O'Shaughnessy e Karet, 2006).

Posteriormente, Gleibermann (*cit in.* Nakagawa e Miura 2004) demonstrou a relação entre o consumo de sal e a pressão arterial sistólica em populações com o mesmo sexo e idade (Nakagawa e Miura, 2004).

Estes estudos foram criticados por terem usado dados de investigações individuais de várias populações, nas quais os métodos de medição da pressão arterial e investigação da dieta não foram completamente semelhantes (Nakagawa e Miura, 2004). Neste contexto, em 1988 surgiu o estudo internacional denominado Intersalt, no qual se aplicaram métodos de medição da pressão arterial e excreção urinária de sódio rigorosamente padronizados. Além disso, os resultados obtidos tiveram em

consideração a idade, sexo, índice de massa corporal e consumo de álcool de cada participante. Neste estudo participaram 52 populações de 32 países, perfazendo um total de 10.079 participantes. A principal conclusão retirada foi de que a excreção urinária de sódio está significativamente relacionada com a pressão arterial devidamente ajustada (Intersalt Cooperative Research Group, 1988) (Figura 2).

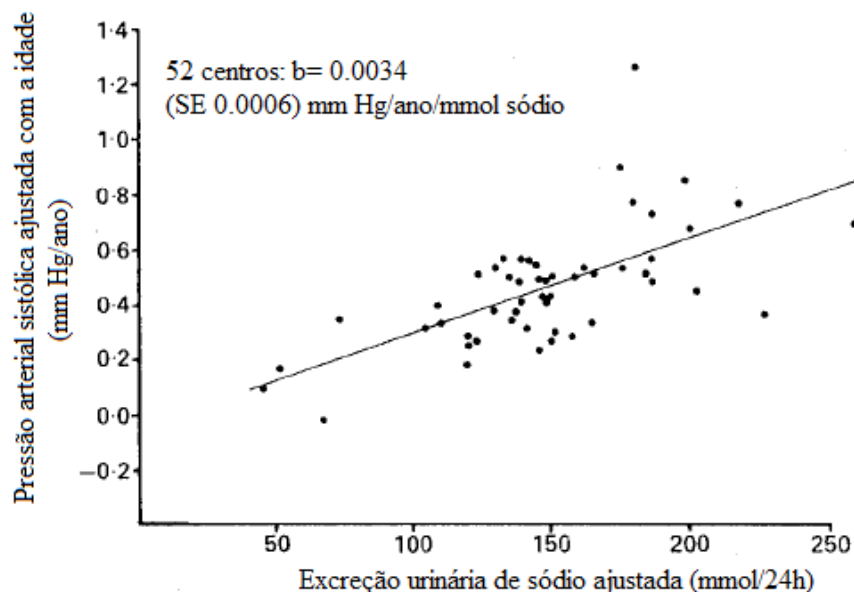


Figura 2: Gráfico da pressão arterial sistólica ajustada com idade em função da excreção urinária média de sódio (mmol) ao fim de 24 horas, com ajustes de idade, sexo, índice de massa corporal e consumo de álcool (Intersalt Cooperative Research Group, 1988).

Do Intersalt concluiu-se também que uma redução da ingestão de sódio em cerca de 100 mmol/dia (o equivalente a cerca de 6 g de sal diários) corresponde estatisticamente a uma redução das pressões arteriais sistólica e diastólica ajustadas de 2.2 e de 0.1 mmHg, respectivamente (Intersalt Cooperative Research Group, 1988).

O *National Nutritional Survey in Japan* (J-NNS ou Inquérito Nacional de Nutrição do Japão) foi um estudo que consistiu na monitorização do estado nutricional e de saúde dos japoneses desde 1946 até 1996 (Yoshiike et al., 1996). Durante esses 50 anos observou-se um decréscimo acentuado dos níveis de pressão arterial e,

consequentemente, da mortalidade por acidentes vasculares cerebrais na população japonesa. O fenómeno foi explicado não apenas pela popularização do uso de medicamentos anti-hipertensivos como também pelas mudanças drásticas do estilo de vida e hábitos nutricionais dos japoneses, incluindo uma redução do consumo de sal (Nakagawa e Miura, 2004).

Cutler et al. (*cit. in* Nakagawa e Miura 2004) efectuaram uma meta-análise que envolveu um total de 2.635 participantes, tendo concluído que uma diminuição do consumo de sal é eficaz na diminuição da pressão arterial, quer em hipertensos quer em normotensos. Verificou-se que uma redução de 4,5 g de sal (77 mmol) resulta, tipicamente, numa diminuição de 4,8 mmHg de pressão arterial sistólica de indivíduos hipertensos ou 1,9 mmHg em indivíduos normotensos (Cutler et al., 1997).

O *Trials of Hypertention Prevention* (TOHP ou Ensaio de Prevenção de Hipertensão arterial) I e II foram estudos que avaliaram os efeitos a curto e longo prazo das intervenções não farmacológicas de redução da pressão arterial em indivíduos entre os 34 e os 54 anos com pré-hipertensão. Confirmou-se que uma redução do consumo de sal faz diminuir a pressão arterial e conclui-se, igualmente, que essa redução diminui a longo prazo o risco de eventos cardiovasculares (Cook et al., 2007).

O *Trial of Nonpharmacologic Interventions in the Elderly* (TONE ou Ensaio de Intervenções Não-farmacológicas no Idoso) tratou-se de um estudo do efeito da redução da massa corporal e redução do consumo de sal em doentes idosos e medicados. Verificou-se que o risco de complicações cardiovasculares diminui 53% para uma redução combinada de 2,3 g de sal por dia da dieta e 4,5 kg de peso corporal (Nakagawa e Miura, 2004).

Verificou-se também que a adopção da *Dietary Approaches to Stop Hypertention* (conhecida como dieta DASH ou Abordagens Dietéticas para Travar a Hipertensão), rica em vegetais, frutas e produtos com níveis reduzidos de gorduras, tem efeito na redução da pressão arterial. O estudo sobre o sódio da DASH avaliou os efeitos da adopção da dieta DASH juntamente com uma redução do consumo de sódio na

diminuição da pressão arterial (Nakagawa e Miura, 2004). O estudo incidiu sobre 412 indivíduos submetidos a duas dietas controladas, uma tipicamente americana e a dieta DASH. Dentro de cada grupo alimentar, os indivíduos foram submetidos a três quantidades diferentes de sódio na dieta (4, 6 e 8 g por dia). Verificou-se uma redução global da pressão arterial para os indivíduos que seguiram a dieta DASH, tendo sido as maiores reduções observadas nos indivíduos com a dieta DASH com o menor consumo de sal (4 g). Esta última dieta resultou numa redução média das pressões arteriais sistólica e diastólica de 8,9 mm Hg e 4,5 mm Hg, respectivamente, quando comparada com os valores obtidos para a dieta tipicamente americana com o maior consumo de sal (8 g) (Durack et al., 2008). Os resultados foram tão esclarecedores que Nakagawa e Miura (2004) julgaram que essa combinação é o padrão alimentar ideal a seguir no tratamento e prevenção da hipertensão arterial (Nakagawa e Miura, 2004).

Neste seguimento, também Rose (*cit. in* Nakagawa e Miura 2004) concluiu que uma redução da ingestão de sal provoca uma diminuição da tensão arterial não apenas em hipertensos como também em normotensos (Figura 3). Assim sendo, quando se consegue uma redução do consumo de sal numa população inteira, a distribuição da pressão arterial desloca-se para a esquerda, como resultado de um decréscimo dos níveis de pressão arterial (Nakagawa e Miura, 2004).

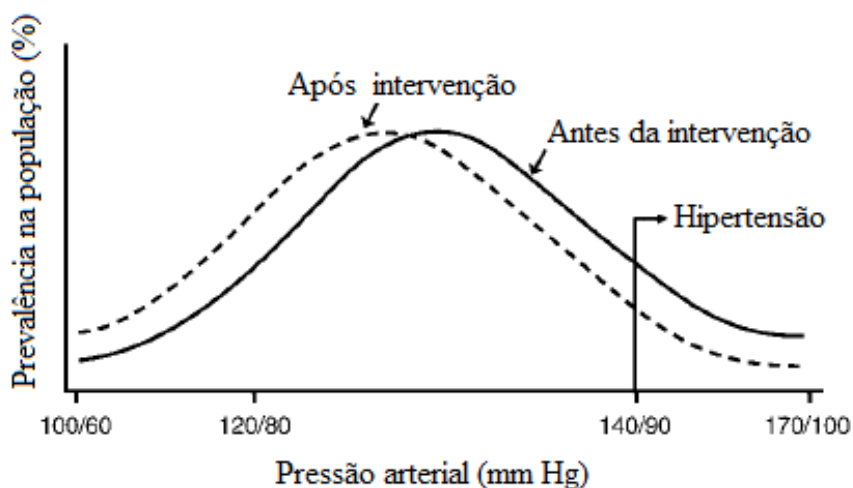


Figura 3: Gráfico do efeito de uma intervenção populacional de redução da ingestão de sal na distribuição da pressão arterial (Nakagawa e Miura, 2004).

Na mesma linha de raciocínio, investigadores da Organização Mundial de Saúde fizeram uma análise eficácia-custo de possíveis estratégias individuais e colectivas de redução da pressão arterial e colesterol. A cooperação voluntária dos produtores de alimentos processados na redução da adição de sal a estes produtos e o reforço da legislação e educação pública relativamente a este tema são exemplos de estratégias que visam o referido objectivo. Segundo a mesma análise, uma intervenção a nível colectivo apresenta uma relação eficácia-custo positiva na redução de doenças cardiovasculares e na prevenção de mais de 21 milhões de DALYs (*disability-adjusted life years* ou anos de vida perdidos ajustados pela incapacidade) mundialmente. Assim, conclui-se que cada país deve criar políticas económicas e de base populacional com o objectivo da redução da pressão arterial e dos níveis de colesterol, uma vez que apresentam uma relação eficácia-custo benéfica (Nakagawa e Miura, 2004).

Em Portugal, foi recentemente publicada uma lei, Decreto Lei n.º 75/2009 de 12 de Agosto, que estabelece os limites máximos da quantidade de sal no pão e que define as orientações para a rotulagem de alimentos pré-embalados. O teor máximo de sal admitido no pão passou a ser, depois de confeccionado, de 1,4 gramas por 100 gramas de pão, ou seja de 14 gramas de sal por quilograma de pão. Esta lei obriga ainda a que os rótulos das embalagens dos alimentos pré-embalados destinados ao consumo humano devam “proporcionar uma informação objectiva, simples, que inclua dados sobre a quantidade relativa e absoluta de sal na embalagem, por percentagem do produto e porporção/dose”. Esta medida inédita, de impor restrições por via legislativa em Portugal, justifica-se por um lado, porque é o país da Europa com as maiores taxas de ingestão de sal - 11,9 gramas por dia, quando a OMS, conforme referido anteriormente, recomenda um máximo de 5 gramas por dia - e, por outro, por ser líder nas taxas de acidente vascular cerebral e cancro do estômago. A referida lei também prevê o apoio a programas de investigação científica destinada à adequação do processo de fabrico do pão, visando a redução do teor de sal e de outros ingredientes considerados prejudiciais à saúde. Está ainda previsto um programa de intervenção destinado à redução do teor de sal noutros alimentos (Diário da República, 2009).

- **Acidente vascular cerebral**

O acidente vascular cerebral pode ser causado por hemorragia, trombose ou vasoespasmos dos vasos sanguíneos cerebrais, que produzem um enfarte, área localizada de morte das células neuronais causada por falta de aporte sanguíneo. A sintomatologia está dependente da localização, mas pode incluir anestesia ou paralisia do lado do corpo oposto ao enfarte cerebral (Seeley et al., 2001).

São vários os estudos que referem a existência de uma relação entre o consumo excessivo de sal e um aumento significativo do risco de acidente vascular cerebral. Strazullo et al. (2009) fizeram uma meta-análise desses mesmos estudos, de onde concluíram que, apesar da heterogeneidade entre eles, existe uma relação directa entre a ingestão abusiva de sal e o risco de acidente vascular cerebral. Estimaram ainda que uma diferença de 5 g por dia no consumo de sal habitual está associada a uma diferença de 23% na taxa de acidentes vasculares cerebrais (Strazullo et al., 2009).

- **Hipertrofia ventricular esquerda**

Segundo a Food Standards Agency, existem evidências que sugerem que um elevado consumo de sal provoca hipertrofia ventricular esquerda, independentemente ou em adição aos efeitos sobre a tensão arterial (Food Standards Agency, 2003). Yuan e Leenen (*cit in*. Burnier et al. 2007) verificaram que, por vezes, uma dieta rica em sal induz hipertrofia ventricular esquerda em ratos normotensos (Burnier et al., 2007).

A hipertrofia ventricular esquerda trata-se, normalmente, de uma alteração cardíaca adaptativa a uma sobrecarga pressórica ou volumétrica, acompanhada de dano miocárdico permanente (Lima, 1998). Consiste numa interacção entre a carga hemodinâmica, a remodelação cardíaca e desempenho ventricular (Kostkiewicz et al., 1999).

A hipertrofia ventricular esquerda é considerada uma complicação precoce da hipertensão arterial, sendo observada em 20% a 50% dos casos de hipertensão leve e moderada e em mais de 90% em hipertensos graves ou malignos. Esta associação é bastante relevante dada a elevada prevalência da hipertensão arterial (Lima, 1998).

Vários estudos têm demonstrado que a hipertrofia ventricular esquerda é um factor de risco cardiovascular independente da pressão arterial (Burnier et al., 2007), tendo mais impacto na previsão de eventos cardiovasculares do que a avaliação isolada da pressão arterial. Por outro lado, um tratamento agressivo da hipertensão arterial pode prevenir e reverter a hipertrofia ventricular esquerda e reduzir a incidência de eventos cardiovasculares (Spósito e Ramires, 1998).

## **ii. Complicações de natureza não cardiovascular**

- **Carcinoma gástrico**

Apesar do mecanismo de interacção ainda não ter sido descoberto, sabe-se que o consumo de doses muito elevadas de sódio está associado a cancro no estômago (Food Standards Agency, 2003), sendo este o quarto tipo de cancro mais comum em países desenvolvidos, e a terceira maior causa de morte por cancro (Wang et al., 2009).

A relação causal entre a ingestão de doses excessivas de sal e o desenvolvimento do cancro do estômago foi descrita pela primeira vez em 1959 (Shikata et al., 2006; Wang et al., 2009). Desde aí, esse assunto tem sido alvo de várias investigações epidemiológicas e de estudos experimentais *in vivo* (Shikata et al., 2006). Apesar de não serem completamente consistentes entre si, uma vez que nem todos tiveram em consideração outros factores dietéticos, esses estudos concluíram que, de facto, há uma relação significativa entre o consumo de sal e mortalidade por cancro de estômago (Wang et al., 2009).

A infecção por *Helicobacter pylori* é o maior factor de risco para o desenvolvimento de cancro do estômago. Segundo Shikata et al. (2006), existe um sinergismo entre uma dieta com excesso de sal e a infecção por *Helicobacter pylori* no desenvolvimento do carcinoma gástrico. Verificou-se que, nessas circunstâncias, há uma maior quantidade de anticorpos anti-*H. pylori* na corrente sanguínea, o que sugere que uma dieta rica em sal afecta a resposta humoral após a infecção por *H. pylori*, contribuindo para um aumento da carcinogenese (Shikata et al., 2006).

Têm sido propostos vários mecanismos pelos quais a ingestão de sal pode aumentar o risco de cancro do estômago, porém, até à data ainda não houve nenhuma conclusão definitiva. Uma explicação para o sinergismo entre uma dieta com excesso de sal e a infecção por *H. pylori* é a potenciação da expressão do gene *CagA* (um gene do *H. pylori*), juntamente com o aumento da capacidade do *CagA* se deslocar para o interior do epitélio gástrico, aumentando a capacidade do *H. pylori* de alterar as funções do epitélio gástrico (Wang et al., 2009).

Outra explicação assenta no facto de a ingestão excessiva de sal alterar a viscosidade do muco protector do estômago, potenciando a sua exposição a agentes cancerígenos. Além disso, o excesso de sal danifica o epitélio gástrico, levando a um aumento da proliferação das células epiteliais gástricas como mecanismo de defesa, aumentando a probabilidade de ocorrerem mutações endógenas (Wang et al., 2009).

Outro mecanismo proposto explica que uma dieta rica em sal induz uma hipergastrinemia em ratos infectados por *H. pylori*. A gastrina provoca a proliferação das células epiteliais infectadas por *H. pylori*, sendo a hipergastrinemia crónica conjugada com uma infecção por *H. pylori* um factor de risco para o desenvolvimento de cancro do estômago (Wang et al., 2009).

- **Asma**

A asma é uma doença alérgica de origem complexa (Kim et al., 2009), caracterizada pela ocorrência de episódios periódicos de contracção do músculo liso dos brônquios, o que restringe o fluxo do ar (Seeley, 2001). Trata-se de um problema substancial de saúde pública mundial (Litonjua, 2008), cuja prevalência tem aumentado nas últimas décadas (Pogson et al., 2008).

Apesar de ainda não estar completamente esclarecido, sabe-se que existem factores ambientais que influenciam a expressão e manifestação genética desta doença (Kim et al., 2009).

Em 1987, Burney formulou uma hipótese que relacionava uma elevada ingestão de sódio com a mortalidade provocada por asma (Burney, 1987; Kim et al., 2009; Litonjua, 2008). Através dos seus estudos, verificou a presença de uma forte correlação entre a elevada ingestão de sódio e a mortalidade por asma, principalmente em crianças e em indivíduos do sexo masculino (Burney, 1987).

Alguns estudos subsequentes verificaram a existência de uma relação entre o elevado consumo de sódio e o exacerbamento da hiperreactividade brônquica, uma característica da asma (Litonjua, 2008).

Um estudo de Mickleborough et al. (2005) concluiu ainda que o consumo excessivo de sódio está relacionado com o aumento da inflamação das vias aéreas em indivíduos asmáticos após o exercício físico, sendo que uma moderação na sua ingestão pode trazer efeitos consideráveis sobre o estreitamento das vias aéreas induzido pelo exercício físico em pacientes asmáticos (Mickleborough et al., 2005).

- **Complicações renais**

- **Insuficiência renal**

Os rins desempenham um papel fundamental na manutenção dos níveis de sódio no organismo, estando, portanto, relacionados com a homeostasia da pressão arterial (O'Shaughnessy e Karet, 2006). Como tal, pensa-se que o sódio proveniente da dieta afecta a progressão da insuficiência renal através da sua influência sobre a pressão arterial (Higashi et al., 1998). De facto, estima-se que a taxa de filtração glomerular diminui de 85 para 15 mL/min/1,73 m<sup>2</sup> quando a prevalência de hipertensão arterial aumenta de 65% para 95% (Zamboli et al., 2006).

Sanders (2004) sugeriu também que as células endoteliais que revestem as artérias e glomérulos do rato servem como sensores de alterações na ingestão de sal na dieta, as quais levam à produção de factor de transformação do crescimento  $\beta$ 1 (TGF- $\beta$ 1) e óxido nítrico sintase (NOS3). Apesar de tal não representar um risco significativo para indivíduos saudáveis, em pacientes predispostos à insuficiência renal progressiva um excesso de ingestão de sal pode acelerar a perda de função renal, através do efeito fibrogénico de TGF- $\beta$ 1 (Sanders, 2004).

- **Albuminúria**

A albuminúria consiste na perda aumentada de albumina pela urina, como resultado de uma lesão endotelial. É considerada um marcador de risco precoce da morbilidade e mortalidade cardiovascular (Verhave et al., 2004). De acordo com um estudo denominado *Prevention of Renal and Vascular Endstage Disease* (conhecido como PREVEND ou Prevenção da Doença Terminal Renal e Vascular), existe uma relação entre a albuminúria e o consumo de sódio (Ritz, 2005). Verificou-se também que essa relação é mais pronunciada em indivíduos com maiores índices de massa corporal (Verhave et al., 2004).

- **Osteoporose**

De acordo com a Food Standards Agency, uma dieta rica em sal está associada a efeitos negativos sobre a saúde óssea (Food Standards Agency, 2003).

Uma possível explicação assenta no facto de esse excesso de sal na dieta aumentar a excreção do cálcio, tratando-se assim de um importante contributo para o aparecimento de osteoporose (Food Standards Agency, 2003). Vários estudos demonstraram que um aumento de 100 mmol de sódio (2,3 g de sódio ou 5,8 g de sal) por dia na dieta leva a uma excreção urinária de cálcio aumentada em cerca de 0,6 mmol por dia, em jovens de ambos os sexos (Durack et al., 2008).

Como tal, a Sociedade Nacional da Osteoporose de Inglaterra recomenda que todas as pessoas afectadas com osteoporose devem evitar a adição de sal nos alimentos (Durack et al., 2008).

- **Depressão**

Um estudo levado a cabo por Polónia et al. (2009) refere que os sujeitos com maior ingestão salina apresentam níveis mais elevados de depressão e reactividade da pressão arterial no consultório (Polónia et al., 2009).

Porém, segundo McEwen (*cit in*. Morris et al. 2008), indivíduos que trabalham em ambientes com elevadas temperaturas e que, conseqüentemente, perdem grandes quantidades de sódio através da transpiração, queixam-se frequentemente de fadiga, dores de cabeça, dificuldades de concentração e distúrbios do sono – sintomas que estão fortemente relacionados com depressão fisiológica (Morris et al., 2008).

Um estudo posterior mostrou ainda que se verifica uma diminuição da variabilidade da frequência cardíaca em ratos privados de sódio na dieta, quando comparados com ratos com uma dieta normal. Essa diminuição é frequentemente observada em pacientes deprimidos e em ratos com anedonia induzida experimentalmente (Morris et al., 2008).

## **2. Hábitos alimentares portugueses**

### **i. Cozinha tradicional portuguesa**

A culinária portuguesa apresenta influências mediterrânicas (dieta mediterrânica) e atlânticas. Assente na mesma base da dieta mediterrânica, quase todos os seus pratos são preparados com azeite e alho, sendo muitas vezes acompanhados de vinho e pão. Além disso, devido à sua presença desde muito cedo na África, na Ásia e na América do Sul, os portugueses tornaram-se fortes conhecedores e utilizadores de especiarias (Hamilton, 2005).

O prato tradicional mais famoso é o bacalhau, o qual pode ser preparado de inúmeras maneiras. Outros pratos incluem a caldeirada de peixe, o cozido à portuguesa, a carne de porco à alentejana, sardinhas assadas e cabrito no espeto. Como aperitivos, é frequente optar-se por enchidos (chouriços, farinheira, morcela, alheira), presunto e queijos de Portugal, tais como o Queijo da Serra da Estrela e o Queijo do Alentejo, ambos preparados com leite de cabra (Hamilton, 2005). Todos estes produtos e iguarias têm, porém, um elevado teor em sal (Izzo et al., 2008).

De acordo com um estudo de Polónia et al. (2006), verificou-se que na população portuguesa existe um hábito generalizado de elevada ingestão salina (cerca de 12 g/dia), no contexto da dieta habitual (Polónia et al., 2006).

### **ii. Novos hábitos alimentares**

O ritmo acelerado da vida moderna, com um maior número de horas de trabalho, de mães a trabalharem e de pessoas a viverem sozinhas determinaram mudanças nos hábitos alimentares (Durack et al., 2008; Černohorský et al., 2008). Cada vez existe

menos tempo disponível para a confecção de refeições, o que, em parte, contribuiu para o rápido progresso da tecnologia dos alimentos processados (Krejčová et al., 2007).

Actualmente, os alimentos processados constituem a principal fonte de sal na dieta, constituindo 65-70% da quantidade diária de sódio recomendada (Food Standards Agency, 2003).

Os cereais de pequeno-almoço tratam-se de uma variedade de produtos derivados dos cereais, os quais são consumidos preferencialmente ao pequeno-almoço, juntamente com outros alimentos, tais como leite, fruta, queijo, etc. Actualmente, existe uma grande variedade de cereais de pequeno-almoço no mercado, comercializadas sob diferentes marcas. Apesar de apresentarem uma composição variada, estes alimentos são constituídos principalmente por trigo, milho e arroz. Além disso, podem ser enriquecidos com outros cereais, mel, açúcar, chocolate ou frutas e podem apresentar diversas formas, conforme o processo de fabrico (Villanueva et al., 2000).

Estes alimentos foram desenvolvidos nos finais do século XIX na América e introduzidos na Europa no início do século XX (McKevith, 2004). Desde aí verificou-se uma intensa popularização destes alimentos devido à sua facilidade de preparação e ao facto de se tratarem de boas fontes de energia e nutrientes (Villanueva et al., 2000). Em Portugal a adesão a estes alimentos foi notória, tendo-se tornado no segundo país da União Europeia com maior consumo *per capita* em 2000/2001, atingindo um valor de 129,4 kg/habitante/ano (Instituto Nacional de Estatística, 2003).

O pequeno-almoço é considerado a mais importante refeição do dia. Existem evidências de que os indivíduos que consomem cereais de pequeno-almoço nesta refeição apresentam um melhor perfil nutricional global, mostram melhorias no funcionamento cognitivo e são menos propensos a terem excesso de peso (Schwartz et al., 2008). Existem várias explicações possíveis para esse facto. A primeira sugere que a própria composição nutricional dos cereais de pequeno-almoço representa benefícios positivos. A segunda diz que são os produtos associados ao consumo de cereais de pequeno-almoço (tais como o leite, frutas, etc.) que mais contribuem para um bom aporte

nutricional. Finalmente, a terceira explicação sugere que a ingestão frequente de cereais de pequeno-almoço trata-se de um marcador de um estilo de vida saudável (Albertson et al., 2008).

Diversos estudos realçam o pequeno-almoço como o principal contribuinte para a ingestão adequada de macro e micronutrientes em diferentes populações e grupos etários (Montenegro-Bethancourt et al., 2009). Nutricionalmente, estes produtos possuem um elevado teor em hidratos de carbono, tratando-se de excelentes fontes de energia, contendo também proteínas, vitaminas e minerais (Figura 4) (Villanueva et al., 2000). À excepção do magnésio, vitamina B12 e vitamina E, o consumo de cereais de pequeno-almoço está significativamente associado com níveis mais altos de todos os micronutrientes e uma melhor qualidade do pequeno-almoço (Albertson et al., 2008).

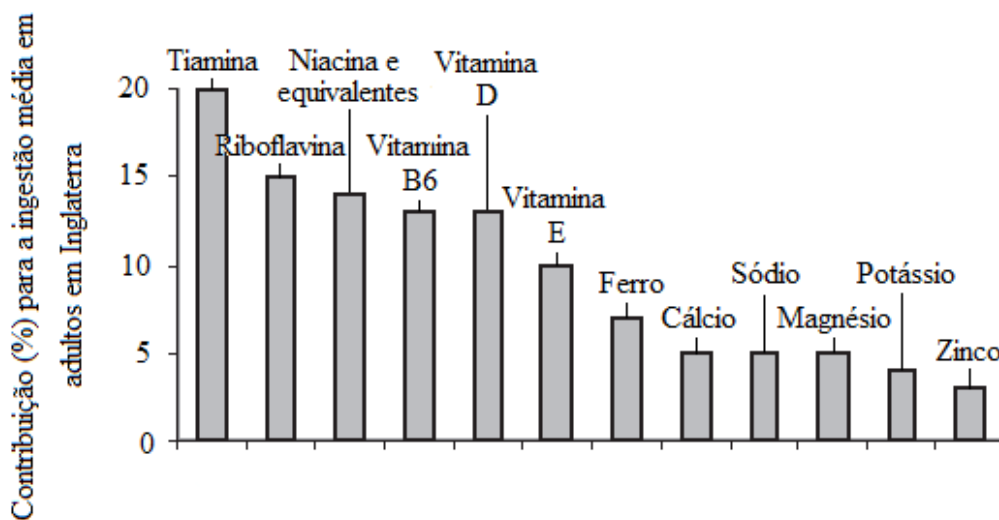


Figura 4: Contribuição dos cereais de pequeno-almoço (%) para o consumo diário médio de vitaminas e minerais da população adulta de Inglaterra (McKeivith, 2004).

Pensa-se que, devido ao seu elevado teor em hidratos de carbono, os cereais de pequeno-almoço ajudam a manter a performance mental e o estado de alerta de crianças em idade escolar ao longo da manhã (McKeivith, 2004). Segundo um estudo de

Albertson et al. (2008), existe uma associação significativa entre a ingestão de cereais de pequeno-almoço e o aumento da actividade física em crianças do sexo feminino (Albertson et al., 2008).

Por outro lado, níveis inadequados de riboflavina, niacina, ácido fólico e vitamina B12 são mais comuns em crianças que não consomem cereais de pequeno-almoço enriquecidos, confirmando o impacto nutricional positivo destes alimentos (McKevith, 2004).

Apesar da vitamina D não estar frequentemente associada aos cereais de pequeno-almoço, o enriquecimento destes produtos tornou-os a fonte de 13%, 20% e 24% do consumo médio desta vitamina em adultos, crianças do sexo feminino e crianças do sexo masculino, respectivamente, em Inglaterra (McKevith, 2004).

Pensa-se que o consumo regular de cereais ajuda ainda a prevenir algumas doenças, tais como diabetes *mellitus*, cancro colo-rectal e doenças cardíacas, estando o mecanismo por esclarecer (McKevith, 2004).

Normalmente, os cereais de pequeno-almoço estão associados a um melhor regime alimentar global, como baixo teor de gordura e um maior consumo de fibras. Vários estudos com crianças em diferentes contextos fazem referência aos efeitos positivos da contribuição destes alimentos para a qualidade global da dieta. Porém, existem também estudos que enfatizam as contribuições negativas do açúcar e sódio de cereais de pequeno-almoço destinados ao mercado juvenil (Montenegro-Bethancourt et al., 2009).

Segundo a Food Standards Agency, os cereais e produtos derivados de cereais (tais como pão, cereais de pequeno-almoço, biscoitos, bolos, entre outros) são considerados uma das principais fontes de sódio através da alimentação, fornecendo cerca de 40% da quantidade média diária de sódio ingerida por pessoa (Food Standards Agency, 2003; Durack et al., 2008). Trata-se de um valor com algum impacto na dose diária recomendada de sódio, especialmente em crianças, uma vez que, tal como indicado na

Tabela 2, os valores recomendados são ainda menores do que o dos adultos (Food Standards Agency, 2003).

Tabela 2: Níveis recomendados de ingestão de sódio (em mg/dia) em crianças até aos 14 anos (Food Standards Agency, 2003).

<b>Idade</b>	<b>Níveis recomendados de ingestão de sódio (mg /dia)</b>
0-6 meses	242
7-12 meses	334
1-3 anos	500
4-6 anos	700
7-10 anos	1200
11-14 anos	1600

### **3. Sódio**

#### **i. Metabolismo e regulação do sódio**

A quantidade de sódio no organismo é regulada pelo balanço entre a quantidade ingerida e a excretada pelos rins. Quando a quantidade de sódio no organismo é baixa, o volume de fluído extracelular diminui, sendo essa mudança detectada por receptores de baixa pressão localizados no átrio cardíaco e veias torácicas, resultando numa maior conservação do sódio corporal. Quando a quantidade de sódio no organismo é alta, o volume de fluído extracelular aumenta, sendo essa mudança detectada por receptores de alta pressão localizados no seio carotídeo e no aparelho justaglomerular renal, levando a um aumento da natriurese até ao referido volume voltar à normalidade (Food Standards Agency, 2003).

O sistema renina-angiotensina-aldosterona pode ser encontrado em vários tecidos diferentes, mas é nos rins onde a quantidade é predominante. O referido sistema regula o volume sanguíneo, a pressão arterial e as funções cardíaca e vascular. A estimulação simpática, a hipotensão renal e a reduzida passagem de sódio nos tubos contornados distais geram a libertação da renina pelos rins. A renina actua sobre a angiotensina, levando à sua conversão em angiotensina I. A enzima de conversão da angiotensina (ECA), localizada nos capilares pulmonares, cliva a angiotensina I em angiotensina II, um potente vasoconstritor, causando um aumento da resistência vascular e da pressão arterial. A angiotensina II actua igualmente no córtex adrenal, levando à produção de aldosterona, causando um aumento da retenção de sódio e de líquidos por parte dos rins. Estimula também a libertação da hormona antidiurética, que aumenta a retenção de fluídos (Food Standards Agency, 2003).

Existem alguns factores que aumentam a excreção renal de sódio (factores natriuréticos). Estes incluem a paratormona, prostaglandinas e cininas, os quais exercem efeitos sobre a rede vascular renal ou sobre a reabsorção tubular renal. Os peptídeos natriuréticos atriais, localizados no tecido atrial cardíaco, parecem desempenhar um

papel importante na regulação do volume de fluído extracelular, do metabolismo do sódio e da pressão arterial (Food Standards Agency, 2003).

O sódio é prontamente absorvido no intestino delgado e excretado através da urina, principalmente, e pelas fezes e suor (Mahan e Escott-Stump, 2002). O transporte do catião sódio desempenha um papel fundamental não só para a absorção ou a secreção epitelial de cloreto de sódio, como também para energizar a captação de nutrientes (Devlin, 2003).

A bomba de sódio  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATPase fornece o mecanismo dominante para a conversão de energia química sob a forma de ATP em energia osmótica de um gradiente de concentração químico, iónico ou electroquímico através da membrana plasmática (Devlin, 2003). Trata-se de uma ATPase do tipo P, constituída pelas subunidades  $\alpha$  e  $\beta$  (O'Shaughnessy e Karet, 2006). A sua estequiometria da reacção é de 1 mol de ATP e 3 moles de sódio para fora da membrana plasmática por duas moles de potássio para dentro, simultaneamente (Figura 5) (Devlin, 2003).

A bomba  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATPase mantém as concentrações altas de potássio e baixas de sódio no citoplasma, estando directa e indirectamente relacionada com o potencial eléctrico de cerca de -60 mV do citoplasma em relação ao fluído extracelular. A contribuição directa provém do movimento das cargas quando três iões de sódio são substituídos por dois iões de potássio, enquanto que a contribuição indirecta provém do gradiente de potássio (Devlin, 2003).

Os movimentos transepiteliais de cloreto de sódio são produzidos pela bomba  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATPase e por sistemas adicionais de transporte passivo na membrana plasmática. A necessidade de dois tipos de absorção de cloreto de sódio (por transporte passivo e por transporte activo) podem surgir das diferentes funções do intestino superior e inferior, os quais requerem diferentes regulações. Enquanto que o intestino superior reabsorve a maior parte do cloreto de sódio da dieta, o intestino inferior participa na regulação da retenção de cloreto de sódio, dependendo do equilíbrio electrolítico geral do corpo (Devlin, 2003).

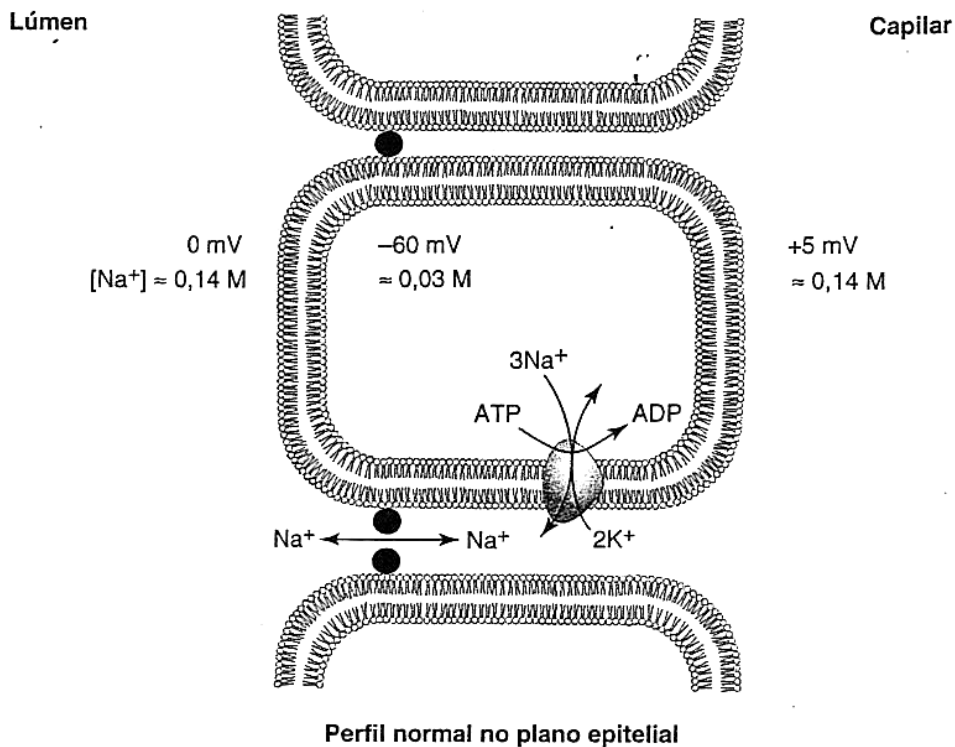


Figura 5: Esquema de concentrações de sódio e potenciais eléctricos em eritrócitos (Devlin, 2003).

A absorção activa de cloreto de sódio resulta da entrada de sódio na célula pela membrana plasmática luminal e sua extrusão pela bomba  $Na^+/K^+$  ATPase através da membrana contraluminal (Devlin, 2003).

Os canais de sódio epiteliais (ENaCs), presentes nas células epiteliais da porção mais baixa do intestino grosso e nas células da superfície apical dos tubos colectores, permitem a entrada desacoplada de sódio a favor do seu gradiente electroquímico. Este fluxo está associado a uma corrente eléctrica e é regulado por hormonas mineralocorticóides do córtex adrenal (Devlin, 2003; O'Shaughnessy e Karet, 2006).

A bomba  $Na^+/H^+$  ou NHE (*Na/H exchanger*), presente nas células epiteliais do intestino delgado, apresenta uma estequiometria de reacção de 1 mol de sódio para dentro por 1

mol de hidrogénio para fora, simultaneamente. Esta troca gera um gradiente de hidrogénio, que secundariamente dirige a absorção de cloreto através da bomba  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  (Figura 6) (Devlin, 2003). No tubo contornado proximal existem bombas NHE do tipo 3 (NHE-3), que têm como função manter o balanço de sódio. São sensíveis à dopamina e dependentes de ATP.

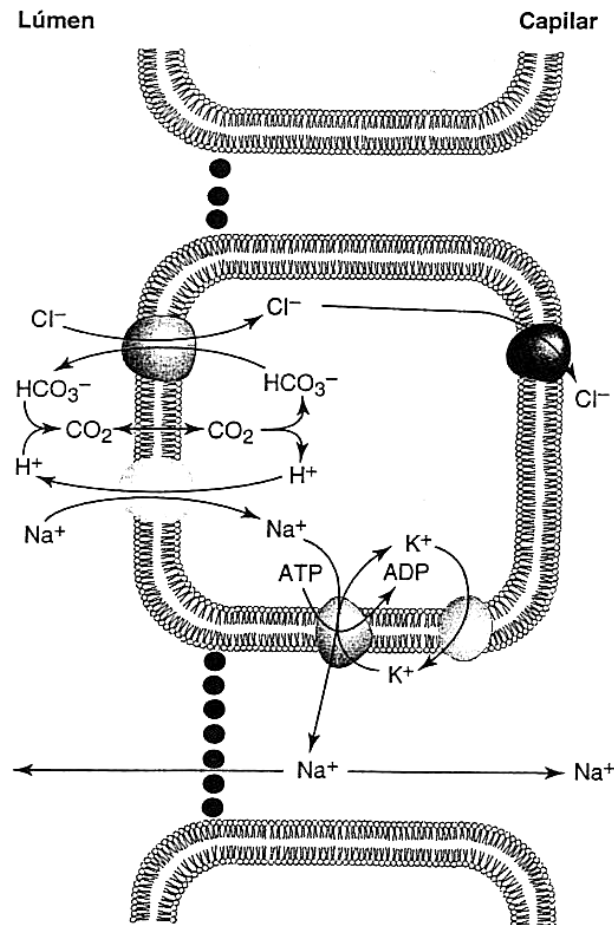


Figura 6: Esquema da absorção de cloreto de sódio electricamente neutro no intestino delgado (Devlin, 2003).

A homeostase de sódio e água no organismo é mediada principalmente pelo rim. Os níveis de sódio do organismo são mantidos através de um equilíbrio entre a excreção

renal e a conservação, estando intimamente relacionados com os níveis de água e a pressão arterial (Food Standards Agency, 2003).

A reabsorção do sódio filtrado pelo glomérulo ocorre em vários locais ao longo do nefrónio e envolve diversos tipos de transporte. Estima-se que 60% da reabsorção ocorre no tubo contornado proximal, enquanto ocorre 25% na ansa de Henle, 10% no tubo contornado distal e 2-3% no tubo colector (O'Shaughnessy e Karet, 2006). Em todos os segmentos referidos existem bombas de sódio  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATPase nas membranas baso-laterais (Junqueira e Carneiro, 2004; O'Shaughnessy e Karet, 2006). Além das bombas NHE-3, no tubo contornado proximal existem ainda cotransportadores sódio-bicarbonato 1 (NBC1), que desempenham um cotransporte com a estequiometria de três iões bicarbonato por cada ião sódio. Na zona apical da porção espessa ascendente da ansa de Henle existem cotransportadores sódio-cloreto-potássio (NKCC2), os quais fazem o transporte activo de iões sódio, potássio e cloreto através das membranas celulares segundo a estequiometria 1Na:1K:2Cl. A acção destes está dependente da bomba de potássio ROMK (Renal Outer Medullary Potassium Channel), responsável pelo transporte activo de potássio para o fluído tubular. O ROMK, por sua vez, está dependente da acção da cinase WNK4. No tubo contornado distal, 7 a 10% da reabsorção de sódio ocorre através do cotransportador sódio-cloreto (NCCT). Novamente, a sua acção é regulada pela cinase WNK4 (O'Shaughnessy e Karet, 2006).

Estima-se que existem, no mínimo, cinco ou seis genes que têm influência no metabolismo do sódio e, conseqüentemente, na pressão arterial. Em alguns indivíduos ocorrem mutações genéticas que aumentam a reabsorção de sódio por parte dos rins, contribuindo para um aumento da pressão arterial. É o caso do Síndrome de Liddle, no qual há uma mutação nos genes dos canais de sódio ENaCs, resultando numa reabsorção de sódio aumentada e conseqüente aumento da tensão arterial. Em outros indivíduos ocorrem mutações genéticas que diminuem a reabsorção de sódio por parte dos rins, contribuindo para uma diminuição da pressão arterial. É o caso do pseudohipoaldosteronismo tipo 1 (PHA 1), uma doença caracterizada por uma excreção aumentada de sódio e níveis elevados de potássio, como resultado de uma perda de funcionalidade dos canais de sódio ENaCs. O pseudohipoaldosteronismo tipo 2 (ou Síndrome de Gordon) caracteriza-se por uma hipertensão associada a uma retenção de

sódio dependente do cloreto, com níveis elevados de potássio e acidose metabólica (O'Shaughnessy e Karet, 2006).

## ii. Cloreto de sódio

O cloreto de sódio (NaCl), vulgarmente designado por sal ou sal de cozinha, é um composto iónico electricamente neutro formado por um anião cloreto e um catião sódio (Chang, 2005) (Figura 7). Proporcionalmente, cada grama de sódio equivale a 2,54 g de sal (Durack et al., 2008).

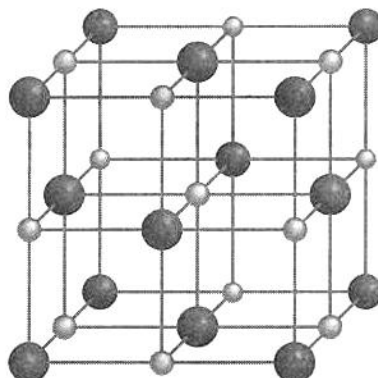


Figura 7: Representação da estrutura do cloreto de sódio, em que as esferas maiores representam o anião cloreto e as esferas pequenas representam o catião sódio (Chang, 2005).

Fisicamente, é um sólido quebradiço com uma temperatura de fusão elevada (801°C) que conduz a electricidade no estado fundido e em solução aquosa (Chang, 2005).

O consumo mundial de cloreto de sódio ronda os 150 milhões de toneladas por ano, sendo este composto utilizado sobretudo na produção de produtos químicos inorgânicos. É também usado para derreter gelo e neve nas estradas (Chang, 2005) e como tempero e conservante dos alimentos (Durack et al., 2008).

Trata-se da principal fonte de sódio do organismo, através da sua adição aos alimentos (Floury et al., 2009), estimando-se mesmo que 90% do sódio na dieta ocorre na forma de cloreto de sódio (Durack et al., 2008).

O hábito de se adicionar sal aos alimentos já era praticado na Pré-História, mantendo-se até à actualidade (Durack et al., 2008). Além de conferir um paladar salgado aos alimentos, também lhes realça o sabor e ajuda a conservá-los (Floury et al., 2009). Já que actua como um conservante, levando as bactérias a sofrerem choque osmótico e plasmólise (Durack et al., 2008).

O sal pode ser adicionado durante ou após a preparação de refeições, contudo, a maior fonte de sal da dieta são os alimentos processados, os quais correspondem a cerca de 60-70% de sal na dieta diária de um adulto (Durack et al., 2008).

O sódio é um elemento essencial da matéria viva, constituindo 2% do conteúdo total de minerais do corpo e sendo o principal catião do fluído extracelular. Este electrólito está envolvido na manutenção de diversas funções fisiológicas do corpo, tais como: balanço e distribuição de água (equilíbrio osmótico), equilíbrio ácido-base, faz parte do sistema bomba Na/K/Ca/ATPase, que é importante na regulação do volume, potencial da membrana, de açúcares, aminoácidos e outras moléculas (Mahan e Escott-Stump, 2002; Food Standards Agency, 2003). É igualmente essencial para as funções enzimáticas (Chang, 2005). É de salientar ainda que em todas as funções referidas, a acção do sódio está interdependente do potássio (Food Standards Agency, 2003).

Uma vez que este mineral está amplamente disponível na dieta, as deficiências, em geral não ocorrem em indivíduos saudáveis (Mahan e Escott-Stump, 2002). O estado de hiponatremia é atingido quando a concentração de sódio no plasma é inferior a 136 mEq/L. Os sintomas clínicos deste estado podem incluir: náuseas, vômitos, alterações visuais, cefaleias, letargia, convulsões, coma (Sanjurjo e Pol, 2005).

À medida que os antepassados da espécie humana foram evoluindo desde um ambiente marinho até um ambiente terrestre, o genoma foi-se modificando de modo a permitir

uma melhor conservação do sal corporal (O'Shaughnessy e Karet, 2006). Actualmente, a espécie humana está adaptada para ingerir e excretar menos de 1 g de sal/dia (Polónia et al., 2006). Como tal, apesar de essencial à vida, deve ser consumido em moderação. A Organização Mundial de Saúde recomenda que a ingestão diária de sal em adultos deve ser restrita a menos de 5 gramas diários (OMS, 2003).

Relativamente às crianças até aos 14 anos, as recomendações são diferentes, encontrando-se descritas na Tabela 2, atrás apresentada.

Sabe-se, porém, que a maioria das pessoas (adultos e crianças) consome mais sódio do que o aconselhado, colocando-se numa posição de risco para aquisição ou agravamento de várias patologias (Food Standards Agency, 2003).

Percebe-se, portanto, a necessidade de alertar os consumidores para os diferentes níveis de sódio nos alimentos e de os informar acerca dos potenciais riscos de uma dieta excessivamente rica em sódio, de modo a tomarem escolhas mais adequadas e sensatas dos alimentos que ingerem face ao seu estado de saúde, idade e frequência de consumo pretendida (Food Standards Agency, 2003).

Segundo Durack et al. (2008), é essencial rotular o conteúdo em sal, ou sódio, dos alimentos, principalmente naqueles que sofreram processamento, uma vez que são os mais ricos em sódio (Durack et al., 2008).

Considera-se um alimento de baixo teor em sal ou sódio quando este não contém mais de 0,12 g de sódio por 100 g ou 100 mL de produto (equivalente a 0,3 g de sal por 100 g ou 100 mL de produto). Por sua vez, um alimento de muito baixo teor em sal ou sódio não contém mais de 0,04 g de sódio por 100 g ou 100 mL de produto (equivalente a 0,1 g de sal por 100 g ou 100 mL de produto). Segundo a Directiva da União Europeia 80/777/EEC, considera-se um alimento sem sódio ou sal quando este não contém mais de 0,005 g de sódio por 100 g de produto (equivalente a 0,0125 g de sal por 100 g de produto). Para que um produto se classifique como reduzido em sal ou sódio, este deve conter sódio a um nível 25% inferior do que um produto similar ao abrigo da Directiva

da União Europeia 90/496/EEC (Durack et al., 2008; Conselho das Comunidades Europeias, 1980; Conselho das Comunidades Europeias, 1990).

Existem duas alternativas ao uso de sal no processamento de alimentos, nomeadamente, os potenciadores do sal e os substitutos do sal. Os potenciadores do sal são ingredientes que melhoram a percepção da salinidade dos alimentos. O glutamato monossódico é um exemplo de um potenciador de sal que contém apenas um terço da quantidade de sódio em comparação com o cloreto de sódio. Apesar da grande vantagem de possibilitar a redução da quantidade de sódio nos alimentos sem comprometer o seu sabor, o glutamato monossódico está associado a efeitos adversos que incluem dores de cabeça, fraqueza e edema. Os substitutos do sal são ingredientes nos quais o catião sódio do cloreto de sódio foi substituído por iões como o potássio, o cálcio ou o lítio. O cloreto de potássio é, provavelmente, o substituto do sal mais utilizado pela indústria alimentar, uma vez que o seu uso possibilita uma redução significativa do teor em sódio dos alimentos. Além disso, alguns autores descreveram que o potássio tem o efeito oposto ao sódio relativamente à alteração da tensão arterial. Contudo, em concentrações mais elevadas, o cloreto de potássio proporciona um sabor azedo ou metálico aos alimentos (Durack et al., 2008).

Como vimos anteriormente, a excessiva quantidade de cloreto de sódio ingerida através da alimentação influencia a regulação do metabolismo do sódio e está associada a diversas patologias. Por este motivo, torna-se essencial dispor de procedimentos analíticos para a determinação do teor em sódio nos alimentos.

#### **4. Metodologias disponíveis para a análise do sódio**

Existem várias metodologias descritas para avaliar o teor em sódio em alimentos. Assim, a escolha de um método em detrimento dos outros representa um compromisso entre alguns parâmetros de desempenho do procedimento necessários para uma correcta avaliação da concentração em sódio (designadamente, limite de detecção, intervalo de trabalho, exactidão, precisão e selectividade) e o tempo e recursos disponíveis para a análise.

A espectrofotometria de absorção atómica (EAA), a espectrofotometria de emissão em plasma acoplado indutivamente (ICP) e a fotometria de chama de emissão (FES) são exemplos de métodos que permitem a determinação da concentração de ião sódio. De entre os métodos referidos, a FES é, sem dúvida, o mais simples e menos dispendioso, tendo sido usado em vários estudos para a quantificação do ião sódio em diversas matrizes alimentares, sendo apontado como o método mais adequado para a determinação dos metais alcalinos (Gonçalves, 2001; Chen et al., 2005).

De acordo com Rouessac e Rouessac (2000), experiências prévias demonstraram que a FES apenas é preferível à EAA para cinco ou seis elementos. Alguns elementos, tais como os metais alcalinos, são facilmente medidos por emissão (Rouessac e Rouessac, 2000) pelo que FES tem sido usada como uma alternativa sensível e de baixo custo na determinação de sódio, lítio, potássio e cálcio em diferentes matrizes (de Oliveira et al., 2009).

No entanto, a EAA com atomização em chama é actualmente o método espectroscópico atómico mais empregue, devido à sua simplicidade, eficácia e custo relativamente baixo (Skoog et al., 2006). Os princípios inerentes a estes dois métodos assentam na medição de um analito que é transformado em átomos livres. Para tal, as amostras sofrem aquecimento térmico (2000-3000 °C), de modo a quebrar ligações químicas, libertar os elementos presentes e passá-los ao estado gasoso. Porém, enquanto que na EAA se mede a intensidade da radiação absorvida pela amostra quando esta passa do estado

fundamental para o estado excitado, na FES mede-se a intensidade da radiação emitida pela amostra quando esta, após ter passado a estados de energia superior por efeito de temperatura, retorna ao estado fundamental (Gonçalves, 2001; Rouessac e Rousseac, 2000).

A equação da distribuição de Maxwell-Boltzmann (Eq. 1), que permite o cálculo do efeito da temperatura em cada transição electrónica, mostra que, às temperaturas indicadas, os átomos estão maioritariamente no estado fundamental (Gonçalves, 2001).

$$\frac{N_e^a}{N_o^b} = g^c \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\Delta E^d}{k^e T^f} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

a: número de átomos no estado excitado

b: número de átomos no estado fundamental

c: degeneração (dependente do número quântico de cada elemento)

d: diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado (Joules)

e: constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)

f: temperatura absoluta.

No caso do sódio, para uma temperatura da chama de 2000 °C, a razão entre o número de átomos de sódio no estado excitado e o número de átomos no estado fundamental para uma risca de ressonância de 589 nm é de  $9,84 \times 10^{-6}$ . Aparentemente, a EAA apresenta-se como uma alternativa favorável quando comparada com a FES porque os espectros de absorção são mais simples do que os de emissão. Contudo, as medidas de

absorção podem-se complicar na presença de interferentes, interacções químicas, instabilidades dos níveis de energia e outros fenómenos que ocorrem a altas temperaturas (Gonçalves, 2001; Rouessac e Rouessac, 2000). Adicionalmente, apesar do número de espécies que passam para um estado de energia superior (e, por isso, têm a potencialidade para emitir radiação) ser vulgarmente reduzido em comparação com as que permanecem no estado fundamental, as medições de emissão podem ser mais sensíveis que as de absorção. Isto deve-se ao facto de a capacidade para observar o aparecimento de um sinal (contra um fundo negro) ser muito maior que a de distinguir pequenas diferenças entre grandes quantidades de luz que atingem o detector, tal como acontece na medição de sinais de absorvância.

A ICP distingue-se dos outros métodos de espectrofotometria atómica por ser um método rápido para a análise multi-elementar pela utilização de um plasma acoplado indutivamente, isto é, plasmas obtidos com corrente alterna através de árgon, como fonte de atomização e excitação (Manning e Grow, 1997). Esta fonte consiste em três tubos de quartzo concêntricos, através dos quais passa uma corrente de árgon com caudais entre 5 a 20 L/min. Rodeando a parte superior do tubo externo encontra-se uma bobina de indução alimentada por um gerador de frequência de rádio com cerca de 30 MHz, a qual é arrefecida por um sistema de circulação de água, sendo capaz de produzir energia de 2KW. Os electrões são acelerados devido ao campo magnético, passando a energia para o gás por colisão, provocando o aquecimento. A partir da produção de uma faísca inicial, formam-se iões e electrões provenientes dos átomos de árgon que interagem com o campo magnético flutuante, o qual foi gerado pela bobina de indução. Esta interacção provoca a deslocação dos iões e electrões entre os tubos intermédios, provocando um aquecimento devido à resistência deste movimento (Gonçalves et al., 2001).

Apesar da maior complexidade e custo de operação deste equipamento, uma das vantagens apontadas é a capacidade de atingir elevadas temperaturas, podendo atingir os 8000 °C (Manning e Grow, 1997), o que, de acordo com a relação de Boltzmann (Eq. 1), permitiria obter um incremento apreciável na população de átomos excitados, com um conseqüente aumento na sensibilidade do método por haver um marcado aumento no sinal de emissão. Contudo, a ionização e conseqüente perda de átomos neutros opõe-

se a este efeito, verificando-se mesmo uma diminuição na intensidade de emissão a temperaturas mais elevadas, principalmente para os metais alcalinos devido à sua fácil ionização (Gonçalves et al., 2001; Tyler, 1991).

A EAA e a EEA são, por isso, técnicas mais simples, que necessitam de equipamento mais barato, com menores custos de operação e que apresentam uma exactidão, precisão e selectividade adequadas. É também necessário ter em atenção o tempo necessário para o desenvolvimento do método em ICP, que é maior que o necessário para a utilização de métodos de chama. Além disso, as riscas mais intensas dos elementos alcalinos estão localizadas no infravermelho próximo, que é uma zona de difícil detecção dos espectrómetros com plasmas (Gonçalves et al., 2001).

Finalmente, é também de salientar que o caudal de aspiração da ICP é menor que nos métodos de chama, uma vez que os jactos introduzidos no plasma são mais finos do que os introduzidos na chama (Gonçalves et al., 2001).

A Tabela 3 apresenta, a título de comparação, o resumo das principais vantagens e desvantagens dos métodos descritos.

Tabela 3: Principais vantagens e desvantagens associadas a espectroscopia de absorção atómica (EAA), espectroscopia de emissão em chama (FES) ou em plasma (ICP).

	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>EAA</b>	<p>É actualmente o método espectroscópico atómico mais empregue, devido à sua simplicidade, efectividade e custo relativamente baixo (Skoog et al., 2006).</p> <p>Os espectros de absorção são mais simples do que os de emissão (Rouessac e Rouessac, 2000).</p> <p>Comparativamente à ICP, envolve uma técnica mais simples, equipamento mais barato, menos custos de operação e uma precisão um pouco maior (Gonçalves et al., 2001).</p>	<p>Alguns elementos (tais como o sódio) podem ser analisados com maior sensibilidade em emissão atómica do que em absorção atómica (de Oliveira et al., 2009).</p> <p>As medidas de absorção estão mais sujeitas a interferências (Rouessac e Rouessac, 2000).</p>
<b>FES</b>	<p>Comparativamente à absorção atómica, permite uma análise mais sensível de alguns elementos (tais como o sódio) (de Oliveira et al., 2009).</p> <p>Comparativamente à ICP, envolve uma técnica mais simples, equipamento mais barato, menos custos de operação e uma precisão um pouco maior (Gonçalves et al., 2001)</p>	<p>Os espectros de emissão são mais complicados do que os de absorção (Rouessac e Rouessac, 2000).</p> <p>A chama está sujeita a mais interferências e instabilidade do que a ICP (Gonçalves et al., 2001).</p>
<b>ICP</b>	<p>Elevada estabilidade, baixo ruído, pequena emissão de fundo e menos interferências químicas e efeito de matriz (Gonçalves et al., 2001).</p> <p>Trata-se de um método rápido para análise multi-elementar (Gonçalves et al., 2001).</p> <p>O uso de temperaturas muito mais elevadas provoca uma atomização/excitação mais completa e menos problemas de interferências químicas (Gonçalves et al., 2001; Tyler, 1991).</p>	<p>Os espectros de emissão são mais complicados do que os de absorção (Rouessac e Rouessac, 2000).</p> <p>O facto da temperatura ser mais elevada pode contribuir para o aumento da ionização (principalmente para os alcalinos, devido à sua fácil ionização), uma forma de interferência que deve ser evitada (Gonçalves et al., 2001; Tyler, 1991).</p> <p>O caudal de aspiração é menor que nos métodos de chama (maior tempo de desenvolvimento do método) (Gonçalves et al., 2001).</p> <p>As riscas mais intensas dos elementos alcalinos estão localizadas no IV próximo uma zona de difícil detecção dos ICP (Gonçalves et al., 2001).</p>

## **II. Desenvolvimento**

### **1. Fundamentos do método**

#### **i. Introdução**

Os métodos espectroscópicos de análise usam e/ou medem alguma forma de radiação durante um ensaio após a sua interacção com a matéria sendo a sua classificação efectuada de acordo com a natureza dessa interacção (Gonçalves, 2001). Vulgarmente, o sinal experimental baseia-se na medição de uma quantidade de radiação que é absorvida e/ou produzida pelas moléculas ou espécies atómicas sob investigação (Skoog et al., 2006).

De acordo com o princípio da energia mínima, considera-se que uma espécie está no estado fundamental quando a sua distribuição electrónica é caracterizada pela ocupação dos menores valores possíveis de energia por parte dos electrões. Contudo, se essa espécie no estado fundamental for submetida a um dado estímulo, os seus electrões podem absorver energia e adquirir um estado energético superior. Por outras palavras, diz-se que a amostra fica excitada quando acontece o referido salto energético. Dada a instabilidade dos estados excitados, há tendência de os electrões regressarem aos anteriores estados energéticos o que pode acontecer por emissão de energia radiante por parte de amostras excitadas (Pereira e Camões, 2001).

As frequências das radiações emitidas por um dado elemento são características desse elemento, uma vez que as transições energéticas que ocorrem são apenas as permitidas pelas diferenças de energia entre os estados energéticos possíveis para os electrões no interior de cada espécie. Por esta razão, os espectros de emissão, gráficos da radiação emitida em função da frequência ou do comprimento de onda (Skoog et al., 2006), são típicos de cada elemento (Pereira e Camões, 2001).

No caso dos espectros atômicos estes espectros são designados de linhas, discretos ou descontínuos, uma vez que são constituídos por comprimentos de onda discretos e bem definidos característicos das transições electrónicas de cada elemento (Skoog et al., 2006).

O número atómico do sódio é 11, tendo um cerne constituído por 10 electrões e apenas um electrão de valência (ficando submetido à carga +1, tal como acontece com o hidrogénio) (Sala, 2007). De acordo com a sua distribuição electrónica, existem quatro valores de energia possíveis para promover um dos seus electrões para estados de energia superiores (Pereira e Camões, 2001) (Figura 8).

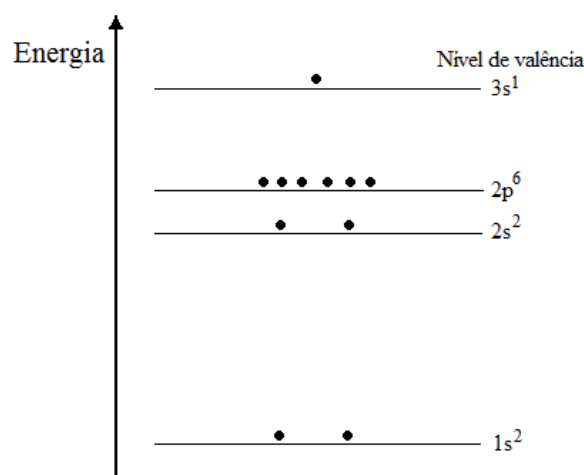


Figura 8: Diagrama de energia electrónica do sódio.

Na análise de sódio por espectrofotometria de emissão atômica provoca-se a excitação prévia do analito (transição electrónica  $3s \rightarrow 3p$ ) por efeito de temperatura, obtendo-se depois informações quanto a identidade e concentração através da medida da potência radiante emitida ao comprimento de onda característico de 589 nm quando este retorna ao estado fundamental (Skoog et al., 2006). Por outras palavras, a quantificação é possível porque, dentro de certos limites, a radiação emitida por uma dada espécie química é proporcional à concentração da mesma (Gonçalves, 2001).

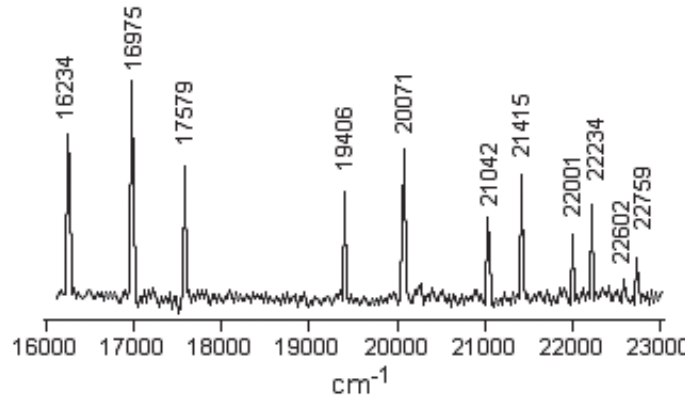


Figura 9: Espectro de emissão do átomo de sódio (em escala logarítmica) (Sala, 2007).

## ii. Espectrofotómetro de emissão com atomização em chama

Qualquer espectrofotómetro de emissão com atomização em chama apresenta os seguintes componentes básicos: um sistema de emissão (sistema de atomização), um selector do comprimento de onda, um detector de radiação (sistema de detecção) e uma unidade de processamento e leitura do sinal (sistema de registo) (Skoog et al., 2006) (Figura 10).

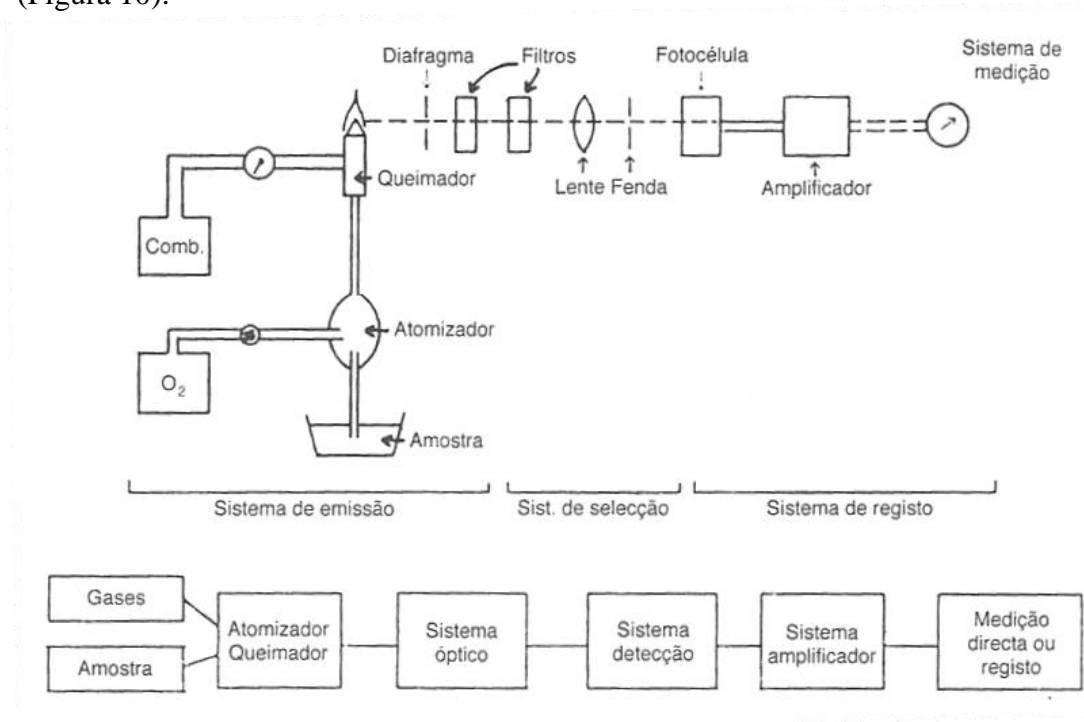


Figura 10: Esquema de um espectrofotómetro de chama (Gonçalves, 2001)

O sistema de emissão de um espectrofotómetro de chama compreende o queimador, onde surge a chama que é a verdadeira fonte de emissão, o atomizador e o sistema de alimentação (Gonçalves, 2001). O atomizador contém um nebulizador pneumático, que converte a solução da amostra numa névoa ou aerossol, que é posteriormente introduzida no queimador (Skoog et al., 2006) (Figura 11).

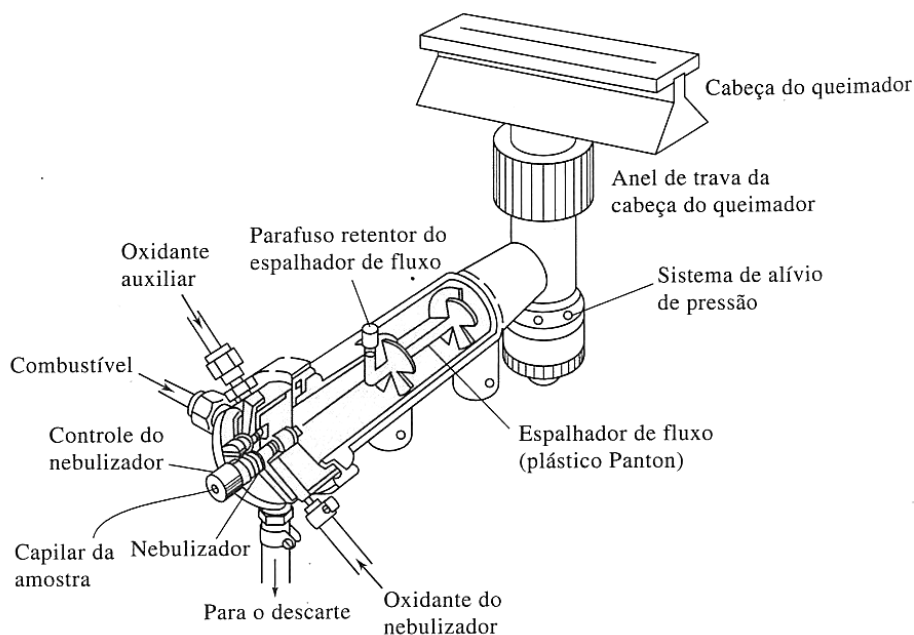


Figura 11: Componentes do queimador do AAnalyst 100 da Perkin-Elmer (Skoog et al., 2006).

Assim, a função conjunta do atomizador-queimador é converter os componentes das amostras em átomos, iões ou moléculas gasosas, provocando também a excitação térmica de uma parte destas espécies para estados electrónicos superiores (Figura 12) (Gonçalves, 2001). O processo de atomização é por isso a primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atómica, tendo grande influência na sensibilidade, precisão e exactidão do método (Skoog et al., 2006).

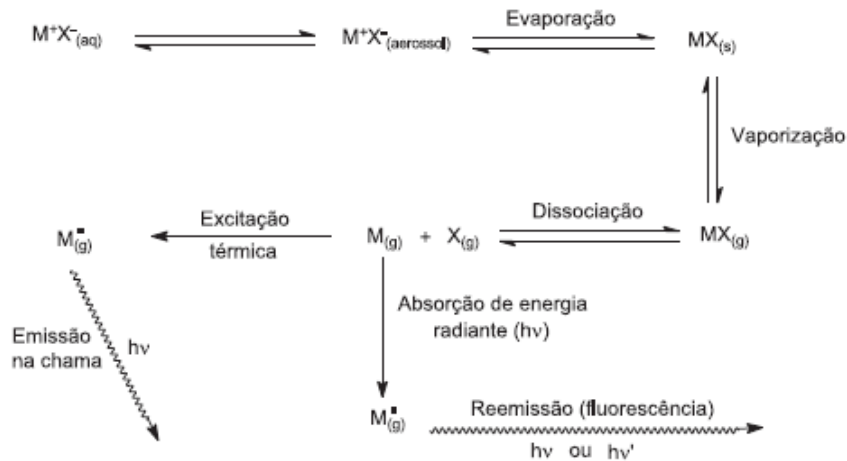


Figura 12: Esquema da possível evolução de um aerossol na chama (Okumura et al., 2004).

Quando o aerossol de amostra é encaminhado para a chama, este tem uma evaporação quase instantânea, sendo as suas espécies posteriormente divididas em átomos ou estruturas secundárias (Skoog et al., 2006). Por isso, a chama é a parte mais importante de um espectrofotómetro uma vez que se trata da fonte de produção de radiação luminosa característica do elemento a analisar (Gonçalves, 2001).

O sistema óptico de selecção de comprimentos de onda, vulgarmente designado de sistema de monocromação, isola a banda de comprimento de onda desejada, de forma a que somente a radiação desse comprimento de onda seleccionado chegue ao detector e seja medida (Gonçalves, 2001). Para tal, possui um conjunto de lentes e espelhos, uma rede de difracção para dispersar a radiação em vários comprimentos de onda e duas fendas, uma de entrada e outra de saída, sendo a última usada para isolar uma banda estreita de comprimento de onda (Skoog et al., 2006) (Figura 13).

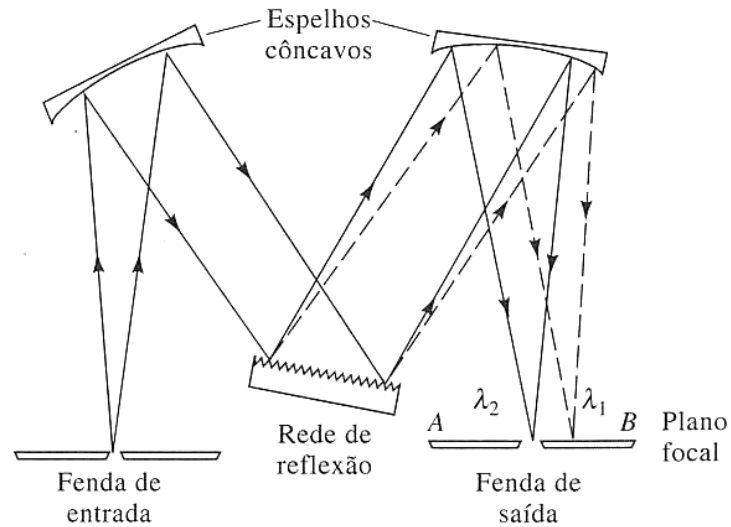


Figura 13: Monocromador de rede (Skoog et al., 2006).

O sistema de detecção consiste nos meios de detecção (fototubos, células fotomultiplicadoras, células fotoelétricas, etc.), nos sistemas de amplificação e nos aparelhos de medição e registo (Gonçalves, 2001).

A resposta de um fototubo (Figura 14) ou de uma célula fotomultiplicadora baseia-se no efeito fotoelétrico (Skoog et al., 2006). Segundo este efeito, vários metais ejetam electrões quando iluminados com uma radiação de certa frequência. Dependendo da estrutura desse metal, existe um valor mínimo de energia capaz de extrair um electrão desse metal, designado limiar de frequência fotoelectrónica. Se a energia do fóton incidente for inferior a esse valor, não se produz efeito fotoelétrico. Contudo, se a energia do fóton incidente for superior a esse valor, acontece emissão fotoelétrica, sendo a corrente gerada proporcional à intensidade/quantidade de fótons atinge a superfície fotosensível (Pereira e Camões, 2001).

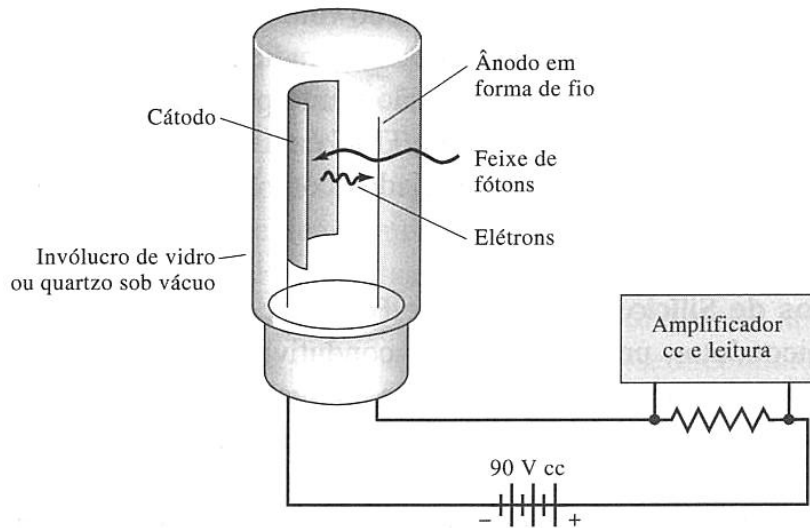


Figura 14: Esquema de um fototubo e circuito complementar (Skoog et al., 2006).

Os espectrofotómetros actualmente comercializados possuem como sistema de detecção tubos fotomultiplicadores que são semelhantes aos fototubos sendo, contudo, significativamente mais sensíveis. A diferença reside na presença de uma série de eléctrodos interligados denominados dinodos no lugar do ânodo. Cada electrão emitido pelo cátodo que atinge a superfície de um dinodo produz muitos electrões (chamados electrões secundários), os quais são acelerados até ao dinodo seguinte (Skoog et al., 2006) (Figura 15). Assim, a fotocorrente é amplificada por um circuito electrónico adequado, de modo a que um sinal muito baixo de corrente eléctrica possa ser detectado e registado.

Finalmente, a unidade de processamento e leitura do sinal é um dispositivo electrónico que amplifica o sinal eléctrico proveniente de um detector, podendo também filtrá-lo e efectuar operações matemáticas sobre este (Skoog et al., 2006).

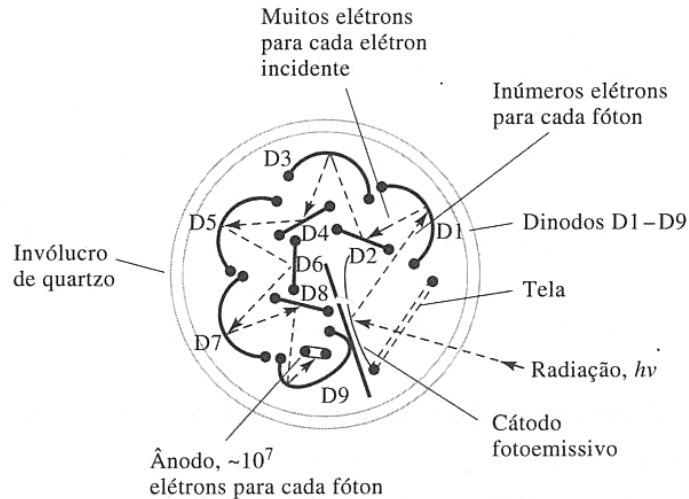


Figura 15: Diagrama de um tubo fotomultiplicador a gerar fotoelectrões pelo efeito fotoelétrico (Skoog et al., 2006).

### iii. Limitações do método

A espectrofotometria de chama está sujeita a erros provenientes de várias fontes, que afectam o valor de emissão do elemento em estudo (Gonçalves, 2001).

As interferências espectrais devem-se à emissão de riscas ou bandas adjacentes quando o elemento a analisar e o interferente têm comprimentos de onda próximos ou sobrepostos. Quando tal acontece, as duas riscas ou bandas sobrepõem-se parcial ou completamente, sendo lidas em conjunto, gerando leituras de um dado elemento mais elevadas do que a realidade. O uso de monocromadores normalmente resolve este tipo de interferências, contudo, quando não se pode evitar uma interferência espectral aumentando a resolução, deve-se fazer uma separação prévia do elemento (Gonçalves, 2001).

As interferências físicas de matriz também influenciam a intensidade de emissão do sinal analítico (Gonçalves, 2001) por alterarem os processos de aspiração, nebulização ou volatilização. Estas alterações devem-se, designadamente, às propriedades físicas da

solução, tais como a viscosidade, densidade e tensão superficial da matriz (Skoog et al., 2006). Quando a sua extensão afecta significativamente os resultados experimentais devem ser ponderadas algumas opções no tratamento das soluções que podem ir desde a mera diluição das amostras, à adição de substâncias para mimetizar a matriz ou ao uso do método de adição de padrão.

As interferências químicas dizem respeito a reacções químicas entre o analito e um interferente, fazendo por isso variar a sua concentração. Muitas delas são específicas de certos analitos (Skoog et al., 2006). No caso de elementos metálicos são frequentes reacções de dissociação e associação, sendo algumas delas irreversíveis. As reacções relativas aos óxidos e hidróxidos metálicos desempenham um papel importante tanto na intensidade de emissão como no tipo de espectro das espécies em questão. São frequentemente adicionados agentes quelantes ou agentes libertadores às soluções para reduzir este tipo de interferências. Estas substâncias reagem com a espécie em análise protegendo-a da acção do interferente – agente protector - ou com o interferente prevenindo a sua interacção com o analito – agente libertador - minimizando as interferências, aumentando assim o sinal e a sensibilidade analítica do método (Skoog et al., 2006).

As interferências de ionização são um tipo especial de interferências químicas que se prende com o facto de se dar a ionização de uma certa percentagem de átomos em análise na chama (Skoog et al., 2006). Como consequência, há uma redução do número de átomos disponíveis para a emissão, verificando-se uma diminuição da intensidade de emissão (Gonçalves, 2001).

A presença de um elemento mais facilmente ionizável pode alterar a extensão da ionização de outro elemento menos ionizável (Skoog et al., 2006). Assim é vulgar a adição de supressores de ionização à solução em análise. Estes supressores são espécies químicas facilmente ionizáveis que produzem uma elevada concentração de electrões na chama (ou seja, produzem uma chama redutora), deslocando o equilíbrio de ionização do analito no sentido da formação de átomos neutros (Skoog et al., 2006). Um exemplo de um supressor de ionização para o sódio é o potássio. Uma vez que o potássio possui uma menor energia de primeira ionização do que o sódio, os átomos de potássio são

mais facilmente ionizados do que os átomos de sódio, fornecendo electrões que reprimem a ionização dos átomos de sódio pela chama (Chen et al., 2005).

A temperatura da chama também pode influenciar de forma marcante a qualidade dos resultados analíticos. De facto, sendo o nebulizador-queimador o responsável pela emissão do sinal, qualquer alteração na temperatura da chama tem uma inevitável repercussão nos resultados. Um aumento da temperatura da chama provoca uma diminuição da intensidade de emissão, principalmente para os metais alcalinos (Gonçalves, 2001), por haver um aumento do número de átomos ionizados. Uma forma de evitar esta interferência seria reduzir a temperatura da chama, contudo, esta redução pode provocar um aumento da extensão das interferências químicas (Gonçalves, 2001).

Todos os combustíveis usados nos métodos de chama produzem uma radiação de fundo contínua (ou de banda). Este fundo emissão molecular depende do tipo de gases usados, da razão combustível/comburente e da presença de alguns componentes da amostra. Pode ser corrigido subtraindo o valor de emissão obtido durante a aspiração do branco aos obtidos nas leituras das amostras, ou ajustando o espectrofotómetro de modo a dar uma leitura de zero quando se está a aspirar o branco (Gonçalves, 2001).

Por último, outro tipo de interferência espectroscópica está relacionado com o fenómeno de auto-absorção. Consiste no facto de a energia radiante emitida por alguns átomos ao regressarem ao estado de mais baixa de energia, não atingir o detector porque é absorvida por átomos do mesmo elemento presentes na chama no estado fundamental (daí a designação de auto-absorção) ou porque colide com outras partículas antes de deixar a chama, levando à perda de energia na forma de energia cinética. Como resultado, verifica-se um enfraquecimento da intensidade das riscas espectrais, sendo o efeito mais notável para riscas de ressonância. Este fenómeno está dependente do número de átomos presentes no estado fundamental e da probabilidade de estes colidirem com os excitados da sua própria espécie, limitando assim a faixa linear de operação dos métodos de chama. Uma forma de minimizar a auto-absorção é, portanto, trabalhando com baixas concentrações de analito na solução em estudo (Gonçalves, 2001).

#### **iv. Exactidão e precisão**

Geralmente, os métodos espectroscópicos com atomização em chama apresentam um elevado grau de concordância com os resultados obtidos por outros métodos analíticos, apresentando desvios relativos entre  $\pm 1-3\%$  (Gonçalves, 2001).

Tal como a exactidão, a precisão está bastante dependente da natureza do método. Contudo, está principalmente dependente do grau com que se reproduzem as condições de trabalho, sendo tanto maior quanto menores forem as variações experimentais nos trabalhos, quer na fase determinativa como na fase preparativa. São obtidos melhores valores de precisão quando há a possibilidade de reproduzir a mesma fonte de emissão, mantendo a constância de emissão e medição da radiação (Gonçalves, 2001).

#### **v. Limite de detecção e sensibilidade**

Na fotometria de chama, a sensibilidade está dependente da intensidade relativa das suas radiações características, do sistema detector e, principalmente, da temperatura da chama (mistura de gases usada na combustão) (Gonçalves, 2001).

Além disso, os metais alcalinos são também os elementos com menor limite de detecção quando determinados por fotometria de chama de emissão (Gonçalves, 2001).

No caso particular da determinação de sódio, os limites de detecção descritos na literatura são de  $0,2 \mu\text{g/L}$  para a EAA e de  $0,1 \mu\text{g/L}$  para a FES e a ICP. Comparativamente, a análise de sódio pode ser realizada com menores custos e com iguais, ou até melhores, limites de detecção recorrendo FES em detrimento da EAA ou ICP (Skoog et al., 2006).

## 2. Materiais e Métodos

### i. Reagentes e soluções

Na preparação das soluções usou-se água ultrapura e reagentes de qualidade analítica ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional.

A solução padrão de cloreto de sódio 1000 mg Na/L (Merck, art. 106404100) foi obtida por pesagem rigorosa do sólido previamente seco (a 100 °C durante pelo menos 12 horas) e armazenada em frasco de polietileno.

As soluções padrão de trabalho de sódio (com concentrações entre 0,050 e 1,5 mg Na/L) foram preparadas diariamente, por diluições rigorosas da solução-mãe de sódio 1000 mg Na/L, usando pipetas volumétricas de vidro de diferentes volumes e micropipetas Gilson (modelos P100 e P1000, com capacidade máxima de 100 e 1000 µL, respectivamente). Da mesma maneira, na determinação dos parâmetros/características de desempenho da metodologia, foram preparadas soluções padrão de sódio com concentrações entre 0,0020 e 20 mg Na/L.

Uma solução de ácido clorídrico concentrado (ref 84426) foi adquirida à Fluka. Esta solução foi diluída 1:1 com água ultra-pura para posterior uso na dissolução do resíduo obtido pela incineração da amostra.

Para o estudo interferentes - potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) - foram preparadas soluções 1000 mg/L de interferentes a partir de cloreto de potássio (Fluka, art. 60129), cloreto de cálcio di-hidratado (Sigma-Aldrich, art. 31307) e sulfato de magnésio heptahidratado (Sigma-Aldrich, art. 63140). Estas soluções foram depois utilizadas para preparar um conjunto de soluções padrão mistas (isto é, contendo sódio e interferente), todas com a mesma concentração em sódio (0,5 mg/L) e diferentes concentrações em interferentes. O intervalo de concentrações testado variou entre 0,018

e 0,36 mg/L para o K, 0,012 e 0,12 mg/L para o Ca e entre 0,012 e 0,060 mg/L para o Mg.

## **ii. Instrumentação**

As determinações de sódio foram efectuadas num espectrofotómetro de absorção atómica da Perkin Elmer (de modelo Aanalyst 100), a trabalhar em modo de emissão, usando uma chama de ar-acetileno e um comprimento de onda de 589,0( $\pm$ 0.2) nm.

As amostras foram incineradas numa mufla Nabertherm (de modelo 11/B 170), a 550 °C durante 8 horas.

## **iii. Preparação das amostras**

De modo a colocar as amostras de cereais numa forma apropriada para manipulação laboratorial, procedeu-se à sua redução a pó fino com uma trituradora de uso doméstico. Pesou-se rigorosamente uma massa destas amostras homogéneas (cerca de 3 g) para cadinhos de porcelana que depois foram sujeitos a incineração a uma temperatura de 550°C durante 8 horas para ignição e remoção de matéria orgânica (American Association of Cereal Chemists, 2000). Efectuaram-se pelo menos 3 réplicas de cada amostra. As cinzas foram recuperadas por tratamento com 10 mL de solução de ácido clorídrico (1:1) e transferidas para balões volumétricos de 100 mL. Estas soluções foram posteriormente diluídas (diluições entre 50 a 500 vezes) para que as suas concentrações pudessem ser lidas por interpolação no intervalo dinâmico de trabalho da metodologia.

#### **iv. Medições analíticas**

Registou-se o sinal analítico de emissão das soluções padrão de sódio (American Association of Cereal Chemists, 2000) por ordem crescente de concentração. As soluções obtidas por diluição das amostras incineradas foram depois medidas e os valores de concentrações calculados por interpolação gráfica nas curvas analíticas pré-estabelecidas.

### 3. Resultados

#### i. Características da metodologia analítica

Algumas das características de desempenho do procedimento analítico para a determinação de sódio em cereais por emissão em chama foram avaliadas, designadamente o intervalo de linearidade, limites de detecção e quantificação (ou determinação), exactidão, precisão e o estudo de possíveis interferências (potássio, cálcio e magnésio).

- **Intervalo de linearidade, limite de detecção e limite de quantificação (ou determinação)**

A linearidade de um procedimento analítico é uma propriedade importante de qualquer metodologia, correspondendo à capacidade em obter uma proporção directa da resposta instrumental a variações do analito tal como a sua concentração. É avaliada por intermédio de estudos de linearidade que consistem em preparar um conjunto de soluções padrão de analito (num mínimo de 5 níveis de concentração) e estabelecer o gráfico de sinal analítico *versus* concentração do analito. O intervalo de linearidade corresponde ao intervalo entre a concentração mais elevada (limite de linearidade ou limite superior de linearidade) e mais baixa do analito (limite de quantificação) que demonstram ter um nível adequado de linearidade (estimada através de métodos estatísticos – equação de regressão linear) sendo por isso a região onde a precisão dos resultados é maior (Figura 16) (Skoog et al., 2006). Esta é a zona de aplicabilidade do método, sendo por isso usada para, por interpolação dos sinais analíticos obtidos, obter os valores de concentrações de analito nas amostras.

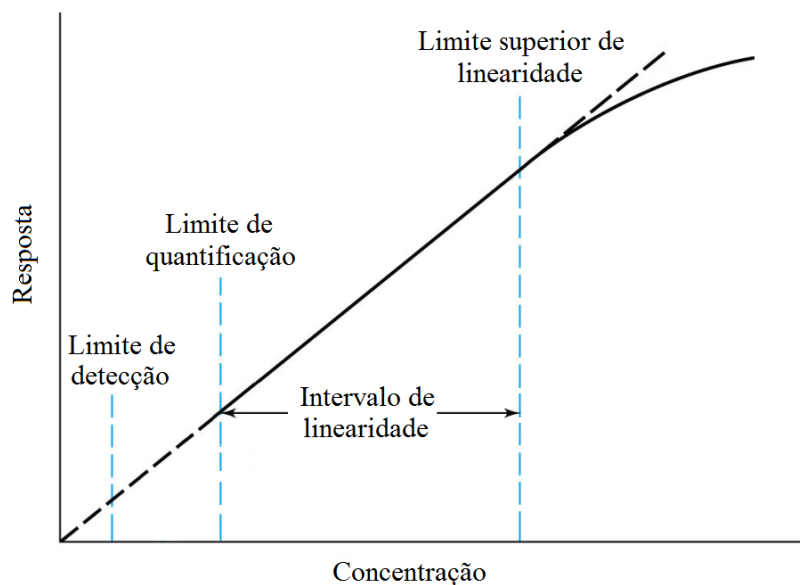


Figura 16: Curva analítica da resposta em função da concentração.

Neste estudo, para verificar qual o intervalo de concentrações em que se pode estabelecer uma regressão linear entre as concentrações em sódio e o sinal de emissão, prepararam-se soluções padrão com concentrações entre 0,0020 e 20 mg/L. Efectuou-se a leitura do sinal obtido para cada uma delas (em triplicado). Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4 e representados no gráfico a seguir apresentado (Figura 17).

Tabela 4: Valores de emissão obtidos na determinação do intervalo de linearidade do método para as diferentes soluções padrão de sódio.

[Na] (mg/L)	Sinal de emissão <sup>a</sup>
0,00206	0,006 (±0,002)
0,00618	0,006 (±0,001)
0,0103	0,003 (±0,001)
0,0206	0,007 (±0,001)
0,0412	0,013 (±0,001)
0,0618	0,025 (±0,001)
0,0824	0,022 (±0,001)
0,103	0,026 (±0,001)
0,206	0,043 (±0,001)
0,412	0,083 (±0,002)
1,03	0,186 (±0,003)
2,06	0,317 (±0,003)
4,12	0,493 (±0,007)
6,18	0,612 (±0,007)
8,24	0,712 (±0,008)
10,3	0,796 (±0,008)
12,4	0,865 (±0,009)
14,4	0,932 (±0,008)
16,5	0,989 (±0,007)
20,6	1,099 (±0,007)

<sup>a</sup> Resultados expressos como média de 3 medições independentes ± desvio padrão.

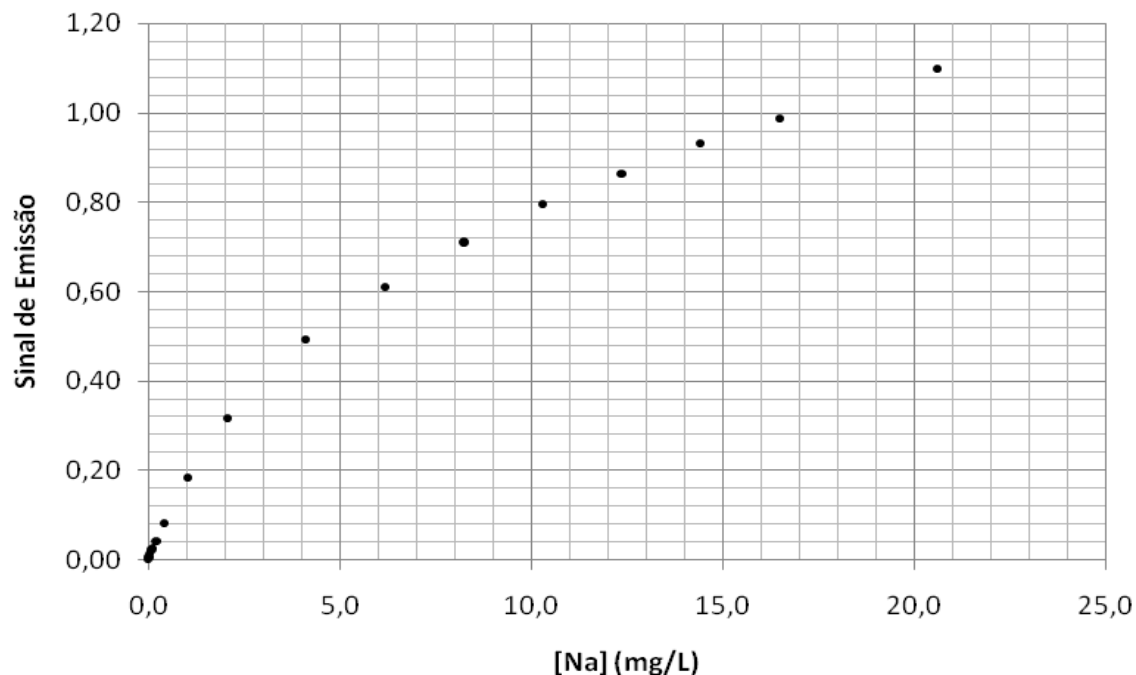


Figura 17: Valores de emissão obtidos no estudo da linearidade da metodologia analítica para as soluções padrão de sódio.

Conforme esperado, verifica-se que há uma zona limitada onde é possível estabelecer uma relação linear entre a concentração em sódio e o sinal de emissão. De facto, a partir de 2,06 mg Na/L há uma redução da linearidade, comprovada pelo acentuado decréscimo do valor do coeficiente de correlação (de 0,994 para 0,978). Adicionalmente, observa-se, que para concentrações de sódio acima do valor indicado há um notório aumento do valor do desvio padrão associado à medição (Tabela 4), denotando uma diminuição da precisão fora da região de linearidade do método. Assim, o valor de 2 mg Na/L foi considerado como sendo o limite superior de linearidade da metodologia utilizada.

Relativamente ao extremo inferior do intervalo de linearidade, a sua determinação pressupõe a avaliação prévia do sinal correspondente ao ruído de fundo (ou seja, resposta do instrumento a uma solução sem analito, vulgarmente designada de branco).

De facto, uma das principais vantagens apontadas ao uso de métodos instrumentais de análise em determinações analíticas consiste na possibilidade de detectar e dosear quantidades muito menores de analito do que quando se recorre a métodos clássicos. No entanto, há sempre um limite associado a essa capacidade de detecção instrumental, que impede que seja possível a detecção de analito a partir do zero de concentração. Essa limitação prende-se com o facto haver sempre algum grau de incerteza associado ao sinal obtido para o ensaio em branco (ou linha de base) correspondente a uma solução sem a espécie química em análise. Em termos gerais, o limite de detecção de um analito pode ser descrito como aquela concentração que dá um sinal instrumental significativamente diferente desse valor de base. Torna-se então necessário recorrer a métodos estatísticos para obter o sinal do limite de detecção associado a um método. Para tal, efectua-se a leitura do sinal associado à linha de base (ou ruído de fundo), pelo menos 20 vezes, para depois estabelecer qual a menor concentração (ou quantidade) de analito que, com um nível de confiança aceitável (geralmente 1%), se pode dizer ser diferente do branco. Formalmente, o limite de detecção (LD) é definido como a concentração de analito necessária para dar um sinal igual ao valor médio do fundo (ensaio em branco) mais três vezes o seu desvio padrão (Skoog et al., 2006; International Union of Pure and Applied Chemistry, 1997).

O sinal mínimo detectável ( $S_{LD}$ ) foi então determinado como sendo a concentração de sódio que excede o sinal analítico do branco ( $S_b$ ) em três vezes o seu desvio padrão (valores obtidos após 20 leituras consecutivas do branco), sendo por isso estatisticamente distinguível do sinal de emissão do branco (Eq. 2), usando água ultra-pura como branco:

$$S_{LD} = S_b^a + 3 s_b^b \quad (\text{Eq. 2})$$

<sup>a</sup>Sinal médio de 20 medições do branco

<sup>b</sup>Desvio padrão dessas medidas.

O LD representa o nível de concentração abaixo do qual não se pode ter a certeza se a substância realmente está presente. Daqui resulta que nenhum método analítico pode sempre provar conclusivamente que uma determinada substância química não está presente em uma amostra, mas apenas que não pode ser detectado.

O limite de quantificação (LQ) ou limite de determinação, por sua vez, é definido como a concentração de analito que produz um sinal ( $S_{LQ}$ ) com uma expressão matemática baseada também no processamento estatístico do sinal do branco – sinal que excede o sinal obtido para o branco em 10 vezes o seu desvio padrão, ou seja, é estimada pela razão sinal/ruído 10:1 (Eq. 3). É por isso, a menor quantidade de analito numa amostra que pode ser quantificada com exactidão e precisão adequadas, já que se destaca o suficiente do sinal de base.

$$S_{LQ} = S_b^a + 10 s_b^b \quad (\text{Eq. 3})$$

<sup>a</sup>Sinal médio de 20 medições do branco

<sup>b</sup>Desvio padrão dessas medidas

A concentração mínima detectável (limite de detecção) e concentração mínima determinável (limite de quantificação) foram depois calculadas por recurso à curva analítica, que se presume constante para baixas concentrações (Miller e Miller, 1993), tendo os valores obtidos sido de 0,002 e 0,05 mg Na/L, respectivamente.

- **Parâmetros da equação de regressão linear**

Foram efectuadas calibrações no intervalo de 0,050 – 1,5 mg Na/L. A equação a seguir indicada representa a média de 14 curvas analíticas independentes (os valores entre

parêntises são os respectivos desvios padrão): sinal de emissão =  $0,381 (\pm 0,068)$  [Na (mg/L)] +  $0,046 (\pm 0,032)$ ;  $R^2 = 0,994 (\pm 0,005)$ .

- **Estudo dos interferentes**

Nenhum método é completamente livre de interferências, ou seja, não há procedimentos analíticos específicos. Os interferentes são espécies que provocam uma alteração do sinal instrumental (seja por aumento ou por diminuição do mesmo) levando a um consequente erro na avaliação da quantidade de analito que está a ser medida (Skoog et al., 2006). A selectividade de um procedimento está então relacionada com a capacidade de um método analítico distinguir (e medir) o analito do resto das espécies que possam estar presentes na amostra.

Assim, os estudos típicos de selectividade investigam os efeitos de possíveis interferentes através da adição de quantidades rigorosamente conhecidas do potencial interferente a padrões / amostras e posterior observação do seu efeito na resposta analítica. A escolha de substâncias como potenciais interferentes é feita com base numa avaliação científica, tendo em conta as espécies que podem aparecer na matriz da amostra e os seus níveis de concentração.

A composição dos cereais de pequeno-almoço é relativamente complexa e diversa nomeadamente no que diz respeito a minerais. Além do sódio (44-820 mg/100 g), estes alimentos possuem quantidades significativas de potássio (15-320 mg/100 g), cálcio (15-250 mg/100 g) e magnésio (8-50 mg/100 g) que são as principais interferências na análise de sódio (Villanueva et al., 2000). Apesar de as riscas de emissão do sódio e potássio estarem largamente espaçadas (pelo que mesmo um equipamento com um sistema de monocromação de reduzida qualidade é capaz de reduzir a extensão da sua interferência espectral), o potássio pode ocasionar aumentos significativos do sinal instrumental por diminuir a extensão da ionização do sódio. Quanto ao cálcio, este emite na vizinhança das riscas de sódio podendo a extensão da sua interferência ser até potencialmente bastante superior à do potássio. No entanto, o tipo de chama utilizado

(sem temperatura suficiente para provocar a passagem de átomos de cálcio para estados de energia superiores) e a resolução dos actuais sistemas de monocromação, permitem controlar de forma eficaz esta interferência (Gonçalves, 2001). Relativamente ao magnésio a sua interferência faz-se sentir quando as transições electrónicas em análise se situam na região do UV (258,28 nm correspondentes a transições  $5p \rightarrow 3s$ ) já que a linha do magnésio acontece a 285,21 nm (Skoog et al., 2006). Uma vez que o comprimento analítico neste estudo era de 589,0 nm não se esperava que essa interferência se fizesse sentir de forma significativa.

De maneira a estudar a magnitude destes três potenciais interferências na determinação de sódio por espectrofotometria de emissão atómica com atomização em chama, preparou-se uma série de soluções padrão com a mesma concentração em sódio (0,5 mg Na/L) e concentrações crescentes em ião interferente. Preparou-se, igualmente, uma solução padrão apenas de sódio de igual concentração (i.e. 0,5 mg/L) considerada como solução referência. As concentrações em sódio das soluções padrão mistas e da solução padrão pura foram determinadas por interpolação no intervalo linear em curvas analíticas previamente estabelecidas. Finalmente, foi calculado o desvio padrão relativo entre as concentrações em sódio obtidas das soluções padrão mistas e da solução padrão pura.

Para a escolha do nível de sódio a incorporar em todos os padrões, começou por se considerar o intervalo de operacionalidade do método (de 0,05 mg/L até 2 mg/L) e o facto de a precisão da análise ser maior para valores de concentração intermédios. Optou-se então por um valor de 0,5 mg Na/L.

Sabendo que os níveis comuns de sódio em cereais oscilam entre 0,044-0,820 g Na/100 g cereal (Villanueva et al., 2000), que a maioria das amostras em estudo apresenta, de acordo com as indicações do fabricante, teores de sódio compreendidos entre 0,4-0,5 g Na/100 g cereal (Tabela 8) e que a extensão das interferências é geralmente mais acentuada quando a concentração na espécie principal é menor, estipularam-se 2 níveis de sódio para serem testados: 0,05 e 0,45 g Na/100 g cereal. Em seguida, verificou-se qual teria de ser a diluição a aplicar às soluções obtidas após o pré-tratamento das amostras, de modo a que a concentração a ser lida por interpolação na curva analítica

fosse, de facto, próxima de 0,5 mg Na/L. As diluições teriam de ser de 30 vezes se a concentração em sódio no cereal fosse a menor e 250 vezes para a maior (Tabela 5).

Relativamente aos interferentes, escolheram-se três níveis de concentração para cada um - 15, 150 e 300 mg/100 g para o potássio, 10, 50 mg e 100 mg/100 g para o cálcio e 10, 25 e 50 mg/100 g para o magnésio – de modo a que abrangessem o intervalo de concentrações comum de cada mineral nos cereais (Villanueva et al., 2000). Os valores de concentrações em interferente nas soluções para análise, após o pré-tratamento das amostras e diluição da solução obtida, seriam os indicados na Tabela 5.

Tabela 5: Cálculo das concentrações em ião principal e em espécies interferentes (potássio, cálcio ou magnésio) a serem testados na avaliação da extensão das interferências em medições de sódio por espectroscopia de emissão em chama.

Espécie	Concentração			Diluição <sup>b</sup>	Conc <sup>solução a analisar</sup> (mg/L) <sup>c</sup>	
	g/100 g cereal	g/3 g cereal	mg/L <sub>solução inicial</sub> <sup>a</sup>			
<b>Sódio</b>	0,45	0,0135	135	250	0,54	
<b>Potássio</b>	0,015	$4,50 \times 10^{-04}$	4,5		0,018	
	0,15	$4,50 \times 10^{-03}$	45,0		0,18	
	0,30	$9,00 \times 10^{-03}$	90,0		0,36	
<b>Cálcio</b>	0,010	$3,00 \times 10^{-04}$	3,0		0,012	
	0,050	$1,50 \times 10^{-03}$	15,0		0,06	
	0,10	$3,00 \times 10^{-03}$	30,0		0,12	
<b>Magnésio</b>	0,010	$3,00 \times 10^{-04}$	3,0		0,012	
	0,025	$7,50 \times 10^{-04}$	7,5		0,03	
	0,050	$1,50 \times 10^{-03}$	15,0		0,06	
Espécie	Concentração				Diluição <sup>b</sup>	Conc <sup>solução a analisar</sup> (mg/L) <sup>c</sup>
	g/100 g cereal	g/3 g cereal	mg/L <sub>solução inicial</sub> <sup>a</sup>			
<b>Sódio</b>	0,050	0,0015	15	30	0,50	
<b>Potássio</b>	0,015	$4,50 \times 10^{-04}$	4,5		0,15	
	0,15	$4,50 \times 10^{-03}$	45,0		1,50	
	0,30	$9,00 \times 10^{-03}$	90,0		3,00	
<b>Cálcio</b>	0,010	$3,00 \times 10^{-04}$	3,0		0,10	
	0,050	$1,50 \times 10^{-03}$	15,0		0,50	
	0,10	$3,00 \times 10^{-03}$	30,0		1,00	
<b>Magnésio</b>	0,010	$3,00 \times 10^{-04}$	3,0		0,10	
	0,025	$7,50 \times 10^{-04}$	7,5		0,25	
	0,050	$1,50 \times 10^{-03}$	15,0		0,50	

<sup>a</sup> Concentração em mineral na solução obtida após tratamento térmico da amostra e recuperação das cinzas

<sup>b</sup> Diluição a efectuar à solução da amostra para que a concentração em analito seja de aproximadamente 0,5 mg/L

<sup>c</sup> Concentrações em mineral na solução a analisar, isto é, após diluição da solução inicial.

Depois de preparadas as soluções, efectuou-se a leitura do sinal obtido para cada uma delas. Os valores de concentrações em sódio obtidos para as soluções padrão estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6: Estudo da interferência do potássio, cálcio e magnésio na determinação do teor em sódio por espectrofotometria de emissão atômica com atomização em chama em leituras de soluções padrão de sódio (0,5 mg/L) com diferentes concentrações de interferente.

Solução padrão n.º	Concentração adicionada (mg/L)				[Na] <sub>Interpolada</sub> (mg/L) <sup>a</sup>	Desvio Relativo (%) <sup>b</sup>
	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio		
1	0,515	-	-	-	0,593	-
2		0,018	-	-	0,576	-2,90
3		0,18	-	-	0,625	5,39
4		0,36	-	-	0,632	6,63
5		-	0,012	-	0,585	-1,24
6		-	0,06	-	0,578	-2,49
7		-	0,12	-	0,607	2,49
8		-	-	0,012	0,610	2,90
9		-	-	0,03	0,610	2,90
10		-	-	0,06	0,581	-1,90
1'	0,515	-	-	-	0,537	-
2'		0,153	-	-	0,523	-2,51
3'		1,53	-	-	0,557	3,77
4'		3,6	-	-	0,545	1,52
5'		-	0,102	-	0,496	-7,59
6'		-	0,51	-	0,502	-6,45
7'		-	1,02	-	0,506	-5,69
8'		-	-	0,102	0,555	3,42
9'		-	-	0,255	0,514	-4,17
10'		-	-	0,51	0,516	-3,79

<sup>a</sup> Concentração em sódio das soluções padrão mistas e pura determinadas por interpolação na curva analítica

<sup>b</sup> Desvio Relativo, expressos como percentagem, foram calculados tendo por base a expressão:  $(([\text{Na}]_{\text{Interpolada-Padrão Misto}} - [\text{Na}]_{\text{Interpolada-Padrão Puro}}) / [\text{Na}]_{\text{Interpolada-Padrão Puro}}) \times$

100

Valores de desvios relativos inferiores a 8% foram obtidos para todas as soluções padrão mistas testadas, comprovando a reduzida interferência do potássio, cálcio e magnésio na determinação de sódio, aos níveis de concentração testados. Os resultados obtidos sugeriam portanto que seria, de facto, possível efectuar a análise de sódio em cereais de pequeno-almoço com adequada exactidão.

## **ii. Aplicação às amostras**

Depois de ter determinado o intervalo de linearidade do procedimento e considerando que o estudo relativo aos interferentes revelou a ausência de desvios ocasionados pelas espécies avaliadas, optou-se por efectuar a determinação de sódio nas amostras de cereais e, em simultâneo, avaliar a exactidão e precisão das medidas nesta matriz.

### **• Exactidão**

A exactidão de um resultado indica a proximidade entre o valor obtido e o valor esperado ou aceite como verdadeiro, sendo expressa em termos de erro absoluto e/ou erro relativo. O erro absoluto de uma dada medida é a diferença entre o valor medido e o valor esperado (ou verdadeiro), enquanto o erro relativo é o erro absoluto dividido pelo valor verdadeiro (Skoog et al., 2006). Experimentalmente, para demonstrar a exactidão de um procedimento existem algumas possibilidades que vão desde a análise de um material padrão de referência (com uma matriz semelhante à da amostra em estudo), comparação de resultados obtidos por dois ou mais métodos analíticos diferentes ou análise de branco aditivado com uma adição conhecida de analito (deve-se fazer 3 níveis de concentração que variam entre 0,5 e 1,5 vezes a concentração do analito esperado).

No sentido de avaliar a exactidão do método, começou por se determinar a concentração associada a 2 soluções padrão de sódio (com concentrações de 0,514 e 1,03 mg Na/L) após 20 leituras de cada uma das soluções (Tabela 7). Verificou-se que as diferenças

entre o valor de referência e o valor obtido por interpolação gráfica dos sinais de emissão na curva analítica eram negligenciáveis. A escolha dos valores de concentração testados foi feita de forma a abranger o intervalo de concentrações que posteriormente iria ser utilizado nas determinações das amostras de cereais.

Tabela 7: Concentração em sódio (mg Na/L) obtida para duas soluções padrão após 20 leituras.

$C_{\text{Referência}}$ (mg Na/L)	$C_{\text{Obtida}}$ (mg Na/L) <sup>a</sup>	$E_{\text{absoluto}}$ (mg Na/L) <sup>b</sup>	$E_{\text{relativo}}$ (%) <sup>c</sup>
0,514	0,501 ( $\pm$ 0,003)	-0,013	-2,58
1,03	0,979 ( $\pm$ 0,003)	-0,050	-4,86

<sup>a</sup> Resultados expressos como média de 20 determinações independentes  $\pm$  desvio padrão.

<sup>b</sup> Valores de erro absoluto foram calculados como:  $C_{\text{Obtida}} - C_{\text{Referência}}$ .

<sup>d</sup> Valores de erro relativo, expressos como percentagem, foram calculados tendo por base a expressão:  $((C_{\text{Obtida}} - C_{\text{Referência}}) / C_{\text{Referência}}) \times 100$

Em seguida, efectuou-se a análise de um conjunto de amostras de cereais de pequeno-almoço. Os resultados obtidos e os valores de referência indicados pelos fabricantes estão representados na tabela seguinte (Tabela 8):

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos para a concentração em sódio (g Na/100 g de cereal) de diferentes amostras de cereais de pequeno-almoço analisados por espectrofotometria de emissão em chama com valores de referência.

<b>Amostra</b>	<b>C<sub>referência</sub> (g Na/100 g de produto)</b>	<b>C<sub>obtida</sub> (g Na /100 g de produto)<sup>a</sup></b>	<b>DPR (%)<sup>b</sup></b>	<b>E<sub>absoluto</sub> (g Na /100 g de produto)<sup>c</sup></b>	<b>E<sub>relativo</sub> (%)<sup>d</sup></b>
Clusters <sup>®</sup>	0,5	0,534 (± 0,033)	6,2	0,034	6,8
Corn Flakes <sup>®</sup>	0,95	0,902 (± 0,037)	4,1	-0,048	-5,0
Special K <sup>®</sup>	0,45	0,416 (± 0,016)	3,8	-0,034	-7,5
Cereais Milho - Continente Infantil <sup>®</sup>	0,4	0,317 (± 0,002)	0,6	-0,083	-20,8
Cereias Milho Tufado com mel <sup>®</sup>	0,4	0,414 (± 0,036)	8,7	0,014	3,5
Quadrados de Mel Continente <sup>®</sup>	0,5	0,514 (± 0,019)	3,8	0,014	2,7
Cerais Arroz tufado com chocolate <sup>®</sup>	0,4	0,418 (± 0,020)	4,8	0,018	4,5
Cereais Bolos com chocolate <sup>®</sup>	0,3	0,255 (± 0,005)	2,0	-0,045	-15,0
Cereais Trigo com chocolate Continente <sup>®</sup>	0,24	0,273 (± 0,005)	1,7	0,033	13,6
Cookie Crisps <sup>®</sup>	0,4	0,377 (± 0,010)	2,8	-0,023	-5,7
Chocapics <sup>®</sup>	0,1	0,133 (± 0,002)	1,3	0,033	33,1
Golden Grahms <sup>®</sup>	0,7	0,550 (± 0,002)	0,3	-0,150	-21,4

<sup>a</sup> Resultados expressos como média de 3 determinações independentes ± desvio padrão.

<sup>b</sup> Desvio padrão relativo calculado como: desvio padrão/C<sub>Obtida</sub> x 100.

<sup>c</sup> Valores de erro absoluto calculado como: C<sub>Obtida</sub> - C<sub>Referência</sub>.

<sup>d</sup> Valores de erro relativo, expressos como percentagem, calculados tendo por base a expressão: ((C<sub>Obtida</sub> - C<sub>Referência</sub>) / C<sub>Referência</sub>) x 100.

Este conjunto de valores foi submetido à análise de regressão linear, tendo sido possível estabelecer a seguinte relação tipo  $C_{\text{Obtida}} = C^{\circ} + S C_{\text{Referência}}$ :  $C_{\text{Obtida}} = 0,8681 (\pm 0,1572) C_{\text{Referência}} + 0,0390 (\pm 0,0772)$  com um coeficiente de correlação de 0,938 (Figura 18). Entre parênteses estão os limites de confiança para o declive e a ordenada na origem para um nível de significância de 95% com 11 graus de liberdade. Não há evidências de diferenças significativas (já que a ordenada na origem e o declive estimados não diferem de 0 e 1, respectivamente), comprovando-se a exactidão da metodologia analítica empregue.

A exactidão dos resultados foi ainda avaliada, recorrendo à realização do test  $t$  de Student emparelhado e bilateral, tendo-se obtido o valor de 0,248. Este valor de  $t$  calculado é inferior ao  $t$  teórico (2,201), para uma nível de confiança de 95%. Da análise dos valores acima citados, conclui-se, também, que não há diferenças estatisticamente significativas entre os valores obtidos pela metodologia desenvolvida e os resultados esperados (fornecidos pelos fabricantes).

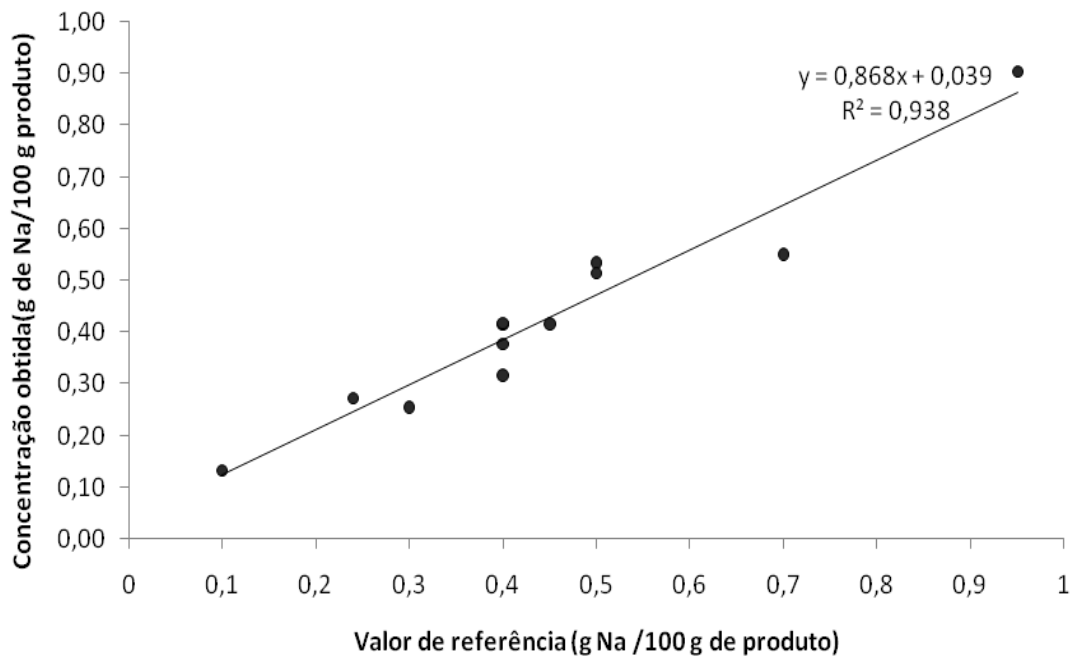


Figura 18 : Regressão linear entre os resultados obtidos (g Na/100 g produto) e os indicados pelos fornecedores (g Na/100 g produto).

- **Precisão**

A precisão de um procedimento analítico, é uma medida do grau de dispersão entre os dados obtidos numa série de medidas experimentais da mesma grandeza, consequência do efeito do(s) erro(s) aleatório(s). O conceito abrange três níveis distintos:

- repetibilidade - indica a variabilidade observada nas mesmas condições experimentais, ou seja, exprime a precisão dentro do laboratório, num curto intervalo de tempo, usando um único operador, mesmo equipamento, etc.;

- precisão intermédia - exprime a variabilidade quando um ou mais factores, tais como tempo, equipamento e operador, são variados dentro de um laboratório, e

- reprodutibilidade - evidencia a variabilidade obtida quando diferentes laboratórios analisam a mesma amostra, ou seja, reflecte a capacidade de reproduzir dados em condições operativas diferentes, por aplicação do mesmo método (Eurachem/CITAC, 2000).

Todas estas medidas podem ser alvo de análise calculando o desvio padrão ( $s$ ) associado ao conjunto de valores obtido. Consoante as variações nas condições experimentais, esses valores de dispersão serão uma medida da repetibilidade ( $s_r$ ), reprodutibilidade ( $s_R$ ) ou precisão intermédia (algumas vezes designada  $s_{zi}$ , com  $i$  designando o número de factores que variaram) do método.

O desvio padrão é calculado a partir da seguinte expressão (Eq. 4):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i^a - \mu^b)^2}{N^c - 1}} \quad (\text{Eq. 4})$$

<sup>a</sup>Dados

<sup>b</sup>Média da amostra

<sup>c</sup>Número de dados que compõem a amostra

Por sua vez, o desvio padrão relativo (DPR) é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{DPR (\%)} = \frac{s^a}{\mu^b} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

<sup>a</sup>Desvio padrão

<sup>b</sup>Média da amostra

Para avaliar a repetibilidade da análise ao longo do intervalo de trabalho, preparam-se soluções padrão de sódio e calculou-se a precisão associada a 20 leituras de cada uma destas soluções. As concentrações testadas foram 0,10; 0,50; 1,0 e 1,5 mg Na/L tendo os desvios padrão relativos obtidos sido de 6,7; 0,68; 0,30 e 0,48%, respectivamente. A reduzida dimensão destes valores comprova a adequada precisão do procedimento ao longo do gama de concentrações testada para estas soluções.

No sentido de verificar se esta adequada repetibilidade se mantinha em matrizes reais (ou seja, quando se efectua a análise de amostras de cereais), procedeu-se da seguinte

forma: cada amostra em estudo foi pesada, sujeita a pré-tratamento conforme indicado em 2.iii. e, efectuou-se uma diluição da solução obtida para 3 balões volumétricos distintos. Este procedimento foi repetido pelo menos 2 vezes para cada amostra. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Concentrações em sódio (g Na/100 g de cereal) de diferentes amostras de cereais obtidas em estudos de repetibilidade.

<b>Amostra</b>	<b>C<sub>obtida</sub> (mg Na /100 g de produto)<sup>a</sup></b>	<b>DPR (%)<sup>b</sup></b>
Clusters <sup>®</sup>	0,510 (± 0,021)	4,2
	0,557 (± 0,036)	6,4
Corn Flakes <sup>®</sup>	0,945 (± 0,053)	5,6
	0,879 (± 0,056)	6,4
Special K <sup>®</sup>	0,427 (± 0,008)	1,8
	0,405 (± 0,020)	4,9
Cereais Milho - Continente Infantil <sup>®</sup>	0,318 (± 0,007)	2,2
	0,315 (± 0,015)	4,8
Cereais Milho Tufado com mel <sup>®</sup>	0,386 (± 0,023)	6,0
	0,401 (± 0,018)	4,4
Quadrados de Mel Continente <sup>®</sup>	0,513 (± 0,007)	1,4
	0,494 (± 0,027)	5,4
Cerais Arroz tufado com chocolate <sup>®</sup>	0,432 (± 0,021)	4,9
	0,404 (± 0,029)	7,2
Cereais Bolos com chocolate <sup>®</sup>	0,251 (± 0,003)	1,1
	0,230 (± 0,005)	2,0
Cereais Trigo com chocolate Continente <sup>®</sup>	0,269 (± 0,003)	1,3
	0,276 (± 0,006)	2,2
Cookie Crisps <sup>®</sup>	0,367 (± 0,003)	0,8
	0,376 (± 0,006)	1,6
Chocapics <sup>®</sup>	0,132 (± 0,001)	0,9
	0,132 (± 0,002)	1,3
Golden Grahms <sup>®</sup>	0,549 (± 0,030)	5,4
	0,551 (± 0,036)	6,4

<sup>a</sup> Resultados expressos como média de 3 determinações independentes ± desvio padrão.

<sup>b</sup> Desvio padrão relativo calculado como: desvio padrão/C<sub>obtida</sub> x 100.

Considerando os resultados obtidos poder-se-á concluir que a metodologia apresenta uma repetibilidade adequada (DPR inferiores a 7%) em toda a gama de concentrações testada (desde 0,1 a 0,9 g de Na/100 g de produto).

Verificou-se que a repetibilidade da análise era também adequada tendo-se obtido valores de DPR inferiores a 7% para todas as amostras testadas.

No sentido de avaliar a dispersão dos resultados em situações experimentais de maior variabilidade, efectuou-se a análise das mesmas amostras, seguindo um protocolo idêntico ao anteriormente descrito, mas com a seguinte alteração: cada amostra de cereais era pesada em triplicado e, a partir de cada cadinho, preparava-se por diluição apropriada apenas uma solução para análise. Os valores de desvio padrão obtidos nestas condições são, por isso, uma estimativa da precisão intermédia da metodologia e estão indicados na Tabela 8.

De acordo com os resultados, a precisão intermédia do método é também adequada, sendo os desvio padrão relativos inferiores a 9%, em todas as amostras analisadas.

De notar que estes estudos de precisão foram efectuados com amostras reais e não apenas com soluções padrão, denotando por isso uma variabilidade/dispersão real e salientando a adequada precisão para a metodologia utilizada.

### **iii. Contribuição das amostras para a dose diária recomendada de sódio**

Com base no conjunto de resultados obtidos, estimou-se o contributo de cada amostra para as diferentes doses diárias recomendadas de sódio conforme a idade, de acordo com a OMS e a Food Standards Agency (Tabela 10) (OMS, 2003; Food Standards Agency, 2003). Considerou-se uma ingestão diária de porções de 30 g de amostra.

Tabela 10: Contribuição das amostras analisadas para as diferentes doses diárias recomendadas de sódio (%) conforme a idade, considerando uma ingestão diária de porções de 30 g de amostra.

	Contribuição para a dose diária recomendada de sódio (%)				
	1-3 anos	4-6 anos	7-10 anos	11-14 anos	Adultos
Clusters®	32,0	22,9	13,4	10,0	3,2
Corn Flakes®	54,1	38,7	22,6	16,9	5,4
Special K®	25,0	17,8	10,4	7,8	2,5
Cereais Milho - Continente Infantil®	19,0	13,6	7,9	5,9	1,9
Cereais Milho Tufado com mel®	24,8	17,7	10,4	7,8	2,5
Quadrados de Mel Continente®	30,8	22,0	12,9	9,6	3,1
Cereais Arroz tufado com chocolate®	25,1	17,9	10,5	7,8	2,5
Cereais Bolos com chocolate®	15,3	10,9	6,4	4,8	1,5
Cereais Trigo com chocolate Continente®	16,4	11,7	6,8	5,1	1,6
Cookie Crisps®	22,6	16,2	9,4	7,1	2,3
Chocapics®	8,0	5,7	3,3	2,5	0,8
Golden Grahms®	33	23,6	13,8	10,3	3,3

Tendo em conta que os cereais analisados têm um teor em sódio entre 0,1-0,9 g Na/100 produto, poder-se-à dizer que a sua contribuição para a dose diária recomendada oscila entre 8-54% para as crianças de 1 a 3 anos e 1-5% para os adultos. Apesar do impacto do consumo destes produtos na dose diária de sódio recomendada para adultos não ser muito significativo, no caso das crianças (principalmente as mais jovens) torna-se, na maioria dos casos, bastante relevante.

### III. Conclusão

Apesar das várias recomendações a respeito da redução do ingestão de sal, sabe-se que a maioria das pessoas (tanto adultos como crianças) consome mais sódio do que o recomendado, colocando-se numa posição de risco para aquisição ou agravamento de várias patologias.

Conforme referido anteriormente, considera-se que um alimento tem um baixo teor em sódio se não contém mais de 0,12 g de sódio por 100 g de produto. A maioria dos cereais de pequeno-almoço contém 0,4 a 0,5 g de sódio por 100 g de produto, pelo que já não se enquadram na designação de produtos com baixo teor em sódio. De facto, apesar destes alimentos serem consideradas excelentes fontes de hidratos de carbono, proteínas, vitaminas e minerais, deverá haver alguma moderação no seu consumo, já que a sua contribuição para a dose diária de sódio recomendável poderá ser considerável. Assim, apesar do impacto do consumo destes produtos na dose diária de sódio recomendada para adultos não ser muito significativo, no caso das crianças torna-se, na maioria dos casos, bastante relevante pois os valores diários de sódio recomendados são bastante menores. Para crianças mais jovens (1-3 anos), uma porção de cereais (correspondente a 30 g de produto) chega a ser suficiente para ultrapassar  $\frac{1}{4}$  ou até mesmo metade da dose diária recomendada de sódio, enquanto que no caso de crianças mais velhas (11-14 anos), a mesma porção corresponde a cerca de 8% do que pode ingerir de sódio (podendo atingir cerca de 17%). Em ambas as situações o contributo em sódio para a dose diária recomendada é, portanto, significativo.

Neste trabalho de conclusão de ciclo, determinou-se o teor em sódio de doze amostras de cereais de pequeno almoço. Para isso, recorreu-se a um procedimento analítico baseado na espectrofotometria de emissão atómica com atomização em chama, que provou ser uma medida robusta e económica para a determinação do teor de sódio nas referidas amostras.

A metodologia desenvolvida revelou uma boa exactidão (tendo-se obtido uma forte concordância entre os resultados obtidos e os indicados pelos fornecedores) e precisão (observando-se valores de desvio padrão relativos inferiores a 7% em ensaios de repetibilidade e 9% em estudos de precisão intermédia).

No estudo dos possíveis interferentes do método - potássio, cálcio e magnésio - foram testadas concentrações dos minerais que reflectissem o teor e a proporção reais destes elementos nos cereais em estudo. Foram obtidos desvios relativos inferiores a 8%, o que permitiu concluir que nenhum dos minerais analisados interfere significativamente na determinação de sódio, aos níveis de concentrações testados.

A instrumentação utilizada nesta técnica de análise é económica, robusta, simples e pouco sofisticada, o que origina um sistema analítico mecanicamente estável, com poucas exigências de manutenção e apropriado para o funcionamento por períodos prolongados exigidos pelo controlo de qualidade.

Além destas vantagens, esta metodologia processa um elevado número de amostras, com um reduzido consumo de amostra e de reagentes. Estas características são importantes quando a rotina laboratorial solicita um grande número de amostras para análise.

O protocolo de análise desenvolvido mostrou-se simples e versátil podendo ainda ser explorado na determinação do teor de sódio noutras matrizes alimentares.

Analisando os valores das concentrações em sódio obtidos para as diferentes amostras, verificou-se que os níveis de sódio são muito distintos, tendo variado entre 0,1 e 0,9 g Na/100 g cereal. Daqui se pode concluir que há cereais de pequeno-almoço que contribuem mais significativamente do que outros para a dose diária recomendada (o que foi evidenciado na Tabela 10). Convém salientar que a contribuição dos vários cereais de pequeno-almoço para a dose diária recomendada de sódio foi calculada para uma única dose diária de 30 g de produto pelo que oscilações na quantidade/frequência de consumo terá um impacto diferente do apresentado na Tabela 10.

Convém ainda salientar dois aspectos. O primeiro é que às crianças está associado um consumo mais frequente destes alimentos. Assim, se uma criança entre 1 e 3 anos comer duas porções de 30 g de cereais de pequeno-almoço num dia, consegue apenas com estes alimentos alcançar metade do valor recomendado ou até mesmo ultrapassá-lo. O segundo aspecto prende-se com o facto de nestes balanços ter sido desprezada a contribuição do leite ou iogurte, que são habitualmente misturados com os cereais de pequeno-almoço e que, inevitavelmente, ocasionam um aumento na quantidade de sódio ingerida.

Da mesma maneira que com as crianças, os indivíduos sensíveis ao sal ou aqueles cujo metabolismo ou regulação do sódio esteja alterado por motivo de doença (tal como o Síndrome de Liddle e o Síndrome de Gordon) devem prestar uma especial atenção à quantidade ingerida de sódio, pelo que se consumirem cereais de pequeno-almoço deverão optar por produtos com um teor em sódio mais reduzido.

Resumindo, pode concluir-se que o consumidor deve estar ciente das consequências dum consumo excessivo de sódio e da heterogeneidade de teor em sódio entre os cereais de pequeno-almoço, de modo a tomar uma escolha mais adequada e sensata destes alimentos face ao seu estado de saúde, idade e frequência de consumo pretendida.

## Bibliografia

- Artigos científicos:

Albertson, A., Thompson, D., Franko, D., Kleinman, R., Barton, B. e Crockett, S. (2008). Consumption of breakfast cereal is associated with positive health outcomes: evidence from the National Heart, Lung, and Blood Institute Growth and Health Study, *Nutrition Research*, 28, pp. 744-752.

American Association of Cereal Chemists (2000). Sodium and Potassium by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists*, 10, pp. 1-3.

Baguet, J. e Mallion, J. (2005). Hypertension and coronary heart disease, *European Society of Hypertension Scientific Newsletter: Update on Hypertension Management*, 6(14), pp. 1-2.

Burney, P. (1987). A Diet Rich in Sodium May Potentiate Asthma. Epidemiologic Evidence for a New Hypothesis, *Chest*, 91, pp. 143-148.

Burnier, M., Phan, O. e Wang, Q. (2007). High salt intake: a cause of blood pressure-independent left ventricular hypertrophy?, *Nephrology Dialysis Transplantation*, 22(9), pp. 2426–2429.

Černohorský, T., Krejčová, A., Pouzar, M. e Vavrušová, L. (2008). Elemental analysis of flour-based ready-oven foods by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Food Chemistry*, 106(3), pp. 1246–1252.

Chen, M., Hsieh, Y., Weng, Y. e Chiou, R. (2005). Flame photometric determination of salinity in processed foods, *Food Chemistry*, 91(4), pp. 765-770.

Chhabra, S. (2004). Does Increased Dietary Salt Intake Worsen Asthma?, *The Indian Journal of Chest Diseases & Allied Sciences*, 46(4), pp. 247-249.

Cohen, H., Hailpern, S. e Alderman, M. (2008). Sodium Intake and Mortality Follow-Up in the Third National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES III), *Journal of General Internal Medicine*, 23(9), pp. 1297–1302.

Cook, N., Cutler, J., Obarzanek, E., Buring, J., Rexrode, K., Kumanyika, S., Appel, L. e Whelton, P. (2007). Long term effects of dietary sodium reduction on cardiovascular disease outcomes: observational follow-up of the trials of hypertension prevention (TOHP), *BMJ*, 334, pp. 885–888.

Cutler, J., Follmann, D. e Allender, P. (1997). Randomized trials of sodium reduction: an overview, *American Journal of Clinical Nutrition*, 65, pp. 643-651.

de Oliveira, A., Villa, R., Antunes, K., Magalhães, A. e Silva, E. (2009). Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation, *Fuel*, 88(4), pp. 764-766.

Durack, E., Alonso-Gomez, M. e Wilkinson, M. (2008). Salt: A Review of its Role in Food Science and Public Health, *Current Nutrition & Food Science*, 4(4), pp. 290-297.

Floury, J., Camier, B., Rousseau, F., Lopez, C., Tissier, J. e Famelart, M. (2009). Reducing salt level in food: Part 1. Factors affecting the manufacture of model cheese systems and their structure–texture relationships, *LWT - Food Science and Technology*, 42, pp. 1611-1620.

Higashi, H., Okuda, S., Tamaki, K., Ando, T. e Fujishima, M. (1998). The effects of a high salt diet on gene expression of Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> exchanger and growth factors in 5/6 - nephrectomized rats, *Nephrology*, 4, pp. 187-193.

International Union of Pure and Applied Chemistry (1997). A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques, *Pure and Applied Chemistry*, 69(2), pp. 301-302.

Intersalt Cooperative Research Group (1988). Intersalt: an international study of electrolyte excretion and blood pressure. Results for 24 hour urinary sodium and potassium excretion, *BMJ*, 297(6644), pp. 319–328.

Kim, J., Ellwood, P. e Asher, M. (2009). Diet and asthma: looking back, moving forward, *Respiratory Research*, 10(49), pp. 1-7.

Kostkiewicz, M., Tracz, W., Olszowska, M., Podolec, P. e Drop, D. (1999). Left ventricular geometry and function in patients with aortic stenosis: gender differences, *International Journal of Cardiology*, 71(1), pp. 57–61.

Krejčová, A., Černošský, T. e Meixner, D. (2007). Elemental analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP–OES, *Food Chemistry*, 105(1), pp. 242-247.

Lima, J. (1998). Reversão da hipertrofia ventricular esquerda na terapêutica da hipertensão arterial: fato ou ficção?, *HiperAtivo*, 5(2), pp. 202-205.

Litonjua, A. (2008). Dietary Factors and the Development of Asthma, *Immunology And Allergy Clinics of North America*, 28(3), pp. 1-25.

Manning, T. e Grow, W. (1997). Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, *The Chemical Educator*, 1(2), pp. 1-19.

McKevith, B. (2004). Nutritional aspects of cereals, *Nutrition Bulletin*, 29, pp. 111-142.

Mickleborough, T., Lindley, M. e Ray, S. (2005). Dietary Salt, Airway Inflammation, and Diffusion Capacity in Exercise-Induced Asthma, *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 37(6), pp. 904–914.

Montenegro-Bethancourt, G., Vossenaar, M., Kuijper, L., Doak, C. e Solomons, N. (2009). Ready-to-eat cereals are key sources of selected micronutrients among schoolchildren from public and private elementary schools in Quetzaltenango, Guatemala, *Nutrition Research*, 29, pp. 335-342.

Morris, M., Na, E. e Johnson A. (2008). Salt craving: The psychobiology of pathogenic sodium intake, *Physiology & Behavior*, 94(5), pp. 709–721.

Nakagawa, H. e Miura, K. (2004). Salt Reduction in a Population for the Prevention of Hypertension, *Environmental Health and Preventive Medicine*, 9, pp. 123–129.

Okumura, F., Cavalheiro, E. e Nóbrega, J. (2004). Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de Química Analítica, *Química Nova*, 27(5), pp. 832-836.

O'Shaughnessy, K. e Karet, F. (2006). Salt Handling and Hypertension, *Annual Review of Nutrition*, 26, pp. 343-365.

Pogson, Z., Antoniak, M., Pacey, S., Lewis, S., Britton, J. e Fogarty, A. (2008). Does a Low Sodium Diet Improve Asthma Control? A Randomized Controlled Trial, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 178. pp 132–138.

Polónia, J., Bertoquini, S., Pais-Ribeiro, J. e Silva, J. (2009). Relação entre ansiedade, depressão e stress com a reactividade da pressão arterial no consultório e a ingestão salina em indivíduos hipertensos, *Revista Portuguesa de Hipertensão e Risco Cardiovascular*, 14, pp. 8-13.

Polónia, J., Maldonado, J., Ramos, R., Bertoquini, S., Duro, M., Almeida, C., Ferreira, J., Barbosa, L., Silva, J. e Martins, L. (2006). Determinação do Consumo de Sal numa Amostra da População Portuguesa Adulta pela Excreção Urinária de Sódio. Sua Relação com Rigidez Arterial., *Revista Portuguesa de Cardiologia*, 25(9), pp. 801-817.

Ritz, E. (2005). Salt – friend or foe?, *Nephrology Dialysis Transplantation*, 21(8), pp. 2052-2056.

Sala, O. (2007). Uma Introdução à Espectroscopia Atômica. II – O Espectro do Sódio, *Química Nova*, 30(8), pp. 2057-2061.

Sanders, P. (2004). Salt Intake, Endothelial Cell Signaling, and Progression of Kidney Disease, *Hypertension*, 43, 142-146.

Sanjurjo, S. e Pol, E. (2005). Hiponatremia, *Guías Clínicas*, 5(23), pp. 1-5.

Schwartz, M., Vartanian, L., Wharton, C. e Brownell, K. (2008). Examining the Nutritional Quality of Breakfast Cereals Marketed to Children, *Journal of the American Dietetic Association*, 108(4), pp. 702-705.

Shikata, K., Kiyohara, Y., Kubo, M., Yonemoto, K., Ninomiya, T., Shirota, T., Tanizaki, Y., Doi, Y., Tanaka, K., Oishi, Y., Matsumoto, T. e Iida, M. (2006). A prospective study of dietary salt intake and gastric cancer incidence in a defined Japanese population: The Hisayama study, *International Journal of Cancer*, 119(1), pp. 196–201.

Spósito, A. e Ramires, J. (1998). Hipertrofia ventricular esquerda e doença coronariana: coincidência ou causalidade?, *HiperAtivo*, 5(2), pp. 195-201.

Strazzullo, P., D’Elia, L., Kandala, N. e Cappuccio, F. (2009). Salt intake, stroke, and cardiovascular disease: meta-analysis of prospective studies, *BMJ*, 339, pp. 1-9.

Verhave, J., Hillege, H., Burgerhof, J., Janssen, W., Gansevoort, R., Navis, G., De Zeeuw, D. e De Jong, P. (2004). Sodium intake affects urinary albumin excretion especially in overweight subjects, *Journal of Internal Medicine*, 256, pp. 324–330.

Villanueva, M., Marquina, A., Diego, B. e Abellán, G. (2000). Sodium, potassium, calcium and magnesium content in breakfast cereals: products highly consumed by the spanish population, *European Food Research and Technology*, 211, pp. 352-354.

Wang, X., Terry, P. e Yan, H. (2009). Review of salt consumption and stomach cancer risk: Epidemiological and biological evidence, *World Journal of Gastroenterology*, 15(18), pp. 2204-2213.

Yoshiike, N., Matsumura, Y., Iwaya, M., Sugiyama, M., Yamaguchi, M. (1996). National Nutrition Survey in Japan, *Journal of Epidemiology*, 6, pp. 189-200.

Zamboli, P., De Nicola, L., Minutolo, R., Bertino, V., Catapano, F. e Conte, G. (2006). Management of Hypertension in Chronic Kidney Disease, *Current Hypertension Reports*, 8, pp. 497–501.

- Livros:

Chang, R. (2005). *Química*. 8ª edição. Madrid, Mc Graw-Hill.

Devlin, T. (2003). *Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas*. 1ª edição. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA.

Filho, J. e Tavares, F. (2004). *Doença e Família*. 1ª edição. São Paulo, Casa do Psicólogo.

Gonçalves, M. (2001). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*. 4ª edição. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

Hamilton, C. (2005). *Os sabores da lusofonia: encontros de culturas*. 1ª edição. São Paulo, Editora Senac.

Izzo, J., Sica, D. e Black, H. (2008). *Hypertension primer*. 4ª edição. Filadélfia, Lippincott Williams & Wilkins.

Junqueira, L. e Carneiro, J. (2004). *Histologia Básica*. 10ª edição. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A.

Madeira, A., Horta, M. e Santos R. (2008). *CheckSaúde Risco Cardiovascular*. 2ª edição. Lisboa, Cadavalgráfica Lda.

Mahan, L. e Escott-Stump, S. (2002). *Krause – Alimentos, Nutrição & Dietoterapia*. 10ª edição. São Paulo, Roca.

Miller, J. e Miller, J. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*. 3ª edição. Harrow, Prentice Hall.

Pereira, A. e Camões, F. (2001). *Química – 11º ano*. 4ª edição. Lisboa, Texto Editora.

Robertson, A., Tirado, C., Lobstein, T., Jermini, M., Knai, C., Jensen, J., Ferro-Luzzi, A. e James, W. (2004). *Food and health in Europe: a new basis for action*. 1ª edição. Copenhaga, WHO Regional Publications.

Rouessac, F. e Rouessac A. (2000). *Chemical Analysis*. 1ª edição. West Sussex, Wiley.

Seeley, R., Stephens, T. e Tate, P. (2001). *Anatomia & Fisiologia*. 1ª edição corrigida. Lisboa, Lusodidacta.

Skoog, D., West, D., Holler, F. e Crouch, S. (2006). *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição. São Paulo, Thomson.

Zaret, B., Moser, M. e Cohen, L. (1992). *Yale University School of Medicine Heart Book*. 1ª edição. Nova Iorque, Hearst Books.

- Outras fontes:

Conselho das Comunidades Europeias (1980). Council Directive 80/777/EEC of 15 July 1980 on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral waters. [em linha]. Disponível em <[faolex.fao.org/docs/texts/eur18856.doc](http://faolex.fao.org/docs/texts/eur18856.doc)>. [Consultado em 27/09/10].

Conselho das Comunidades Europeias (1990). Council Directive of 24 September 1990 on nutrition labeling for foodstuff (90/496/EEC). [em linha]. Disponível em <[www.fsai.ie/uploadedFiles/Consol\\_Dir1990\\_496%281%29.pdf](http://www.fsai.ie/uploadedFiles/Consol_Dir1990_496%281%29.pdf)>. [Consultado em 27/09/10].

Diário da República (2009). Lei n.º 75/2009 de 12 de Agosto. [em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdf1sdip/2009/08/15500/0522505226.pdf>>. [Consultado em 14/10/10].

Eurachem/CITAC (2000). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. [em linha]. Disponível em <[www.measurementuncertainty.org/mu/QUAM2000-1.pdf](http://www.measurementuncertainty.org/mu/QUAM2000-1.pdf)>. [Consultado em 04/07/10].

Food Standards Agency (2003). Salt and Health. [em linha]. Disponível em <[www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/saltandhealth0503.pdf](http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/saltandhealth0503.pdf)>. [Consultado em 10/06/10].

Instituto Nacional de Estatística (2003). Hábitos alimentares dos portugueses alteram-se. [em linha]. Disponível em <[www.ine.pt](http://www.ine.pt)>. [Consultado em 03/02/10].

Manual Merk Biblioteca Médica Online (2009). Hipertensão arterial. [em linha]. Disponível em <[www.manualmerck.net/?id=51](http://www.manualmerck.net/?id=51)>. [Consultado em 11/03/10].

Organização Mundial de Saúde (2003). Comunicado de Imprensa conjunto da OMS/FAO 32. [em linha]. Disponível em <[www.who.int/](http://www.who.int/)>. [Consultado em 12/02/10].

Organização Mundial de Saúde (2006). Highlights on health in Portugal 2004. [em linha]. Disponível em <[www.who.int/](http://www.who.int/)>. [Consultado em 05/01/10].

Organização Mundial de Saúde (2007). Prevention of cardiovascular disease. Guidelines for assessment and management of cardiovascular risk. [em linha]. Disponível em <[www.who.int/](http://www.who.int/)>. [Consultado em 01/02/10].

Tyler, G. (1991). AA or ICP – Which do you choose?. [Em linha]. Disponível em <<http://www.varianinc.com/media/sci/apps/icpes003.pdf>>. [Consultado em 29/09/10].

Determinação do sódio em cereais de pequeno-almoço por espectrofotometria de emissão em chama