



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Faculdade de Engenharia Química  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos



# **DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE NITRATOS, NITRITOS E NITROSAMINAS**

**PATOS DE MINAS - MG**

**Junho/ 2021**

**ISADORA PONCIANO ALMEIDA**

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE NITRATOS,  
NITRITOS E NITROSAMINAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**Orientadora:** Djenaine De Souza

**PATOS DE MINAS - MG**

**Junho/ 2021**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A447 Almeida, Isadora Ponciano, 1994-  
2021 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE NITRATOS, NITRITOS E  
NITROSAMINAS [recurso eletrônico] / Isadora Ponciano  
Almeida. - 2021.

Orientadora: Djenaine De Souza.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.300>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Alimentos - Indústria. I. Souza, Djenaine De, 1973-  
, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia.  
Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

CDU: 664

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - Patos de Minas

Av. Getúlio Vargas, 230 - Bairro Centro, Patos de Minas-MG, CEP 38700-103  
 Telefone: (34) 3823-3714 - www.ppgea.feq.ufu.br - coordppgea@feq.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia de Alimentos				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico n. 05/2021 - PPGEA				
Data:	Vinte e oito de junho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	41912EAL005				
Nome do Discente:	Isadora Ponciano Almeida				
Título do Trabalho:	Determinação Eletroanalítica de Nitratos, Nitritos e Nitrosaminas				
Área de concentração:	Engenharia de Alimentos				
Linha de pesquisa:	Desenvolvimento de Processos e Produtos				

Reúne-se por webconferência (RNP - MConf) a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, assim composta: Djeneine de Souza (Orientadora - UFU), Adriana Nunes Correia (UFC) e Sérgio Antônio Spínola Machado (USP).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Djeneine de Souza, apresentou a Comissão Examinadora e a discente, agradeceu a participação do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da mesma se deu em conformidade às normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a discente. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos legais, a Banca Examinadora, em sessão secreta, atribuiu o conceito final, considerando a discente:

Aprovada.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico integra os requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme será assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Djeneine de Souza, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/06/2021, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Antonio Spinola Machado, Usuário Externo**, em 28/06/2021, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **ADRIANA NUNES CORREIA, Usuário Externo**, em 28/06/2021, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2862602** e o código CRC **B8B39D74**.

---

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus por estar ao meu lado sempre em todos os momentos da minha vida, aos meus pais Dalci Saraiva dos Santos e Israel Ponciano Almeida e a minha irmã e confidente, Isabelle Ponciano Almeida. A eles sou grata por todo apoio e amor.*

## AGRADECIMENTOS

Em especial agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido fé e determinação para a conclusão de mais uma etapa em minha vida. Ele está comigo em todos os momentos difíceis, me dando coragem e força para seguir em frente e em busca da minha felicidade.

À minha família, em especial minha mãe Dalci Saraiva dos Santos, meu pai Israel Ponciano Almeida e minha irmã Isabelle Ponciano Almeida, por todo apoio, carinho e principalmente os conselhos nos momentos mais difíceis desta árdua caminhada.

Agradeço aos meus amigos, em especial Elis Marina Almeida, Amanda Gonçalves da Silva, Igor Vieira Evangelista, Luíza Cardoso e Isabella Venâncio, que estiveram ao meu lado, independente das circunstâncias, e sempre me ouviram quando precisei. Me senti mais forte com vocês ao meu lado!

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Djenaine De Souza, minha orientadora, meus sinceros agradecimentos. Agradeço por todos os ensinamentos durante este tempo, por toda experiência compartilhada que serviram para acalmar minha ansiedade. Obrigada por sonhar junto comigo e não medir esforços para que este título fosse alcançado, obrigada pela paciência que teve com minhas dificuldades que surgiram no decorrer das etapas deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Nunes Correia e Prof.<sup>o</sup> Dr. Sérgio Antônio Spínola Machado pela avaliação deste trabalho no Exame de Qualificação e principalmente por toda contribuição para que fosse possível correções adequadas do trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa de estudos que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos do Laboratório de Eletroanalítica Aplicada a Biotecnologia e Engenharia de Alimentos (LEABE) por todo companheirismo e apoio. Independente das situações, sempre estiveram prontos para me ajudar e apoiar. Tornaram-se para mim uma família!

*“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”. (Leonardo da Vinci*



## Resumo

O consumo de produtos de origem animal, como carnes e seus derivados, aumentou mundialmente, principalmente em função do aumento da renda familiar, resultando um aumento na exigência por produtos cárneos de alta qualidade e seguros para os consumidores. Para isto, o emprego de aditivos alimentares possibilita a produção de produtos cárneos e derivados com propriedades sensoriais desejáveis, tais como cor, odor, sabor e textura, além de assegurar a qualidade e segurança alimentar. Dentre estes aditivos, nitrato e nitrito de sódio são as substâncias mais empregadas, pois atuam nos processos de cura de produtos cárneos. Entretanto, se empregados em concentrações inadequadas, estes compostos podem resultar na produção de compostos N-nitrosos, tais como N-nitrosaminas que, são aminas voláteis que podem estar relacionadas ao surgimento de problemas de saúde pública, incluindo o desenvolvimento de alguns tipos de câncer. Por isto, estes compostos devem ser monitorados para que a quantidade adicionada aos alimentos seja adequada, garantindo que somente os compostos permitidos por legislações específicas sejam empregados durante a preparação de produtos cárneos e outros tipos de alimentos industrializados. Desta maneira, neste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica envolvendo as produções científicas publicadas entre os anos de 2010 a 2021 e relacionadas ao desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas para identificação e quantificação de nitratos, nitritos e nitrosaminas em águas naturais e alimentos industrializados. Para isto foram consideradas a aplicação de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas, com ênfase na aplicação de técnicas eletroanalíticas. A avaliação das publicações foi realizada considerando-se as buscas nas bases de dados científicas *Science Direct*, *Scopus* e *Web of Science*, empregando-se como palavras chaves os termos *nitrites*, *nitrites*, ou *nitrosoamines* juntamente com os termos *chromatographic techniques*, ou *spectroscopic techniques* ou *eletronalytical techniques*. Assim, foram encontrados 268 artigos envolvendo o emprego de técnicas de eletroanalíticas, 169 artigos com a aplicação de técnicas espectroscópicas e 134 artigos envolvendo a aplicação de técnicas cromatográficas, para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em amostras de alimentos, bebidas e águas naturais.

**Palavras-chaves:** Nitrato. Nitrito. Nitrosaminas. Técnicas Cromatográficas. Técnicas Espectroscópicas. Técnicas Eletroanalíticas. Produtos Cárneos. Águas Naturais.

## Abstract

The animal origin products consumption, such as meat and meat products, has increased globally, mainly due to the increase in family income. As a consequence, the demand for high quality and safe meat products has become increasingly greater. In this way, the food additives use ensure these products desirable sensory properties, such as color, odor, taste and texture, besides that food quality and safety. Among these additives, sodium nitrate and nitrite are the most largely used substances, since that act in the curing processes of meat products. However, if used in inadequate concentrations, these compounds can result in the production of N-nitrous compounds, such as N-nitrosamines, which are volatile amines that may be related to the emergence of public health problems, including the development of some types of cancer. Therefore, these compounds must be monitored so that the amount added to food is adequate, ensuring that only the compounds allowed by specific legislation are used during the preparation of meat products and other types of processed foods. Thus, in this work, a literature review was carried out involving the scientific productions published between the year 2010 to 2021 and related to the development and application of analytical methodologies for the identification and quantification of nitrates, nitrites and nitrosamines in natural waters and industrialized foods. For this, the application of chromatographic, spectroscopic and electroanalytical techniques was considered, with emphasis on the application of electroanalytical techniques. The evaluation of the publications was carried out considering the searches in the scientific databases Science Direct, Scopus and Web of Science, using as keywords the terms nitrates, nitrites, or nitrosamines together with the terms chromatographic techniques, or spectroscopic techniques or electroanalytical techniques. Thus, 268 articles were found involving the use of electroanalytical techniques, 169 articles involving the application of spectroscopic techniques and 134 articles using the application of chromatographic techniques for detection of nitrates, nitrites and nitrosamines in samples of food, beverages and natural waters.

**Keywords:** Nitrate. Nitrite. Nitrosamines. Chromatographic techniques. Spectroscopic techniques. Electroanalytical techniques. Meat products. Natural Waters.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura química geral das N-nitrosaminas e suas respectivas estruturas de ressonância, com indicação das diferentes posições das duplas ligações entre nitrogênio e oxigênio ..... 18
- Figura 2 - Representação gráfica relacionando a quantidade de artigos encontrados na revisão bibliográfica considerando-se os anos de 2010 a 2021, com o emprego de técnicas instrumentais de cromatografia, espectroscopia e eletroanalítica para determinação de nitratos, nitrito e nitrosaminas em alimentos e bebidas..... 26
- Figura 3 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitratos em alimentos e bebidas..... 52
- Figura 4 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitritos em alimentos e bebidas..... 54
- Figura 5 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitrosoaminas em alimentos e bebidas. Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitritos em alimentos e bebidas..... 57

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Teores máximos no produto final (TMF), em mg/peso corpóreo, de nitritos e/ou nitratos de sódio e potássio para produtos cárneos industrializados considerando-se diferentes países ..... 17
- Tabela 2 – N-nitrosaminas voláteis e N-nitrosaminas não-voláteis e suas respectivas estruturas químicas e informações físico-químicas, tais como valor de densidade em meio aquoso, solubilidade em água, constante de dissociação ácida, toxicidade relacionando o valor de dose limite 50 e a concentração para risco de câncer ..... 20
- Tabela 3 – Aplicação de técnicas espectroscópicas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limite de detecção em um calculado num comprimento de onda específico e o tipo de amostra ..... 29
- Tabela 4 - Técnicas cromatográficas empregadas para a detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em e alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limite de detecção, tipo de amostra ..... 34
- Tabela 5 – Metodologias eletroanalíticas desenvolvidas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em amostras de alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limites de detecção calculados e aplicação em diferentes tipos de amostras..... 44
- Tabela 6 - Materiais empregados para preparação de eletrodos de trabalho e seus respectivos valores de pH onde podem ser empregados com seus respectivos intervalos de potencial onde podem ser empregados sem a interferência de reações paralelas de oxidação/redução do solvente 51

## SUMÁRIO

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	13
2	NITRATOS, NITRITOS E NITROSAMINAS.....	15
3	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE NITRATOS, NITRITOS E NITROSAMINAS.....	25
3.1	Técnicas Espectroscópicas.....	28
3.2	Técnicas Cromatográficas .....	33
3.3	Técnicas Eletroanalíticas .....	39
4	CONCLUSÃO .....	59
	REFERÊNCIAS.....	60

## 1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O século XIX, foi marcado por revoluções, descobertas, inovações e ainda trouxe o crescimento urbano decorrente do processo da industrialização, intensificada no final deste período. Desde então, as indústrias alimentícias buscam constantemente a elaboração e produção de alimentos com elevada qualidade sensorial (cor, aroma, textura e sabor), segurança alimentar e facilidade de preparação, quesitos principais exigidos pelos consumidores. Para obter estes objetivos, o uso de aditivos na produção de alimentos e bebidas, como pães, doces, sorvetes, embutidos cárneos, cerveja, sucos e refrigerantes, se tornou uma prática comum. Além disto, o uso destes aditivos também aumentam o tempo de prateleira de alimentos industrializados, proporcionam preservação de propriedades nutricionais e auxiliam na obtenção de características sensoriais desejáveis para cada tipo de consumidor (ZHANG et al., 2020).

De acordo com dados de uma Pesquisa de Orçamentos Familiares, desenvolvido pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, bebidas industrializadas, tais como sucos e refrigerantes, tiveram aumento no consumo diário per capita de 124,5 g / dia e 67,1 g / dia, respectivamente, nos anos de 2017 e 2018, considerando-se a população mais jovem (AGÊNCIA INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2020). Desta maneira, é evidente que os alimentos industrializados, que em sua grande maioria contêm aditivos alimentares, chegam com frequência à mesa de vários consumidores. A partir disso, é de responsabilidade dos órgãos fiscalizadores, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil, garantir a qualidade dos alimentos através do controle dos compostos químicos que são adicionados nas etapas de elaboração de produtos alimentícios.

Os aditivos alimentares, que são compostos químicos adicionados intencionalmente durante as etapas de produção de alimentos industrializados, são regulamentados por legislações específicas de cada país, de maneira a assegurar o controle de quais compostos são empregados, em quais tipos de alimentos e principalmente se as quantidades permitidas estão sendo respeitadas considerando-se o produto final (ONAOLAPO e ONAOLAPO, 2018). Adicionalmente, as legislações de todos os países proíbem o emprego de aditivos com a intenção de ocultar danos, encobrir falhas do processamento ou que possam enganar o consumidor final considerando-se características sensoriais e tecnológicas (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

No Brasil a Portaria n° 540-SVS/MS de 27 de outubro de 1997 publicado pela ANVISA, define aditivo alimentar, como (BRASIL, 1997):

*“qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Ao agregar-se poderá resultar em que o próprio aditivo ou seus derivados se convertam em um componente de tal alimento”*

Os aditivos podem ter finalidade nutricional (aditivos nutricionais) ou serem empregados para fins tecnológicos (aditivos alimentares). Assim, é necessário que a avaliação destes aditivos seja baseada no valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA). Com intuito de garantir fins tecnológicos, os aditivos alimentares podem atuar em etapas de processamento, preparação, ou embalagem, influenciando no controle de pH, estabilidade, homogeneidade, dentre outras funções (CODEX ALIMENTARIUS, 2016; RODRIGUES et al., 2013).

Os aditivos alimentares são classificados de acordo com suas funções específicas nos alimentos, tais como antioxidantes, corantes, emulsificantes, conservantes, espessantes, estabilizantes, adoçantes, dentre outros (FAO/ WHO, 2019), considerando-se normas internacionais do *Codex Alimentarius* e também da ANVISA.

Os aditivos empregados como conservantes alimentícios, como o acetato de sódio, o sorbato de potássio e os sais de nitrato e nitrito de sódio e potássio, são comumente utilizados pelas indústrias de produtos cárneos, panificação e laticínios, com objetivo de conservar estes e outros alimentos, garantindo o armazenamento por tempo maior, pois o emprego destes conservantes promovem a inibição do desenvolvimento de microrganismos, controlam reações enzimáticas indesejáveis, ajustam o valor de pH do alimento, e conseqüentemente diminui o desperdício e garante segurança alimentar (MOHAMMADZADEH-AGHDASH et al., 2019).

Contudo, o emprego irregular dos conservantes nitratos e nitritos, pode desencadear problemas de saúde aos consumidores, tais como diabetes, obesidade, inatividade física, e até o desenvolvimento de alguns tipos de câncer, estando este último relacionado à formação de compostos indesejáveis, como as nitrosaminas, durante o processamento industrial.

## 2 NITRATOS, NITRITOS E NITROSAMINAS

Na agricultura, os nitratos têm ampla aplicabilidade, podendo o nitrato de potássio estar naturalmente presente em vários alimentos *in natura*, tais como espinafre, beterraba e rúcula (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). O íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é a forma estável das estruturas de nitrogênio oxidadas, que por ação microbiológica poderá ser reduzido ao íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), e este ao passar por processos químicos ou biológicos poderá ser reduzido, levando à produção de vários compostos intermediários (ANTÓN e LIZASO, 2001).

Em relação à reatividade química, o nitrito é mais reativo em comparação ao nitrato, sendo esta reatividade favorecida em meios com valores de pH menores que 7 e aumento da temperatura durante etapas de produção, como por exemplo, da carne curada. Entretanto, o nitrito pode atuar como agente nitrosante, resultando na formação de compostos nitrosos como as N-nitrosaminas (ALAHAKOON et al., 2015). Por isto, muitos países, tais como os Estados Unidos da América (EUA), estabelecem limites máximos permitidos de nitrato e nitrito na água potável, de maneira que uma possível exposição inferior ao que foi recomendado, não cause prejuízos à saúde (ATSDR, 2017). Sendo assim, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) estabelece níveis máximos de nitritos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (1 ppm) e de nitratos  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (10 ppm).

Desde 1925, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) permite o emprego de nitrito como principal e mais eficiente agente responsável pela cura de carnes, entretanto, se o nitrato for empregado durante o processo de cura de carnes, este se reduz a nitrito. Por isto, de acordo com as regulamentações nos Estados Unidos, para embutidos cárneos e bacon, ocorre uma limitação de 156 ppm e de 120 ppm de nitrato e de nitrito, respectivamente (BEDALE, SINDELAR E MILKOWSKI, 2016).

De acordo com o estabelecido pela Agência das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação/Organização Mundial da Saúde (FAO/OMS), a Ingestão Diária Aceitável (IDA) ou ingestão tolerável de íons nitrito e nitrato deve ser equivalente a  $0 - 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0 - 3,7 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso corporal, respectivamente (BAGHERI et al., 2017). Além disto, a Agência Federal de Administração de Drogas dos EUA, recomenda diminuir os níveis de nitrito em produtos cárneos quando houver o aumento de



ingredientes destinados à conservação ou qualquer outro produto que não seja carne, mas que faça parte da formulação final do produto (RODRIGUES et al., 2013).

No Brasil, a ANVISA autoriza e estabelece restrições ao uso dos aditivos de forma que a ingestão diária, de determinado composto, não supere a IDA, à qual é calculada e estabelecida de acordo com o peso corporal do consumidor e o valor é estimado considerando-se estudos toxicológicos realizado em animais. Desta maneira, as recomendações resultam em uma ingestão diária de aditivos na dieta, em quantidades seguras durante toda a vida sem que cause risco à saúde do consumidor (CODEX ALIMENTARIUS, 2016).

Desta maneira, observa-se que cada país apresenta legislações que controlam quais aditivos podem ser empregados, em que tipo de alimentos e suas respectivas quantidades, garantindo a segurança alimentar, ou seja, o teor máximo no produto final (TMPF) de cada composto químico. Desta maneira, na Tabela 1 é apresentado o TMPF de nitrito e/ou nitrato de sódio ou potássio permitidos em produtos cárneos, assim como a identificação destes compostos através dos seu respectivos valores de Sistema Internacional de Numeração (INS), formado basicamente por três números, único mundialmente e devem obrigatoriamente estarem descritos na lista de ingredientes dos produtos.

Tabela 1 - Teores máximos no produto final (TMF), em mg/peso corpóreo, de nitritos e/ou nitratos de sódio e potássio para produtos cárneos industrializados considerando-se diferentes países

Países	TMPF	Aditivos	INS	Produto	Referência
<b>Brasil</b>	15 mg / 0,1 kg 30 mg / 0,1 kg	Nitrito de sódio ou potássio, Nitrato de sódio ou potássio	250 ou 249, 251 ou 252	Industrializados cozidos embutidos ou não	Brasil (2007), ANVISA (2019)
<b>Austrália</b>	1,125 mg / kg, 500 mg / kg			Carnes curadas secagem lenta	Hsu, Arcot e Alice Lee (2009)
<b>Alemanha</b>	100 mg / kg			NR	Honikel (2008)
<b>União Europeia</b>	100 mg / kg	Nitrito de sódio	250	Produtos à base de carne esterilizados	República (2008)
<b>Estados Unidos</b>	500 mg / kg, 200 mg / kg	Nitrato de sódio, nitrito de sódio	251, 250	Peixes defumados curados, salmão defumado	Bahadoran et al (2016)

Fonte: Elaborado pela Autora (2020).

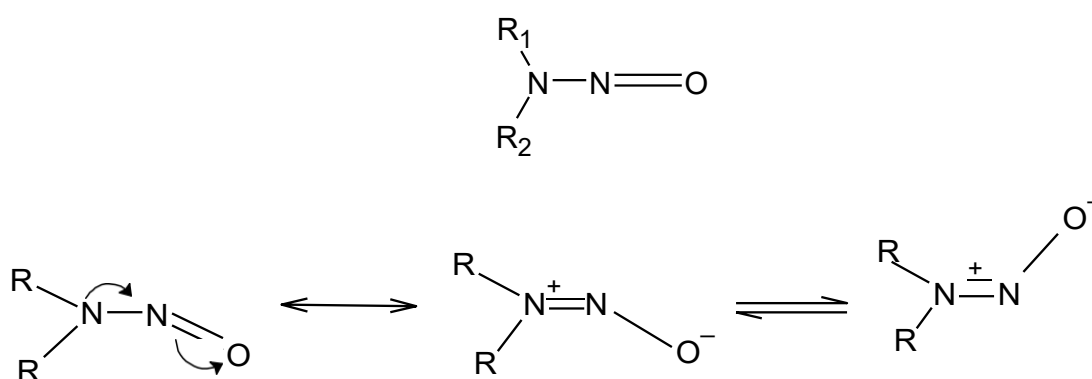
Como observado na Tabela 1, em todos os países os valores de TMPF permitido para os nitritos são inferiores aos TMPF permitidos para os nitratos, já que este primeiro apresenta maior reatividade. Devido a ingestão de nitritos e nitratos, os efeitos tóxicos principais que podem ocorrer, será a ocorrência / aumento de meta-hemoglobinemia e formação de compostos N-nitrosos (ANDRADE, 2004; ANTÓN & LIZASO, 2001). A indução da meta-hemoglobinemia é ocasionada devido a oxidação

da hemoglobina, o que levará a passagem de íons ferros ao estado férrico, impedindo consequentemente o transporte de oxigênio (TOYOHARA, 1989).

Desta maneira, constantemente as indústrias de produtos cárneos buscam alternativas para garantir as quantidades adicionadas e residuais destes sais, e por isto é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam aplicáveis e que possam indicar um produto seguro para comercialização. Identificar estes compostos, e principalmente a concentração que está sendo adicionada de forma intencional no alimento, deve ser fator controlável de forma rigorosa, pois, um pequeno desvio pode resultar em intoxicação alimentar e resultar reações adversas ao consumidor, além de poder levar a formação de compostos de nitrosaminas (DEKKER, 2002).

As N-nitrosaminas apresentam fórmula química geral  $R_2N-N=O$  e podem estar presentes em alimentos, medicamentos, cosméticos e até mesmo serem produzidas no próprio organismo humano. Quimicamente, estes compostos são provenientes de produtos N-nitrosos, formados a partir da associação de nitrogênio secundário como amina, amida e um agente nitrosante. A estrutura geral das N-nitrosaminas contém um grupo nitrosil ( $N=O$ ), onde o nitrogênio possui cinco elétrons na camada de valência, onde um par de elétrons está envolvido na dupla ligação com o oxigênio. A estrutura ressonante está apresentada na Figura 1 (YAHAYA et al., 2020).

Figura 1 – Estrutura química geral das N-nitrosaminas e suas respectivas estruturas de ressonância, com indicação das diferentes posições das duplas ligações entre nitrogênio e oxigênio

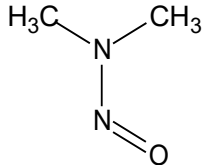
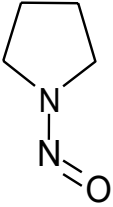
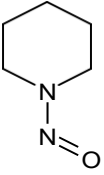


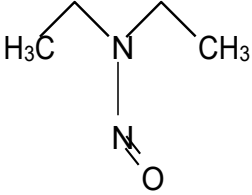
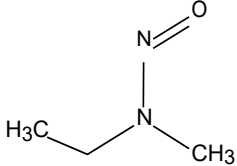
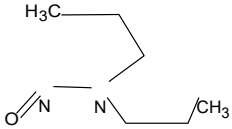
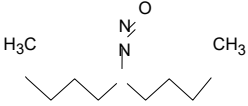
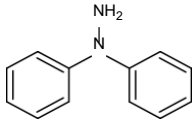
Fonte: Yahaya et al., (2020).

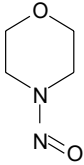
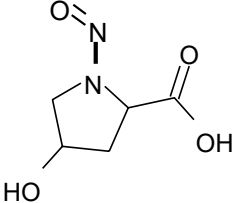
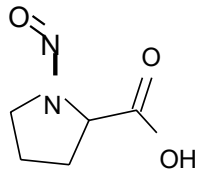
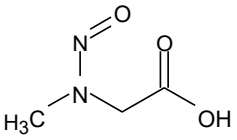
As diferentes nitrosaminas podem se formar a partir da substituição dos radicais ( $R_1$  e  $R_2$ ), como apresentado na fórmula química geral, resultando em dois grupos de compostos, ou seja, as nitrosaminas voláteis e as nitrosaminas não voláteis.

Algumas estruturas químicas das nitrosaminas voláteis e não voláteis, assim como informações físico-químicas destes compostos, como densidade, solubilidade em água, constante de ionização ( $pK_a$ ), além do grau de toxicidade a Dose Limite ( $LD_{50}$ ) que é a dose necessária para matar 50% de uma população em teste e a concentração relacionada ao risco de câncer estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – N-nitrosaminas voláteis e N-nitrosaminas não-voláteis e suas respectivas estruturas química e informações físico-químicas, tais como valor de densidade em meio aquoso, solubilidade em água, constante de dissociação ácida, toxicidade relacionando o valor de dose limite 50 e a concentração para risco de câncer

Nitrosaminas Voláteis							
Composto	Estrutura Química	Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Solubili- dade em água	pK <sub>a</sub> (esperado)	Toxicidade/ LD <sub>50</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentra- ção para risco de câncer (ng L <sup>-1</sup> )
N-nitrosodi- metilamina (NDMA)		74,10	1,006 g ml <sup>-1</sup> a 20 °C / 4 °C	1000 mg ml <sup>-1</sup> a 24°C	3,52	27 a 41 rato (oral)	0,7
N-nitrosopir- rolidina (NPYR)		100,1	1,085 a 25°C	52,9 g L <sup>-1</sup> (proprie- dade espe- rada)	3,3	125-1023 rato (subcu- tâneo, oral)	20,0
N-nitrosopi- peridina (NPIP)		114,2	1,063 a 18,5°C	76,5 g L <sup>-1</sup> a 24 ° C	-3,18 ± 0,20	200 rato (oral)	3,5

N-nitrosodie- tilamina (NDEA)		102,10	0,94 a 20,0°C	106,00 mg L <sup>-1</sup> a 24 °C	-3,14 ± 0,70	210 rato (oral)	0,2
N-nitrosome- tiletilamina (NMEA)		88,11	0,94 18,0 a 4 °C	3,40 mol L <sup>-1</sup>	-3,39 ± 0,70	90 rato (oral)	2,0
N-nitrosodi- propilamina (NDPA)		130,20	0,9163 a 20.0 °C	0,10 mol L <sup>-1</sup>	-3,18 ± 0,20	480 rato (oral)	5,0
N-nitrosodi- butilamina (NDBA)		158,20	0,9020 a 4 °C	1,27 g L <sup>-1</sup> a 24 ° C	-3,14 ± 0,70	1200 rato (oral)	6,0
N-Nitrosodi- fenilamina (NDPHA)		198,23	1,23 a 25 °C	35 mg L <sup>-1</sup> a 25 ° C	-5,83 ± 0,50	1825 rato (oral)	7000,0

N-nitroso-morfolina (NMOR)		116,10	1,283 (estimativa aproximada)	1,00	5,72 ± 0,20	282 rato (oral)	5,0
<b>Nitrosaminas Não-Voláteis</b>							
Composto	Estrutura Química	Peso Molecular (g Mol <sup>-1</sup> )	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Solubilidade em água	pK <sub>a</sub> (esperado)	Toxicidade/ LD <sub>50</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração/risco de câncer (ng L <sup>-1</sup> )
N-nitroso-hidroxirolina (NHPRO)		160,13	1,79	NR	3,02 ± 0,40 (prevista)	NR	NR
N-nitroso-prolina (NPRO)		144,13	0,79	NR	NR	5628 rato (oral)	NR
N-nitrososarcosina (NSAR)		118,10	1,57 (estimativa aproximada)	1,00	3,40 ± 0,10 (prevista)	5000 rato (oral)	NR

<p>ácido N-nitroso-tiazolidina-4-carboxílico (NTCA)</p>		162,17	NR	13,7 g L <sup>1</sup> (propriedade esperada)	2,42 a 3,50	NR	NR
<p>ácido N-nitroso-2-metil-tiazolidina-4-carboxílico (NMTCA)</p>		176,20	NR	NR	NR	NR	NR

Fonte: Adaptado de Mazari, Alaba e Saeed (2019).

NR = Não Reportado; LD = Dose Limite.



De acordo com Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), a NDEA e a NDMA, N-nitrosaminas voláteis, apresentam provável efeito carcinogênico para humanos, e com alto risco para desenvolvimento de câncer, respectivamente. Outros compostos, como, NPIP, NPYR, NMOR, também apresentados na Tabela 2, são classificados como possíveis carcinogênicos para humanos (GUSHGARI E HALDEN, 2018).

Estudos científicos indicam que cerca de 90% dos compostos de nitrosaminas apresentam potencial carcinogênico com diferentes níveis de carcinogenicidade, mas todos podem comprometer o funcionamento de alguns órgãos, como fígado, rins e pâncreas, os quais podem ser facilmente atingidos após a ingestão de alguns alimentos industrializados. Considerando-se produtos cárneos, a formação de nitrosaminas, é influenciada a partir da composição química e o tipo de processamento do alimento, as quais podem ocorrer devido adição em quantidades irregulares de sais de cura, como nitratos e/ou nitritos, especiarias, ervas (FLORES et al., 2019; MAZARI, ALABA e SAEED, 2019).

Algumas técnicas analíticas modernas permitem a identificação e quantificação de nitrito e/ou nitrato e N-nitrosaminas em alimentos e bebidas, garantindo a segurança em relação a desvios de concentrações ou adição de aditivos não permitidos por legislações, e assim, contribuem para segurança de alimentos.

Técnicas analíticas instrumentais sensíveis como as cromatográficas, eletroanalíticas e espectroscópicas, podem ser utilizadas para detecção de diferentes tipos de aditivos, incluindo conservantes. O emprego de quaisquer destas técnicas demandam uma mesma sequência operacional para a realização das análises, ou seja, etapas de amostragem, preparação, separação do analito, detecção, obtenção e análise dos resultados analíticos (VAZ JÚNIOR, 2010). Todas estas etapas influenciam significativamente a precisão, exatidão, sensibilidade, seletividade e robustez da análise química para identificar e quantificar o aditivo.

### 3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE NITRATOS, NITRITOS E NITROSAMINAS

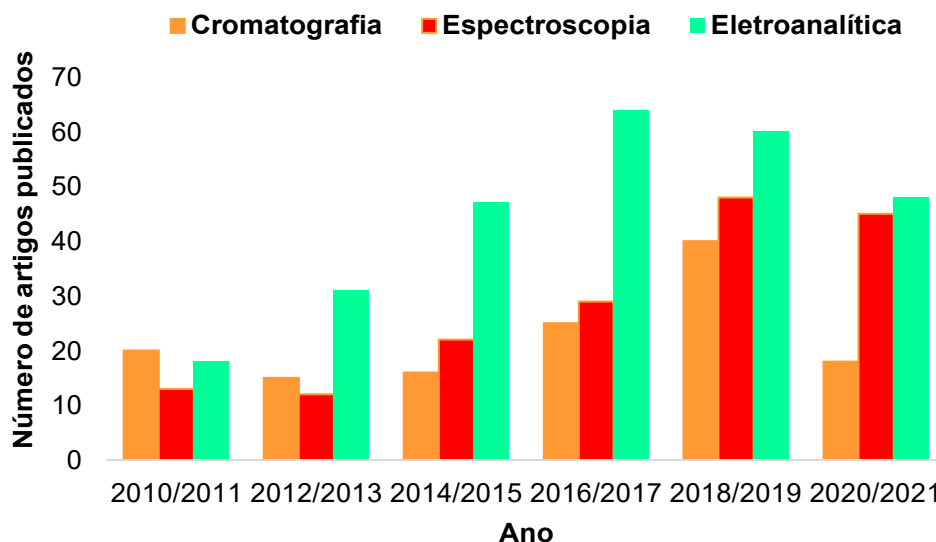
O desenvolvimento de métodos analíticos para detecção de compostos orgânicos e inorgânicos está em constante desenvolvimento por pesquisadores para a obtenção de métodos com maior confiabilidade analítica e uma adequada validação analítica, que possibilite aplicabilidade em amostras complexas como águas naturais, alimentos e fluidos biológicos. Além disto, cada técnica analítica desenvolvida apresenta custos e frequências analíticas específicas, necessidade de etapas de preparação de amostra mais ou menos complexa, necessidade de mão de obra qualificada, parâmetros analíticos como sensibilidade, seletividade e sensibilidade adequadas ao composto e à complexidade da matriz (WANG et al., 2017).

Técnicas analíticas instrumentais, como cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas, podem ser aplicadas para identificar e quantificar nitrito e/ou nitrato e N-nitrosaminas em alimentos e bebidas. Adicionalmente, também podem ser empregadas para esta finalidade a colorimetria que determina os compostos coloridos em uma solução ou amostra a ser analisada (WOOLLARD e INDYK, 2014; TROFIMCHUK et al., 2020) espectrofluorimetria, utilizando-se de detectores de excitação e emissão (GUO et al., 2013), espectrofotometria, envolvendo medidas qualitativas e quantitativas (ANDRADE et al., 2003) e quimioluminescência ocorrendo está a partir da aplicação de reação química (YIN et al., 2013 ; GILL, ZAJDA e MEYERHOFF, 2019).

Desta maneira, neste trabalho realizou-se um levantamento bibliográfico em bases de dados científicas, como o *Science Direct*, *Scopus* e o *Web of Science*, considerando-se o período de 2010 a 2021 para avaliação das técnicas e metodologias analíticas empregadas para a determinação de nitratos, nitritos e nitrosoaminas em alimentos e águas naturais. A busca bibliográfica empregou combinações de palavras-chave como, “*nitrite, nitrate, nitrosamines, analysis, determination, detection e quantification*”.

Os artigos selecionados envolvem aplicação de técnicas espectroscópicas, cromatográficas e eletroanalíticas com aplicação específica em amostras de alimentos, bebidas ou águas naturais. Assim, os artigos públicos publicados, relacionando cada técnica analítica, no período de 2010 a 2021, para os compostos de nitrato, nitrito e nitrosaminas, estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Representação gráfica relacionando a quantidade de artigos encontrados na revisão bibliográfica considerando-se os anos de 2010 a 2021, com o emprego de técnicas instrumentais de cromatografia, espectroscopia e eletroanalítica para determinação de nitratos, nitrito e nitrosaminas em alimentos e bebidas



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

As pesquisas realizadas no *Science Direct*, *Scopus* e o *Web of Science*, contabilizou 268 artigos com a aplicação de técnicas eletroanalíticas, contabilizaram 169 artigos com a aplicação de técnicas espectroscópicas e 134 artigos com o uso de técnicas cromatográficas, considerando-se a detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em alimentos, bebidas e águas naturais.

A partir da análise da Figura 2 observa-se que as técnicas eletroanalíticas foram as mais empregadas em relação as técnicas espectroscópicas e cromatográficas, considerando-se os anos de 2016 a 2019. Sendo assim, neste período as pesquisas corresponderam a percentuais em torno de 40% e 60%, resultando uma quantidade total de 264 artigos envolvendo a detecção de nitratos e nitritos. As nitrosaminas contribuem apenas com 5% dos trabalhos envolvendo eletroanalítica, o que contribuíram a 4 artigos somente. Considerando-se o uso de técnicas cromatográficas, para detecção dos compostos de nitrosaminas, observou-se um maior número de pesquisas publicadas entre os anos de 2018 e 2019, o que resultou em 16 artigos publicados.

Em uma análise detalhada destes trabalhos, considerando-se a detecção eletroanalítica de nitratos e nitritos, observou-se a predominância do emprego de técnicas voltamétricas, como voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada e a voltametria de pulso diferencial, além das técnicas potenciométricas, utilizando-se de eletrodos de íons seletivos modificados quimicamente. Para a detecção do nitrato, o emprego de biossensores, envolvendo a imobilização de enzimas como a nitrato redutase, foram também desenvolvidos e aplicados, resultando em uma detecção simples e prática para matrizes complexas como carnes e águas naturais (ALI, M. A. et al., 2017; DINÇKAYA et al., 2010; MASSAH e ASEFPOUR VAKILIAN, 2019; BACIU et al., 2017; GHEZAL et al., 2019; KUMAR et al., 2018; SUDARVIZHI et al., 2018).

Considerando-se o emprego de técnicas cromatográficas, observou-se a frequente detecção de nitrosaminas em amostras de alimentos, bebidas e águas naturais empregando-se a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS), proporcionando resultados analíticos com uma alta sensibilidade e baixo limite de detecção. Contudo, para a aplicação desta técnica analítica, é necessário a realização de etapas prévias de microextração em fase sólida para a extração dos compostos voláteis e semivoláteis das matrizes complexas de alimentos, bebidas, e águas naturais (ROASA, LIU e SHAO, 2019), dificultando a análise química e resultando em maior tempo e maior custo operacional.

Considerando-se o uso das técnicas espectroscópicas como as espectrofotométricas e colorimétricas, observou-se que foram desenvolvidas pesquisas para análise de nitrato e nitrito em amostras de alimentos e bebidas. Nestes trabalhos, observou-se que a detecção colorimétrica envolveu basicamente a reação de redução de nitrato em nitrito, e posterior detecção por meio da reação de *Griess*, onde é induzida a formação de compostos coloridos envolvendo o nitrito e reagentes específicos (GENTLE et al., 2011; MASSAH e ASEFPOUR VAKILIAN, 2019; MURRAY et al., 2017).

### 3.1 Técnicas Espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas envolvem medidas da interação da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de calor, energia elétrica, luz ou reação química com o analito de interesse. Nestas técnicas, as moléculas de interesse absorvem a radiação eletromagnética de comprimentos de onda específicos fazendo com que os elétrons sejam excitados, e ao retornarem ao estado fundamental liberem a energia absorvida na forma de luz, resultando no emprego de técnicas de emissão da radiação eletromagnética (SPECTROSCOPY TECHNIQUES, 2020; RAMAKRISHNAPPA, SURESHKUMAR e PANDURANGAPPA, 2020).

Para detecção de nitratos e nitritos, as técnicas espectroscópicas comumente envolvem a reação de nitrito com reagentes específicos que produzirão um composto colorido que absorve radiação eletromagnética na faixa do visível. A quantidade de absorção do produto da reação segue a lei da absorção, ou lei de *Beer*, na qual a absorvância de luz é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente.

Assim, a detecção de nitrato e nitrito envolve o ensaio de *Griess*, no qual o nitrito em meio ácido reage com sulfanilamida e N-(1-Naftil) etilenodiamina (NED), produzindo espécies coloridas que apresentem um máximo de absorção de radiação em torno de 550 nm, sendo este comprimento referentes a regiões do UV/Vis (Ultra-violeta/ Visível) (CHRISTIAN et al., 2014; WANG et al., 2017). Já o nitrato necessita ser primeiramente reduzido a nitrito, a partir da utilização de reagentes específicos e não tóxicos, ou seja, que não cause danos à saúde humana mesmo que em pequenas quantidades (LIN et al., 2020). Para detecção espectroscópica de compostos de nitrosaminas, normalmente é realizada a aplicação de métodos indiretos, com formação de fotoprodutos gerados a partir da aplicação da radiação UV (ALIZADEH e FAROKHCHEH, 2014).

Na Tabela 3 estão apresentados alguns trabalhos publicados que envolveram a aplicação de técnicas espectroscópicas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em alimentos e águas naturais. São apresentados alguns parâmetros relacionados à técnica espectroscópica empregada, condições de análise, limites de detecção (LD) calculados em comprimento de onda específico e aplicações específicas.

Tabela 3 – Aplicação de técnicas espectroscópicas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limite de detecção calculado num comprimento de onda específico e o tipo de amostra

<b>Nitrato / NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>					
<b>Ana-lito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Parâmetro analítico</b>	<b>Aplica-ção</b>	<b>Referência</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	EITF-RTA, EITF-PAS e ERD	Ácido salicílico (5%) (digestão ácida), ácido sulfúrico	$\lambda = 1200 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$	Repolho chinês	YANG et al., (2013)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Redução induzida por luz UV e coluna de Cd	Imidazol, pH 7,5 ADTP+TRIS, pH 7,7, SAA, EDN	$\lambda = 2,5 \text{ e } 3,4 \text{ }\mu\text{M}$	Água do mar	Guo et al., (2018)
KNO <sub>3</sub>	Espectroscopia UV-Vis	Surfactante TritonX 100 (50 ppm)	$\lambda = 200 \text{ nm ; LD} = 4 \text{ mg L}^{-1}$	Água	Gaurav, Devi e Bansod, (2015)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Colorimétrico	Tampão citrato	$\lambda = 515 \text{ nm; LD} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	Água do mar	Murray <i>et al.</i> , (2017)
KNO <sub>3</sub>	EITF – ERD	Matriz de Resina pH 0 a 14	$\lambda = 1300 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$ ; LD = 1,7 mg L <sup>-1</sup>	Água potável	Du, Ye e Dong, (2019)

Nitrito / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					
Analito	Técnica	Eletrólito	Parâmetro analítico	Aplicação	Referência
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Espectrofluorimetria de fase sólida	3 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> e 18 mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> pH 8,0	λ = 424 nm; LD = 10 ng L <sup>-1</sup>	Cerveja, suco de pêssogo e uva	Wang, Wu e Qin, (2017)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Colorimetria (diazotização de fenosafranina)	0,4 mol L <sup>-1</sup> HCl, fenosafranina 0,25 Mm	LD = 1 mg L <sup>-1</sup>	Linguiça, bacon, couve	Hou et al., (2020)
NaNO <sub>2</sub>	Colorimetria (corante metileno violeta 3 RAX) / espectrofotômetro	Ácido sulfanílico, reagente NED	λ = 555 nm; LD = 0,14 μM	Carne curada e vegetais	Rocha, Da, Petrucci e Cardoso, (2017)
NaNO <sub>2</sub>	Espectrofotômetro/ reação de diazo-acoplamento	Hexacianoferrato de potássio II, ácido sulfanílico, α-naftilamina	λ = 520 nm; LD = 0,4 mg kg <sup>-1</sup>	Carne processada, frango, porco	Casoni, Badiu e Frențiu, (2019)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fluorescência/ UV-Vis	Dimetilsulfóxido, HEPES pH 3,0	λ = 270 a 360 nm; LD = 0,1 μM	Recursos hídricos	Zhang, F. et al., (2018)

NaNO <sub>2</sub>	UV-irradiação de luz	ACBA	$\lambda = 400$ a $550$ nm; LD = $10$ n mol L <sup>-1</sup>	Água	Wang et al., (2018)
<b>Nitrosaminas/ R<sub>2</sub>N-N=O</b>					
<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Parâmetro analítico</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
NDMA	Fluorescência	Tiosulfato de sódio, pH 3,0/ HCl	PF = $11$ a $45$ ng L <sup>-1</sup>	Água potável	Yang et al., (2015)
NDPhA e DPhA	Fluorescência/ radiação UV-Vis e fluorimetria	Metanol, acetonitrila e água/ solventes	$\lambda = 127$ e $75$ nm LD = $8 \times 10^{-9}$ e $1 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup>	Água de poço	Alizadeh e Farokhchah, (2014)
NDMA	Irradiação UV	Cloroamina, dimetilamina clorada	$\lambda = 254$ nm; LD = $0,08$ n mol L <sup>-1</sup>	Água de piscina	Soltermann et al., (2013)

**Fonte:** Elaborado pela Autora (2021).

EITF-RTA, EITF-PAS e ERD = Espectrômetros Infravermelhos com Transformada de Fourier-reflexão total atenuada - Espectroscopia fotoacústica - Espectroscopia de Reflectância Difusa; ADTP = Ácido dietilenotriamina pentacético; TRIS = Tris-(hidroximetil) aminometano; SAA = Sulfanilamida; EDN = n – (1-naftil) etilendiamina; UV-Vis = Ultravioleta Visível; EITF – ERD = Espectrômetros Infravermelhos com Transformada de Fourier- Espectroscopia de Reflectância Difusa; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = Fosfato Monossódico; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> = Fosfato Dissódico; HCl = Ácido Clorídrico; HEPES = Agente tamponante de ácido sulfônico zwitteriônico; ACBA = Ácido 2-amino-6-clorobenzoico;  $\lambda$  = Comprimento de onda; LD = Limite de Detecção; PF = Potencial de Formação; NDMA = Nitrosodimetilamina; NDPhA = Nitrosodifenilamina; DPhA = Difenilamina.



Os trabalhos avaliados e apresentados na Tabela 3 mostraram que nitrato, nitrito e nitrosaminas são frequentemente analisados em águas naturais, mas também em produtos cárneos e outras bebidas. Contudo, a ingestão de água contendo estes compostos é a forma mais comum de contaminação com estes e outros compostos, por isso gera uma maior preocupação e conseqüentemente, maior número de pesquisas e publicações científicas.

Valiente, Gómez-Alday e Jirsa (2019) empregaram a espectrofotometria com base na reação de Griess, descrita anteriormente, para o monitoramento da concentração de nitrato em águas naturais. Neste trabalho, os autores empregaram também alguns compostos como cátions metálicos, vanádio III e cádmio, cloreto de vanádio, solução de sulfanilamida, etileno-diamino-tetra-acético (EDTA) e citrato de sódio. Após otimização dos parâmetros experimentais obteve-se um valor de LD de  $0,55 \mu\text{mol L}^{-1}$  e empregando-se o método de adição padrão em amostras de águas hipersalinas, e calculou-se a concentração de nitrito observando valores abaixo do LD previamente calculado e a eficiência de recuperação de nitrato variou de 93% a 100%. Desta maneira, observaram que o método proposto apresentou boa seletividade, simplicidade e rapidez para a determinação de nitrato em águas salinas; entretanto, a utilização do cloreto de vanádio, como um dos agentes redutores, promoveu uma diminuição na eficiência da absorvância medida.

Casoni, Badiu e Frentiu (2019) identificaram nitrito empregando-se a técnica espectrofotométrica após a reação de diazo-acoplamento, uma modificação da reação de acoplamento diazo de Griess. Para isto, o nitrito reagiu com ácido sulfanílico e o composto formado acoplado com 1-naftilamina para formação de um azo-corante. Após a reação e a otimização das condições de análise espectrofotométrica, obtiveram um LD de  $0,4 \text{ mg Kg}^{-1}$  e eficiência de recuperação próxima de 100%. A concentração de nitrito foi avaliada em amostras de produtos cárneos como salame e salsicha, e os valores observados se encontraram abaixo do valor permitido pela legislação da Comissão Europeia ( $150 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

### 3.2 Técnicas Cromatográficas

As técnicas cromatográficas são responsáveis pela separação de compostos em misturas complexas, nas quais são empregadas uma coluna cromatográfica com fase estacionária fixa e uma fase móvel, que é responsável pela eluição e separação dos compostos presentes na mistura. Em função da diferença de mobilidade dos componentes da amostra entre essas duas fases, ocorre a separação e posterior detecção de cada um destes componentes em um detector específico, cada um dos compostos em são identificados em um tempo diferente, chamado de tempo de retenção.

A cromatografia pode ser classificada de acordo com a fase móvel utilizada como gasosa, líquida ou com fluido supercrítico. De forma geral, quando um gás inerte é empregado como gás de arraste o processo de separação consiste na aplicação da cromatografia gasosa (CG), se a fase móvel for um líquido constituído por solvente orgânico e /ou solução aquosa que é bombeado por bombas específicas define-se o uso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (SCOTT, 1995; SKOOG et al., 2006).

A CLAE é comumente aplicada para detecção direta de nitratos e nitritos, pois não necessita da utilização de reagentes específicos para modificação e/ou derivatizações da espécie de interesse. Na CLAE o detector mais comum é o de UV-Vis, onde o nitrato e o nitrito são avaliados em faixas específicas de comprimento de onda na região do UV (SINGH et al., 2019).

Já as N-nitrosaminas, principalmente as voláteis, também são analisadas empregando-se a CG com detecção por quimiluminescência ou por espectrometria de massa (NAWROCKI e ANDRZEJEWSKI, 2011; VRZAL e OLŠOVSKÁ, 2019).

Na Tabela 4 são apresentadas algumas pesquisas que empregaram técnicas cromatográficas para a detecção de nitrato, nitrito e compostos N-nitrosos em diferentes amostras de alimentos e águas naturais, indicando alguns parâmetros experimentais (tipo de cromatografia empregada, constituição de fase móvel e fase estacionária), parâmetros analíticos (LD), e tipo de amostra em que as análises foram realizadas.

Tabela 4 - Técnicas cromatográficas empregadas para a detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em e alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limite de detecção, tipo de amostra

Nitrato / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
Analito	Técnica	Condições	Parâmetro analítico	Aplicação	Referência
KNO <sub>3</sub>	HS CG/ MS de diluição isotópica e CI/ UV-Vis	FM: He(g), taxa de fluxo (1,1 mL min <sup>-1</sup> ) FM: carbonato isocrático, taxa de fluxo (1 mL min <sup>-1</sup> )	LD = 2 µg g <sup>-1</sup>	Vegetais congelados	Campanella, Onor e Pagliano, (2017)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CLAE/ UV-Vis IPC/ UV	Taxa de fluxo (0,7 ml min <sup>-1</sup> ) FM: acetonitrila e hidrogenofosfato disódico, brometo de tetrabutilamônio	LD = 27,4 ng mL <sup>-1</sup> e 0, 0006 ng ml <sup>-1</sup>	Carne curada	Abdulkair, Elzupir e Alamer, (2018)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	UPLC-ESI/ MS	FM: metanol e água, taxa de fluxo (0,2 mL min <sup>-1</sup> )	LD = 0,021, 0,033, 0,029, 0,020 (µg L <sup>-1</sup> )	Água potável microfiltrada	Khan et al., (2021)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HS CG/MS de diluição isotópica	FM: He(g), taxa de fluxo (1,2 mL min <sup>-1</sup> )	NR	Legumes processados e frescos	Pagliano e Mester, (2019)

Nitrito / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					
Analito	Técnica	Condições	Parâmetro analítico	Aplicação	Referência
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPAEC CI/ CD	Eluente: NaOH e água	LD = 0,015 e 0,046 mg L <sup>-1</sup>	Subprodutos de açúcar	Antczak-Chrobot, Bağ e Wojtczak, (2018)
NaNO <sub>2</sub>	CLUAD – MS	dodecil sulfato de sódio, acetonitrila, coluna: BEH C18	LD = 0,114 mg kg <sup>-1</sup>	Carnes proces- sadas	Siddiqui et al., (2018)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CLUAD – ESI/MS	eluição isocrática/ meta- nol em água, coluna: BEH C18	LD = 0,04 µg L <sup>-1</sup> e 0,03 µg L <sup>-1</sup>	Água engarra- fada comercial e metropolitana	Khan et al., (2016)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CI portátil/ DEL UV	Eluente: KOH, coluna: AG15	LD = 0,005 mg L <sup>-1</sup> e 0,040 mg L <sup>-1</sup>	Águas naturais	Murray et al., (2020)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HS CG/ ioni- zação de chama	Gás transportador: Nitro- gênio, coluna: DB-5	LD = 0,46 µg L <sup>-1</sup>	Água de super- fície	Zhang, S. X. et al., (2018)

$\text{NO}_2^-$	Cl/Condutividade elétrica	Coluna analítica de ânions e de proteção: AS19, AG19	LD = 1 mg kg <sup>-1</sup>	Sal	Ning e Zhang, (2014)
<b>Nitrosaminas/ R<sub>2</sub>N-N=O</b>					
<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Condições</b>	<b>Parâmetro analítico</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
NDMA, NMOR, NPYR, NPIP, NDEA, NDBA	CG/ MS	Metanol, pH (7,4) ajustado com NaHCO <sub>3</sub>	LD = 1,5, 0,4, 1,5, 1,0, 1,0, 1,7 ng L <sup>-1</sup>	Água	Jurado-Sánchez, Ballesteros e Gallego, (2010)
NDMA, NDEA, NDPA, NPYR, NPIP, NDBA	CG x CG-NCD	Metanol, diclorometano, hexano, BPX5 e BPX50	LD = 1,82,1,86 1,54,1,75 1,70,1,68 Pg	Carne e vegetais grelhados	Kocak et al., (2012)
NDMA, NDEA, NPIP, NDBA	CG-MS/ HS-SPME	Gás de arraste: Gás He pH 3 a 3,5	LD = 0,35 e 1,0 g L <sup>-1</sup> , 0,12 e 0,4 g L <sup>-1</sup>	Vinho tinto	Lona-Ramirez et al., (2016)

NDMA, NDEA, NDPA, DMDPN, NPIP, NDBA, NDTMA, NEA, NDPhA	CLAE/ UV	Poli (GMA-DVB), FE: acetonitrila, FM: água	LD = 0,009, 0,021, 0,031, 0,049, 0,038 g L <sup>-1</sup>	Picles	Liu et al., (2016)
NDMA, NDBA, NDPA, NMEA, NDEA, NPYR, NPIP	CLAE/ MS	Mistura de ácido acético, éter metil terc-butílico, metanol, ácido acético, ARC-18	LD = 0,075 a 0,1 mg L <sup>-1</sup>	Águas recicla- das e ambien- tais	Alexandrou, Bowen e Jones, (2019)
NDBA, NDPA, NDEA, NPYR	CLAE/ DFL	Metanol, ácido acético, acetonitrila, C18	LD = 1,3 a 2,5 ng L <sup>-1</sup>	Produtos ali- mentícios	Zhao et al., (2016)

**Fonte:** Elaborado pela Autora (2020).

HS CG/ MS = Cromatografia Gasosa com um detector de espectrômetro de massa e Hadspace; CI/ UV-Vis = Cromatografia Iônica/ detector Ultravioleta-Visível; IPC/ UV = Cromatografia de par Iônico/ Ultra Violeta; FM = Fase Móvel; CG/C-IRMS = Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa de Razão Isotópica de Combustão; CI-CD = Cromatografia Iônica com Detector de Condutividade; CLUAD-MS = Cromatografia Líquida de Ultra Alto Desempenho com Detector de espectrômetro de massa; CLUAD-ESI/MS = Cromatografia Líquida de Ultra Desempenho/ Espectrometria de Massa; NaOH = Hidróxido de Sódio; BEH = Híbrido com Ponte de Etileno; CI-DEL UV = Cromatografia líquida com Diodo Emissor de Luz e detector Ultravioleta; HS CG /ionização de chama = Cromatografia gasosa-Hadspace (espaço vazio); NaHCO<sub>3</sub> = Bicarbonato de Sódio; CI/Condutividade elétrica = Cromatografia Iônica; CG x CG-NCD = Cromatografia gasosa com sistema de detecção por quimioluminescência de nitrogênio; CG-MS/ HS-SPME = Cromatografia Gasosa Acoplada com um detector de Espectrômetro de Massa com Micro Extração de Fase Sólida; CLAE/ UV = Cromatografia Líquida de Alto Desempenho com detector Ultravioleta; UPLC-ESI/ MS = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa por Ionização por eletrospray; CLAE/ DFL = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Fluorescência; LD = Limite de Detecção; He = Hélio; NDMA = Nitrosodimetilamina; NMOR = Nitrosomorfolina; NPYR = Nitrosopirrolidina; NPIP = Nitrosopiperidina; NDEA = Nitrosodietilamina; NDBA = Nitrosodibutilamina; NDPA = Nitrosodipropilamina; DMDPN = Nitroso-di-isobutilamina; NDTMA = Nitroso-n-di-(3,5,5-trimetilhexil amina); NSC137 = Nitroso-n-metilnilini.

Assim, de acordo com as informações apresentadas na Tabela 4, observou-se a aplicação das técnicas cromatográficas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosoaminas em diferentes tipos de amostras. Dentre os trabalhos apresentados, Siddiqui et al. (2018) empregaram a CLAE com espectrometria de massa como detector do teor de nitrito de sódio. Para isto empregaram como fase móvel soluções de acetonitrila e dodecil sulfato de sódio, obtendo valores satisfatórios de recuperação do nitrito. O valor de LD calculado, a partir da consideração de seis amostras em branco e com adição de nitrito de sódio em baixos níveis de concentração, foi  $0,114 \text{ mg Kg}^{-1}$  com 100% a 103% de recuperação do nitrito em amostras de carnes processadas.

Wang et al. (2016) empregaram a CLAE com detector de fluorescência para a determinação de nitrito etapas de derivatização do nitrito com 2,3-diaminonaftaleno em meio ácido para produção do composto fluorescente 2,3-naftotriazol. A fase móvel empregada na separação foi constituída por água e acetonitrila, resultando em um método relativamente simples. Desta maneira, o valor de LD calculado foi  $0,114 \text{ mg Kg}^{-1}$  e o método se mostrou confiável, quando aplicado em amostras de alimentos, como leite e carnes, ainda, onde a faixa de recuperação obtida para o nitrito foi de 113%.

Considerando-se a determinação cromatográfica de compostos N-nitrosos, observou-se que comumente é realizada a análise simultânea de várias nitrosaminas em alimentos, bebidas e águas naturais ou residuárias. Neste contexto, Fan e Lin (2018), determinaram sete N-nitrosaminas voláteis, empregando etapas de microextração em fase sólida, seguida pela detecção com GC-MS, permitindo a análise simultânea dos analitos. Gás hélio, de alta pureza, foi usado como gás de arraste em fluxo constante, auxiliando na aplicação da metodologia em amostras de água potável e cerveja, a qual indicou maior concentração de NDMA em água potável em comparação com as demais N-nitrosaminas e na cerveja o NPIP foi detectado em maior concentração. Os valores de LD calculado variaram de 6 a  $15,7 \text{ ng L}^{-1}$ .

### 3.3 Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas possibilitam a identificação e quantificação de vários compostos químicos de forma mais prática e econômica em relação ao emprego das técnicas espectroscópicas e cromatográficas, pois não necessitam de etapas complexas de preparação de amostra, além de garantir rapidez e alta sensibilidade para detecção de analitos de diferentes classes químicas (BAGHERI et al., 2017).

Em processos envolvendo a eletroquímica, medições específicas ocorrem na interface eletrodo-solução. Medidas potenciométricas e potenciostáticas são dois tipos importantes de técnicas dentro dos estudos da eletroquímica, sendo esta última uma técnica de potencial controlado, que leva a espécie química a ganhar ou perder elétrons a partir de reação de oxidação/redução, resultando no surgimento de corrente elétrica devido à dinâmica de transferência de elétrons (WANG et al., 2017).

Assim, a revisão bibliográfica mostrou que técnicas eletroanalíticas como a Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria de Onda Quadrada, são frequentemente empregadas para detecção e quantificação de compostos químicos, como os aditivos alimentares garantindo parâmetros analíticos satisfatórios, principalmente considerando-se seletividade e sensibilidade.

O modo de aplicação de pulsos de potenciais caracteriza o tipo de técnica voltamétrica aplicada ao sistema. Na técnica de VC ocorre a aplicação de potencial inicial, e assim, ocorre uma varredura linear em função do tempo. A aplicação desta técnica, garante reconhecimento detalhado do tipo de sistema redox, ou seja, permite obter informações quanto a termodinâmica do processo redox, cinética de reação de transferência de elétrons, ocorrência de processos de adsorção e reprodutibilidade de eletrodos. Porém, na Voltametria Cíclica a corrente capacitiva tende a ser somada, o que seria uma desvantagem para a aplicação da técnica, pois pode interferir no processo de transferência de elétrons e conseqüentemente na sensibilidade da técnica (SCHOLZ, 2010; WANG, 2006).

As técnicas de Voltametria de Pulso diferencial e Voltametria de Onda Quadrada, envolvem a aplicação de pulsos de potencial. Sendo assim, ambas apresentam capacidade de minimizar a corrente capacitiva formada no processo, permitindo aumento na sensibilidade. Porém, a técnica de Voltametria de Pulso diferencial se mostra limitada para baixas velocidades de varredura de potencial, comprometendo a



quantidade de pulsos por tempo (SCHOLZ, 2010; WANG, 2006). Por sua vez, a técnica de Voltametria de Onda Quadrada, garante uma maior sensibilidade e seletividade ao sistema quando comparada a VPD, pois permite a aplicação de maior número de pulsos por unidade de tempo. Assim, torna-se possível otimizar a velocidade efetiva das análises por meio da manipulação dos parâmetros da técnica, como o incremento de varredura de potencial ( $\Delta E_s$ ), frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) e a amplitude de pulsos de potencial ( $a$ ) (CHEN LEGRAND, BARUS E GARÇON, 2017).

Para a realização dos estudos voltamétricos, a variação de potencial elétrico é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, resultando em uma reação redox na interface entre eletrodo-solução. Para que esta reação, considerada não espontânea, ocorra de maneira satisfatória, é preciso uma escolha adequada do material que será constituído o eletrodo de trabalho, de forma que este apresente características como baixa toxicidade, boa reprodutibilidade da superfície e boa condutividade elétrica, além de garantir um baixo custo de fabricação (WANG, 2006).

Assim, eletrodos sólidos constituídos por materiais eletricamente ativos, podem ser preparados a partir de diferentes materiais, tais como platina, ouro, cobre, prata, carbonos, mercúrio, dentre outros. Eletrodos quimicamente modificados também podem ser aplicados para detecção de nitratos e nitritos em diferentes amostras resultando em sinais elétricos que são proporcionais às concentrações destas espécies químicas. Geralmente, o nitrato está envolvido em reações de redução, e o nitrito em ambas as reações, de redução ou de oxidação (GUADAGNINI e TONELLI, 2013; KOZUB, REES e COMPTON, 2010).

Ding et al. (2016) aplicaram a VC e um eletrodo de grafite poroso modificado com quitosana e dopado com ferro para detecção de nitrito. O eletrólito de suporte tampão fosfato e amostras de nitrito foram misturadas e a concentração hidrogeniônica do meio foi ajustada em pH 7,0. Resultados de VC indicaram que as correntes de pico foram proporcionais à velocidade de varredura de potenciais, além de ter apresentado linearidade em uma faixa de concentração de 0,2 a 0,8 m mol L<sup>-1</sup>. O valor de LD calculado foi de 8,1 x10<sup>-3</sup> mmol L<sup>-1</sup>, a partir da determinação de nitrito em água potável.

Mumtarin et al. (2020) empregaram a VPD e um eletrodo de platina com cobre depositado em sua superfície para a detecção de íons nitrato. Para isto, foi necessário um tratamento químico de maneira a remover óxidos de cobre (I e II), que poderiam

interferir na reação desejável de redução de nitrato. Assim, observou-se que o eletrodo modificado favoreceu o efeito catalítico para a reação de interesse. Para obtenção de melhor desempenho de detecção, concentrações variáveis de nitrato em soluções de KCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), foram registradas entre faixas de concentração de  $0,12$  e  $4,75 \text{ mmol L}^{-1}$ . Além disso, o LD no processo de redução de nitrato a nitrito foi calculado e correspondeu a  $0,159 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . A eficiência do eletrodo avaliada para a detecção de nitrato em amostras de águas de torneira, empregando-se o método de adição padrão, resultando em uma recuperação de 100% a 102%.

Bui et al. (2016), realizaram a detecção de nitrato e mercúrio empregando-se as técnicas Voltametria de Pulso Diferencial e a Voltametria de Redissolução anódica de Pulso Diferencial (VRPD) e sensores eletroquímicos descartáveis à base de papel carbono em combinação com nanopartículas de ouro e selênio. Para detecção de íons nitrato, as nanopartículas de ouro auxiliaram como materiais catalisadores para redução de nitrato na superfície do sensor desenvolvido. Assim, a partir disso, na presença de concentrações de nitrato em solução de KCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi possível calcular o valor de LD de  $8,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . A metodologia foi aplicada para detecção de nitrato em amostras de água do lago e de escoamento agrícola, e os resultados da detecção se mostrou preciso, com variação de 107% a 113% para o parâmetro de recuperação de nitrato nas amostras de águas analisadas.

Bagheri et al. (2017), empregaram a VOQ para a detecção simultânea e individual de nitrato e nitrito empregando-se eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de cobre, nanotubos de carbono de parede múltipla e óxido de grafeno reduzido. Este sistema permitiu a realização de análises em concentrações pequenas dos analitos, onde foi obtido resultado voltamétrico a partir da reação catalítica para nitrato e nitrito, considerando-se o emprego de soluções de sulfato de sódio e ácido sulfúrico pH 3,0, e uma faixa linear de concentração de nitratos e nitritos de  $0,1$  a  $75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . Com as condições experimentais otimizadas, os valores de LD foram correspondentes a  $20 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $30 \text{ nmol L}^{-1}$  para nitrato e nitrito, respectivamente. Para validar a eficiência da metodologia, esta foi aplicada em amostras de água mineral, torneira, e alimentos, como o salame, salsichas e queijo, onde se observou valores satisfatórios de taxa de recuperação para nitritos e nitratos, correspondendo a 98% e 102%, respectivamente. Além disso, o eletrodo se mostrou seletivo em estudo de interferentes de íons comuns, como potássio, sódio, cálcio, os quais são susceptíveis de serem encontrados em águas naturais.

Suma et al. (2019) aplicaram VOQ para quantificação de nitrito, considerando-se a oxidação do analito sobre superfície de um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e polianilina-arsenomolibdato. Para os procedimentos analíticos e aplicação da técnica voltamétrica otimizada, a solução de sulfato de sódio e ácido sulfúrico pH 4,0 foram empregados como eletrólitos de suporte, resultando em um valor de LD de  $10,71 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; além do aumento de corrente de pico, em baixos valores de potencial. O eletrodo desenvolvido foi aplicado para determinação de nitrito em amostras de casca de pepino e água de diferentes fontes, resultando em um procedimento analítico com boa seletividade. A presença de possíveis compostos catiônicos e aniônicos, como o potássio, sódio e nitratos foram avaliados como possíveis interferentes. Além destes, também foram analisados o ácido ascórbico e os íons perclorato, na concentração de  $600 \text{mmol L}^{-1}$ , os quais resultaram na diminuição da resposta de corrente provenientes da reação de nitratos e nitritos.

Bommireddy e Palathedath (2020) empregaram grafite de lapiseira modificado com nanoestruturas bimetálicas de cobre e prata na presença dos surfactantes Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), Triton e CTAB e detecção amperométrica para determinação de nitrato. Eles observaram que a presença de SDS em eletrólito KOH  $0,1 \text{mol L}^{-1}$  e pH próximo 10 possibilitou a obtenção de picos voltamétricos mais sensíveis e estáveis considerando-se a redução do nitrato. Além disso, foi possível obter baixo LD, cerca de  $34,0 \text{nmol L}^{-1}$ . O sensor desenvolvido foi aplicado em águas poluídas e em instalações de desnitrificação e como forma de validação do parâmetro de seletividade, e foram realizados estudos de interferentes que são comuns em águas, como o íon nitrito e o cloro, os quais não apresentaram resposta de corrente significativa em relação analito.

Ramakrishnappa, Sureshkumar e Pandurangappa (2020) empregaram a VC e um eletrodo de trabalho constituído por esferas de carbono vítreo modificadas com óxido de cobre em substrato de grafite pirolítico para detecção e estudo de reação de oxidação e redução de nitrito e nitrato. Em meio de ácido perclórico e perclorato de sódio, calculou-se valores de LD de  $1,032 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $2,038 \mu\text{g L}^{-1}$  para nitrato e nitrito, respectivamente. Este sistema foi aplicado para análise de sucos de frutas e em solos. Nas amostras de sucos de frutas observou-se que alguns carboidratos, como a glicose, influenciaram nas respostas de corrente do analito; entretanto, a oxidação da glicose ocorreu em intervalos de potenciais distintos do nitrito, indicando a boa seletividade da metodologia proposta.

Na Tabela 5 estão apresentados alguns trabalhos que empregaram técnicas eletroanalíticas para detecção de nitrato, nitrito e compostos N-nitrosos em diferentes amostras de alimentos e águas, indicando algumas informações como o eletrólito de suporte e eletrodo de trabalho empregados, bem como os valores de LD calculados.

Tabela 5 – Metodologias eletroanalítica desenvolvidas para detecção de nitratos, nitritos e nitrosaminas em amostras de alimentos, bebidas e águas naturais, com indicação da técnica específica empregada, das condições experimentais de análise, limites de detecção calculados e aplicação em diferentes tipos de amostras

Nitrato / $\text{NO}_3^-$						
Analito	Técnica	Eletrodo de trabalho	Eletrólito de suporte	Parâmetro analítico	Aplicação	Referência
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{Hg}^{2+}$	VPD e VRPD	Eletrodo de papel carbono/ PEG-SH / SePs / AuNPs	KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	LD = 8,6 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Água do lago e es- coamento agrícola	Bui et al., (2016)
$\text{NaNO}_3$	VPD	Cu baseado em na- nofios	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup>	LD = 1,35 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Água de torneira e rio	Liang, Zheng e Liu.,(2016)
$\text{NO}_3^-$	VC e VVL	CuWNEE	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1m mol L <sup>-1</sup>	LD = 1,7 a 3,0 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Água mineral en- garrafada	Stortini et al., (2015)
$\text{NO}_3^-$	VPD	GCE/ PdNCs-PPy	PBS 0,1 mol L <sup>-1</sup>	LD = 0,74 a 2,48 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> 1	Água subterrânea e água encanada	Mahmoudian et al., (2015)

$\text{NO}_3^-$	VOQ	Au/AgNPs	$\text{KNO}_3$	$\text{LQ} = 0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$	Água do mar e solução de cloreto	Chen Legrand, Barus e Garçon, (2017)
$\text{NO}_3^-$	EBP	DVD/ Cu e Pd	0,05 mol L <sup>-1</sup> de $\text{CuSO}_4$ , 0,1 mol L <sup>-1</sup> de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{LD} = 0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$	Água mineral, solo agrícola, vegetais	Naser-Sadrabadi e Zare, (2019)
<b>Nitrito / <math>\text{NO}_2^-</math></b>						
<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Eletrodo de trabalho</b>	<b>Eletrólito de suporte</b>	<b>Parâmetro analítico</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
$\text{NaNO}_2$	Amperometria-VC	SPCE-PEDOT-FePc – MWCNT	PBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 6,0	$\text{LD} = 71 \times 10^{-9} \text{mol L}^{-1}$	Água de torneira	Lin et al., (2010)
$\text{NaNO}_2$	Amperometria	GCE/ Cu-NDs-RGO	PBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 2,0	$\text{LD} = 0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$	Água de rio	Zhang et al., (2013)
$\text{NaNO}_2$	VPD	CPE/ PVI	PBS pH 4,0	$\text{LD} = 9 \times 10^{-8} \text{mol L}^{-1}$	Salame, linguiça e mortadela	Yildiz et al., (2014)

$\text{NO}_2^-$ e lo- dato	Amperome- tria	GCE/ PEDOT/Au/GO	PBS 0,025 mol L <sup>-1</sup> pH 6,86	LD = 0,53 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> e 0,62 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Água	Ali et al., (2017)
$\text{NaNO}_2$	VOQ	G/My-SWCNT/ Nafion	PBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 7,0	LD = 0,95 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Linguíças suínas	Turdean e Szabo, (2015)
$\text{NaNO}_2$	VPD	SPCE-ERGO / AuNPs	PBS 0,2 mol L <sup>-1</sup> pH 4,0	LD = 0,13 $\mu$ mol L <sup>-1</sup>	Água potável, car- nes processadas e produtos aquáticos	Jian et al., (2018)
<b>Nitrosaminas/ R<sub>2</sub>N-N=O</b>						
<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Eletrodo de trabalho</b>	<b>Eletrólito de su- porte</b>	<b>Parâmetro analítico</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
NPYR, NDEA	VC e impe- dância ele- troquímica	Xerogel de Carbono	Monoetanolamina/ N-nitrosaminas com cloreto de sódio	NR	Solução aquosa de amina	Thompson et al., (2019)
NDMA	VOQ	DDB	PBS pH 2,2	LD = 0,07 $\mu$ g L <sup>-1</sup>	Vegetais orgânicos e convencionais	Coffacci et al., (2013)

NDMA	Impedância Eletroquímica	ECV/ MIP e NIP	PBS	LD = 0,85 $\mu\text{g}$ $\text{L}^{-1}$	Água potável	Cetó et al., (2016)
------	-----------------------------	----------------	-----	--	--------------	---------------------

**Fonte:** Elaborado pela Autora (2020).



PEG-SH / SePs / AuNPs = Poli (etileno glicol) metiltio/ Partículas de Selênio/ Nanopartículas de Ouro; CuWNEE = Conjunto de eletrodos de nanofios de cobre; GCE/ PdNCs-PPy = Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Nanopartículas de Paládio Revestidos com Polipirrol; Au/AgNPs = Ouro modificado com Nanopartículas de Prata; DVD/ Cu e Pd = Disco Versátil Digital modificado com Cobre e Paládio; EBP = Eletroquímica Bipolar; SPCE-PEDOT-FePc – MWCNT = Carbono Impresso em Tela Modificado com poli (3,4-etilenodioxitiofeno) e Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla; GCE/ Cu-NDs-RGO = Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Nanodendritos de Cobre e Óxido de Grafeno Reduzido; CPE/ PVI = Eletrodo de Pasta de Carbono modificado com Polivinilimidazol; GCE/ PEDOT/Au/GO = Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com poli (3,4-etilenodioxitiofeno), ouro e óxido de grafeno; G/My-SWCNT/ Nafion = Eletrodo de Grafite modificado com Mioglobina, Nanofios de Carbono de Parede Única, Filme Nafion; SPCE- ERGO / AuNPs = Eletrodo impresso em tela descartável modificado com Nanopartículas de óxido de grafeno e nanopartículas de ouro; NR = Não Reportado; DDB = Diamante Dopado com Boro; ECV/ MIP e NIP = Eletrodo de Carbono Vítreo/ polímero com impressão molecular e polímero sem impressão molecular; ECV = Eletrodo de Carbono Vítreo; VC = Voltametria cíclica; VOQ = Voltametria de Onda Quadrada; VPD = Voltametria de Pulso diferencial; VRPD = Voltametria de Redissolução anódica de Pulso Diferencial; VVL = Voltametria de Varredura Linear; pH = Potencial Hidrognênico; PBS = Tampão Fosfato; LD = Limite de Detecção; LQ = Limite de Quantificação.

Yildiz et al. (2014) desenvolveram um estudo com foco na detecção eletroquímica do íon nitrito empregando-se a Técnica de Voltametria Cíclica e um eletrodo de pasta de carbono modificado com polivinil-imidazol. Em meio de tampão fosfato pH 4,0 o nitrito apresentou pico de oxidação com boa sensibilidade e seletividade em 0,83 V e obtiveram um LD de  $9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  com aplicação da Voltametria de Pulso Diferencial. A metodologia proposta foi aplicada em amostras de produtos cárneos e o estudo de interferentes, como íons cloreto, potássio, sódio, cálcio e o nitrato, indicaram que a presença destes interferentes promoveram a competição com o íon de interesse e resultaram na adsorção dos íons na superfície do eletrodo.

Araar et al. (2019) realizaram a detecção de nitrato empregando-se a VOQ e um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme fino de complexos aniônicos de cobre (II), que neste caso este em específico, serviu como material para construção de polímeros, como o policloreto de vinila. Em meio de tampão de acetato de sódio/ácido acético pH 4,0, observou-se valores de corrente de pico para redução de nitrato, que resultou em um valor de LD calculado de  $1,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ . A metodologia foi aplicada em amostras de água, nas quais alguns íons inorgânicos como os sulfatos, cloretos e fosfatos, podem ser considerados como interferentes. Diante disso, o efeito da adição destes íons, foram estudados e os resultados indicaram uma maior afinidade da superfície do sensor pelo íon nitrato, indicando que o sensor desenvolvido pode ser aplicado com confiabilidade para determinação de nitrato em amostras de águas de rios.

No caso das N-nitrosaminas, a grande maioria das pesquisas envolvendo a eletroanalítica, detectam e quantificam nitrosaminas voláteis, como a NDMA que é reconhecido como provavelmente carcinogênico aos seres humanos e animais. A maior parte dos trabalhos envolve identificação e quantificação destes compostos em águas naturais, isto em função da elevada solubilidade destes compostos em água, resultando em contaminação (NAWROCKI e ANDRZEJEWSKI, 2011).

Assim, Cetó et al. (2016) empregaram a espectroscopia de impedância eletroquímica para detecção de NDMA, empregando um sensor eletroquímico preparado com carbono vítreo que foi modificado com polímeros impressos e sem impressão molecular. Como os níveis de nitrosaminas em amostras de águas devem ser em quantidades muito baixas, na escala de  $\text{ng L}^{-1}$ , a metodologia proposta envolveu etapas, de pré-concentração para se conseguir

uma detecção mais confiável do composto, ou um LD mais baixo, já que o calculado correspondeu a  $0,85 \mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto o sensor se mostrou bastante seletivo para detecção de NDMA em água potável, comparando-se os sinais obtidos com aqueles resultantes da análise de outras moléculas com estruturas químicas semelhantes ao NDMA.

Coffacci et al. (2013) empregaram a VOQ aliada a um eletrodo de diamante dopado com boro para detecção de N-nitrosaminas totais, especificamente o NDMA. Em meio de tampão PBS pH 2,2 obtiveram melhores resultados para a oxidação da nitrosamina. O LD calculado foi  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  valor abaixo da concentração máxima permitida pelo conselho ambiental para contaminantes químicos em legumes frescos ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A análise de vegetais provenientes da agricultura orgânica indicou que nestes produtos foram observadas quantidades maiores de nitrosaminas se comparado com a agricultura convencional, e uma das causas para isso acontecer é devido a utilização de fertilizantes para tratamento no cultivo destes vegetais.

Considerando-se as pesquisas apresentadas anteriormente, observou-se que a maioria dos estudos na literatura para detecção e quantificação de nitritos, nitratos e das nitrosaminas, emprega eletrodos quimicamente modificados. Uma das vantagens em se utilizar este tipo de superfície em relação à superfície do eletrodo sem modificação é devido à melhor interação com o analito de interesse na superfície condutora, garantindo uma melhor transferência de elétrons (SAJID, BAIG E ALHOOSHANI, 2019). Porém, o processo de preparação destes sensores eletroquímicos contribuiu para aumentar o tempo de análise, além de proporcionar aumento de custos do processo decorrente a escolha dos materiais selecionados para as modificações dos eletrodos.

Assim, como forma de substituição dos eletrodos com superfície modificada para determinação de compostos como o nitrato, nitrito e nitrosaminas, é possível o emprego de eletrodos sem modificação de superfície, nos quais alguns destes também garantem rápida detecção dos analitos, área eletroquimicamente ativa e não exigem demoradas e complexas etapas de preparação.

Na Tabela 6 estão apresentados, alguns materiais que podem ser empregados para a preparação dos eletrodos de trabalho, assim como o intervalo de potencial ideal para ser aplicado no sistema, levando em consideração o pH do meio onde será empregado.

Os eletrodos preparados a partir de carbono (nanotubos de carbono de parede simples/múltipla, grafeno, grafite, diamante dopado com boro) apresentam vantagens como baixo custo e não serem tóxicos. Assim, o carbono é um material condutor que variadas aplicabilidades nas pesquisas para detecção de nitratos e nitritos em amostras de alimentos e bebidas. A modificação da superfície destes eletrodos é realizada, por exemplo, em combinação com outros materiais como as nanopartículas de metais, como o cobre (Cu) e a prata (Ag) (SAJID, BAIG e ALHOOSHANI, 2019).

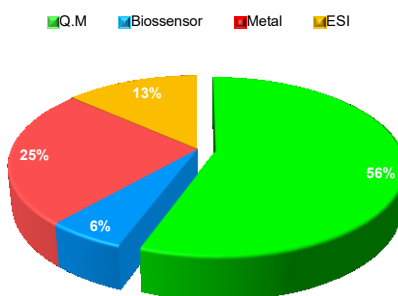
Tabela 6 - Materiais empregados para preparação de eletrodos de trabalho e seus respectivos valores de pH onde podem ser empregados com seus respectivos intervalos de potencial onde podem ser empregados sem a interferência de reações paralelas de oxidação/redução do solvente

<b>Material do eletrodo</b>	<b>pH</b>	<b>Intervalo de potencial (V)</b>
Mercúrio	4,5 ou meio básico	-2,0 a +0,4 ou -2,3
Carbono vítreo	4,5	-0,8 a +1,2
Pasta de carbono	4,5	-1,6 a +1,1
Diamante dopado com boro	2,0	-1 a +2,5
Platina	4,5	-0,5 a +1,2

**Fonte:** adaptado Amine e Mohammadi, (2019).

Nas Figura 3, Figura 4 e Figura 5, considerando-se a análise de nitratos, nitritos e nitrosoaminas, respectivamente, estão representados as porcentagens relacionadas aos tipos de materiais empregados para o desenvolvimento dos eletrodos de trabalho e nos gráficos em barras, estão especificados quais são esses materiais e a quantidade de pesquisas que empregaram estes materiais para construção dos eletrodos de trabalho para posterior detecção de compostos e nitratos, nitritos e nitrosaminas em amostras de alimentos e bebidas.

Figura 3 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitratos em alimentos e bebidas



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Q. M = quimicamente modificado; ESI = eletrodo seletivo de íons; Au/AgNPs = dispersão de nanopartículas de prata sobre o ouro; AgNPs/PMA/SPCEs = Eletrodo de carbono descartável impresso em tela modificado com Nanopartículas de prata incorporados em ácido polimetacrílico; PGE/Cu-Ag = Eletrodo de grafite com nanopartículas bimetálicas de cobre e prata; Pt/Cu = Platina modificado com Nanopartículas de cobre; Pd -Sn = Paládio e Estanho; PGE/MWCNT/Cu/PANI = Eletrodo de grafite de lapiseira modificado com nanopartículas de ouro no nanotubo de carbono de paredes múltiplas/ Cobre - Polianilina; Au/ Ag = Nanopartículas de Ouro modificado com Nanopartículas de prata; PEG-SH/SePs/AuNPs = Eletrodo de papel de carbono descartável funcionalizado com partículas de selênio e nanopartículas de ouro; Ag /AgNC = Disco de prata policristalino modificado com nanopartículas de prata; Sensor chip/ CuNPs = sensor pulverizado com Tântalo, platina e modificado com Nanopartículas de Cobre; AgNPs/CTS/PVP/MNE = Auto-montagem de nanopartículas de prata em quitosana / polivinilpirrolidona; PVC = Policloreto de Vinila; Enzima NR = Enzima Nitrato Redutase; TiO<sub>2</sub> e enzima NR = nanofibras de Dióxido de Titânio e Nitrato Redutase.

De acordo com a Figura 3, relacionada a detecção de nitratos, observa-se que cerca de 56% dos trabalhos publicados envolvem o emprego de eletrodos quimicamente modificados. Os metais contabilizaram uma proporção de 25% dos materiais apresentados na literatura para desenvolvimento dos eletrodos de trabalho.

Amini, Maleki e Maleki (2021) desenvolveram um eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de cobre, dióxido de titânio e Nafion<sub>R</sub> imobilizado sobre a superfície de carbono vítreo, detecção de nitrato empregando-se a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial. Empregando-se solução tampão de fosfato com pH 1,7, o nitrato apresentou pico de oxidação com boa sensibilidade em valor de potencial de -0,8 V, resultando em um valor de LD 2,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O sensor desenvolvido foi aplicado para detecção de nitrato em amostras de águas de rio e de torneira, com valor de recuperação de nitrato de 99% a 104%.

Hassan et al. (2019) empregaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de parede múltipla para detecção de nitrato utilizando técnicas analíticas de cronoamperometria e a amperometria. O sensor proposto resultou em um LD de  $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e se mostrou com boa estabilidade para a detecção de nitrato em amostras de águas residuais.

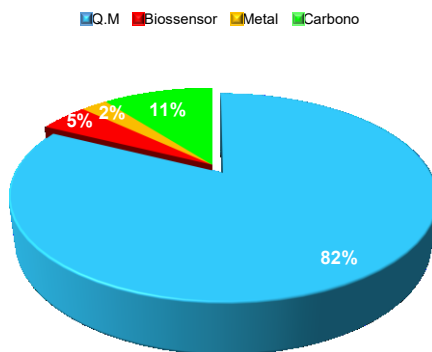
Dhanya, Saumya e Rao (2013) utilizaram um eletrodo de prata modificado com nanopartículas de prata estabilizadas com surfactantes para detecção de nitrato. Os estudos voltamétricos foram realizados empregando-se a VOQ, em meio tampão fosfato monossódico pH 4,5. Nestas condições, o sensor desenvolvido apresentou boa precisão e possibilitou o cálculo do valor de LD de  $1,5 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$ , que foi então aplicado para detecção de nitrato em amostras de águas de lençóis freáticos.

Vakilian e Massah (2018) desenvolveram um biossensor portátil para a determinação de nitrato a partir da reação de redução a nitrito. Para esta finalidade, a nitrato redutase (NR) foi extraída de fontes vegetais e bacteriana e aplicado como biocatalizador em carbono vítreo. O biossensor desenvolvido foi colocado em contato com amostras de água potável, suco, extrato vegetal e saliva humana e então os sinais analíticos foram avaliados por técnicas eletroanalíticas, como a Voltametria Cíclica.

Assim como na detecção de nitrato, os biossensores também apresentaram aplicação para detecção de nitritos. Para isto, foram empregados a Nitrato

Redutase (NR) e a Nitrito Redutase (NiR), immobilizadas em superfícies de materiais de carbono em processos de redução eletroquímica destes analitos (DINÇKAYA et al., 2010; MONTEIRO et al., 2015). Além dos biossensores, na Figura 4 também estão apresentados alguns materiais que foram empregados na preparação de eletrodos de trabalho para a detecção eletroquímica de íons nitrito.

Figura 4 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitritos em alimentos e bebidas



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

A análise da Figura 4 mostrou que os eletrodos quimicamente modificados apresentaram grande aplicabilidade (82%) nas pesquisas envolvendo a determinação de nitrito em amostras de águas, bebidas e alimentos. Na maioria dos trabalhos, o eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como substrato para modificação das superfícies dos eletrodos e posterior detecção dos analitos, e em muitos trabalhos os autores compararam as respostas obtidas com o eletrodo modificado e sem modificação, como forma de comparação e observação da melhor resposta eletroquímica. Além disso, observou-se que os eletrodos de carbonos correspondem a cerca de 11% dos materiais empregados na detecção de nitrito.

Zou et al. (2021) empregaram um sensor preparado com carbono vítreo modificado com nanofolhas de dissulfeto de molibdênio oxidado para a detecção eletroquímica das respostas de oxidação de nitrito. A técnica de Voltametria Cíclica e cronoamperometria em meio de solução de tampão Britton-Robinson (BR) pH 4,0 foram empregadas para avaliação da resposta eletroquímica do nitrito de sódio. Nestas condições, observou-se uma mais efetiva transferência de elétrons na superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofolhas de dissulfeto de molibdênio oxidado, devido ao aumento da superfície de trabalho, resultando assim em uma maior intensidade de corrente de pico se comparado com eletrodo sem modificação. Neste estudo, o LD calculado foi  $0,028 \mu\text{mol L}^{-1}$ , e outros parâmetros analisados foram satisfatórios, permitindo a análise em amostras de salsichas e vegetais em conserva com faixa de recuperação de 96% a 104%.

Jilani et al. (2020) prepararam um eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianinas de cobalto (II) e nanopartículas de carbono para detecção de nitrito empregando-se, a Voltametria Cíclica e a Voltametria de Pulso Diferencial. A reação de oxidação do nitrito foi estudada em meio solução tampão fosfato pH 7,0, indicando um aumento de corrente de pico sobre do eletrodo modificado quando comparado com o eletrodo sem modificação, devido a maior atividade eletrocatalítica. A aplicabilidade do eletrodo foi avaliada com a detecção de nitrito em amostras de leite, obtendo-se uma boa faixa e recuperação de 96% a 102%.

Stanković et al. (2016) empregaram um eletrodo de carbono vítreo modificado quimicamente com cério, titânio e dióxido de selênio dopado com óxido de grafeno reduzido para a detecção de nitrito. Experimentos de VC foram realizados em meio de tampão Britton-Robinson (BR) com pH 4,2 e com varredura



de potencial entre 0 a 1,5 V. O eletrodo preparado com óxido de grafeno reduzido dopado com dióxido de cério apresentou maior sensibilidade para corrente de pico, resultando em um LD calculado de  $0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Para estudo da viabilidade deste eletrodo, o mesmo foi aplicado para detecção de nitrito em água de torneira e se mostrou promissor.

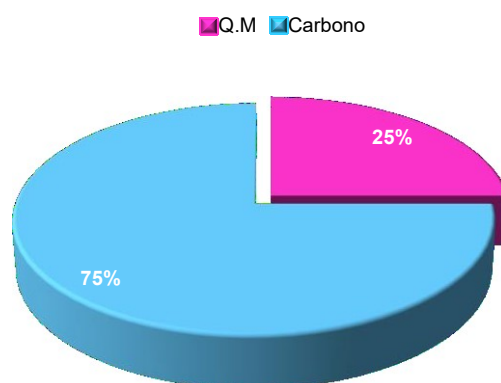
Saeed et al. (2015) empregaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro e ftalocianinas de ferro para detecção de nitrito. O estudo eletroquímico do nitrito foi realizado com a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial em meio de tampão fosfato pH 5,8 e utilizando-se o eletrodo modificado e sem modificação. Com isso, foi obtido um LD de  $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ , e como forma de avaliar o eletrodo desenvolvido, este foi aplicado em análises de nitrito em amostra de água de torneira e se mostrou viável analiticamente.

Vários outros materiais foram aplicados para desenvolvimento de eletrodos de trabalho e detecção de nitrito. Em outras pesquisas, o óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido e nanopartículas de ouro, foram aplicados para modificação de um eletrodo de carbono impresso em tela. Este eletrodo foi aplicado para determinação de nitrito em amostras de alimentos onde o óxido de grafeno apresentou-se como material promissor devido a uma rápida transferência heterogênea de elétrons, onde no estudo da oxidação do nitrato ocorreu satisfatoriamente um deslocamento do pico anódico (JIAN et al., 2018).

Sendo assim, o eletrodo preparado com grafeno têm sido aplicados principalmente para detecção de nitratos e nitritos (LI et al., 2017; LI et al., 2020; MUTHUMARIAPPAN et al., 2017; TANG et al., 2012; ZOU et al., 2017).

Assim, como para os compostos de nitratos e nitritos, mesmo em menor quantidade os trabalhos as técnicas eletroanalíticas também são desenvolvidos para detecção de nitrosaminas, e alguns materiais que foram utilizados em algumas pesquisas estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Representação gráfica relacionando a proporção dos materiais empregado na preparação de eletrodos para emprego na detecção de nitrosoaminas em alimentos e bebidas



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Q. M = quimicamente modificado; GCE/ MIP e NIP = Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Polímero com Impressão Molecular e Não Molecular; DDB = Diamante Dopado com Boro; C.E = Eletrodo de Carbono Estacionário.

Na análise da Figura 5, onde são apresentados os materiais empregado na preparação de eletrodos de trabalho para a detecção de nitrosaminas, observou-se que, somente 25% dos trabalhos analisados empregaram eletrodos quimicamente modificados e 75% das pesquisas utilizaram os eletrodos de carbonos, como o de diamante dopado com boro e o carbono xerogel (THOMPSON et al., 2019; COFFACCI et al., 2013).

Coffacci et al. (2013), desenvolveram uma metodologia para detecção de nitrosaminas, em específico a NDMA, aplicando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada e o eletrodo de diamante dopado com boro. Os estudos voltamétricos foram realizados em meio tampão de fosfato pH 2,2, o valor de LD calculado foi de  $0,07 \mu\text{L}^{-1}$  (partes por bilhão). Neste trabalho, a NDMA foi quantificada e detectada em amostras de vegetais convencionais e orgânicos, onde obtiveram a partir da aplicação da técnica eletroquímica, valores de menor concentração para as culturas cultivadas de forma orgânicas em relação as culturas cultivadas de forma convencional, não necessitando as primeiras, da adição de fertilizantes nitrogenados.

Portanto, como apresentado nos gráficos de pizzas e diante da descrição de algumas pesquisas, dentre os eletrodos empregados para detecção destes três compostos químicos, nitratos, nitritos e nitrosaminas, o carbono vítreo teve várias aplicações. E algumas vantagens deste material é o baixo custo, amplo intervalo de potencial e boa reprodutibilidade (WANG, 2006). Sendo assim, se mostrou ser um material promissor para o desenvolvimento dos eletrodos de trabalho para estas aplicações em específico.

Para desenvolvimento de metodologias analíticas futuras, recomenda-se o desenvolvimento de pesquisas que explorem os eletrodos sólidos à base de mercúrio e prata, amálgama de prata, pois, nos artigos compilados para este trabalho de revisão, não apresentaram aplicação analítica quando se refere a determinação de compostos como os nitratos, nitritos e nitrosaminas em alimentos, águas e outras bebidas. Contudo, estes são materiais que garantem uma superfície homogeneia e com boa reprodutibilidade durante medições voltamétricas, podendo garantir resultados satisfatórios.

## 4 CONCLUSÃO

Nesta revisão bibliográfica foi realizada uma avaliação das produções científicas referentes a uma década (2010 a 2021) relacionados a determinação dos aditivos alimentares nitratos, nitritos e das nitrosaminas, sendo este último um dos principais compostos cancerígenos que podem se formar em águas naturais e produtos alimentícios, como as carnes e os vegetais. Diante disso, as pesquisas desenvolvidas apresentaram metodologias analíticas para identificação e quantificação destes compostos orgânicos e inorgânicos, onde as técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas apresentaram vantagens e desvantagens para detecção e quantificação destes compostos.

Diante do desempenho de cada técnica desenvolvida para detecção e quantificação de nitratos, nitritos e nitrosaminas em amostras reais de alimentos e águas naturais, foi possível identificar que a maioria apresenta particularidades quanto a parâmetros de seletividade, sensibilidade, custo operacional, necessidade de etapas complexas ou não no preparo de amostras, tempo de análise, dentre outros.

A determinação dos compostos inorgânicos, nitratos e/ou nitritos utilizando por exemplo técnicas que possibilitam a detecção sequencial destes compostos como a espectroscopia, geralmente ocorrem através da reação de Griess, onde é induzido a formação de compostos coloridos envolvendo o nitrito e reagentes específicos para esta reação. Apesar disso, de forma geral esta técnica analítica garante poucas etapas de preparação de amostras.

As técnicas cromatográficas, em especial a cromatografia gasosa, apresentaram elevada aplicação para determinação de compostos de N-nitrosaminas voláteis, podendo estas estarem relacionadas ao desenvolvimento de doenças cancerígenas.

Para o desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas, as pesquisas desenvolvidas tiveram maior aplicação para os compostos de nitratos e nitritos, com escassez quando se refere as N-nitrosaminas. Ainda, para detecção e quantificação destes compostos nitrogenados aliados a técnicas voltamétricas eletrodos quimicamente modificados foram aplicados em vários trabalhos, assim não havendo desenvolvimento com eletrodos de amálgamas, já que este é material promissor no estudo da eletroanalítica apresentando características próximas aos materiais de mercúrio.

## REFERÊNCIAS

ABDULKAIR, B. Y.; ELZUPIR, A. O.; ALAMER, A. S. An Ultrasound Assessed Extraction Combined with Ion-Pair HPLC Method and Risk Assessment of Nitrite and Nitrate in Cured Meat. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1907151>

AGÊNCIA IBGE Notícias, 2020. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/28646-pof-2017-2018-brasileiro-ainda-mantem-dieta-a-base-de-arroz-e-feijao-mas-consumo-de-frutas-e-legumes-e-abaixo-do-esperado>> . Acesso em Out. 2020.

ALAHAKOON, A. U. *et al.* **Alternatives to nitrite in processed meat: Up to date Trends in Food Science and Technology**, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.05.008>

ALEXANDROU, L.; BOWEN, C.; JONES, O. A. H. Fast analysis of multiple haloacetic acids and nitrosamines in recycled and environmental waters using liquid chromatography-mass spectrometry with positive-negative switching and multiple reaction monitoring. **Analytical Methods**, v. 11, n. 30, p. 3793–3799, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9AY01276A>

ALI, A. *et al.* **Solid-State Heating Synthesis of Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene)/Gold/Graphene Composite and Its Application for Amperometric Determination of Nitrite and Iodate** **Nanoscale Research Letters**, 2017. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2338-8>

ALIZADEH, N.; FAROKHCHEH, A. Simultaneous determination of diphenylamine and nitrosodiphenylamine by photochemically induced fluorescence and synchronous fluorimetry using double scans method. **Talanta**, v. 121, p. 239–246, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.054>

AMINE, A.; MOHAMMADI, H. Amperometry. *In*: **Encyclopedia of Analytical Science**. [s.l: s.n.]. p. 85–98.

AMINI, N.; MALEKI, A.; MALEKI, P. Electrochemical detection of nitrate ions via reduction of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and oxidation of NO reactions based on Cu@TiO<sub>2</sub> core-shell/nafion/polyalizarin immobilized electrode. **Materials Chemistry and Physics**, v. 264, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124384>

ANDRADE, R. *et al.* A flow-injection spectrophotometric method for nitrate and nitrite determination through nitric oxide generation. **Food Chemistry**, v. 80, n. 4, p. 597–602, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00508-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00508-3)

ANTCZAK-CHROBOT, A.; BAŁK, P.; WOJTCZAK, M. The use of ionic chromatography in determining the contamination of sugar by-products by nitrite and nitrate. **Food Chemistry**, v. 240, p. 648–654, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.158>

ANTÓN, A.; LIZASO, J. Nitritos, Nitratos Y Nitrosaminas. **Fundación Ibérica Para La**

**Seguridad Alimentaria**, 2001.

ARAAR, H. *et al.* A new thin film modified glassy carbon electrode based on melaminium chloride pentachlorocuprate(II) for selective determination of nitrate in water. **Monatshefte fur Chemie**, v. 150, n. 10, p. 1737–1744, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02483-7>

ATSDR. Lead Toxicity Case Studies in Environmental Medicine. **Case Studies in Environmental Medicine (Csem)**, v. WB2832, p. 1–182, 2017.

ANVISA. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 272, DE 14 DE MARÇO DE 2019. **DOU nº 52, de 18 de março de 2019**.

BACIU, A. *et al.* Simultaneous voltammetric detection of ammonium and nitrite from groundwater at silver-electrodecorated carbon nanotube electrode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108, p. 18–25, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.006>

BAGHERI, H. *et al.* Composite of Cu metal nanoparticles-multiwall carbon nanotubes-reduced graphene oxide as a novel and high performance platform of the electrochemical sensor for simultaneous determination of nitrite and nitrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 762–772, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.055>

BAHADORAN, Z. *et al.* Nitrate and nitrite content of vegetables, fruits, grains, legumes, dairy products, meats and processed meats. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 51, p. 93–105, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.06.006>

BEDALE, W.; SINDELAR, J. J.; MILKOWSKI, A. L. Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. **Meat Science**, v. 120, p. 85–92, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.03.009>

BOMMIREDDY, N.; PALATHEDATH, S. K. Templated bimetallic copper-silver nanostructures on pencil graphite for amperometric detection of nitrate for aquatic monitoring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 856, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113660>

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Publicado no Diário Oficial da União de 28/10/1997.**, p. 7, 1997.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 46, de 23 de Outubro de 2007. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**, v. 2007, p. 16, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Publicado no Diário Oficial da União de 28/10/1997.**, p. 7, 1997.

BUI, M. P. N. *et al.* Dual detection of nitrate and mercury in water using disposable

electrochemical sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 85, p. 280–286, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.017>

CAMPANELLA, B.; ONOR, M.; PAGLIANO, E. Rapid determination of nitrate in vegetables by gas chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 980, p. 33–40, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.053>

CASONI, D.; BADIU, R. R.; FRENȚIU, T. Spectrophotometric determination and assessment of potential health risk of nitrite from meat and processed meat products. **Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia**, v. 64, n. 2Tom1, p. 265–277, 2019. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2019.2.22>

CETÓ, X. *et al.* Electrochemical detection of N-nitrosodimethylamine using a molecular imprinted polymer. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 613–620, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.136>

CHEN LEGRAND, D.; BARUS, C.; GARÇON, V. Square Wave Voltammetry Measurements of Low Concentrations of Nitrate Using Au/AgNPs Electrode in Chloride Solutions. **Electroanalysis**, v. 29, n. 12, p. 2882–2887, 2017. <https://doi.org/10.1002/elan.201700447>

CODEX ALIMENTARIUS. General standard for food additives codex stan 192-1995. **Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization**, v. Revision 2, p. 1–420, 2016.

COFFACCI, L. *et al.* Determination of Total Nitrosamines in Vegetables Cultivated Organic and Conventional Using Diamond Electrode. **Food Analytical Methods**, v. 6, n. 4, p. 1122–1127, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9518-z>

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENEMMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed, 2010.

DEKKER, M. **Handbook of Food Toxicology**, 2002.

DHANYA, S.; SAUMYA, V.; RAO, T. P. Synthesis of silver nanoclusters, characterization and application to trace level sensing of nitrate in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 299–305, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.017>

DINÇKAYA, E. *et al.* Sensitive nitrate determination in water and meat samples by amperometric biosensor. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 40, n. 2, p. 119–128, 2010. <https://doi.org/10.1080/10826060903558620>

DING, B. *et al.* Preparing electrochemical active hierarchically porous carbons for detecting nitrite in drinkable water. **RSC Advances**, v. 6, n. 9, p. 7302–7309, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA22116A>

DU, X.; YE, S.; DONG, D. Rapid determination of nitrate in drinking water using ion-exchange-enhanced infrared spectroscopy. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, 2019. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13164>

FAN, C. C.; LIN, T. F. N-nitrosamines in drinking water and beer: Detection and risk assessment. **Chemosphere**, v. 200, p. 48–56, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.025>

FAO/WHO (2019). **Food additive functional classes**. Disponível em: <<http://www.fao.org/gsfonline/reference/techfuncs.html>. site do codex>. Acesso Nov. 2020.

FLORES, M. *et al.* **Risk assessment of chemical substances of safety concern generated in processed meats** *Food Science and Human Wellness*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2019.07.003>

GAURAV, K.; DEVI, P.; BANSOD, B. K. S. Study of Effect of Interferent in the Determination of Nitrate in Water. **Aquatic Procedia**, v. 4, p. 1094–1098, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.138>

GENTLE, B. S. *et al.* Flow analysis methods for the direct ultra-violet spectrophotometric measurement of nitrate and total nitrogen in freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 704, n. 1–2, p. 116–122, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.048>

GHEZAL, A. *et al.* **Electrochemical detection of nitrite using screen printed graphite electrode modified by ION/rGO** 16th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices, SSD 2019. **Anais...2019** <https://doi.org/10.1109/SSD.2019.8893155>

GILL, A.; ZAJDA, J.; MEYERHOFF, M. E. Comparison of electrochemical nitric oxide detection methods with chemiluminescence for measuring nitrite concentration in food samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 167–173, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.065>

GUADAGNINI, L.; TONELLI, D. Carbon electrodes unmodified and decorated with silver nanoparticles for the determination of nitrite, nitrate and iodate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 188, p. 806–814, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.077>

GUO, C. L. *et al.* **Comparative study on cadmium column reduction and UV-induced reduction for online determination of nitrate in seawater** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...2018** <https://doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012123>

GUO, Y. X. *et al.* Spectrofluorimetric determination of trace nitrite with o-phenylenediamine enhanced by hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 101, p. 107–111, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.083>

GUSHGARI, A. J.; HALDEN, R. U. **Critical review of major sources of human exposure to N-nitrosamines** *Chemosphere*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.098>

HASSAN, S. S. M. *et al.* Improved solid-contact nitrate ion selective electrodes based



on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as an ion-to-electron transducer. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 18, 2019. <https://doi.org/10.3390/s19183891>

HONIKEL, K. O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. **Meat Science**, v. 78, n. 1–2, p. 68–76, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.meat-sci.2007.05.030>

HOU, J. *et al.* Phenosafranin-based colorimetric-sensing platform for nitrite detection enabled by griess assay. **Sensors (Switzerland)**, v. 20, n. 5, 2020. <https://doi.org/10.3390/s20051501>

HSU, J.; ARCOT, J.; ALICE LEE, N. Nitrate and nitrite quantification from cured meat and vegetables and their estimated dietary intake in Australians. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 334–339, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.081>

JIAN, J. M. *et al.* Electrochemically reduced graphene oxide/gold nanoparticles composite modified screen-printed carbon electrode for effective electrocatalytic analysis of nitrite in foods. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 262, p. 125–136, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.164>

JILANI, B. S. *et al.* Cobalt (II) tetra methyl-quinoline oxy bridged phthalocyanine carbon nano particles modified glassy carbon electrode for sensing nitrite: A voltammetric study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121920>

JURADO-SÁNCHEZ, B.; BALLESTEROS, E.; GALLEGO, M. Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 4–5, p. 610–616, 2010. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900679>

KHAN, M. R. *et al.* Method for the fast determination of bromate, nitrate and nitrite by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry and their monitoring in Saudi Arabian drinking water with chemometric data treatment. **Talanta**, v. 152, p. 513–520, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.036>

\_\_\_\_. UPLC-ESI/MS analysis of disinfection by-products (perchlorate, bromate, nitrate, nitrite and sulfite) in micro-filtered drinking water obtained from spring, well and tap water (desalinated) sources. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 4, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101408>

KOCAK, D. *et al.* Determination of volatile nitrosamines in grilled lamb and vegetables using comprehensive gas chromatography - Nitrogen chemiluminescence detection. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2215–2220, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.002>

KOZUB, B. R.; REES, N. V.; COMPTON, R. G. Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes? **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 539–546, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.065>

KUMAR, A. *et al.* Correlating surface growth of nanoporous gold with electrodeposition

parameters to optimize amperometric sensing of nitrite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 263, p. 237–247, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.125>

LI, L. *et al.* Quantitative detection of nitrite with N-doped graphene quantum dots decorated N-doped carbon nanofibers composite-based electrochemical sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 252, p. 17–23, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.155>

LIANG, J.; ZHENG, Y.; LIU, Z. Nanowire-based Cu electrode as electrochemical sensor for detection of nitrate in water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 232, p. 336–344, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.145>

LIN, C. Y. *et al.* A novel poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron phthalocyanine/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite with high electrocatalytic activity for nitrite oxidation. **Talanta**, v. 82, n. 5, p. 1905–1911, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.08.010>

LIN, K. *et al.* An automated spectrophotometric method for the direct determination of nitrite and nitrate in seawater: Nitrite removal with sulfamic acid before nitrate reduction using the vanadium reduction method. **Microchemical Journal**, v. 158, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105272>

LIU, J. *et al.* Octadecylamine-modified poly (glycidylmethacrylate-divinylbenzene) stationary phase for HPLC determination of N-nitrosamines. **Talanta**, v. 160, p. 298–305, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.021>

LONA-RAMIREZ, F. J. *et al.* Gas chromatography/mass spectrometry for the determination of nitrosamines in red wine. **Food Chemistry**, v. 196, p. 1131–1136, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.090>

MAHMOUDIAN, M. R. *et al.* A sensitive electrochemical nitrate sensor based on polypyrrole coated palladium nanoclusters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 751, p. 30–36, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.026>

MASSAH, J.; ASEFPOUR VAKILIAN, K. An intelligent portable biosensor for fast and accurate nitrate determination using cyclic voltammetry. **Biosystems Engineering**, v. 177, p. 49–58, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.09.007>

MAZARI, S. A.; ALABA, P.; SAEED, I. M. Formation and elimination of nitrosamines and nitramines in freshwaters involved in post-combustion carbon capture process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103111>

MOHAMMADZADEH-AGHDASH, H. *et al.* **Molecular and technical aspects on the interaction of serum albumin with multifunctional food preservatives** **Food Chemistry**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.119>

MUMTARIN, Z. *et al.* Electro-kinetics of conversion of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> into NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and sensing of nitrate ions via reduction reactions at copper immobilized platinum surface in the neutral medium. **Electrochimica Acta**, v. 346, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135994>

MURRAY, E. *et al.* A colorimetric method for use within portable test kits for nitrate determination in various water matrices. **Analytical Methods**, v. 9, n. 4, p. 680–687, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6AY03190K>

\_\_\_\_\_. Fully automated, low-cost ion chromatography system for in-situ analysis of nitrite and nitrate in natural waters. **Talanta**, v. 216, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120955>

MUTHUMARIAPPAN, A. *et al.* Screen-printed electrode modified with a composite prepared from graphene oxide nanosheets and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcubes for ultrasensitive determination of nitrite. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 9, p. 3625–3634, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2379-9>

NASER-SADRABADI, A.; ZARE, H. R. A highly-sensitive electrocatalytic measurement of nitrate ions in soil and different fruit vegetables at the surface of palladium nanoparticles modified DVD using the open bipolar system. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 206–213, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.067>

NAWROCKI, J.; ANDRZEJEWSKI, P. **Nitrosamines and water** **Journal of Hazardous Materials**, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.005>

NING, X.; ZHANG, J. H. Simultaneous determination of iodide, sulphate, fluoride and nitrite in salt samples by ion chromatography. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 22, p. 7869–7870, 2014. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17745>

ONAOLAPO, A. Y.; ONAOLAPO, O. J. **Food additives, food and the concept of “food addiction”: Is stimulation of the brain reward circuit by food sufficient to trigger addiction?** **Pathophysiology**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.pathophys.2018.04.002>

PAGLIANO, E.; MESTER, Z. Determination of elevated levels of nitrate in vegetable powders by high-precision isotope dilution GC–MS. **Food Chemistry**, v. 286, p. 710–714, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.048>

RAMAKRISHNAPPA, T.; SURESHKUMAR, K.; PANDURANGAPPA, M. Copper oxide impregnated glassy carbon spheres based electrochemical interface for nitrite/nitrate sensing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 245, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122744>

REPÚBLICA, D. Da. 1.<sup>a</sup> série — N.º 39 — 25 de Fevereiro de 2008.

ROASA, J.; LIU, H.; SHAO, S. An optimised HS-SPME-GC-MS method for the detection of volatile nitrosamines in meat samples. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 36, n. 3, p. 396–404, 2019. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1571287>

ROCHA, C. O. DA; PETRUCI, J. F. S.; CARDOSO, A. A. Methylene violet 3 RAX dye as a new reagent for the determination of nitrite in cured meats and vegetables. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 8, p. 1528–1533, 2017.

RODRIGUES, A. F. DOS. S.; PASSOS, A. L. P.; PICOLO, B. U.; PEREIRA, B. B.; CAMPOS, C. F.; MORAIS, C. R. DE.; JÚNIOR, C. D. S.; NETO, D. P. DE. C.; RODRIGUES, F. F. DOS S.; LIMA, I. L. DE.; SILVA, J. R. DA C.; SILVERIO, M. S.; VIEIRA, M. A. B.; ZÓIA, M. A. P.; CARRIJO, M. F.; MELO, V. V. C. DE. **Aditivos Alimentares – Conceitos, aplicações e toxicidade**. Ed. 1°. 2013.

SAEED, A. A. *et al.* Electrocatalytic Nitrite Determination Using Iron Phthalocyanine Modified Gold Nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 27, n. 5, p. 1086–1096, 2015. <https://doi.org/10.1002/elan.201400563>

SAJID, M.; BAIG, N.; ALHOOSHANI, K. **Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine: Challenges and opportunities**TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.042>

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods**. 2nd. 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>

SCOTT, R. P.W. **Techniques and Practice of Chromatography**. V. 70, 1995

SHAO, Y. *et al.* **Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review**Electroanalysis, 2010. <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>

SIDDIQUI, M. R. *et al.* A rapid and sensitive evaluation of nitrite content in Saudi Arabian processed meat and poultry using a novel ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry method. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 198–204, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2908-x>

SINGH, P. *et al.* **A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples**Talanta, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.028>

SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica. **Fundamentos de Química Analítica**, n. March 2016, p. 374, 2005.

SOLTERMANN, F. *et al.* Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 79–90, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.034>

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos**Química Nova, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

SPECTROSCOPY TECHNIQUES. Disponível em: <https://avantesusa.com/spectroscopy-techniques/>. Acesso em 21 de setembro de 2020.

STANKOVIĆ, D. M. *et al.* Determination of nitrite in tap water: A comparative study between cerium, titanium and selenium dioxide doped reduced graphene oxide modified glassy carbon electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 236, p. 311–317, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.018>

STORTINI, A. M. *et al.* Arrays of copper nanowire electrodes: Preparation, characterization and application as nitrate sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, n. Part A, p. 186–192, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.109>

SUDARVIZHI, A. *et al.* Amperometry detection of nitrite in food samples using tetrasulfonated copper phthalocyanine modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 272, p. 151–159, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.147>

SUMA, B. P. *et al.* A new polyoxometalate/rGO/Pani composite modified electrode for electrochemical sensing of nitrite and its application to food and environmental samples. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, p. 269–278, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.087>

TANG, W. *et al.* All-solid-state nitrate-selective electrode and its application in drinking water. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 186–190, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.073>

THOMPSON, J. G. *et al.* Decomposition of N-nitrosamines formed in CO<sub>2</sub> capture systems through electrochemically-mediated reduction on carbon xerogel electrode. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 83, p. 83–90, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.003>

TROFIMCHUK, E. *et al.* Development of paper-based microfluidic device for the determination of nitrite in meat. **Food Chemistry**, v. 316, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126396>

TURDEAN, G. L.; SZABO, G. Nitrite detection in meat products samples by square-wave voltammetry at a new single walled carbon nanotubes - Myoglobin modified electrode. **Food Chemistry**, v. 179, p. 325–330, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.106>

VAKILIAN, K. A.; MASSAH, J. A Portable Nitrate Biosensing Device Using Electrochemistry and Spectroscopy. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 8, p. 3080–3089, 2018. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2809493>

VALIENTE, N.; GÓMEZ-ALDAY, J. J.; JIRSA, F. Spectrophotometric determination of nitrate in hypersaline waters after optimization based on the Box-Behnken design. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 951–958, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.007>

VAZ JÚNIOR, S. Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis. **Circular Técnica**, p. 7, 2010.

VRZAL, T.; OLŠOVSKÁ, J. Pyrolytic profiling nitrosamine specific chemiluminescence detection combined with multivariate chemometric discrimination for non-targeted detection and classification of nitroso compounds in complex samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1059, p. 136–145, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.01.033>

WANG, B.; WU, Z.; QIN, W. Polyamidoamine dendrimer-armed fluorescent magnetic nanoparticles for sensitive and selective determination of nitrite in beverages. **Sensors**

and **Actuators, B: Chemical**, v. 247, p. 774–779, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.091>

WANG, H. *et al.* A novel and simple spectrophotometric method for detection of nitrite in water. **Analyst**, v. 143, n. 19, p. 4555–4558, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8AN01063C>

WANG, J. **Analytical Electrochemistry, Third Edition**. [s.l.: s.n.].

WANG, Q. H. *et al.* **Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review** **Talanta**, 2017.

WANG, X. F. *et al.* Rapid determination of nitrite in foods in acidic conditions by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 12, p. 2263–2269, 2016. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600093>

WOOLLARD, D. C.; INDYK, H. E. Colorimetric determination of nitrate and nitrite in milk and milk powders - Use of vanadium (III) reduction. **International Dairy Journal**, v. 35, n. 1, p. 88–94, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2013.08.011>

YAHAYA, A. *et al.* **Application of chromatographic techniques in the analysis of total nitrosamines in water** **Heliyon**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03447>

YANG, J.-B. *et al.* Rapid Determination of Nitrate in Chinese Cabbage Using Fourier Transforms Mid-infrared Spectroscopy. **CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY (CHINESE VERSION)**, v. 41, n. 8, p. 1264, 2013. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1096.2013.21016>

YANG, L. *et al.* Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. **Chemosphere**, v. 121, p. 84–91, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.033>

YILDIZ, G. *et al.* Voltammetric determination of nitrite in meat products using polyvinylimidazole modified carbon paste electrode. **Food Chemistry**, v. 152, p. 245–250, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.123>

YIN, X. *et al.* Sensitive and selective electrochemiluminescent detection of nitrite using dual-stabilizer-capped CdTe quantum dots. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 81–85, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.04.029>

ZHANG, D. *et al.* Direct electrodeposition of reduced graphene oxide and dendritic copper nanoclusters on glassy carbon electrode for electrochemical detection of nitrite. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 656–663, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.015>

ZHANG, D. *et al.* AdditiveChem: A comprehensive bioinformatics knowledge-base for food additive chemicals. **Food Chemistry**, v. 308, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125519>

ZHANG, F. *et al.* Sensitive naked eye detection and quantification assay for nitrite by



a fluorescence probe in various water resources. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 200, p. 275–280, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.04.025>

ZHANG, S. X. *et al.* A high-throughput headspace gas chromatographic technique for the determination of nitrite content in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1538, p. 104–107, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.026>

ZHAO, M. *et al.* Convenient and Sensitive HPLC Method for Determination of Nitrosamines in Foodstuffs Based on Pre-column Fluorescence Labeling. **Chromatographia**, v. 79, n. 7–8, p. 431–439, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3040-1>

ZOU, H. L. *et al.* High-valence Mo(VI) derived from in-situ oxidized MoS<sub>2</sub> nanosheets enables enhanced electrochemical responses for nitrite measurements. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 337, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129812>