

# Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo em refrigerantes

Indianara Ostroski, Reinaldo Aparecido Bariccatti e Cleber Antonio Lindino\*

Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental (GIPeFEA), Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), Rua da Faculdade, 645, 85902-000, Toledo, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. e-mail: lindino@unioeste.br

**RESUMO.** Estudou-se a estabilidade dos corantes alimentícios sintéticos tartrazina e amarelo crepúsculo em relação à intensidade de radiação na região do ultravioleta e do visível, bem como a influência do pH e de outros aditivos comumente presentes em produtos alimentícios. Foram realizadas leituras periódicas do espectro de absorção nos comprimentos de onda entre 700 e 190 nm para verificar alterações químicas nos corantes estudados. No caso de refrigerantes em embalagem de PET verificou-se a relação entre luz incidente e luz transmitida pela embalagem, estabelecendo a sua função como filtro a determinadas radiações luminosas. Os dados obtidos com os corantes nas amostras de refrigerantes foram comparados com os dados obtidos com os corantes em solução. Constatou-se que em pH mais ácido há um aumento na velocidade de degradação dos corantes, do mesmo modo que na presença de citratos ou ascorbatos. A presença de benzoatos retarda o processo de degradação dos corantes.

**Palavras chave:** corantes artificiais, pH, aditivos, degradação.

**ABSTRACT.** The stability of synthetic food dyes tartrazine and yellow sunset.

The stability of synthetic food dyes tartrazine and yellow sunset was studied in relation to the intensity of radiation in the ultraviolet and visible spectra, as well as the influence of the pH and others additives normally presents in some products. Periodic scanning of the absorption spectrum was accomplished in the wavelengths between 700 nm and 190 nm to verify alterations in this dyes. In the case of soft drinks in PET packing, the relation was verified between incident light and light transmitted by the packing, establishing its function as filter to radiation. The data obtained with the dyes in the samples of soft drinks were compared with standard dyes solutions. In acid media, citrate and ascorbate presence, a major degradation process occurs. In benzoate presence, the dye degradation is lower.

**Key words:** food dyes, pH, additives, degradation.

## Introdução

Dentre as tecnologias empregadas na indústria alimentícia, a utilização de aditivos, especialmente corantes, é a mais discutida e polêmica (Baruffaldi e Oliveira, 1998; Calil e Aguiar, 1999; Evangelista, 2000). Cor é a primeira qualidade sensorial pelo qual os alimentos são julgados e, portanto, amplamente utilizada na indústria alimentícia para atender as expectativas do consumidor (Kapor *et al.*, 2001). Dois dos corantes sintéticos mais utilizados são a tartrazina e o amarelo crepúsculo. Estes corantes são muito utilizados em sucos em pó, balas e refrigerantes e o seu processo de degradação varia de acordo com a forma física em que estão

inseridos, com a composição de cada produto alimentício e o tipo de embalagem. Em refrigerantes, a embalagem mais utilizada é o PET (politereftalato de etileno), devido a alta estabilidade química, baixa permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, baixa densidade em relação ao vidro, sendo 100% reciclável (Abepet, 2003). O fato de exibir excelente transparência, que pode variar dependendo do pigmento adicionado, irá refletir na passagem de radiação luminosa, podendo afetar a qualidade do produto que o contém. Boa parte dos corantes sintéticos é instável frente a diversos fatores como aquecimento e luz. Com isso, o tempo de vida de prateleira ("shelf-life") de um produto pode ser alterado e não corresponde obrigatoriamente à sua vida real

devido à perda de algumas características organolépticas, indicando o final de sua comercialização. A determinação do tempo de vida de prateleira muitas vezes não leva em conta a exposição à luz solar em pontos de venda, resultando também em possível aquecimento do produto que pode levar a situações onde o corante é menos estável. Conhecendo-se a influência da radiação luminosa, do pH e da presença de outros aditivos alimentares é possível conhecer o processo de degradação do corante e chegar no nível crítico do atributo de qualidade e, portanto, a vida de prateleira. Na literatura, encontram-se alguns trabalhos sobre a degradação de corantes, mas referem-se a estudos de degradação para minimizar o impacto ambiental (Bell *et al.*, 2000; Kyung *et al.*, 2005) ou estudos de fotodegradação e fotoquímica de corantes têxteis (Zhao *et al.*, 2005; Habibi *et al.*, 2005; Bouras e Lianos, 2005). Outro trabalho na literatura aborda o estudo das características de intensidade de cor de corantes artificiais para se determinar a matiz de cada um deles (Gerasimov, 2001). Em relação ao estudo de degradação de corantes em alimentos encontra-se uma preocupação maior atualmente em relação aos corantes naturais, uma vez que estes são menos estáveis que os corantes artificiais (Furtado, 2003). Ao suprir esta lacuna, este trabalho teve por objetivo determinar a estabilidade dos corantes alimentícios sintéticos tartrazina (INS 102) e amarelo crepúsculo (INS 110) frente à exposição à luz visível e ultravioleta, à presença de outros aditivos alimentares e ao pH. Avaliou-se a estabilidade de corantes sintéticos em refrigerantes e os resultados foram comparados com os dados obtidos com corantes comerciais.

### Material e métodos

Os corantes sintéticos, de duas das marcas mais utilizadas, foram obtidos no comércio local sob a forma de solução aquo-alcoólica. Foram preparadas soluções aquosas a 0,0005% v/v (pH 5,5) para os estudos de degradação. Os reagentes utilizados foram reagentes com pureza grau para análise. A água utilizada foi purificada por destilação e por processo de troca iônica. As medidas no espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda de 700 a 190 nm foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu UV 1601 PC caracterizando-se o corante quanto a sua identidade e pureza, utilizando-se os valores de

absortividade molar no comprimento de onda do máximo de absorvância. Para as medidas de pH utilizou-se um pHmetro digital Digimed DM 20 com eletrodo de vidro combinado.

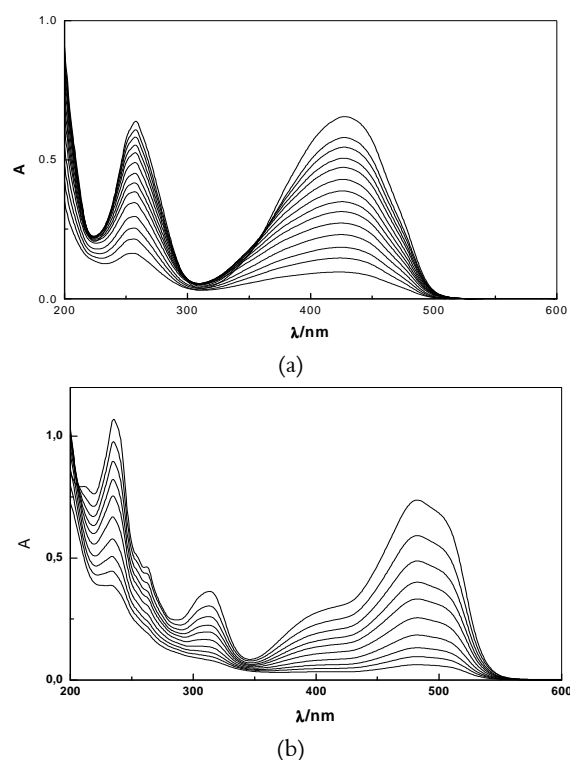
As soluções foram submetidas a diferentes processos que incluem alterações no pH para valores ácidos (pH = 3,0), com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e alcalinos (pH = 9,0), com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>; adição de outros aditivos (ácido ascórbico a 0,10% m/v, ácido cítrico a 0,14% m/v e benzoato de sódio a 0,02% m/v) e exposição à radiação luminosa na região do ultravioleta e do visível. As concentrações das soluções dos corantes e dos aditivos foram calculadas com base na referência da indústria de refrigerantes (Companhia Sul Americana de Bebidas, 1987). Cada solução do corante foi exposta à radiação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de mercúrio modificada (80 W) a uma distância de 12 cm da amostra, à temperatura de 30,0 ± 0,5°C, utilizando-se como recipiente para as soluções uma cubeta de quartzo, que posteriormente foi levada diretamente ao porta-amostra do espectrofotômetro para as medidas. As medidas do espectro de absorção foram feitas em intervalos de tempo de 15 minutos. Os corantes também foram expostos à radiação solar direta, durante o período de até 60 dias. Uma alíquota das mesmas amostras do corante foi mantida no escuro para comparação. A estabilidade de corantes, frente à radiação eletromagnética na região do visível e do ultravioleta, foi avaliada em refrigerantes para verificar a alteração causada pela presença de outros aditivos. Os experimentos, em cada solução, foram realizados em triplicata.

### Resultados e discussão

Os corantes foram identificados por espectrofotometria na região do visível de acordo com as normas estabelecidas pelo Instituto Adolfo Lutz (Normas, 1985), com os dados de absortividade molar dos corantes. Não houve diferença significativa (<1%) entre os resultados obtidos e os estabelecidos pelas normas vigentes, indicando a pureza dos corantes utilizados. Esta caracterização permitiu também verificar a autenticidade destes corantes.

Submetidas à radiação ultravioleta, as soluções dos corantes estudados sofreram redução em sua coloração, conforme pode ser visto na Figura 1. Os corantes tartrazina e amarelo crepúsculo degradam-se obedecendo a uma cinética de primeira ordem, indicando a

dependência da concentração do próprio corante e dos produtos intermediários de degradação, com constante  $k = 0,00729\text{min}^{-1}$  e tempo de meia-vida de 95,0min para a tartrazina e  $k = 0,01076\text{min}^{-1}$ , com tempo de meia-vida de 64,4min para o amarelo crepúsculo, dados obtidos através do gráfico de  $\ln A \times \text{tempo}$ , com nível de significância de 95%. Isto indica que, em um tempo de 200 minutos de irradiação ultravioleta, a tartrazina perde 80% de sua cor original, enquanto que o amarelo crepúsculo perde 89%.



**Figura 1.** Degradação por irradiação ultravioleta da solução a 0,0005% dos corantes a) tartrazina; b) amarelo crepúsculo. Temperatura de  $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Este processo de degradação é acelerado quando a solução do corante é acidificada a pH 3,0. Neste caso, a degradação obedece a uma cinética de pseudo ordem zero, não havendo influência da concentração do corante, mas apenas da acidez da solução. Neste caso, a tartrazina perde totalmente sua cor (redução maior que 98%) em 200min enquanto que o amarelo crepúsculo perde sua cor totalmente em 125min. A presença de aditivos como os ácidos cítrico e ascórbico, utilizados como acidulante e antioxidante, respectivamente, em diferentes produtos alimentícios, provoca um processo de degradação mais acentuado nas soluções dos

corantes em estudo, pelo aumento na acidez e/ou possivelmente devido à reações paralelas. O menor efeito de redução da cor original foi observado para a solução do corante contendo ácido ascórbico 0,10% m/v (pH = 3,30) e o maior efeito foi observado com a adição de ácido cítrico 0,14% m/v (pH = 2,70), como pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1.** Redução da cor dos corantes em diferentes meios.

Aditivo	Redução de 90% da cor (min)	
	Amarelo crepúsculo	Tartrazina
pH 5,5 (sem aditivo)	205	225
Acidificado a pH 3,0	125	200
alcalinizado a pH 9,0	205	385
Ácido cítrico a 0,14 %	45	45
Ácido ascórbico a 0,10 %	140	150
Benzoato de sódio a 0,02 %	390	400

A presença de benzoato de sódio 0,02 m/v (pH = 6,20) diminui a velocidade do processo de degradação dos corantes devido ao pH e principalmente ao anel benzênico do benzoato absorver a radiação na região do ultravioleta, atuando como um filtro interno na solução, com absorção máxima em 237 nm.

Em pH 9,0 não há modificação no tempo de degradação a 90% da cor para o amarelo crepúsculo em relação à solução em pH 5,5, uma vez que o pKa deste corante tem valor de 10,4 indicando que no pH 9,0 há proporcionalmente mais espécies protonadas que seguem o mesmo mecanismo que em pH mais ácido. O corante tartrazina tem pKa de 9,4 e a relação entre espécies protonadas e não protonadas alteram o mecanismo de degradação.

Os dados indicam que a acidez do meio é um fator determinante no processo de degradação dos corantes estudados, aumentando a velocidade em que ocorre. Estudos na literatura mostraram que o corante tartrazina sofre um processo de redução em meio ácido, seguido de clivagem de modo semelhante a outros corantes com grupos azo (Ni *et al.*, 1996) que pode ser catalisado pela radiação luminosa. Quando são adicionados ao produto alimentício tanto os acidulantes como o benzoato, prevalece o efeito deste último, como pode ser visto na Tabela 2.

**Tabela 2.** Redução da cor dos corantes em diferentes meios.

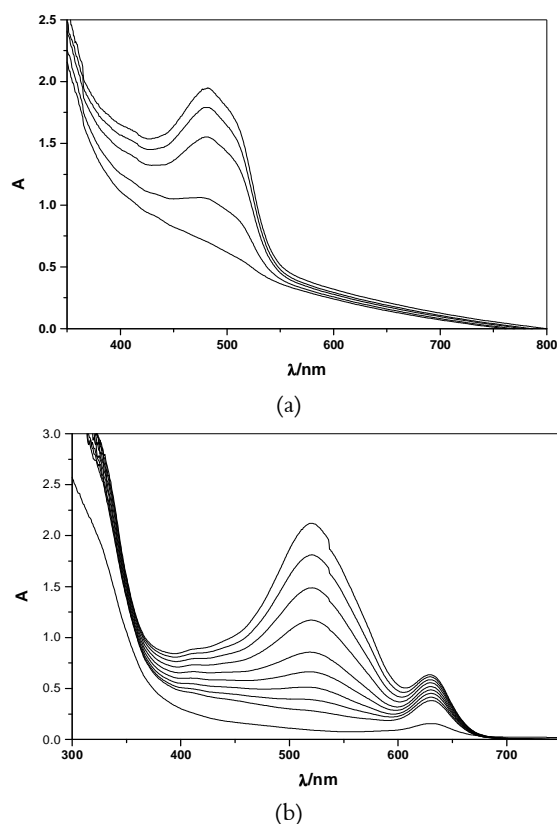
Aditivo	Redução de 90% da cor (min)	
	Amarelo crepúsculo	Tartrazina
Ácidos cítrico + ascórbico	65	75
Ácido cítrico + benzoato	100	160
Ácidos cítrico + ascórbico + benzoato	70	95

A degradação de corantes artificiais com grupos azo em sua estrutura tem como produtos

derivados do naftaleno, entre eles o 1-naftilamina. O processo envolve a hidrólise destes corantes, com rompimento dos grupos azo, que é catalisado pela luz e pela acidez do meio (Ball *et al.*, 1992; Lemos e Sugden, 1998).

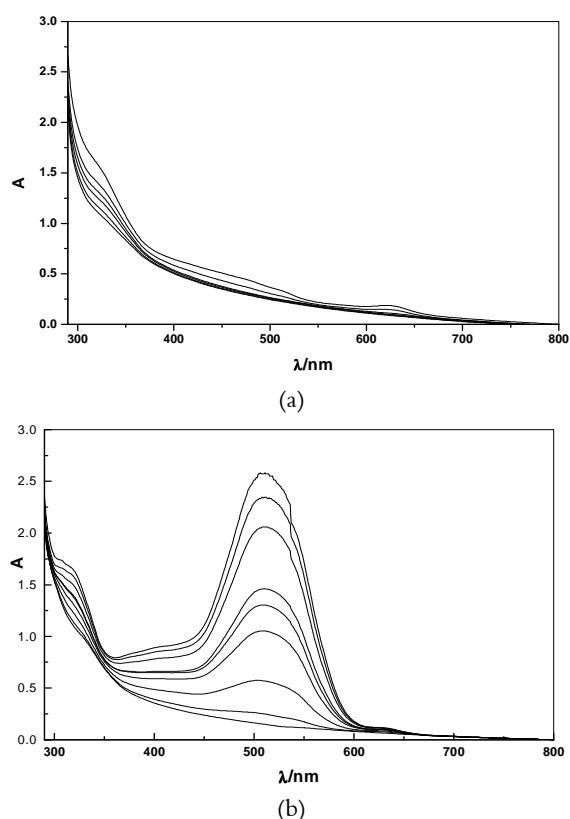
As soluções dos corantes foram expostas à luz solar direta durante sete meses e sofreram diminuição em sua coloração que foi dependente do pH da solução e do corante. A tartrazina praticamente não teve redução em sua coloração e o amarelo crepúsculo reduziu a 86% de sua coloração original. As soluções acidificadas (pH 3,0) apresentaram redução de cor mais significativa, chegando a apenas 17% da original para o amarelo crepúsculo e a 84% da original para a tartrazina.

Em seguida, foram estudadas as velocidades de degradação de refrigerantes de diferentes sabores (uva, morango, laranja e cítrico) que contém corantes sintéticos em sua composição. Os refrigerantes foram adquiridos no comércio local e retirou-se todo o CO<sub>2</sub> dissolvido por agitação mecânica, antes de realizar os estudos de degradação. Os espectros de degradação de cada um dos refrigerantes encontram-se nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2.** Processo de degradação por irradiação ultravioleta dos refrigerantes sabor a) laranja; b) uva. Temperatura de  $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

O tempo de degradação dos corantes nos refrigerantes depende da composição de cada um. Uma vez diminuída a cor original, os refrigerantes continuaram absorvendo radiação eletromagnética devido a outros componentes presentes. As Tabelas 3 e 4 mostram os resultados obtidos.



**Figura 3.** Processo de degradação por irradiação ultravioleta dos refrigerantes sabor a) citrus; b) morango. Temperatura de  $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

**Tabela 3.** Redução da cor dos refrigerantes expostos à radiação ultravioleta.

Refrigerante	Redução total da cor (min)
Citrus	50
Laranja	45
Morango	85
Uva	120

**Tabela 4.** Redução da cor dos refrigerantes expostos à radiação solar.

Refrigerante	Redução total da cor (dias)
Citrus	30
Laranja	30
Morango	60
Uva	Indefinido*

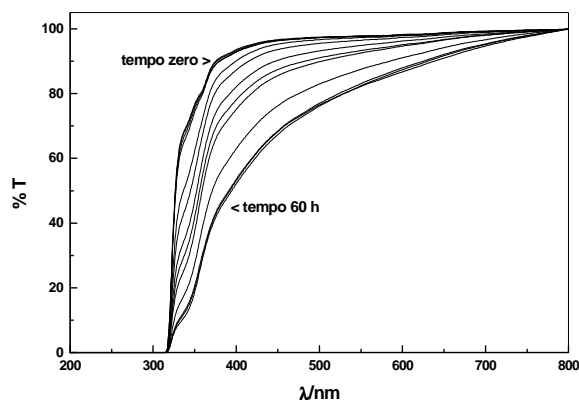
\* após sete meses de estudo, o refrigerante manteve uma tonalidade de cor azul.

De maneira geral, os refrigerantes perdem sua cor original frente à radiação ultravioleta de maneira similar às soluções de corantes

acidificadas e com a presença de aditivos, principalmente o ácido cítrico, reforçando a idéia de que a acidez do meio e a presença de citratos aumentam a velocidade de degradação dos corantes sintéticos e, conseqüentemente, perdem sua qualidade muito rapidamente. Expostos a radiação solar pelo período de sete meses em um tubo de vidro comum lacrado, o comportamento dos refrigerantes ocorreu de acordo com a Tabela 4.

Há uma perda significativa na intensidade de cor do produto, alterando sua qualidade e seu tempo de vida de prateleira. Mantidos em suas embalagens originais, os refrigerantes sofreram perda gradual de cor em velocidade menor que em recipientes de vidro, uma vez que as embalagens de PET atuam como filtros à radiação ultravioleta. Estas embalagens, expostas à radiação ultravioleta, sofreram um processo de degradação, causando um efeito de opacidade do PET que, por um lado melhora sua atuação como um filtro de radiação, mas por outro pode fragilizá-lo. A Figura 4 mostra o comportamento do PET frente à exposição à radiação ultravioleta emitida pela lâmpada de mercúrio em laboratório.

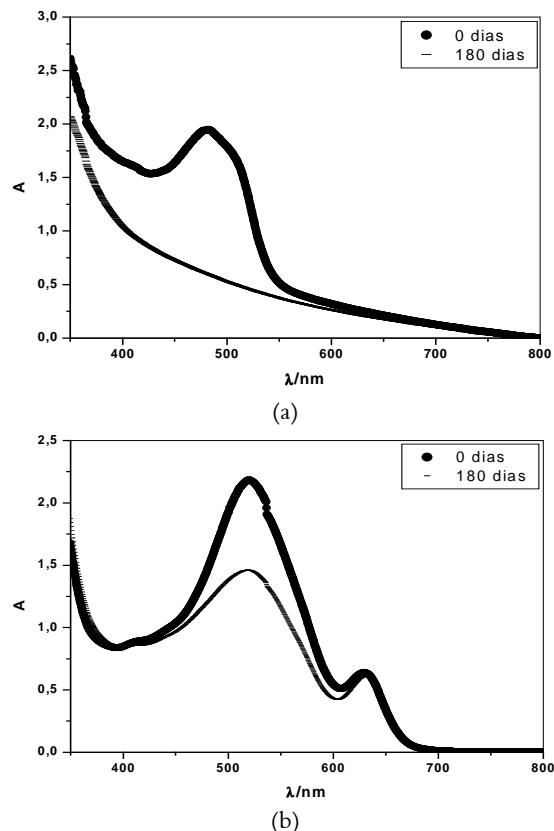
Após o tempo de exposição de 60h o PET apresentava aumento na opacidade e, conseqüentemente, uma diminuição na quantidade de luz que atingia o refrigerante.



**Figura 4.** Comportamento do polímero PET frente à radiação ultravioleta emitida por uma lâmpada de mercúrio em laboratório.

A Figura 5 mostra o processo de degradação para os refrigerantes sabores laranja e uva, antes e depois de 180 dias de exposição à luz solar na embalagem PET. O pico no comprimento de onda de 629 nm para o refrigerante sabor uva refere-se à presença do corante azul brilhante que tem uma estabilidade grande frente à

radiação eletromagnética (600min em luz ultravioleta para perda de 90% de sua cor original).



**Figura 5.** Processo de degradação dos refrigerantes a) laranja e b) uva em embalagem PET exposto à radiação solar.

## Conclusão

O processo de degradação dos corantes estudados depende primordialmente do pH da solução e da presença de outros aditivos. Em pH mais ácidos, a degradação acelera por um mecanismo de redução do corante e posterior clivagem. Do mesmo modo a presença de ácido cítrico e/ou ácido ascórbico acelera o processo de degradação. A adição de benzoato de sódio dificulta a degradação de ambos os corantes. A degradação dos refrigerantes estudados mostrou uma intrínseca dependência do tipo de corantes e dos aditivos presentes. A perda de cor logo no início do processo de degradação gera um fator visual negativo no produto, diminuindo o seu tempo de prateleira. Poucos estudos na literatura abordam a estabilidade de corantes artificiais diretamente nos alimentos e este trabalho verificou que este estudo é necessário para se buscar alternativas ao efeito de degradação destes corantes.

## Referências

- ABEPET. Disponível em: <[www.abepet.com.br](http://www.abepet.com.br)>, acessado em: 1 dez. 2003.
- BALL, M.T. et al. Photochemical degradation of CI acid black 1. *Dyes and Pigments*, London, v. 19, p. 51-57, 1992.
- BELL, J. et al. Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor. *J. Environ. Eng.-ASCE*, Los Angeles, v. 126, n. 11, p. 1026-1032, 2000.
- BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N., *Fundamentos de Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Editora Atheneu, v. 3, 1998.
- BOURAS, P.; LIANOS, P. Photodegradation of dyes in aqueous solutions catalyzed by highly efficient nanocrystalline titania films, *J. Appl. Electrochem.*, London, v. 35, n. 7, p. 831-836, 2005.
- CALIL, R.M.; AGUIAR, J. *Aditivos nos Alimentos*, São Paulo: R.M. Calil, 1999.
- EVANGELISTA, J. *Tecnologia de Alimentos*. 2. ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2000.
- COMPANHIA SUL-AMERICANA DE BEBIDAS. *Fabricação de Refrigerantes*. Apostila. Toledo: Companhia Sul-americana de Bebidas Ltda, 1987 (sem autor).
- FURTADO, M. Corantes. *Química e Derivados*, n. 421, 2003.
- GERASIMOV, A.V. Color characteristics of aqueous solutions of synthetic food dyes. *Russ. J. Appl. Chem.*, New York, v. 74, n. 6, p. 993-997, 2001.
- HABIBI, M.H. et al. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, Lausanne, v. 172, n. 1, p. 89-96, 2005.
- KAPOR, M.A et al. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina. *Eclét. Quím.*, Marília, v. 26, 2001.
- KYUNG, H et al. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions under visible-light illumination. *Environ. Sci. Technol.*, Easton, v. 39, n. 7, p. 2376-2382, 2005.
- LEMOS, M.L.; SUGDEN, J.K. Some aspects of the photochemical degradation of azo food dyes. *Pharmaceutica Acta Helvetia*, v. 63, p. 176, 1988.
- NI, Y. et al. Simultaneous adsorptive voltammetric analysis of mixed colorants by multivariate calibration approach. *Anal. Chim. Acta*, v. 329, p. 65-72, 1996
- NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, v. 1, 1985.
- ZHAO, W.R. UV photodegradation of azo dye Diacryl red X-GRL. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, Lausanne, v. 171, n. 2, p. 97-106, 2005.

Received on March 03, 2005.

Accepted on October 14, 2005.