

ESTUDO POLAROGRAFICO DE ALGUNS CORANTES USADOS EM ALIMENTOS (1)

POLAROGRAPHIC STUDY OF SOME PERMITTED DYES IN FOOD

GERMÍNIO NAZÁRIO (2)
ODAIR ZENEON (2)

SUMMARY

NAZÁRIO, G. & ZENEON, O. – Polarographic study of some permitted dyes in food. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 101-104, 1972.

The polarographic behaviour of some dyes as artificial food color, according to Color Index – Food blue 1 (nº 73015), Food orange 3 (nº 15980), Food red 2 (nº 14815), Food red 4 (nº 16045), Food red 9 (nº 16185), Food red 14 (nº 45430), Food yellow 2 (nº 13015), Food yellow 3 (nº 15985), Food yellow 4 (nº 19140) and Indanthrene blue (nº 69800) was studied.

The polarographic reduction of dyes was realized in buffer solution of different pH. Defined polarographic waves were obtained only for azo dyes. The half-wave potential ($E_{1/2}$) was determined. The data were expressed in a table.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento polarográfico de alguns corantes permitidos para o uso alimentar.

Foram estudados corantes permitidos no Brasil, referentes a “Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos” regulamentadas pelo Decreto n.º 55871/69 (3) e de acordo com o Color Index (8):

Há referências sobre o comportamento de azo-corantes quanto à redução ao eletrodo gotejante de mercúrio. HOANG (1,2) estudou a redução polarográfica de orange II e do amarelo metanílico em solução tamponada de diferentes pH. A redução resultou na formação do hidrazo derivado. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) apresenta um aumento em valor negativo com aumento do pH.

Um tipo de hidroxí-azocorante foi estudado por PUSHKAREVA & MURSHTEIN (7). Este corante foi polarografado em tampão acetato de pH = 6,2 e meio etanólico. Constataram uma

variação do potencial de meia onda em função de uma série de grupos ligados na molécula.

MIZUMOYA & KITA (6) estudaram o comportamento polarográfico de azocorantes em alimentos. O estudo foi realizado em solução tampão e Me_4NC1 0,1M como eletrólito suporte. Obtiveram para todos os corantes ondas polarográficas bem definidas em meio ácido, exceto para o food red 102. O processo envolveu dois elétrons.

IJIMA (3) estudou o efeito de orto substituintes sobre o potencial de meia onda em duas séries de hidroxí-azocorantes. Observou que os substituintes doadores de elétrons produzem uma resistência à redução do azo grupo e substituintes eletroativos produzem um efeito contrário.

Outros dois tipos de corantes azóicos foram estudados polarograficamente por MILLEFIORI & CAMPO (4,5): 1-fenilazo-2-naftol e 4-fenilazo-1-naftol. A redução desses dois tipos de corantes foi realizada em solução alcoólica (48%) e em meio tampo-

(1) Realizado na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz.

Apresentado no 12º Congresso da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, realizado em Salvador, julho, 1970.

(2) Do Instituto Adolfo Lutz.

(3) Após ter sido completado este estudo, foram introduzidos na Legislação Brasileira os corantes: Azul brilhante (nº 42090) e Ponceau 4R ou Nova Coccina (nº 1655).

QUADRO I

Corantes estudados

Nome Comum	Nome químico	Número no Color Index (2ª. ed., 1956-58)
Amarelo ácido	Aminofenilsulfonato de sódio azofenilsulfonato de sódio	13015
Amarelo crepúsculo	Sal dissódico de ácido (sulfo-4' fenilazo-1') – 1 hidróxi – 2 naftaleno sulfônico – 6	15985
Azul de indantreno RS	N,N'-Dihidro-antraquinona azina 1,2,1',2'	69800
Azul de indigotina	Sal dissódico do ácido Indigotina- dissulfônico – 5,5'	73015
Bordeaux S	Sal trissódico do ácido (sulfo-4' naftilazo-1) – 1 hidróxi-2 nafta- leno dissulfônico-3,6	16185
Eritrosina	Sal dissódico da tetraiodofluores- ceína	45430
Escarlate GN	Sal dissódico do ácido (sulfo-6'm- xililazo-1') – 2 hidróxi-1 naftaleno sulfônico-5	14815
Laranja GGN	Sal dissódico do ácido (sulfo-3'- fenilazo-1') – 1 hidróxi-2 naftaleno sulfônico-6	15980
Tartrazina	Sal trissódico do ácido (p-sulfo- fenilazo)-4 (p-sulfofenil)- 1 hi- droxi-5 pirazol carboxílico-3	19140
Vermelho sólido E	Sal dissódico do ácido 1-(4-sulfo- naftilazo)-2 naftil 6-sulfônico	16045

nado de diferentes pH segundo Britton-Robinson. No primeiro tipo houve a clivagem da ligação N:N, dando aminas correspondentes como produto de redução e, no segundo, o azo grupo transformou-se em hidrazo derivado somente.

MATERIAL E MÉTODOS

Os corantes utilizados para tal estudo são considerados puros, tanto por espectrofotometria como por titulometria (titulação com cloreto de titânio).

Foi utilizado para o tratamento polarográfico solução aquosa a 0,1% de cada corante. O aparelho utilizado foi o polarógrafo E 261R (*).

(*) Metrhom.

Utilizaram-se, como eletrólito suporte, soluções tampões de pH determinados. Essas soluções foram:

- 1) Mac-Ilvaïne, cuja variação do pH era: 2,2; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0.
- 2) Michaelis, cuja variação do pH era: 9,23; 9,94; 11,04 e 12,32.

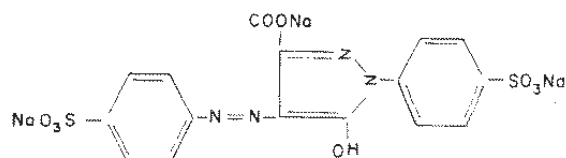
As condições polarográficas impostas foram:

Voltagem inicial (starting voltage)	0
Escala de voltagem (voltage range)	-1 V
Amortecimento (damping)	3
Compensação de corrente de carga (compensa- tion of charging)	$5 \cdot 10^{-8}$ A/mm

A fim de eliminar o oxigênio dissolvido na solução, borbulhou-se nitrogênio puro durante 5 minutos.

Como supressor de máximo polarográfico foi usada solução aquosa de gelatina a 0,1% e solução aquosa de Triton X 100(*) a 0,1%.

Provavelmente o aparecimento de duas ondas polarográficas na redução da Tartrazina é uma consequência de sua estrutura: presença de azo grupo e do grupo pirazólico.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas condições experimentais não se obteve onda polarográfica para os corantes: Azul de indigotina, Azul de indantren e Eritrosina. Para os demais corantes, obtiveram-se ondas polarográficas definidas com uma só inflexão, exceto para a Tartrazina onde houve duas inflexões. Concluiu-se, portanto, que somente corantes azóicos foram reduzidos polarograficamente nas condições experimentais.

Exceto os corantes Bordeaux S e Vermelho sólido E, os demais apresentaram máximos polarográficos.

Foi determinado para cada corante o potencial de meia onda pelo processo geométrico comum. Os resultados desse potencial estão representados no quadro II. Observou-se um aumento (em valor negativo) do potencial de meia onda com o aumento do pH para cada corante em estudo.

QUADRO II

Potenciais de meia onda (em V) dos corantes estudados

Corantes Estudados	Tampão Mac-Ilvaine							Tampão Michaelis			
	pH 2,2	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,23	pH 9,94	pH 11,04	pH 12,32
Amarelo Ácido	-0,337	-0,385	-0,410	-0,477	-0,537	-0,576	-0,645	-0,667	-0,746
Vermelho Sólido E	-0,113	-0,185	-0,265	-0,359	-0,461	-0,533	-0,552	-0,657	-0,707	-0,725	-0,746
Amarelo Crepúsculo	-0,125	-0,209	-0,323	-0,425	-0,537	-0,581	-0,637	-0,715	-0,735	-0,759	-0,765
Bordeaux S	-0,127	-0,227	-0,317	-0,417	-0,489	-0,555	-0,605	-0,661	-0,673	-0,677	-0,681
Laranja GGN	-0,133	-0,195	-0,321	-0,439	-0,497	-0,545	-0,581	-0,679	-0,747	-0,761	-0,813
Escarlate GN	-0,139	-0,253	-0,341	-0,380	-0,537	-0,613	-0,679	-0,755	-0,775	-0,777	-0,789
Tartrazina	-0,219	-0,303	-0,373	-0,421	-0,439	-0,513	-0,597	-0,797	-0,817
				-0,521	-0,583	-0,657	-0,751				

(*) Tenso ativo fabricado por Rohm & Haas Co., Philadelphia, U.S.A.

RESUMO

NAZÁRIO, G. & ZENEBO, O. – Estudo polarográfico de alguns corantes usados em alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 101-104, 1972.

Os autores estudaram o comportamento polarográfico de alguns corantes permitidos em alimentos. A redução polarográfica foi realizada em meio tamponado de diferentes pH e ondas polarográficas definidas somente para corantes do tipo azóico.

Observaram um aumento, em valor negativo, do potencial de meia onda com o aumento do pH para cada corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOANG, T. N. – Reduction of orange II at dropping-mercury electrode. A polarographic study. *J. Chim. Phys.*, 35: 345–349, 1938.
2. HOANG, T. N. – La réduction de l'orangé 2 et du jaune métanile à l'électrode à gouttes de mercure. *C.R. Séanc. Soc. Biol.*, 207: 989–991, 1938.
3. IJIMA, T. – Polarography of azo dyes. Effect of ortho-substituents on the half-wave potential. *Rev. Polarogr.*, 14(3/6): 317–321, 1967 apud *Chem. Abstr.* 71(7): 31332e, 1969.
4. MILLEFIORI, S. & CAMPO, G. – Polarographic reduction of azo compounds. I. 1-Phenylazo-2-naphthols. *Ann. Chim. (Rome)*, 59(2): 128–137, 1969 apud *Chem. Abstr.*, 71(4): 18219c, 1969.
5. Ibid. II. 4-Phenylazo-1-naphthols. *Ann. Chim. (Rome)*, 59(2): 138–154, 1969 apud *Chem. Abstr.*, 71(4): 18219d, 1969.
6. MIZUMOYA, Y. & KITA, T. – Polarographic study of artificial food colorings. *Bunseki Kagaku* 14(5): 437–443, 1965 apud *Chem. Abstr.* 63(5): 6235f, 1965.
7. PUSHKAREVA, Z. V. & MURSHTEIN, M. K. – Polarographic reduction and infrared spectra of some o-hydroxy azo dyes. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156(2): 389–392, 1964 apud *Chem. Abstr.* 63(3): 3234g, 1964.
8. SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS – *Color index*. 2.ed. Bradford, S.D.C., 1956–1958. v. 1, pág. 1261, 1775, 1776, 1781, 1784, 1785, 1800.

Recebido para publicação em 7 de agosto de 1972.