

# AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E TOXICIDADE DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS ERITROSINA E CARMIM DE COCHONILHA ATRAVÉS DE PROCESSO FOTOQUÍMICO

Júlia Grasiela Spellmeier<sup>1</sup>, Simone Stülp<sup>2</sup>

## Resumo

A utilização de corantes alimentícios tem merecido estudos devido aos efluentes gerados nos processos industriais e aos impactos ambientais causados pela sua utilização. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da degradação dos corantes Eritrosina e Carmim de Cochonilha por meio da utilização de processo fotoquímico, visto que dificilmente ocorre a diminuição da coloração do efluente por meio de tratamentos convencionais. Os corantes tratados e não tratados foram submetidos a testes de toxicidade pela exposição da espécie de peixes *Brachydanio rerio* por 72 horas, em diferentes concentrações de corante. O processo fotoquímico apresentou resultados satisfatórios, com redução de DQO de 48,5% e 27,6% para o corante Carmim de Cochonilha e Eritrosina, respectivamente. Os espectros de UV/VIS e voltametrias cíclicas comprovaram a eficiência da descoloração. A cinética de reação foi de primeira e segunda ordem para os corantes Carmim e Eritrosina, respectivamente. De acordo com a constante de velocidade  $k$ , a Eritrosina é mais facilmente degradada. Os testes de toxicidade revelaram toxidez do corante Eritrosina degradado, sendo atribuída à liberação de íons iodeto da estrutura química durante a degradação fotoquímica.

**Palavras-chave:** Corantes alimentícios, Fotodegradação, Toxicidade, Eritrosina, Carmim de Cochonilha.

## Abstract

The use of food dyes has deserved studies owing to the effluents generated in the industrial processes and to the environmental impacts due to its use. The aim of this work is applied the photochemical degradation in the Erythrosine and Cochonied carmine dyes, since the coloration decrease of the effluent through conventional treatments doesn't happen easily. The treated and non treated dyes were submitted to toxicity tests through the exhibition of the species of fish *Brachydanio rerio* for 72 hours, in different concentrations. The photochemical process presented satisfactory results, with reduction of DQO of 48,5% and 27,6% for the Cochonied carmine and Erythrosine dyes, respectively. The UV/VIS spectra and cyclical voltammetric proved the efficiency of the fading. The kinetics reaction was of first and second order, for the dye Carmine and Erythrosine, respectively. According to the constant of speed  $k$  Erythrosine is more easily degraded. The toxicity tests revealed toxicity of the degraded Erythrosine dye, being attributed by the  $I^-$  liberation of the chemical structure during the photochemistry degradation.

**Keywords:** Foods dyes, Photodegradation, Toxicity, Erythrosine, Cochonied Carmine.

<sup>1</sup> Aluna de Pós-Graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Alimentos, UNIVATES, Lajeado/RS.

<sup>2</sup> Doutora, Professora do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento e Pós-graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Alimentos, Coordenadora do Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos, UNIVATES, Lajeado/RS.

## Introdução

As indústrias alimentícias utilizam em seus processos corantes e pigmentos que têm a finalidade de aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto frente ao consumidor (efeito estético) (RIGONI, 2006). O uso de corantes tem o objetivo de compensar a perda de cor durante o processamento industrial e estocagem, uniformizar e dar cor a alimentos originalmente incolores, tornando-os mais atrativos ao consumidor (ANGELUCCI, 1989).

Duas classes bem distintas de corantes estão disponíveis para uso em alimentos, os sintéticos e os naturais. Apesar de os corantes sintéticos apresentarem menores custos de produção e maior estabilidade, o número de aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos está diminuindo a cada ano, sendo substituídos por pigmentos naturais (CONSTANT *et al.*, 2002).

A comercialização desses compostos para fins alimentícios tem requerido rigorosa avaliação de sua toxicidade (RIGONI, 2006). Nos últimos anos as indústrias de formulação de aditivos alimentícios estão prosperando e investindo em pesquisa e desenvolvimento, para deixar os corantes naturais mais estáveis à luz e ao calor, para desenvolver novas aplicações e superar problemas de fornecimento. É esforço oriundo da cautela mundial em relação aos corantes sintéticos, contra os quais vários estudos ao longo dos anos vêm apontando problemas de alergia e outros malefícios à saúde (WANKENNE, 2005).

Do ponto de vista ambiental, a utilização de corantes gera efluentes significativamente tóxicos, com elevada carga de compostos orgânicos, recalcitrantes e com intensa coloração. Os compostos recalcitrantes não são biodegradados pelos organismos presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos tempos de retenção aplicados, sendo então lançados nos corpos d'água receptores e, devido aos seus efeitos de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos (ALVARES *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004). Efluentes com coloração podem ser altamente interferentes nos processos fotossintéticos dos corpos receptores, por causar a diminuição da transparência da água e impedir a plena penetração da radiação solar provocando graves alterações no ecossistema aquático (PELEGRINI *et al.*, 1999; ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Os processos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes industriais são os biológicos, porém, quando há presença de corantes, estes se apresentam resistentes à degradação biológica devido à complexidade da estrutura química, uma vez que os corantes em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, o que vem a ocasionar inibição e paralisação do metabolismo de certos microrganismos (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; GUPTA *et al.*, 2006). Além disso, os tratamentos convencionais

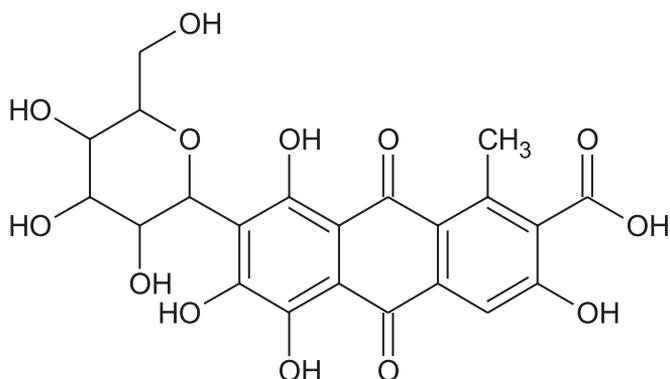
promovem somente uma transferência de fase, não permitindo a completa mineralização do contaminante (KUNZ *et al.*, 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Nessas circunstâncias, processos alternativos para o tratamento de efluentes são pesquisados, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e a Fotólise, que são baseados na formação de radicais hidroxila (OH $\cdot$ ) (FAOUZI *et al.*, 2006).

Os POAs são tecnologias que utilizam um forte agente oxidante, como ozônio, peróxido e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO $_2$ ), na presença ou não de forte irradiação (UV), para gerar radicais livres altamente reativos. O processo pode levar à degradação completa e à conversão da maioria dos contaminantes orgânicos a CO $_2$  e H $_2$ O e sais inorgânicos (ARAÚJO *et al.*, 2006). A combinação de processos oxidativos avançados (POAs) utilizando-se peróxido de hidrogênio, ozônio, luz ultravioleta e dióxido de titânio (TiO $_2$ ), tem sido testada recentemente como alternativa aos processos de tratamento estabelecidos atualmente, com resultados promissores (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Em alguns sistemas o processo de Fotólise, aplicação de radiação UV, mostra-se eficiente na degradação de contaminantes orgânicos (AGOSTINI *et al.*, 2007).

Em geral estas tecnologias podem ser consideradas como limpas por não introduzirem produtos químicos que precisam ser retirados posteriormente, e serem introduzidos em níveis de concentrações muito baixos (RIGONI, 2006). Cabe acrescentar que, embora os processos oxidativos sejam, geralmente, os preferidos no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir alguns intermediários de reação mais tóxicos que o composto inicial (TONOGAI, 1978; JARDIM *et al.*, 1997; ALVARES *et al.*, 2001; TEIXEIRA & JARDIM, 2004), o que torna necessário o acompanhamento do processo por meio de testes de toxicidade (KUNZ *et al.*, 2002).

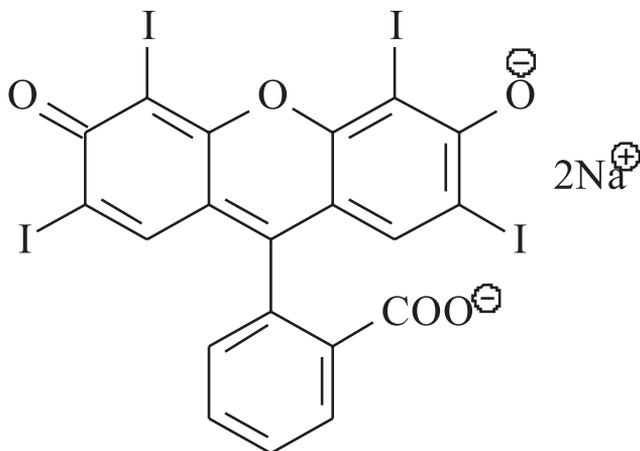
Os corantes utilizados neste estudo são corantes de coloração vermelha. O corante Carmim de Cochonilha (CI 75470) é um corante natural produzido a partir do *Dactylopius coccus*. Quimicamente, o ácido carmínico (C $_{22}$ H $_{20}$ O $_{13}$ ) é um composto orgânico derivado da antraquinona, especificamente uma hidroxiantraquinona ligada a uma unidade de glicose (CONSTANT *et al.*, 2002).

O carmim (Figura 1) tem uma ampla faixa de tonalidades vermelhas (laranja ao vermelho) substituindo os corantes sintéticos, em especial a Eritrosina (WANKENNE, 2005). Este corante é estável à luz, ao calor e à presença de agentes oxidantes. Apresenta a propriedade de fixar-se em proteínas, o que o torna útil na coloração de produtos à base de leite, como iogurtes, sorvetes, bebidas lácteas, produtos cárneos e bolachas, geléias e bebidas, bem como em revestimentos de produtos farmacêuticos (CONSTANT *et al.*, 2002).



**Figura 1** – Estrutura do corante Carmim de Cochonilha

A Eritrosina (CI 45430) é um corante artificial sintetizado a partir da tinta do alcatrão, utilizado para conferir coloração a grande variedade de produtos, como bebidas, biscoitos, doces, produtos de padaria, produtos cárneos, chicletes e sorvetes (MITTAL *et al.*, 2006; TANAKA, 2001). A Eritrosina (Figura 2),  $C_{20}H_6I_4Na_2O_5 \cdot H_2O$ , pode causar reações alérgicas nos olhos, irritação de pele, irritação na membrana mucosa e na área respiratória superior, dores de cabeça severas e náusea (UYSAL & ARAL, 1998).



**Figura 2** – Estrutura do corante Eritrosina

Devido à natureza tóxica e carcinogênica da Eritrosina, são necessários processos capazes de promover a sua remoção de águas residuais (MITTAL *et al.*, 2006). A degradação fotocatalítica com  $TiO_2$  (YANG *et al.*, 2003) e a degradação bioquímica da Eritrosina (TONOGAI, 1978) foram estudadas, porém metabólicos intermediários mais tóxicos têm sido encontrados após a degradação (MITTAL *et al.*, 2006). Hu (2001) testou a remoção da Eritrosina por meio de adsorção com carbono ativado; Mittal (2006) desenvolveu o processo de remoção de Eritrosina de efluentes utilizando materiais adsorventes como subprodutos do processamento do óleo de soja e, recentemente, Hasnat (2007) utilizou superfície de  $ZnO$  e  $TiO_2$  para adsorção e descoloração fotocatalítica do corante Eritrosina.

Portanto, o presente estudo tem por objetivo, avaliar a degradação fotoquímica dos corantes eritrosina e carmim de cochonilha, avaliando a toxicidade dos mesmos antes e após a aplicação da fotodegradação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Reagentes

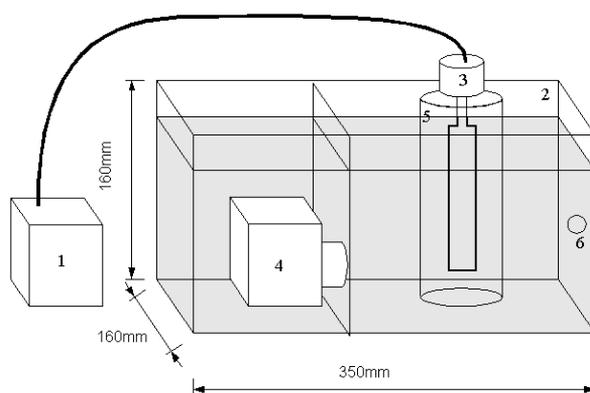
Foram utilizados corantes alimentícios comerciais, Eritrosina (Duas Rodas) e Carmim de Cochonilha (CHR Hansen), sem purificação prévia. As soluções aquosas dos corantes na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas utilizando-se água deionizada.

### Análises

As leituras de absorvância e espectros de varredura foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrometer). As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas em um potenciostato Microquímica (MQPG 01) e a avaliação da carga orgânica foi realizada por meio do ensaio de Demanda Química de Oxigênio (DQO), método de Refluxo aberto (APHA, 2005).

### Metodologia

A degradação fotoquímica foi realizada em um reator formado por célula de acrílico com capacidade de 6 L (Figura 3), de dimensões 350mm x 160mm x 160mm (SILVA *et al.*, 2008). Nesse sistema foi usado um tubo de quartzo (no interior do qual foi colocado o filamento da lâmpada) e bomba de circulação submersa SARLO BETTER de vazão de 90L.h<sup>-1</sup>. A irradiação foi feita com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W (Osram HQL), cuja cobertura original foi previamente removida (STULP *et al.*, 2005).



**Figura 3** – Esquema do reator para degradação fotoquímica, cujos componentes são: (1) reator, (2) célula de acrílico de 6 L, (3) filamento de lâmpada de vapor de mercúrio 250 W, (4) bomba de recirculação (entrada da solução), (5) tubo de quartzo e (6) saída da solução

A degradação dos corantes durante a irradiação UV foi monitorada por leituras de absorbância no espectrofotômetro UV-VIS, na faixa de comprimento de onda específico de 495 nm (Carmim de Cochonilha) e 525 nm (Eritrosina) (ALDRICH, 2005). Foram utilizadas soluções de corante na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Durante o processo fotoquímico foram coletadas amostras a cada 10 minutos para a leitura de absorbância, sendo este procedimento mantido até a estabilização do sistema.

As medidas voltamétricas efetuadas foram realizadas em um potenciostato Microquímica, acoplado a uma célula eletroquímica contendo três eletrodos. Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl); uma placa de platina foi usada como eletrodo de trabalho e um fio de platina como contra eletrodo. A janela eletroquímica foi de -1,8 a + 1,8 V e a velocidade de varredura, de 20 mV s<sup>-1</sup>. A técnica de voltametria cíclica foi efetuada durante a incidência de radiação UV, por um período de 30 minutos, e na ausência desta. A lâmpada permaneceu ligada durante a aquisição do voltamograma. A solução de Carmim de Cochonilha apresentava pH de 5,35 e a de Eritrosina, de 5,81.

Os ensaios de Demanda Química de Oxigênio foram realizados com as amostras antes e após o tratamento fotoquímico.

Para avaliar o comportamento das bandas de absorção dos corantes, realizou-se uma varredura UV-visível em espectrofotômetro na faixa de 200 a 800 nm. As amostras, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, foram coletadas no tempo 0, 2 e 4 horas de tratamento.

Para o teste de toxicidade foi utilizada a espécie de peixe *Brachydanio rerio* (paulistinha), espécie de peixe exótica frequentemente usada em testes de avaliação toxicológica de pesticidas (PATRÍCIO *et al.*, 2002) e considerada como padrão internacional para a realização deste tipo de experimento (MURTY, 1988). Os recipientes utilizados foram béqueres de vidro, com 1000 mL de capacidade, contendo 500mL de solução de corante. Cada recipiente recebeu quatro peixes com peso individual variando entre 80 e 100 mg, respeitando-se a densidade máxima de 1,0 g.L<sup>-1</sup>, conforme descrito por Boock (2005).

A água nos aquários foi constantemente aerada e mantida sob temperatura em torno de 20-25°C. Os animais foram alimentados diariamente com ração específica para peixes ornamentais, sendo observado o consumo da ração de maneira a evitar que restos se deteriorassem, comprometendo a qualidade da água (BOOCK & NETO, 2005). O experimento é caracterizado como estático, pois não há substituição de água e nem retirada de detritos durante o período de exposição (BOOCK *et al.*, 2004).

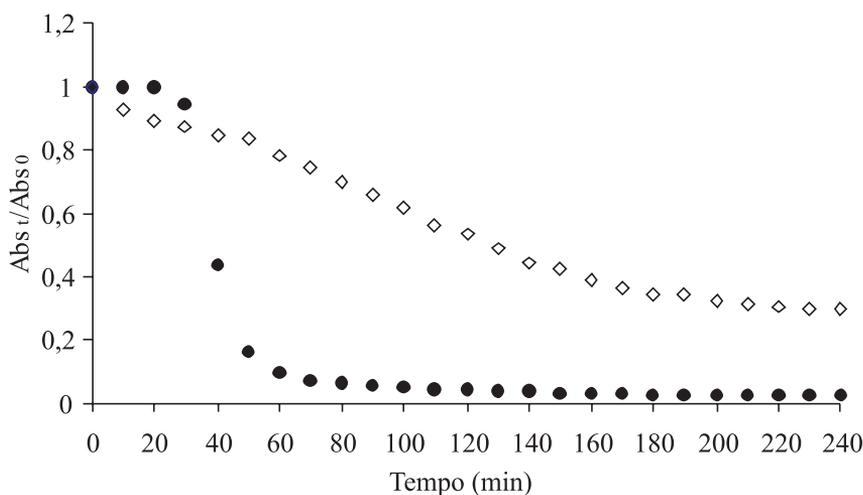
O teste de exposição consistiu no procedimento de manter os peixes em contato, por 72 horas, com o corante em diferentes concentrações. O teste foi aplicado aos corantes tratados (tratamento UV de 240 minutos) e sem tratamento. As concentrações utilizadas foram de 100 mg L<sup>-1</sup>, 50 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 1 mg L<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas em triplicata para

cada uma das concentrações testadas. A cada teste procedeu-se um branco (testemunha) (BOOCK *et al.*, 2004). Os animais mortos eram contados e retirados diariamente.

## Resultados e Discussão

### Degradação Fotoquímica

Na Figura 4 avalia-se a diminuição relativa da absorbância dos corantes em função do tempo em minutos ( $Abs_t/Abs_0$  versus tempo), onde  $Abs_0$  representa a absorbância no instante  $t = 0$ , enquanto  $Abs_t$  indica a absorbância no instante  $t$  arbitrário.



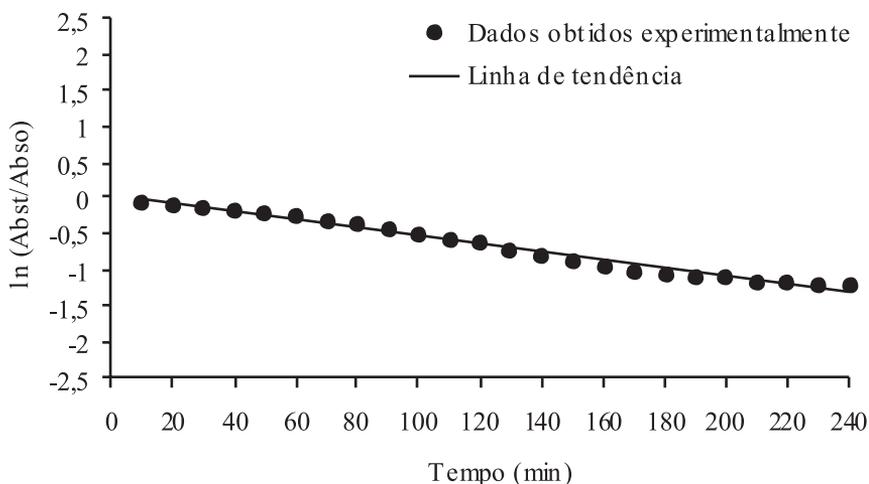
**Figura 4** – Degradação da solução do corante Cochonilha ( $\diamond$ ) ( $\lambda = 495$  nm) e Eritrosina ( $\bullet$ ) ( $\lambda = 525$  nm) por processo fotoquímico, na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$

Através da Figura 4 é possível verificar que ocorreu decréscimo da concentração do corante em função do tempo de degradação. Observa-se a descoloração gradual do corante Carmim, estabilizando-se aproximadamente após 3 horas de tratamento. O corante Eritrosina apresentou estabilização aos 70 minutos de tratamento, podendo ser identificado decréscimo inicial da absorbância, diferentemente do que ocorre durante a degradação do corante Carmim.

### Cinética da descoloração

Inicialmente, foram avaliadas as cinéticas de descoloração dos corantes em termos de cinética de primeira ordem. A Figura 5 corresponde ao

logaritmo natural da concentração do corante Carmim de Cochonilha em função do tempo.

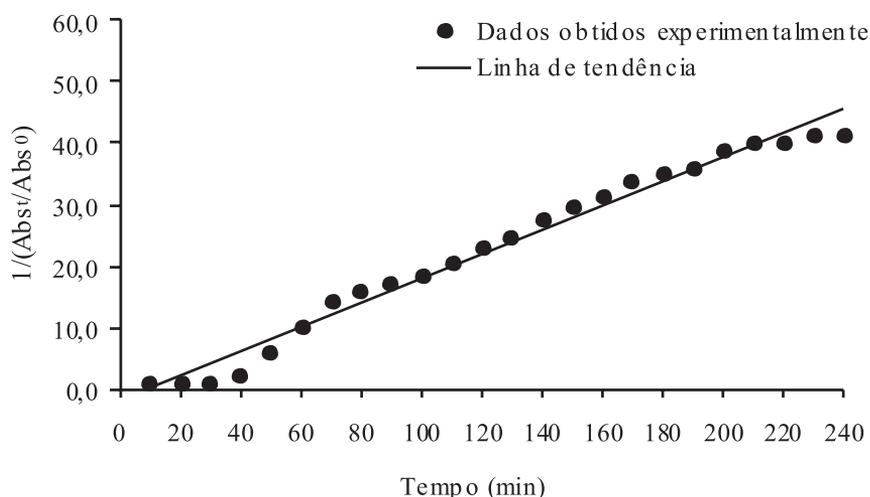


**Figura 5** – Cinética de primeira ordem da descoloração em função do tempo, corante Carmim de Cochonilha,  $\lambda = 495 \text{ nm}$

De acordo com a análise das Figuras 4 e 5, na qual se observa um comportamento exponencial e linear, respectivamente, pode-se indicar que a cinética da reação de degradação do corante Carmim é de primeira ordem, sendo a equação da reta  $y(t) = -0,0057 t + 0,0446$ , sendo  $y(t)$  igual a  $\ln(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$ , com coeficiente de correlação  $R^2 = 0,9808$ . O valor da constante de degradação ( $k$ ) é igual a  $0,0057 \text{ min}^{-1}$ .

Na Figura 4, concentração em função do tempo do corante Eritrosina, observa-se que a concentração decai com o tempo. Avaliando o logaritmo natural da concentração em função do tempo, constatou-se que a cinética não é de primeira ordem, pois não foi observada linearidade da curva. Constatou-se que o comportamento não é exponencial, podendo então ser hiperbólico (reação de segunda ordem). Para reações de segunda ordem, a determinação da constante de velocidade pode ser realizada a partir da avaliação de  $1/\text{Abs}$  versus tempo, quando deve ser observada a linearidade da curva e a inclinação igual a  $k$  (ATKINS, 1988).

Na Figura 6 tem-se a representação  $1/(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$  versus tempo. A reação global de degradação caracteriza uma cinética de segunda ordem, onde a equação da reta é  $y(t) = 0,1974 t - 1,7355$ , com coeficiente de correlação  $R^2 = 0,9814$ . O valor da constante de descoloração ( $k$ ) é igual a  $0,1974 \text{ min}^{-1}$ .

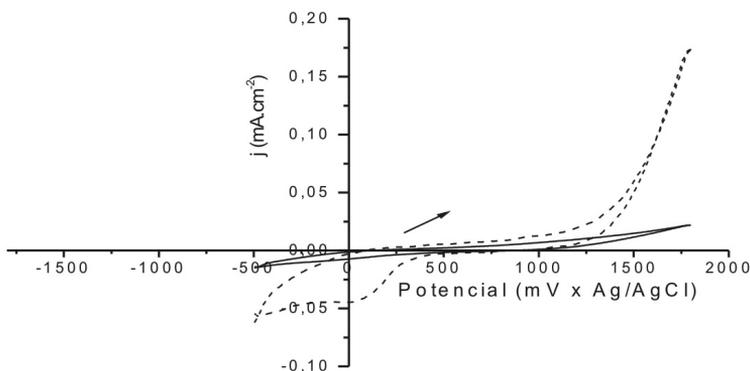


**Figura 6** – Curva de segunda ordem da descoloração em função do tempo, corante Eritrosina,  $\lambda = 525 \text{ nm}$

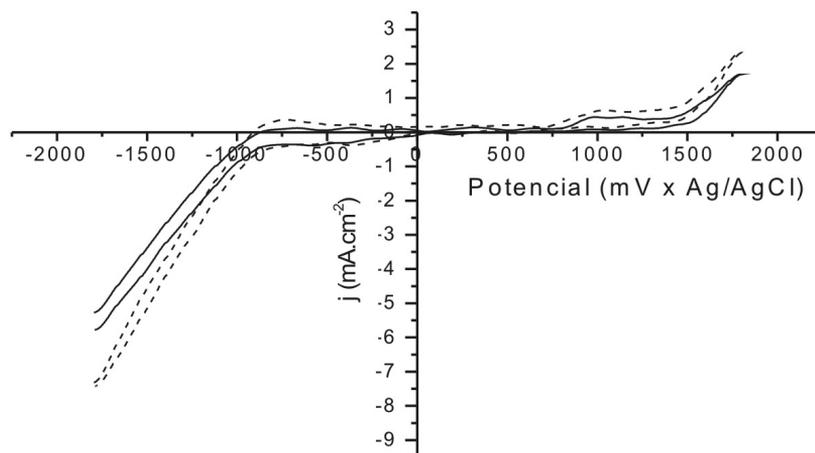
Comparando os dois corantes pode-se observar que, de acordo com a constante de velocidade ( $k$ ), o corante Eritrosina apresenta maior velocidade de reação, sendo mais rapidamente degradado. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 4 ao avaliar o grau de descoloração de ambos os corantes. A cinética de primeira *versus* segunda ordem poderia induzir a classificar o corante Carmim como tendo maior velocidade de reação, porém este parâmetro não pode ser estimado, pois há várias reações envolvidas no processo de degradação e a avaliação da ordem de reação é caracterizada como uma tendência de cinética, ou seja, é considerada a reação global.

### Ensaio Eletroquímicos

Os voltamogramas cíclicos na presença e ausência de irradiação ultravioleta são apresentados nas Figuras 7 e 8.



**Figura 7** – Voltamograma cíclico do corante Carmim de Cochonilha, em soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  na ausência de (—) e presença de (- -) de tratamento fotoquímico,  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$



**Figura 8** – Voltamograma cíclico do corante Eritrosina em soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , na ausência (—) e presença (---) de tratamento fotoquímico,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Pode ser observado aumento da área do voltamograma quando o eletrodo é irradiado. Adicionalmente, ocorre deslocamento do começo da reação do desprendimento de oxigênio (RDO) para valores de potencial menos positivos (PELEGRINI, *et al.*, 1999; CATANHO *et al.*, 2006a). O corante Carmim tem desprendimento de oxigênio na região de 1350 e 1800 mV e a Eritrosina, na região de 1300 a 1800 mV. Pode-se concluir que o aumento de corrente observado em potenciais menos positivos é devido à reação de desprendimento de oxigênio e da oxidação do corante ( $i_t = i_{\text{O}_2} + i_{\text{corante}}$ ) (PELEGRINI *et al.*, 1999).

Na Tabela 1 são apresentados os valores de carga obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos avaliados.

**Tabela 1** – Cargas anódicas obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos do corante Carmim de Cochonilha e Eritrosina, com e sem tratamento UV

Corante	Q/mC cm <sup>-2</sup>	
	Sem irradiação	Com irradiação UV
Carmim	9,8	35,3
Eritrosina	40,4	94,2

Pode-se observar que a Eritrosina apresenta maior valor de carga Q e conseqüentemente tem uma maior velocidade de reação, em total acordo com os valores da constante de velocidade k.

## Análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 2 apresenta os resultados de DQO realizadas com a finalidade de avaliar o grau de degradação da matéria orgânica presente nas soluções dos corantes estudados.

**Tabela 2** – Valores de DQO para os corantes antes e depois do tratamento fotoquímico

Corante	DQO inicial (mg L <sup>-1</sup> )	DQO final (mg L <sup>-1</sup> )
Carmim	138	71
Eritrosina	87	63

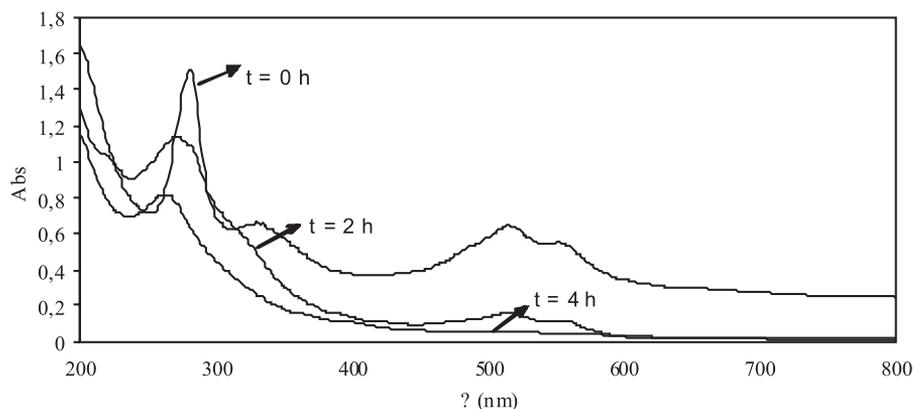
Por meio do tratamento UV foi constatada redução de DQO, de 48,5% para o corante Carmim de Cochonilha e de 27,6% para o corante Eritrosina. A degradação, em termos de DQO, mais efetiva do corante Carmim em relação à Eritrosina pode estar correlacionada com a possível quebra das ligações da estrutura do Carmim, entre o carbono e oxigênio do ciclo do grupamento de glicose, e para o corante Eritrosina, majoritariamente a ocorrência de liberação dos íons iodeto da estrutura.

De acordo com a legislação ambiental, o efluente não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor no ponto de lançamento e os limites toleráveis de DQO devem ser de até 150 - 400 mg L<sup>-1</sup> (dependendo da vazão de emissão em m<sup>3</sup>/dia) (CONSEMA, 2006). Os corantes, na concentração estudada, apresentaram resultados dentro dos padrões permitidos pela legislação vigente, todavia, com o tratamento fotoquímico obtiveram-se valores de DQO ainda mais reduzidos. A efetiva descoloração do corante garante a adequação às leis ambientais por torná-lo apropriado a ser lançado em corpos receptores sem promover mudança de coloração acentuada.

### Análises de ultravioleta-visível

Os espectros de varredura permitem detectar em quais faixas de absorbância houve alterações estruturais durante o processo de fotólise (degradação). O decréscimo da banda de absorção na região de 254 nm indica transições aromáticas e em torno de 200 nm de compostos alifáticos (CATANHO *et al.*, 2006b).

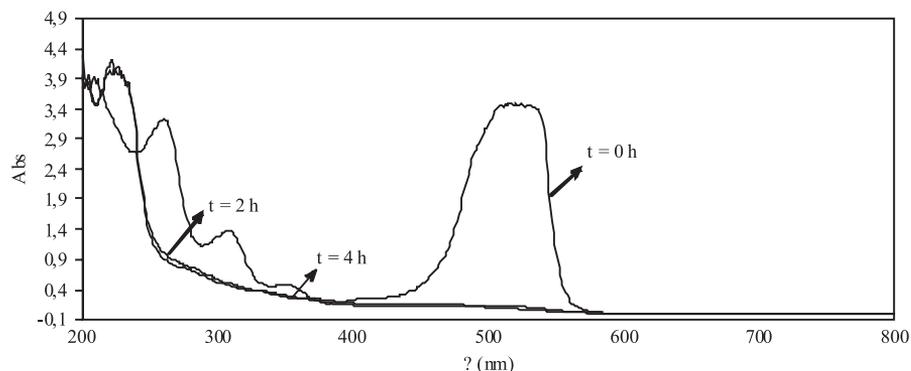
As Figuras 9 e 10 correspondem aos espectros de UV/VIS dos corantes Carmim e Eritrosina, respectivamente, nos quais podem ser avaliadas as bandas de absorção características dos corantes e dos subprodutos de degradação.



**Figura 9** – Espectro UV/VIS do corante Carmim de Cochonilha, em diferentes tempos de degradação

O alargamento e a diminuição das bandas de absorção na região de 254 nm, do espectro no tempo  $t = 2$  e  $t = 4$  horas de irradiação, indicam que podem ter havido transições aromáticas na estrutura química.

O espectro de UV/VIS confirma a descoloração efetiva do corante pelo processo fotoquímico, pois neste espectro pode ser observada a banda de absorção característica do Carmim ( $\lambda = 495$  nm), sendo a degradação indicada pelo decréscimo desta banda (CATANHO *et al.*, 2006a).



**Figura 10** – Espectro UV/VIS do corante Eritrosina, em diferentes tempos de degradação

Na Figura 10 também pode ser observado o decréscimo da banda de absorção característica do corante Eritrosina ( $\lambda = 525$  nm). Além desta banda, verifica-se também a ocorrência de outros dois picos característicos da Eritrosina,  $\lambda = 310$  nm e  $\lambda = 260$  nm (LINDINO, 2008).

Zhang (1997), ao pesquisar a degradação fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$ , observou que os picos de absorbância no comprimento de onda da Eritrosina decresciam ao longo do tempo de irradiação, entretanto novo

pico aparecia no comprimento de onda de 215,5 nm, aumentando em função do tempo de irradiação. Zhang atribuiu esse pico à formação do íon iodeto (I<sup>-</sup>) oriundo da degradação da Eritrosina e confirmou a hipótese por análises de cromatografia iônica e por comparação com o espectro de solução padrão de iodeto de potássio, KI. Outro estudo (MAI, 2006), utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, investigou quantitativamente intermediários da decomposição da eritrosina, utilizando NaI nas curvas de calibração. No presente estudo, na aplicação do processo de fotólise ao corante Eritrosina, pode ser evidenciada a formação de íons iodeto por meio da avaliação da Figura 10, na qual se observa o aparecimento de pico na faixa de 215,5 nm, com o aumento do tempo de irradiação ultravioleta.

### Toxicidade

Os dados de mortalidade dentro das repetições de cada concentração testada por períodos de 72 horas foram convertidos em porcentagens (Tabela 3).

**Tabela 3** – Taxa de mortalidade dos peixes paulistinha em período de exposição de 72 horas em diferentes concentrações

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Mortalidade (%)			
	Carmim		Eritrosina	
	Não tratado	Tratado	Não tratado	Tratado
100	0	0	0	100
50	0	0	0	25
5	0	0	0	0
1	0	0	0	0
Branco	0	0	0	0

Com base nos resultados obtidos verificou-se que o corante Eritrosina degradado apresentou maior toxicidade do que o composto na forma bruta. Houve mortalidade na solução contendo o corante tratado na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> de 100 % dos peixes já nas primeiras 24 horas de exposição. Também houve mortalidade de 25% dos peixes na solução de 50 mg L<sup>-1</sup> do mesmo corante.

Tonogai (1978) pesquisou a toxicidade de vinte tipos de corantes (sintetizados a partir da tinta do alcatrão de carvão) e de seus produtos de decomposição. O tempo de exposição à espécie de peixes *Oryzias latipes* foi de 48 horas. No estudo foi detectado que corantes xantênicos, entre eles a Eritrosina, quando degradados, apresentaram alta toxicidade. Os peixes submetidos aos quatro corantes xantênicos degradados (Floxina, Rosa de Bengala, Eritrosina e Eosina) apresentaram alteração de coloração

nas brânquias, nadadeiras e na boca, sendo a paralisia respiratória a explicação de causa da mortalidade dos peixes. No mesmo teste os corantes xantênicos não halogenados não revelaram nenhuma toxicidade, porém toxicidade aguda foi observada nos quatro corantes xantênicos halogenados. Com essas constatações Tonogai concluiu que a presença de átomos halogenados no meio promove efeito tóxico aos peixes. Entre os tipos de halogenados testados, iodeto e brometo, os íons iodeto foram os mais tóxicos. Murakami (1972) adicionalmente relatou que durante a fotólise os corantes xantênicos halogenados liberam os átomos halogênios no estado de excitação. Com isso, pode-se concluir que a toxicidade observada no corante Eritrosina degradado por tratamento fotoquímico deve-se à formação de íons iodeto. Essa degradação pode também ocorrer devido à radiação solar que incide nos corpos d'água e estações de tratamento de efluentes contendo esses corantes. Além de efeitos toxicológicos é reportada atividade antimicrobial contra bactérias orais Gram (+) e Gram (-) (PERUSSI, 2007).

Por outro lado, há na literatura relatos de potencial antimutagênico da eritrosina, sendo que diversos corantes possuem comportamento tóxico ou não tóxico frente a diferentes sistemas, dependendo das condições experimentais, o que ressalta a importância da realização de avaliações toxicológicas em diferentes ensaios (ANTUNES, 2000).

O corante natural Carmim de Cochonilha não apresentou nenhuma toxicidade para o procedimento aplicado. Segundo Francis (1996), o ácido carmínico, principal constituinte da Cochonilha, é considerado composto toxicologicamente seguro para ser usado em alimentos, podendo substituir outros corantes artificiais com toxicidade comprovada, apresentando a vantagem de ser extremamente estável em comparação a outros corantes naturais (CARVALHO, 2001). Embora também apresentem desvantagens, os corantes naturais têm sido utilizados há anos sem evidências de danos à saúde (CONSTANT, 2002). Em estudos de toxicidade com ratos, a bixina, outro corante natural utilizado em larga escala, produzido a partir do urucum, não apresentou efeitos tóxicos frente aos animais estudados (BAUTISTA, 2004), e em outra pesquisa com coelhos também não houve o aparecimento de efeitos deletérios com a utilização da bixina (LIMA, 2003), o que reforça a vantagem de utilização de corantes naturais.

## Conclusão

Os processos de degradação dos compostos orgânicos, dentre eles a Fotólise, tem merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, porém deve-se ter a preocupação de investigar a formação de compostos intermediários que venham a ser mais prejudiciais que o composto inicial, fato este comprovado pelo índice de mortalidade apresentado pelo corante Eritrosina tratado, devido à formação de íons iodeto.

Todos os parâmetros avaliados, como espectros UV/VIS, monitoramento da degradação por meio de gráficos de absorvância *versus* tempo, resultados de DQO e voltametrias, evidenciaram que o processo fotoquímico aplicado aos corantes Carmim de Cochonilha e Eritrosina é eficiente tanto para a descoloração como para a degradação destes compostos. De acordo com a cinética da reação, o corante Eritrosina apresentou maior velocidade de reação, sendo mais facilmente degradado por tratamento com irradiação ultravioleta.

## Referências

AGOSTINI, C., SILVA, C. P., MARMITT, S., HAETINGER, C., STULP, S. Aplicação do processo de fotólise na degradação do corante Vermelho Bordeaux com posterior avaliação por voltametria cíclica. In: **Seminário sobre Tecnologias Limpas**, Porto Alegre, 2007. T01401 – T01409.

ALDRICH, **Hanbook of fine Chemicals and laboratory equipment**. USA, 2004. 2304p., p.394 and 821.

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por Processos Oxidativos na presença de Ozônio. **Química Nova**, v.27, n.5, p.818-824, 2004.

ALVARES, A. B. C., DIAPER C., PARSON S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v.2, n.4, p.409-427, 2001.

ANGELUCCI, E. Corantes naturais *versus* corantes artificiais: vantagens e desvantagens. In: **Seminário de Corantes Naturais para Alimentos**, Campinas, 1989. p.8-10.

ANTUNES, L. M. G., ARAÚJO, M. C. P. Mutagenicidade e antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos. *Revista Nutrição*, v. 13, n. 2, p. 81-88, 2000.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>st</sup> Ed., USA, Ed. American Public Health Association, 2005. 5220 B, 1368p., p.5-15.

ARAÚJO, F. V. F., YOKOYAMA L., TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**, v.29, n.1, p.11-14, 2006.

ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 3<sup>rd</sup> Ed. USA, Oxford University Press, 1988. 857p., p.687-713.

BAUTISTA, A. R. P. L., MIRANDA, M. S., BATISTA, M. S., MOREIRA, E. L. T., DA SILVA, I. M., GOMES, I. C. S. Avaliação da toxicidade oral subcrônica da bixina para ratos, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 2, p. 229-233, 2004.

BOOCK, M. V., MACHADO NETO, J. G. Estudos sobre a toxicidade aguda do oxicleto de cobre para o peixe *Poecilia reticulata*. **Boletim Instituto de Pesca**, São Paulo, v.31, n.1, p.29-35, 2005.

BOOCK, M. V., ZORZENON F. J., FARIAS A. A., SILVA, E. A., ALMEIDA, S. D. B. Toxicidade aguda do inseticida Metroprene para os peixes *brachydanio rerio (paulistinha)* e *Poecilia reticulata (lebiste)*. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v.71 (suplemento), n.307, p.711-713, 2004.

CARVALHO, P.R.N., COLLINS, C.H., CARVALHO, C.R.L. Extração e Produção do Corante Carmim de Cochonilha, **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 4, p. 9-17, 2001

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v.29, n.5, p.983-989, 2006a.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.62, p.193-200, 2006b.

CONSEMA, Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 128**. Secretaria do Meio Ambiente. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, 2006.

CONSTANT, P. B. L., STRINGHETA, P. C., SANDI, D. Corantes Alimentícios. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos (CEPPA)**, Curitiba, v.20, n.2, p.203-220, 2002.

FAOUZI, M., CANIZARES P., GADRI A., LOBATO J., NASR, B., PAZ, R., RODRIGO, M. A., SAEZ, C. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. **Electrochimica Acta**, v.52, p.325-331, 2006.

FRANCIS, F. J. Safety of food colorants. In: **Natural food colorants**, 2<sup>nd</sup> ed., Edited by Hendry, G. A. F. and Houghton, J. D, 1996, p.112-130.

GUPTA, V. K., MITTAL, A., KURUP L., MITTAL, J. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.304 p.52-57, 2006.

HASNAT, M. A, UDDIN M. M., SAMED A. J. F., ALAM S. S., HOSSAIN S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, Article in press, 2007.

HU, Z., SRINIVASAN, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.43, p.267-275, 2001.

JARDIM, W. F., MORAES, S. G., TAKIYAMA, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO<sub>2</sub>: Toxicity of intermediates. **Water Research**, v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.

KUNZ, A., PERLATA-ZALMORA, P., MORAES, S. G., DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LIMA, L. R. P., de OLIVEIRA, T. T., NAGEM, T. J. Efeitos do flavonóide quercetina e dos corantes bixina e norbixina sobre parâmetros sanguíneos de coelhos. **Revista Nutrição**, v. 16, n. 3, p. 305-314, 2003.

LINDINO, C. A., GONÇALVES JÚNIOR, A. C., SCHREINER, G. G. O., SCHREINER, J. S., DE FARINA, L. O. Determinação de metais em corantes alimentícios artificiais. **Acta Scientiarum Technology**, v. 30, n. 1, p. 93-98, 2008.

MAI, HAO T., BRODIE, DARLENE L., MEYERS, MARTIN B., BALDO, AMELIA L., KRANTZ, Z., WEISZ, A. Determination of 2,4,6-triiodoresorcinol and other side reaction products and intermediates in the colour additive FD&C Red No. 3 (erythrosine) using high-performance liquid chromatography, **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n. 6, p. 547–551, 2006.

MITTAL, A., MITTAL, J., KURUP, L., SINGH, A. K. Process development for the removal and recovery of hazardous dye erythrosine from wastewater by waste materials – Bottom Ash and De-Oiled Soya as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, B138, p.95-105, 2006.

MURAKAMI *et al.* Action of Halogen atom. **Journal of the Food Hygienic Society**. Japan. v.12, p.19-21, 1972.

MURTY, A. S. **Toxicity of pesticide to fish**. USA, CRC press, 1988, v.1, 192p.

PATRICIO, F. C., RIGITANO, R. L. O., GOUVÊA, A. V., FRANCO, A. A. Toxicidade do inseticida-nematicida Aldicarbe às espécies de peixes *Brachydanio rerio* e *Orthospinus franciscensis*. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.26, n.2, p.385-391, 2002.

PELEGRINI, R., PERALTA-ZAMORA, P., ANDRADE A. R., REYES, J., DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p.83-90, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., PELEGRINI, R., FREIRE, M. J., REYES, J., MANSILLA, H., DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v.36, n.9, p.2119-2133, 1998.

PERUSSI, J.R. Inativação fotodinâmica de microrganismos, **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 988-994, 2007

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise**. Erechim, 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), URI . 2006.

STULP, S., SILVA C. P., MARMITT S. O uso de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes de Indústria alimentícia: Uma ferramenta para a gestão ambiental. **Estudo & Debate**. Lajeado, v.12, n.2, p.109-123, 2005.

SILVA, C.P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C., STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho *bordeaux* através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.

TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural toxicity study of erythrosine administered to mice in the diet. **Food and Chemical Toxicology**, v.39, p.447-454, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados**. Campinas, v.3, 83p., Caderno Temático, UNICAMP. 2004.

TONOGAI, Y., IWAIDA, M., TATI, M. Biochemical decomposition of coal-tar dyes II. Acute toxicity of coal-tar dyes and their decomposed products. **Journal of Toxicological Sciences**, v.3, p.205-214, 1978.

UYSAL, O. K., ARAL, E., Teratogenic effects and the role in the etiology of atopic diseases of erythrosine (FD and C Red No. 3). **Turkish Journal of Medical Sciences**. v.28, n.4, p.363–368, 1998.

WANKENNE, M. A. Os Corantes Naturais. **Revista Aditivos & Ingredientes**. Ed. Insumos. Maio/Junho, n38, p.32 e 50, 2005.

YANG, Y., GUO, Y., HU, C., JIANG, C., WANG, E. Synergistic effect of Keggin-type and TiO<sub>2</sub> in macroporous hybrid materials – TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of textile dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, p.1686-1694, 2003.

ZANONI, M. V., CARNEIRO P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v.29, n.174, p.61-64, 2001.

ZHANG, F., ZHAO, J., ZANG, L., SHEN, T., HIDAKA, H., PELIZZETTI, E., SERPONE, N. Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under irradiation by visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.120, p.173-178, 1997.