



**DONNEES VOLTAMPEROMETRIQUES SUR
DES COLORANTES ALIMENTAIRES
SYNTHETIQUES ET NATURELS.
DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE
ET ETUDE DE LA STABILITE REDOX♦**

Maria JITARU¹, Mariana TOMA¹, Gabriela BAHIRM²

*¹Université Babes-Bolyai Cluj-Napoca, Faculté de Chimie et Génie
Chimique, Laboratoire Associé Francophone, 11 Rue Arany Janos,
400 028 Cluj-Napoca, Roumanie,*

*² Université „Dunarea de Jos” Galati, 111 Rue Domneasca,
800201, Galati, Roumanie*

*Correspondance: mjitaru@chem.ubbcluj.ro

Abstract: A number of natural dye extracts were obtained from vegetal and fungal sources. Red grapes marc is an important raw material for producing red food colorants. White grapes marc and onion peels could be used for extracting yellow flavonoids. The extraction methodology was established in accordance to the nature of the pigments and that of the biologic material. The study includes the analysis of electro-chemical properties of these natural and other synthetic alimentary azo dyes. Generally, the natural food colorants could be reduced or oxidized easier than the synthetic azo dyes.

Keywords: *natural dyes, cyclical voltammetry*

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

Un colorant doit fournir la couleur désirée au pH du produit alimentaire, étant soluble dans l'aliment et stable en temps. En outre, l'extraction ou la préparation d'un colorant doit être économiquement efficace et doit présenter des risques minimaux à l'opérateur et à l'environnement. Le rendement élevé de colorant, la stabilité, à prix réduit et une formulation appropriée pour l'usage prévu sont des caractéristiques souhaitables des processus d'extraction [1-3]. Le marc rouge de raisins merlot de la fabrication industrielle de vin s'est avéré être une bonne source pour l'extraction d'anthocyanines.

Le comportement électrochimique des colorants naturels peut apporter des renseignements sur la stabilité redox de ces colorants, aussi dans des conditions similaires à l'organisme humain. Les données de voltamétrie cyclique [4-6], pour la tartrasine, la carmoisine ou l'azorubine et le ponceau 4R, les colorants alimentaires les plus utilisés en l'industrie, ont démontré la réactivité redox de la liaison $-N=N-$, responsable pour l'influence des différents facteurs électrochimiques (nature du matériel électrocatalytique, potentiel d'électrode et densité du courant) et des facteurs chimiques (composition du milieu pH, concentration), sur la réponse voltampérométrique, des colorants alimentaires naturels obtenus par des produits naturels. Nous n'avons pas trouvé parmi dans la littérature de spécialité, des renseignements concernant le comportement électrochimique des colorants aussi dans des conditions similaires à l'organisme humain. Par voie électrochimique on peut établir la stabilité redox au pH acide, dans l'estomac et en présence de solution physiologique de NaCl, comme électrolyte, sur le même protocole expérimental que nous avons utilisé pour les colorants azoïques synthétiques [6].

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Des colorants ont été extraits à partir des sous-produits végétaux suivants: le marc de raisins des variétés blanches et rouges, et l'oignon épluché. La méthodologie d'extraction a été établie dans l'accord à la nature des colorants et de celui du matériel biologique. Le nigrum MIUG 2.15 d'Epicoccum est inclus dans la collection de l'Université « Dunarea de Jos » de Galati de micro-organismes. Il s'est avéré un bon producteur des flavonoïdes. Des colorants ont été produits dans des fermentations à état plein en utilisant le maïs et la mélasse. Après une période de culture de 10 jours, à 25 °C, en l'absence de la lumière, les médias fermentatifs ont été séchés (40-45 °C) et puis ont été finalement rectifié; à partir de la poudre des flavonoïdes ont été extraites en utilisant l'éthanol 95 % comme dissolvant. Un spectrophotomètre d'UV-VIS Jasco V530 a été employé pour l'analyse du spectre. Des méthodes officielles ont été employées pour évaluer les caractéristiques chromatiques des extraits (Santos-Buelga et Williamson, 2003). Tous les échantillons ont été analysés deux fois.

On a été suivi par voltamétrie cyclique, à l'aide du système électrochimique BAS100W et Autolab PGSTAT 12, l'influence des différents facteurs électrochimiques (nature du matériel électrocatalytique, potentiel d'électrode et densité du courant) et des facteurs chimiques (composition du milieu pH, concentration), sur la réponse voltampérométrique des colorants alimentaires naturels et des colorants synthétiques qui peuvent

les remplacer dans de produits alimentaires, en utilisant un montage classique a trois électrodes (figure 1).

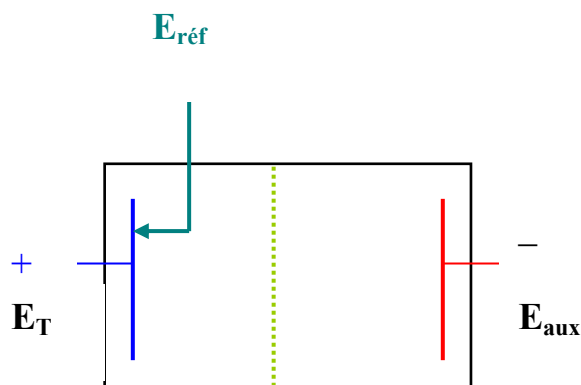


Figure 1. Schéma de la cellule à trois électrodes pour l'oxydation électrochimique.
 E_T - électrode de travail ; E_{aux} - électrode auxiliaire ; $E_{réf}$ - électrode de référence

Ce montage assure le contrôle de potentiel d'électrode de travail, durant les électrolyses en conditions potentiostatiques, en utilisation d'une troisième électrode (électrode de référence).

On a réalisé aussi la décoloration par voie électrochimique des solutions des colorants, méthode applicable pour l'élimination des colorants d'eaux résiduelles, en utilisant la cellule (1) thermostaté et à circulation, Figure 2.

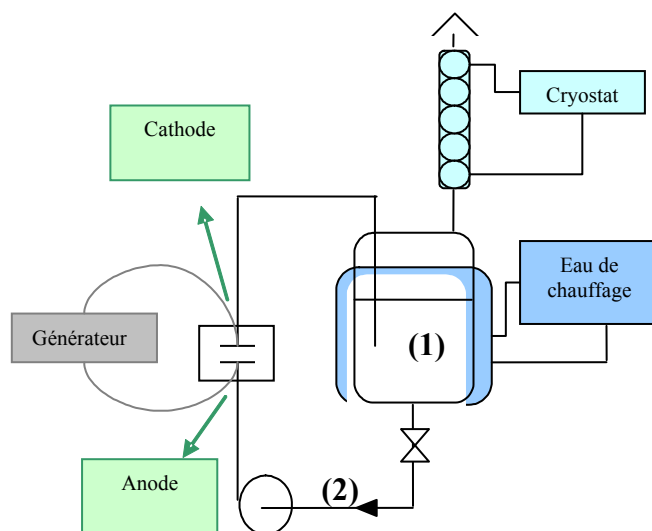


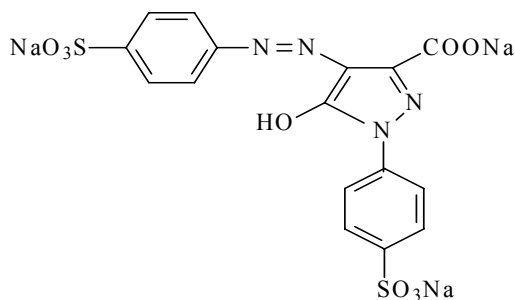
Figure 2. Cellule électrochimique utilisée dans le procédé d'électrolyse discontinu avec réacteur à un compartiment [7]

Le suivie des processus redox a été réalisée par UV-Vis et par voltamétrie cyclique, pour chaque colorant individuel et pour des mélanges des colorants.

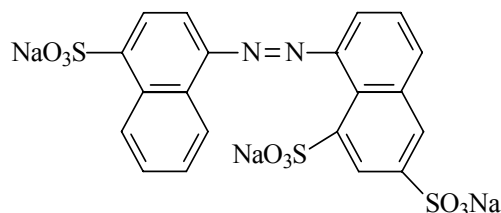
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Données voltampérométriques sur les colorants alimentaires synthétiques

Les colorants alimentaires étudiés ont été la Tartrasine et le Ponceau. On peut observer dans le tableau 1 la réduction électrochimique des deux colorants est influencée par la nature du matériel électrode.

**TARTRASINE (E₁₀₂)**

Trisodium 5-hydroxy-1-(4-sulfonatophenyl)-4-sulfonatophenylazo)-H-pyrazol-3-carboxylate

**PONCEAU 4R (E₁₂₄)**

Trisodium 2-hydroxy-1-(4-sulfonato-1-naftilazo)naftalin-6,8-disulfonate

Les deux colorants se réduisent beaucoup plus facilement sur électrode en Hg ; sur carbone vitreux le potentiel de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives.

Tableau 1. La réduction électrochimique des colorants alimentaires mono azoïques sur électrode en CV, Hg et DDB en milieu de tampon Britton Robinson (pH = 3) et Na₂SO₄ 0,1 M (pH = 7.1)

Colorant alimentaire étudié	Tampon Britton-Robinson (pH = 3)		
	Carbone vitreux (CV)	Mercure (Hg)	
	E _{1red} (V)	E _{1red} (V)	E _{2red} (V)
Tartrasine	0,72	0,40	-
Ponceau 4R	0,65	0,254	0,395

La dépendance linéaire du potentiel de pic cathodique avec le pH pour les deux colorants alimentaires indique l'existence d'un transfert de protons en cadre de la réaction d'électrode. La dépendance du potentiel de pic cathodique suggère la consommation des protons dans les processus électrochimiques. L'équation de la droite pour le colorant alimentaire ponceau 4R est :

$$y = -0,087x - 1,2512 \quad R^2 = 0,9943$$

respectivement pour la tartrasine :

$$y = -0,0615x - 0,7895 \quad R^2 = 0,9702$$

On a effectué l'électrolyse (oxydation) des colorants alimentaires à potentiel (chronoampérométrie) et courant contrôlé (chronopotentiométrie), en milieu de Na₂SO₄ 0,1M (pH = 7,1) et concentration 10⁻³M, sur carbone vitreux. Le grade de décoloration mesuré par COT, DCO et par UV-VIS arrive à 90,28 % (COT), à 86,2 % (DCO) et la diminution de l'adsorbance à 95,82 %. Ces valeurs nous indiquent le fait que les deux

colorants présents par exemple dans des eaux résiduelles peuvent être écartés par voie électrochimique.

Données voltampérométriques sur les colorants alimentaires naturels

Les processus de transfert d'électrons des colorants naturels ont été mis en évidence seulement pour quelques colorants; voir deux exemples dans les figures 3a et 3b.

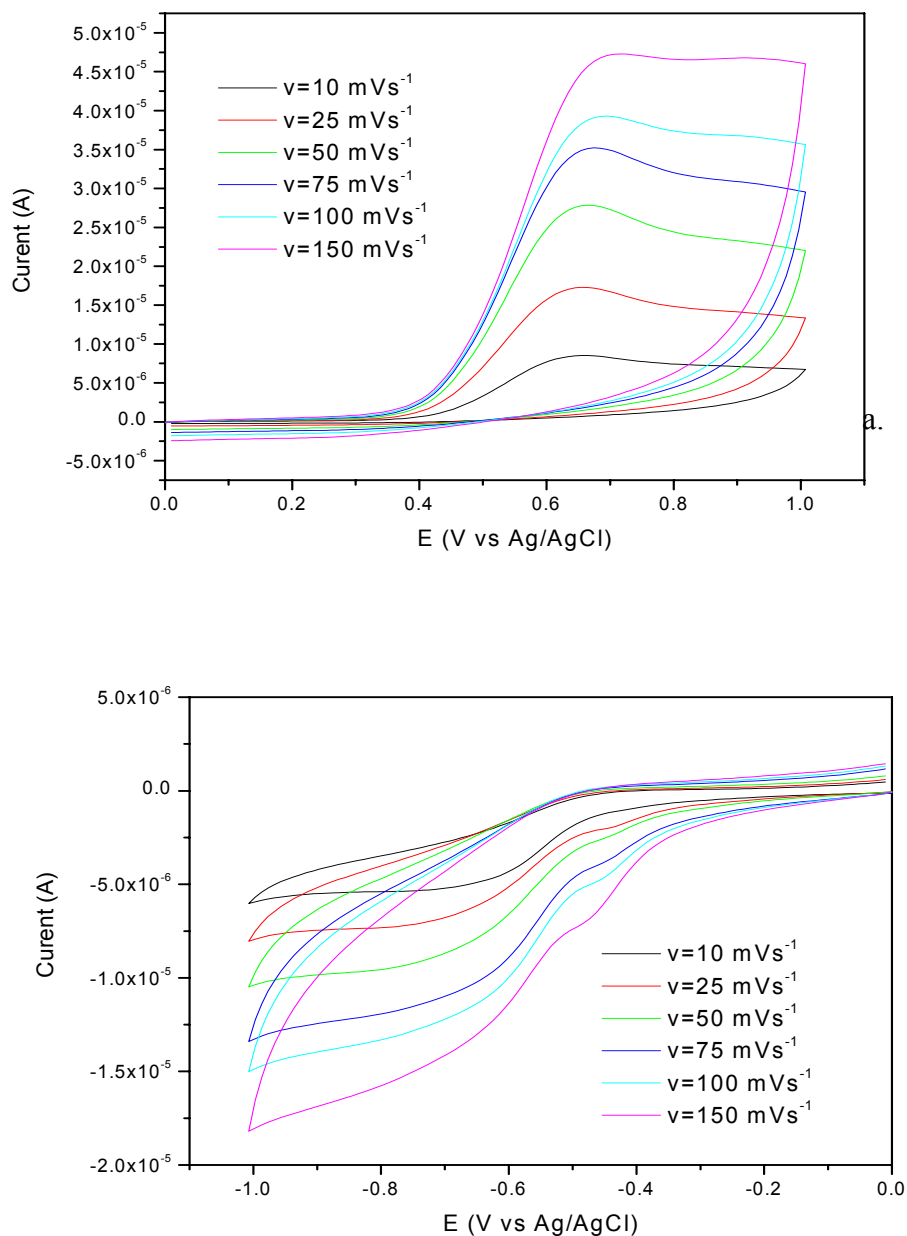


Figure 3. VCs de l'extrait du marc rouge de raisins merlot de la fabrication industrielle de vin, (a)-oxydation et (b)-réduction, sur carbone vitreux en milieu de ser physiologique

Pour autres colorants naturels les transferts d'électrons traînes, les processus sont lentes et continues. Mais, en général, aux pH voisins de la neutralité, les transformations redox des colorants naturels ont lieu plus facilement par rapport aux colorants synthétiques. On constate que en milieu DMF les processus rédox sont bien évidents, pour d'autres colorants naturels aussi (figure 4).

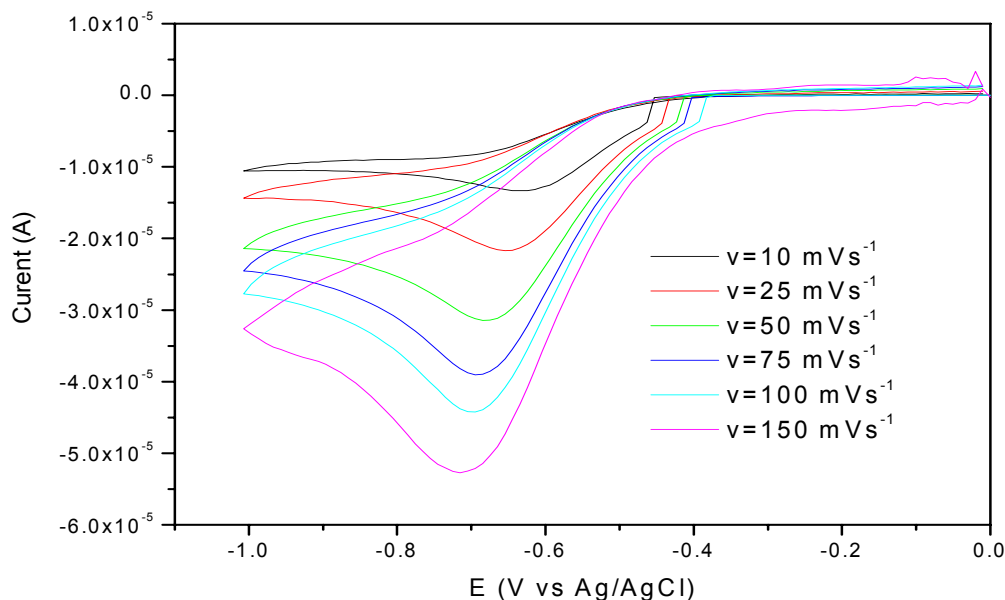


Figure 4. Réduction électrochimique sur carbone vitreux des flavonoïdes extraits du maïs, en milieu DMF-SQA 0,1M

Suite à la transformation du colorant, l'absorbance diminue en temps. Ce processus est plus évident pour des solutions diluées (figure 5), et suite à l'exposition à la lumière UV.

On a effectué l'électrolyse (oxydation) des colorants alimentaires naturels à courant contrôlé (10 mA.cm^{-2}), sur carbone vitreux, en milieu de ser physiologique. La décoloration a lieu rapidement, l'adsorbance arrive à 98 % de la valeur initiale, en quelques minutes. On peut conclure que en organisme, étant données les processus rédox possibles, les colorants naturels sont beaucoup plus transformés que les colorants synthétiques. Reste à établir la nature des produits après la décoloration.

CONCLUSIONS

Les études effectuées montrent que, du point de vue redox, les colorants alimentaires naturels sont moins stable. Ces données préliminaires ne peuvent pas apporter des renseignements sur la nature et le mécanisme de transformation redox. Pour l'avenir, on va mettre en route des déterminations voltampérométriques sur des colorants naturels bien caractérisés avant et après l'électrolyse.

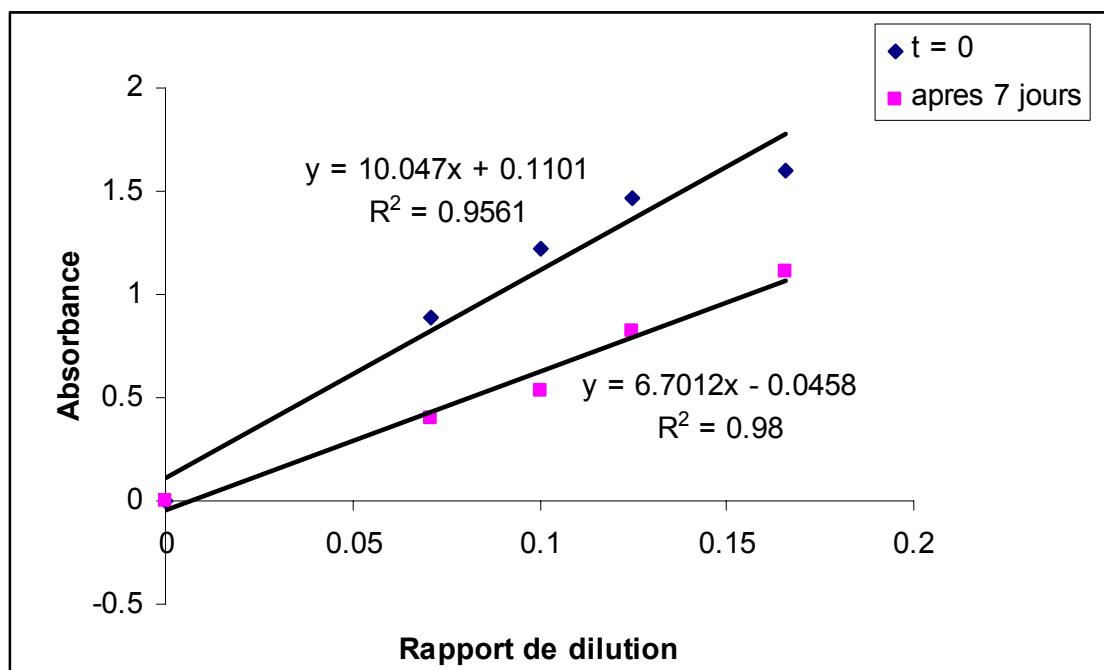


Figure 5. Décoloration des extraits alcooliques du marc rouge de raisin en temps et en fonction du rapport de dilution

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient au Programme AGRAL-RO (projet 375/2004) pour le soutien financier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gabelman, A.: *Bioprocess Production of Flavor, Fragrance, and Color Ingredients*, John Wiley & Sons, **1994**.
2. Lee, P.C., Momen, A. Z., Mijts, B.N., Dannert, C.S.: *Chemistry Biology*, **2002**, 10, 453-462.
3. Yao, L.H., Jiang, Y.M. et al.: *Plant Foods for Human Nutrition*, **2004**, 59, 113-122.
4. Ucar, M., Solak, A., Menek, N.: *Electrochemical Behaviour of 2'- Halogenated Derivatives of N, N-Dimethyl -4- aminoazobenzene at Mercury Electrode*, The Japan Society for Analytical Chemistry, **2002**, 997-1001.
5. Eriksson, A.: Voltammetric Properties of Olsalazine Sodium and some Related Compounds. *Comprehensive Summaries Of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 638. *Acta Universitatis Upsaliensis*. **2001**, 43.
6. Lang, M., Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A., Jitaru, M. : Etudes des parametres influencant la reduction et l'oxydation electrochimique de la tartrazine (E₁₀₂) et du ponceau 4R (E₁₂₄) en milieu aqueux, *Cahier ELCONDES*, Ed. Casa Cartii de Stiinta, Cluj-Napoca, **2005**, 47-52.

7. Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A.: Traitement d'eaux usées contenant un tensio-actif par oxydation électrochimique, *Cahier ELCONDES*, Ed. Casa Cartii de Stiinta, Cluj-Napoca, **2005**, 59-68.