



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

KÁRITA PRADO SERVELO

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE PIGMENTOS NATURAIS APLICADOS NO
SETOR DE COSMÉTICOS**

São Carlos - SP

2022

KÁRITA PRADO SERVELO

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE PIGMENTOS NATURAIS APLICADOS NO
SETOR DE COSMÉTICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de São Carlos como parte das exigências à conclusão do 9º período da graduação em Química em Química com ênfase em Química Tecnológica, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Rose Maria Carlos

São Carlos - SP

2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 13/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

KARITA PRADO SERVELO

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE PIGMENTOS NATURAIS APLICADOS
NO
SETOR DE COSMÉTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 22 de setembro de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientadora	Profa. Dra. Rose Maria Carlos
Membro da Banca 1	Dr. Rafael Calieri Marchi
Membro da Banca 2	M.Sc. Lorena Maria Borges Pereira



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 26/09/2022, às 21:43, 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://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0828683** e o código CRC **74A291DD**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.035312/2022-96

SEI nº 0828683

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por sua infinita bondade e providência. Sou grata por todos os momentos que Ele me permitiu viver durante a graduação e ainda por ter me dado essa tamanha oportunidade.

Agradeço aos meus pais, Fabiano Orivaldo Silva Servelo e Nilza do Rosário Prado Servelo, por todo o esforço e incentivo. Reconheço que muitos foram os sacrifícios e serei eternamente grata por terem tornado esse sonho possível. Também gostaria de agradecer a minha irmã Isabella Prado Servelo por todo apoio e por sempre estar ao meu lado. Eu os amo.

Agradeço ao meu namorado Gustavo Henrique Souza pelo companheirismo, pelo incentivo e por tanto me ensinar.

Agradeço aos amigos que fiz no meu período de graduação, em especial a Rita Corrêa de Oliveira, pelos momentos vividos, cooperação e amizade. Vocês foram muito importantes nesta jornada.

Agradeço à minha orientadora Prof.^a Dr^a Rose Maria Carlos por sempre acreditar no meu potencial, por ter confiado em mim desde o início da minha graduação e por ter me proporcionado tantos aprendizados.

Agradeço a todos os membros do LaFIB, por terem compartilhado os conhecimentos acadêmicos e por me incentivarem durante a graduação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dispersores mecânicos.....	8
Figura 2. Espectro eletrônico óptico com destaque na região do visível.....	14
Figura 3. Disco de Newton.....	15
Figura 4. Representação de orbitais <i>d</i> na presença de ligantes.....	16
Figura 5. Reação de hidratação do [CoCl ₄]	17
Figura 6. Galinho de Barcelos com a coloração rosa quando hidratado e com coloração rosa quando anidro.....	18
Figura 7. Diferentes colorações para o quartzo: (a) incolor; (b) rosa; (c) roxo ou ametista; e (d) amarelo ou citrino.....	18
Figura 8. Diagrama de Jablonski.....	20
Figura 9. Diagrama do processo de dissipação energética.....	21
Figura 10. Pigmento Azul da Prússia.....	22
Figura 11. Espectro de absorção e estrutura cristalina para o complexo Azul da Prússia, Fe ₄ [Fe (CN) ₆] ₃ , no qual possui os íons de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ unidos por pontes cianeto.....	23
Figura 12. Pigmento Alizarina.....	23
Figura 13. Espectros de absorção UV-Vis da alizarina livre, em azul e do complexo [(Bu ₂ Sn) ₃ (Aliz) ₂ O], em vermelho.....	24
Figura 14. Espectros de reflectância na região do UV-Vis para as amostras de TiO ₂ calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo Cosméticos Grau I e II.....	10
Tabela 2. Comprimentos de onda referentes a região do visível.....	14

RESUMO

Diante do crescente cenário do mercado consumidor, que têm buscado por produtos compostos por ingredientes menos nocivos ao ser humano e ao meio ambiente, as pesquisas acerca de produtos naturais vêm tornando-se cada vez mais relevantes, sobretudo no setor de beleza e cuidados pessoais. O mercado mundial de cosméticos tem apresentado um excelente crescimento, especialmente quando o produto se destaca pela “fabricação verde”. Assim, uma série de plantas e raízes tem sido utilizados como fonte de pigmentos naturais para serem utilizados em cosméticos com cor. Portanto, por meio de uma revisão bibliográfica, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de elucidar sobre os conceitos de cosméticos naturais e sobre as propriedades de absorção de luz de pigmentos inorgânicos. A motivação para o desenvolvimento do mesmo, se deve a minha proximidade com o setor de cosméticos durante o período de estágio e pelo interesse em estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de pigmentos responsáveis pela coloração.

PALAVRAS-CHAVE: cosmetologia, cosméticos veganos, cosméticos orgânicos, cosméticos naturais, esmaltes, maquiagens, pigmentos naturais, espectroscopia de absorção no UV-*vis*, absorção de luz, propriedades eletrônicas, luminescência.

ABSTRACT

Faced with the growing scenario of the consumer market, which has been looking for products composed of ingredients that are less harmful to humans and the environment, research on natural products has become increasingly relevant, especially in the beauty and personal care sector. The world cosmetics market has shown excellent growth, especially when the product stands out for its “green manufacturing”. Thus, a series of plants and roots have been used as a source of natural pigments to be used in cosmetics with color. Therefore, through a literature review, this work was developed with the objective of elucidating the concepts of natural cosmetics and the light absorption properties of inorganic pigments. The motivation for its development is due to my proximity to the cosmetics sector during the internship period and to my interest in studying the electronic and structural properties of pigments responsible for coloring.

KEYWORDS: cosmetology, vegan cosmetics, organic cosmetics, natural cosmetics, nail polish, makeup, natural pigments, UV-vis absorption spectroscopy, light absorption, electronic properties, luminescence.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	9
3. METODOLOGIA.....	9
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
4.1 CLASSIFICAÇÃO DE COSMÉTICOS	10
4.2 PIGMENTOS INORGÂNICOS	12
4.2.1. HISTÓRIA.....	12
4.2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS.....	12
4.2.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS	13
4.2.3.1 PIGMENTOS COLORIDOS.....	22
4.2.3.3 ESTRUTURAS DOS PIGMENTOS BRANCOS	25
4.2.3.4 ESTRUTURAS DOS PIGMENTOS PRETOS	26
5. CONCLUSÃO.....	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1. INTRODUÇÃO

Atualmente para uma indústria produzir cosméticos verdes ou cosméticos naturais são necessários alguns processos que garantam a sustentabilidade do produto, como por exemplo: ingredientes naturais, matérias primas extraídas de processos que respeitem o meio ambiente, cumprimento de direitos trabalhistas, sem prejuízos à natureza, uso de embalagens recicladas ou recicláveis, não testar em animais, entre outras práticas. (BARBARE, 2019).

Sabendo que as cores têm o poder de despertar a intenção de compra, os profissionais que desenvolvem embalagens e produtos se desafiam em convencer os consumidores por meio das cores e suas combinações. Dessa forma, para o mercado de esmaltes, por exemplo, vão além de dar cor para as unhas, já que atualmente vem surgindo novas técnicas que conseqüentemente desperta o interesse por esmaltes de alta performance, ou seja, esmaltes com rápida secagem e alto brilho.

Os pigmentos e corantes, embora possam ser considerados sinônimos em alguns casos, apresentam diferenças fundamentais. Tanto um como o outro são colorantes, ou seja, aditivos usados para dar cor aos materiais, porém se diferenciam quimicamente, sendo os corantes solúveis no substrato, enquanto os pigmentos requerem o auxílio da dispersão mecânica no meio através de dispersores, conforme imagem abaixo. (BUXBAUM, 2008).



Figura 1. Dispersores mecânicos.

Outra diferença relevante, sobretudo ao setor de cosméticos é a cobertura configurada pelos pigmentos, enquanto os corantes quando aplicados no substrato apresentam transparência.

Ainda, dentro do conceito de pigmentos, existem várias outras classificações relacionadas com base na origem, na cor, na constituição química, no método de preparação e no uso. Entretanto, a classificação mais usual é à divisão dos pigmentos em orgânicos e inorgânicos. (BONDIOLI et.al. 1998).

Neste trabalho será realizada uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos pigmentos inorgânicos, ressaltando as propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela coloração.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Realizar uma revisão de literatura abordando os principais conceitos envolvendo o setor de cosméticos sobretudo na fabricação dos mesmos com pigmentos naturais, abordando as propriedades eletrônicas desses pigmentos por meio da espectroscopia de absorção no UV-Vis.

2.2. Objetivo específico

Evidenciar os principais conceitos químicos e físicos que envolvem as transições eletrônicas de complexos de metais de transição, além de exemplificar por meio dos pigmentos coloridos, brancos e pretos, o tipo de ligação e como essas transições ocorrem.

3. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado através de pesquisa bibliográfica relacionada à cosmetologia e propriedades químicas e físicas de pigmentos, através de bases de dados utilizando as seguintes palavras-chave: cosmetologia, cosméticos veganos, cosméticos orgânicos, cosméticos naturais, esmaltes, maquiagens, pigmentos

naturais, espectroscopia de absorção no UV-Vis, absorção de luz, propriedades eletrônicas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica iremos elucidar primeiramente os conceitos e algumas normas vigentes para o setor de cosméticos, e em seguida iremos discutir as propriedades eletrônicas dos pigmentos inorgânicos, sendo o foco deste trabalho.

4.1 CLASSIFICAÇÃO DE COSMÉTICOS

A definição de cosméticos por ser muito abrangente, a ANVISA juntamente com o Ministério de Saúde, definiram, regulamentaram e classificaram os vários tipos de cosméticos para determinadas funções através da RDC nº7 (10 de fevereiro de 2015). (ANVISA, 2015).

	COSMÉTICOS GRAU I	COSMÉTICOS GRAU II
INFORMAÇÕES QUANTO EFICÁCIA E/OU SEGURANÇA	NÃO NECESSÁRIO	NECESSÁRIO
INFORMAÇÕES QUANTO AO MODO DE USO E CUIDADOS	NÃO NECESSÁRIO DETALHAR	NECESSÁRIO
INFORMAÇÕES SOBRE RESTRIÇÕES DE USO	NÃO NECESSÁRIO	NECESSÁRIO

Tabela 1. Comparativo Cosméticos Grau I e II. (ANVISA, 2015).

A classificação evidenciada na RDC nº7 divide os cosméticos em grau I e grau II, sendo os cosméticos grau I, aqueles que podem ser descritos como itens de higiene pessoal e perfume que não necessitam de comprovação e que não há necessidade de especificação de uso e restrições de uso. Já os cosméticos classificados como grau II, há a exigência de comprovação de segurança e eficácia e é necessário descrever-se as informações, cuidados e restrições quanto ao uso. (ANVISA, 2015).

Essas classificações são para cosméticos convencionais, ou seja, que seguem a RDC nº7. Para produtos veganos, naturais e orgânicos fica por conta das agências certificadoras, as quais controlam e certificam a qualidade e eficiência desses produtos, pois na RDC nº7 não se encontram informações sobre essas classificações. (ANVISA, 2015).

Os cosméticos do tipo vegano, natural e orgânico são classificados de acordo com a porcentagem de matéria orgânica ou natural que está presente na formulação e a procedência das matérias primas utilizadas. Dessa forma, para que possamos entender como ocorre a certificação desses produtos, precisamos primeiro entender como ocorre a classificação dos mesmos.

Cosméticos orgânicos: são classificados como orgânicos quando possuem no mínimo 95% de matéria prima orgânica certificada na sua formulação, ou seja, essa matéria prima deve ter seguido os passos de extração, produção e processamento adequados para possuir a certificação. O restante da formulação (5%) pode ser composto por água, matéria prima natural ou orgânica certificada ou não. Um produto considerado orgânico será sempre considerado natural também. (SILVA et. al. 2019).

Cosméticos naturais: são classificados como naturais quando possuem no mínimo 5% de matéria prima orgânica na sua formulação, e os outros 95% restante podem conter matéria prima natural certificada ou não. Essa matéria natural é obtida através de minerais e vegetais, e é produzida de uma forma convencional, não sendo classificada sempre como orgânica. Portanto, um produto natural não é necessariamente orgânico. (SILVA et. al. 2019).

Cosméticos veganos: são classificados como veganos quando todos os produtos utilizados na sua formulação não são de origem animal e também não tenham sido testados em animais. O comércio de produtos que eram testados em animais, e que após 2009, passaram a não realizar mais esses testes, podem ser considerados, por algumas certificadoras, por atualmente não passarem por testes em animais incluindo matéria prima e formulação, porém algumas certificadoras mais rígidas, exigem que tanto matéria prima quanto formulação não tenham jamais passado por esse tipo de teste. (FLOR et. al. 2019).

4.2 PIGMENTOS INORGÂNICOS

4.2.1. HISTÓRIA

Os pigmentos naturais inorgânicos tiveram início na pré-história com as pinturas rupestres, usadas para ajudar na comunicação. Essas pinturas eram realizadas a partir dos materiais encontrados na natureza, como carvão, ocre, manganês marrom, argilas. (CASQUEIRA, 2008). Assim, os óxidos de ferro (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO (OH)), manganita MnO (OH), cromita (FeCr₂O₄), quartzo (SiO₂), entre outros são algumas das matérias-primas que podem ser empregadas como pigmentos. (CASQUEIRA et. al. 2008).

O pigmento azul mais conhecido é o Azul da Prússia, Fe₄[Fe(CN)₆]₃, obtido de forma acidental na Alemanha em 1704 por Heinrich Diesbach, que ao manipular pigmentos vermelhos usando potássio e outros álcalis, contaminou acidentalmente a mistura com óleo animal, sendo a origem deste óleo não documentada, obtendo então uma cor azul ao invés do vermelho que se esperava obter. (BARNETT et. al. 2006).

Portanto, a indústria de pigmentos começou no século XVIII com a produção do Azul da Prússia e no século XIX rapidamente foram desenvolvidos outros pigmentos se tornando um assunto muito apreciado pelas pesquisas científicas e pelas indústrias, uma vez que as indústrias necessitam frequentemente de novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis, estáveis, viáveis economicamente, e que não agredem o meio ambiente.

4.2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS

Pigmento, do ponto de vista químico, produzem cor pela ação do íon cromóforo, o qual é definido como grupo funcional orgânico que absorve na região do ultravioleta ou visível. No caso dos pigmentos, normalmente é o metal de transição que desempenha esse papel, e é estabilizado por mecanismos apropriados para conseguir manter sua ação sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis. (BUXBAUM, 2008).

Dessa forma, considera-se como pigmentos inorgânicos os pigmentos brancos, coloridos e parte dos pigmentos pretos. Sendo os brancos, aqueles que não absorvem nenhum dos comprimentos de onda da luz visível, mas refletem. Os coloridos são aqueles que refletem exatamente o comprimento de onda não absorvido. Já os pretos são aqueles que absorvem todos os comprimentos de onda, porém não reflete nenhum. Por isso é tão importante não confundir os conceitos de cor absorvida e cor refletida. (ANGHINETTI, 2012).

Os pigmentos inorgânicos podem ser classificados em naturais e sintéticos. A definição para pigmentos inorgânicos naturais é dada a aqueles encontrados na natureza, entre os mais empregados temos os óxidos de ferro, como já mencionados, por darem origem a diversas colorações dependendo da composição (preto, verde, amarelo, laranja, vermelho, dentre outras). Entretanto, os pigmentos inorgânicos sintéticos, se diferenciam dos naturais uma vez que estes são preparados pelo homem por meio de procedimentos químicos. Atualmente são bastante utilizados por apresentarem excelente estabilidade química e térmica. (CASQUEIRA et. al. 2008).

Tendo essas definições e classificações em mente, para que o pigmento seja utilizado são necessárias algumas avaliações, como por exemplo a estabilidade. Além desta avaliação temos também a análise quanto a sua coloração, pureza, textura, solubilidade, sobretudo quando aplicados em produtos para comércio, como no caso, os cosméticos. (PEREIRA et. al. 2007).

4.2.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS

Para que possamos entender com clareza sobre as propriedades eletrônicas e estruturais dos pigmentos inorgânicos se faz necessário compreendermos os conceitos dos fenômenos químicos e físicos presentes.

A luz visível é uma parte do espectro eletrônico óptico em que nossos olhos são capazes de detectar, sendo que cada cor possui um comprimento de onda específico. O espectro visível se dá entre o vermelho, com comprimento de onda em torno de 740 nm (faixa de menor energia) e o violeta com o comprimento de onda em torno de 380 nm (faixa de maior energia). Fora desta faixa temos o infravermelho e o

ultravioleta, além de outras faixas que também não conseguimos enxergar. (MARTINS et. al. 2015).

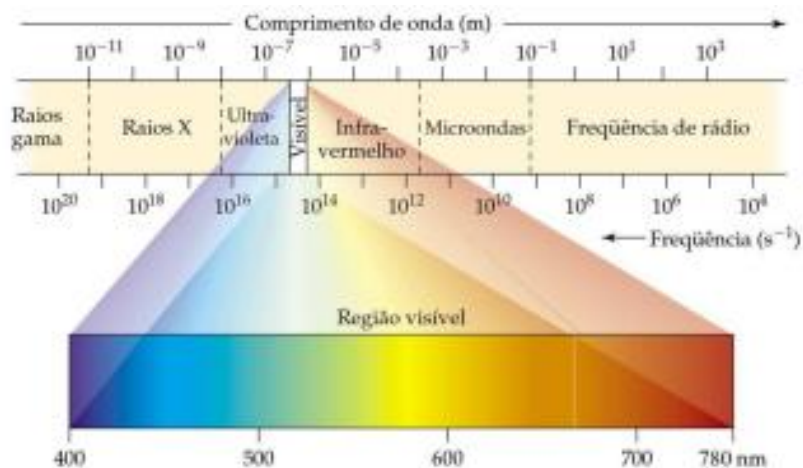


Figura 2. Espectro eletrônico óptico com destaque na região do visível. (MARTINS et. al. 2015).

Cor	Comprimento de onda (nm)	Frequência (Hz)
Vermelho	625 – 740	480 - 405
Laranja	590 – 625	510 – 480
Amarelo	565 – 590	530 – 510
Verde	500 – 565	600 – 530
Ciano	485 – 500	620 – 600
Azul	440 – 485	680 – 620
Violeta	380 – 440	790 – 680

Tabela 2. Comprimentos de onda referentes a região do visível. (MARTINS et. al. 2015).

No contexto de cores, estas podem ser observadas quando uma substância absorve um determinado comprimento de onda na faixa do visível. Quando esta frequência é subtraída da luz, por meio da absorção, o restante da luz é refletido, e a

cor que é observada é a complementar. (MARTINS et. al. 2015). Na Figura 3, podemos observar o disco de cores ou disco de Newton, o qual ilustra as cores complementares, de modo que quando um comprimento de onda de uma determinada cor é absorvido, o comprimento de onda observado é a cor diametralmente oposta no disco de cores.

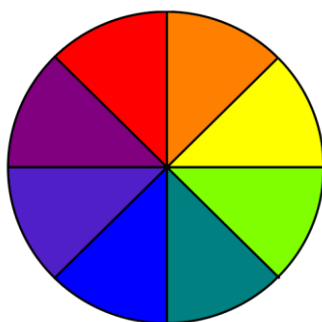


Figura 3. Disco de Newton

Para a região do visível, as transições eletrônicas envolvidas devem-se aos elétrons de valência dos compostos. Assim, ao irradiar um composto, excitamos um elétron do seu estado fundamental (mais baixo) para o estado excitado (mais alto), sendo a energia necessária para esse processo inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, conforme mostrado pela Equação 1. (COTTON, 1972).

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad (1)$$

em que E é relativo à energia, h corresponde a constante de Planck [$6,626 \times 10^{-34}$ J.s], ν é a frequência da radiação [Hz], c é a velocidade da luz no vácuo [$3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹] e por fim o comprimento de onda específico representado por λ [nm]. (COTTON, 1972).

Os compostos inorgânicos em sua maioria são sais, óxidos e complexos metais de transição. No caso dos complexos de metais de transição, temos que sua eletrosfera é muito mais volumosa do que os átomos presentes em compostos orgânicos, pois possuem elétrons nos subníveis d e/ou f , os quais são mais afastados

do núcleo, sofrendo, portanto, menor atração e necessitando de menor energia para que ocorra as transições eletrônicas. (MARTINS et. al. 2015).

Dessa forma, para os compostos inorgânicos as transições dos orbitais $d-d$ são responsáveis, em sua maioria, pela formação de cor. Conforme Figura 4, os orbitais d de um íon metálico livre encontram-se no estado degenerado, ou seja, todos possuem a mesma energia. (MARTINS et. al. 2015). Entretanto, quando esse metal é coordenado por um ligante os orbitais que antes estavam degenerados, agora possuem diferenças energéticas. De acordo com a Teoria do Campo Cristalino, quando esses orbitais se orientam no espaço formam-se dois conjuntos de orbitais com energias diferentes, sendo o conjunto de maior energia (e_g) dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, e o conjunto de menor energia (t_{2g}) dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . (MARTINS et. al. 2015).

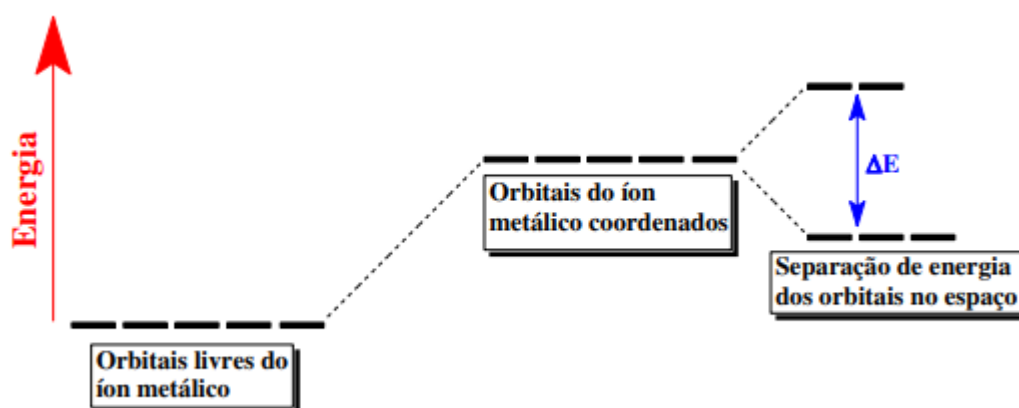


Figura 4. Representação dos orbitais d na presença de ligantes. (MARTINS et. al. 2015).

Assim, no contexto de absorção, um complexo pode absorver radiação pela transferência de um elétron de um ligante para os orbitais d do átomo central, ou vice-versa. Chamamos de transição de transferência de carga de ligante para metal (LMCT), onde o elétron migra de um orbital que está basicamente confinado do ligante

para um orbital confinado do metal. Além dessa transição ainda temos a transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), a qual consiste na transferência de um elétron *d* para os orbitais π antiligantes de um ligante que tenha este orbital vazio. E por fim, a transição de transferência de carga do ligante para ligante (LLCT), transferência de um elétron de um ligante para um orbital de outro ligante. (COTTON, 1972).

Para exemplificar a coloração originadas pelas transições eletrônicas envolvendo os orbitais *d* podemos citar o cátion Co^{2+} . Dependendo do número de coordenação ele pode obter a geometria tetraédrica ou octaédrica, apresentando a coloração azul ou rosa, respectivamente. (PRADO et. al. 2005).

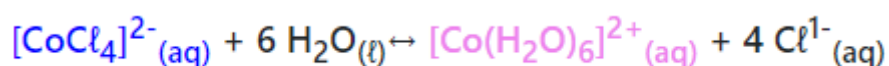


Figura 5. Reação de hidratação do $[\text{CoCl}_4]$. (MARTINS et. al. 2015).

Então, o CoCl_2 apresenta geometria tetraédrica quando anidro, sendo sua estrutura com íons cloreto ligados em ponte em dois cátions Co^{2+} . Quando hidratado sua geometria muda para octaédrica devido ao deslocamento dos íons cloretos pelas seis moléculas de água. Essa reação no cotidiano é muito utilizada no Galinho de Barcelos, o qual é utilizado para indicar a umidade do ambiente e prever a ocorrência de dias chuvosos ou ensolarados. (MARTINS et. al. 2015).



Figura 6. Galinho de Barcelos com a coloração rosa quando hidratado e com coloração rosa quando anidro. (MARTINS et. al. 2015).

Por outro lado, nem todos os compostos inorgânicos apresentam coloração quando na presença de luz. Por exemplo, o quartzo, SiO_2 , o qual é encontrado na natureza, possui orbitais d totalmente preenchidos, logo quando está em sua forma pura não apresenta coloração, sendo completamente incolor. Porém, na presença de impurezas como cátions de metais de transição, diferentes cores podem ser observadas. Temos o quartzo rosa, o qual é composto por cátions Ti^{3+} , o quartzo roxo, conhecido como ametista, possui cátions Fe^{3+} , o quartzo amarelo, ou citrino, com cátions Fe^{2+} . (MARTINS et. al. 2015).

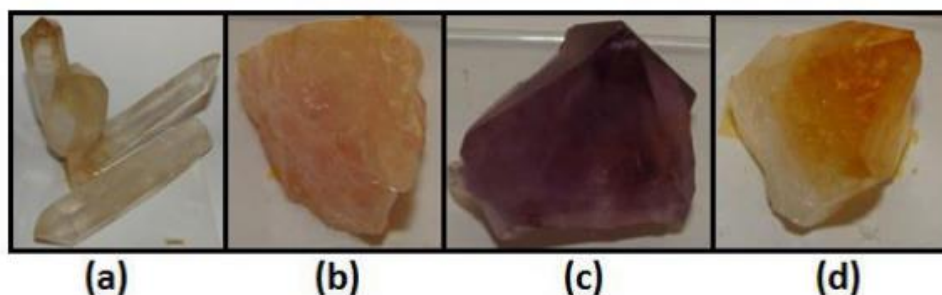


Figura 7. Diferentes colorações para o quartzo: (a) incolor; (b) rosa; (c) roxo ou ametista; e (d) amarelo ou citrino. (MARTINS et. al. 2015).

Um conceito interessante que contribui para o entendimento das transições eletrônicas de compostos inorgânicos é o conceito de ácido-base de Pearson, o qual consiste em determinar a dureza e a moleza de átomos, íons e moléculas. Segundo esta teoria um composto duro é aquele que possui uma eletrosfera menor fazendo com que seus elétrons sofrem mais atração pelo núcleo, por estarem mais próximos. Em contrapartida, um composto mole é aquele que possui uma eletrosfera maior implicando na menor atração dos elétrons pelo núcleo, visto que estão mais longe. (VASCONCELLOS, 2014).

Tendo isto em mente podemos observar que a principal diferença entre um composto mole e um duro é sua capacidade de polarização, sendo os compostos moles capazes de serem polarizados muito mais facilmente do que os compostos duros. Já os compostos duros são capazes de polarizar com mais facilidade do que os compostos moles. (VASCONCELLOS, 2014). Quanto mais polarizável é um composto, mais suscetível à formação de cores ele é, pois assim são favorecidas as transições eletrônicas. Então, moléculas com uma alta variação de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO), mais duras elas serão. Analogamente, quanto menores forem as diferenças de energia entre os orbitais HOMO–LUMO desta espécie, mais mole ela será. (VASCONCELLOS, 2014).

Outro conceito muito importante para mencionar é a respeito de compostos que têm a capacidade de emitir luz, chamados de luminescentes. Os elétrons desses compostos na presença de uma fonte de energia passam de seu estado fundamental para o estado excitado. Em outras palavras, saem de um estado de menor energia para um estado de maior energia, e após um período de tempo retornam para seu estado inicial. Na Figuras 8 o Diagrama de Jablonski, o qual é capaz de ilustrar os processos de absorção, fluorescência, fosforescência e os mecanismos dissipativos. (LOURO, 2013)

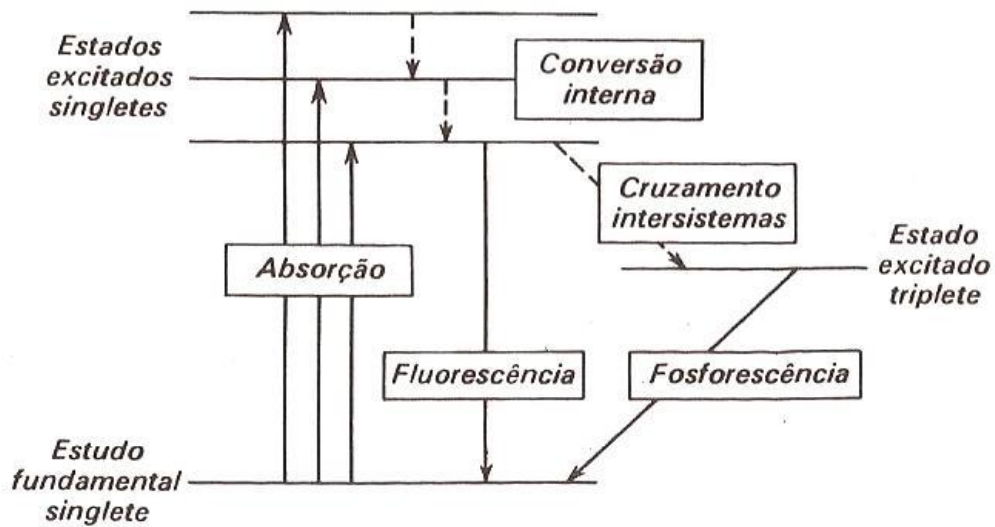


Figura 8. Diagrama de Jablonski.

De modo geral, os elétrons de uma molécula no estado fundamental estão emparelhados (singleto) e ao fornecer energia suficiente para excitar um dos elétrons (um fóton), este pode assumir duas configurações no estado excitado: o estado singleto, onde não há alteração de spin, e o estado tripleto, onde ocorre a alteração de spin. (MARTINS et. al. 2015; ATVARS et. al. 2002).

Quando a molécula perde o excesso de energia adquirida, ao invés de dissipar na forma de movimento ou calor, ela emite luz visível. Este processo, o qual consiste em os elétrons excitados voltarem para seu estado fundamental emitindo luz é denominado luminescência. (MARTINS et. al. 2015; ATVARS et. al. 2002).

De acordo com a Figura 9, podemos observar que há dois tipos de mecanismos de dissipação de energia: os mecanismos não radiativos e os radiativos.

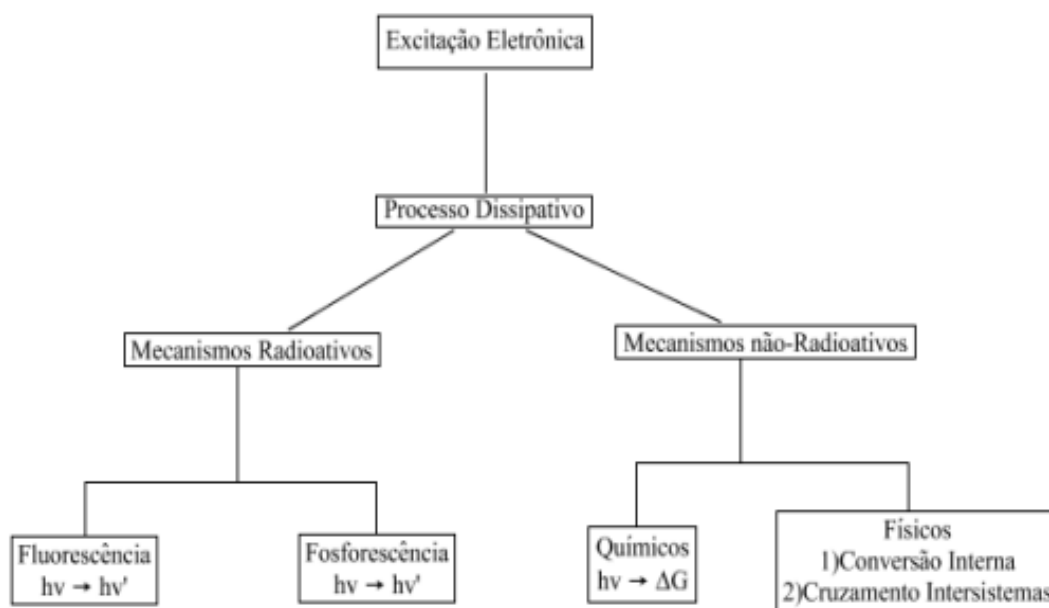


Figura 9. Diagrama do processo de dissipação energética. (FERREIRA, 2016)

Para os mecanismos não radiativos temos que podem ser divididos em outras duas classes, sendo a primeira onde a energia absorvida é dissipada por meios químicos, ou seja, a energia é transformada em energia para reações químicas (Energia Livre de Gibbs), ou físicos com a conversão interna, quando uma molécula dissipa energia passando para um estado eletrônico de menor energia sem emissão de radiação. Já a segunda classe se dá para o cruzamento intersistema, o qual consiste na inversão do spin excitado (triplete). (MARTINS et. al. 2015; ATVARS et. al. 2002).

Já os mecanismos radioativos consistem no fato de que a energia absorvida possui uma frequência diferente da energia dissipada. Geralmente esse processo ocorre nas moléculas mais rígidas em suas estruturas pois sua energia não pode ser liberada na forma vibracional, então estas se livram do excesso de energia emitindo luz (fosforescência e fluorescência). (MARTINS et. al. 2015; ATVARS et. al. 2002).

Com esses conceitos em mente, podemos então observar as estruturas e transições eletrônicas responsáveis pelas cores características dos compostos inorgânicos.

4.2.3.1 PIGMENTOS COLORIDOS

Dentre os pigmentos coloridos iremos mencionar primeiramente o Azul da Prússia, sendo o pigmento mais antigo ainda em uso, devido seu baixo custo. No contexto de transições eletrônicas temos que muitos complexos podem obter mais de um íon metálico em sua estrutura. Então, além das transições características do composto, também podemos observar as transições entre eles, chamadas de transições intervalência. Normalmente este fato acontece devido a presença de íons metálicos com estados de oxidação diferentes, como no caso do Azul da Prússia, o qual possui os metais Fe^{2+} e Fe^{3+} . (FERREIRA, 2016; TOMA, 2016).

Assim, a coloração azul intensa, como podemos observar na Figura 10, ocorre através desse tipo de reação, onde temos a coordenação do Fe^{3+} com o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, por meio do nitrogênio terminal do grupo cianeto. Dessa forma, a ligação entre Fe (II) e o grupo CN é fortalecida, pois o Fe^{3+} , por estar deficiente de elétrons, faz com que seja atraída a densidade eletrônica do grupo cianeto para si, aumentando o caráter π -receptor do ligante. Consequentemente, aumenta a estabilidade deste complexo pela estabilidade da ligação fazendo com que a energia dos orbitais diminuam. (FERREIRA, 2016)



Figura 10. Pigmento Azul da Prússia.

Na Figura 11 temos o espectro de absorção deste complexo, juntamente com sua estrutura cristalina. (FERREIRA, 2016; TOMA, 2016).

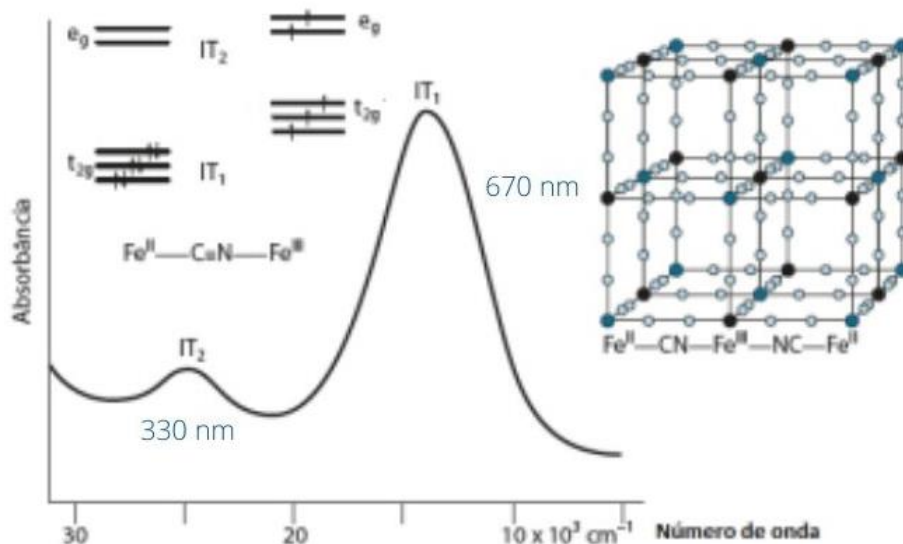


Figura 11. Espectro de absorção e estrutura cristalina para o complexo Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, no qual possui os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} unidos por pontes cianeto. (FERREIRA, 2016).

Outro pigmento interessante de citarmos é a alizarina, o primeiro pigmento natural a ser sintetizado. Possui uma coloração avermelhada, porém a coloração depende do tipo de íon metálico complexado, variando entre o alaranjado quando ligado ao estanho, vermelho quando ligado ao alumínio e até ao violeta azulado quando ligado ao ferro. (WUNDERLICH, 1994).



Figura 12. Pigmento Alizarina.

Esse fenômeno de alteração de coloração, que depende da natureza do metal e do ligante, pode ser observado através da espectroscopia de absorção UV-Vis. Dessa forma, na Figura 13 temos o espectro da alizarina livre e de um complexo que contém esta como ligante ($[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$). (SOUZA, 2007).

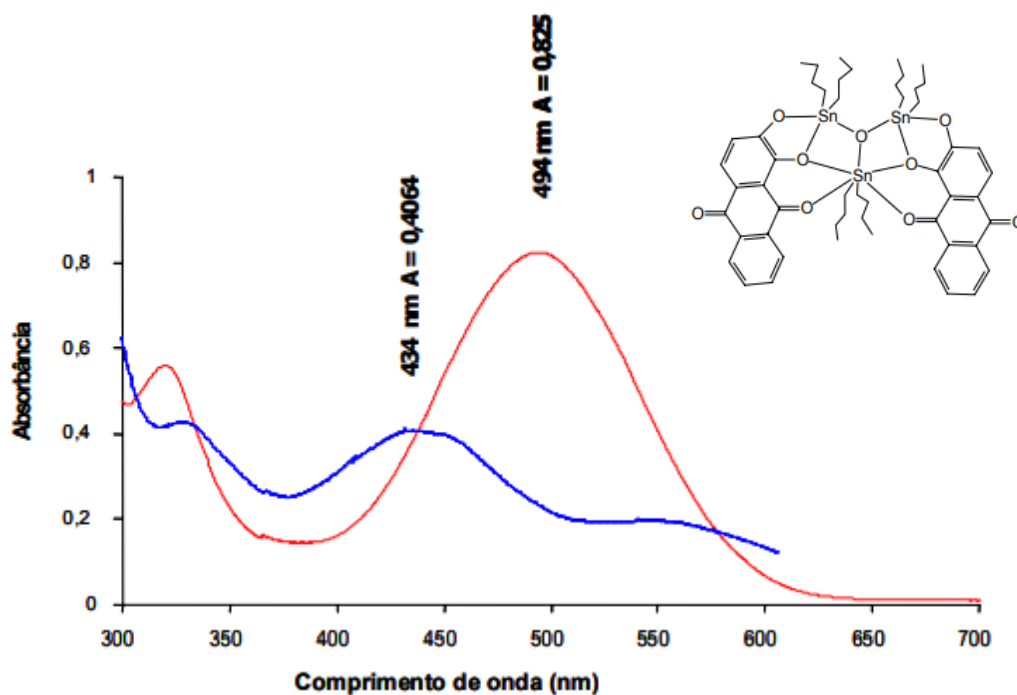


Figura 13. Espectros de absorção UV-Vis da alizarina livre, em azul e do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$, em vermelho. (SOUZA, 2007).

Podemos observar que ao compararmos o espectro do ligante livre com o espectro do complexo temos o deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores, visto que para o ligante ocorre a transição de transferência de carga do ligante para ligante (LLCT) e para o complexo temos a transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), sendo que este tipo de transição confere menor energia nos estados eletrônicos, apresentando assim alta absorção. (SOUZA, 2007).

4.2.3.3 ESTRUTURAS DOS PIGMENTOS BRANCOS

Para pigmentos brancos, o mais utilizado até o momento no setor de cosméticos e alimentício é o dióxido de titânio, porém este vem sendo muito estudado pelo fato das evidências no desenvolvimento de alguns tipos de câncer e outras doenças.

Além do dióxido de titânio, nesta classe de pigmentos brancos podemos citar o óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de zinco (ZnS). (FERREIRA, 2016).

Um pigmento branco possui a propriedade de ausência de absorção de luz na região do visível, porém estes desviam a radiação incidente. No caso do dióxido de titânio (TiO_2) temos um metal de transição com estado de oxidação +4 (Ti^{4+}), obtendo configuração eletrônica d^0 , ou seja, não há elétrons nos orbitais d, os quais configuram a coloração para os compostos. (FERREIRA, 2016).

Na Figura 14 podemos comprovar esta teoria por não haver a presença de bandas de absorção nesta faixa do espectro, característica de bandas de transferência de carga MLCT. Por isso esse composto é muito utilizado em protetores solares, pois absorvem na região do ultravioleta agindo então como filtro.

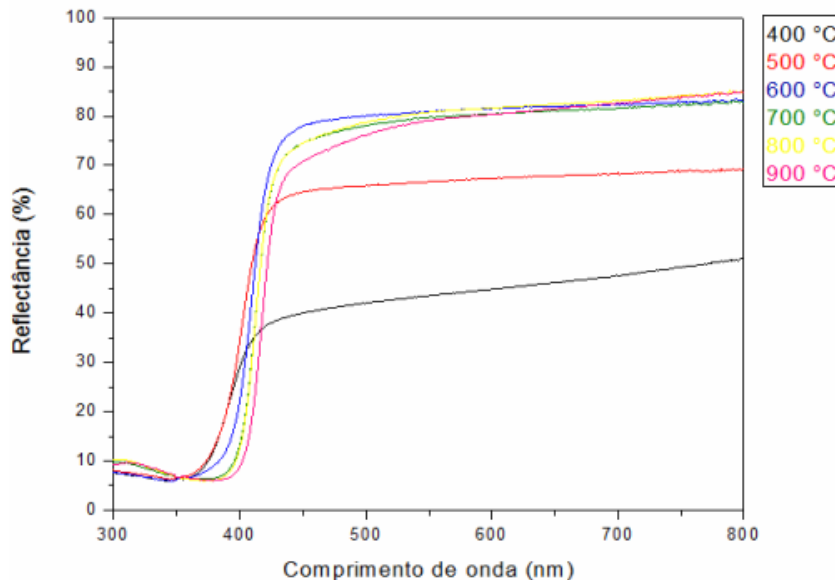


Figura 14. Espectros de reflectância na região do UV-Vis para as amostras de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400 a 900 °C. (ZOCCAL, 2010).

Para o óxido de zinco (ZnO) obtemos uma absorção inferior a 366 nm, também na região do ultravioleta, devido ao Zn^{2+} possuir configuração eletrônica d^{10} , então os orbitais t_{2g} e e_g estão totalmente preenchidos. Assim, a transição eletrônica possível será entre esses orbitais e os orbitais vazios de mais alta energia, conseqüentemente teremos menores comprimentos de onda. (FERREIRA, 2016).

4.2.3.4 ESTRUTURAS DOS PIGMENTOS PRETOS

Ao contrário dos pigmentos brancos, os pigmentos pretos absorvem todo o espectro da luz visível. Os compostos como óxido de Ferro (II) e óxido de Ferro (III) são muito utilizados por permitirem obter uma variedade de cores, dentre elas o laranja, vermelho, amarelo, azul, preto e marrom, dependendo da estrutura cristalina e do estado de oxidação. (FERREIRA, 2016; BUXBAUM, 2008).

A magnetita, também conhecida como ferrita de ferro possui em sua composição os metais Fe^{2+} e Fe^{3+} , com fórmula molecular Fe_3O_4 ou também escrita como $FeO.Fe_2O_3$. Esta estrutura se dá na forma de um espinélio, o qual consiste em uma estrutura com íons de diferentes estados de oxidação rearranjados em sítios tetraédricos e/ou octaédricos. No contexto da indústria de pigmentos, esta vasta possibilidade de colorações se deve pelas reações entre diferentes metais, como Co-Fe, Co-Cr-Fe, Fe-Mn e o Ni-Cr-Fe, pois assim contribui para o acúmulo de cromóforos no sistema que acabam atuando como filtros de luz, já que cada cromóforo absorve em uma determinada região. (FERREIRA, 2016).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sobre os fenômenos presentes nas cores é de extrema importância para a compreensão de áreas essenciais do nosso dia a dia, seja na área cosmética ou até mesmo nos estudos medicinais que abrangem os efeitos luminosos de compostos. Portanto, este trabalho contribuiu para elucidar os conceitos que envolvem a diferença entre os cosméticos convencionais e os cosméticos que possuem o “apelo verde”, além dos conceitos sobre a determinação das cores dos pigmentos brancos, coloridos e pretos, os quais muitos foram descobertos a muitos anos atrás e que até hoje são utilizados.

Para a indústria cosmética, ainda que os custos para a extração e purificação de pigmentos naturais não sejam atraentes, ainda há um crescente interesse do consumidor por produtos mais naturais, o que pode influenciar na redução dos custos desses processos a médio e longo prazo. Até porque, em países desenvolvidos, a legislação regulatória vem se tornando cada vez mais rigorosa com a utilização de determinadas matérias primas, sobretudo sintéticas, visando a qualidade de vida das pessoas e preservação do meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERBARE, Larissa Popovici. **As motivações do consumidor para a adoção de cosméticos naturais**. 2019. Tese de Doutorado.
- BUXBAUM, Gunter (Ed.). **Industrial inorganic pigments**. John Wiley & Sons, 2008.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, APN de. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 7 de 24 de fevereiro de 2010. Dispõe sobre os requisitos mínimos para funcionamento de Unidades de Terapia Intensiva e dá outras providências. Diário Oficial República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 24 fev. 2010.
- SILVA, Natália Cristina Sousa et al. Cosmetologia: origem, evolução e tendências. **ÚNICA Cadernos Acadêmicos**, v. 2, n. 1, 2019.
- FLOR, Juliana; MAZIN, Mariana Ruiz; FERREIRA, Lara Arruda. Cosméticos naturais, orgânicos e veganos. **Cosmetics & Toiletries**, v. 31, p. 31-36, 2019.
- CASQUEIRA, Rui de Góes; SANTOS, Shirleny Fontes. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Cetem, 2008.
- BERKE, Heinz. The invention of blue and purple pigments in ancient times. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 1, p. 15-30, 2007.

BERKE, Heinz. Chemistry in ancient times: the development of blue and purple pigments. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2483-2487, 2002.

BARNETT, John R.; MILLER, Sarah; PEARCE, Emma. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.

ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias. 2012.

PEREIRA, A. R. P.; da SILVA, MJ de SF; OLIVEIRA, JA dos S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, p. 35-41, 2007.

MARTINS, Guilherme BC; SUCUPIRA, Renata R.; SUAREZ, Paulo AZ. A Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry: A comprehensive text. 3 rd edition, Interscience Publishers, New York, 1972.

FERREIRA, Fabíola de Almeida. Propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela cor de pigmentos inorgânicos, 2016.

PRADO, Alexandre GS; FARIA, Elaine A.; PADILHA, Pedro M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, p. 544-547, 2005.

VASCONCELLOS, Mário LAA. A teoria de pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, v. 37, p. 171-175, 2014.

LOURO, Sônia Renaux Wanderley. **Estudos da interação do antibiótico norfloxacin e de seus complexos de cobre com micelas de surfactantes iônicos por espectroscopia de absorção UV-visível e fluorescência**. 2013. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

ATVARS, Teresa DZ; MARTELLI, Cláudia. Espectroscopia de luminescência. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-9, 2002.

SMITH, Andrew E. et al. Mn³⁺ in trigonal bipyramidal coordination: a new blue chromophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17084-17086, 2009.

WUNDERLICH, Christian-Heinrich; BERGERHOFF, Günter. Konstitution und Farbe von Alizarin-und Purpurin-Farblacken. **Chemische Berichte**, v. 127, n. 7, p. 1185-1190, 1994.

TOMA, Henrique Eisi. **Nanotecnologia Molecular: materiais e dispositivos**. Editora Blucher, 2016.

SOUSA, Adriana Tôrres de. Síntese e caracterização de complexos organoestânicos com hidroxiantraquinonas. 2007.

ZOCCAL, João Victor Marques. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. 2010.