

A Química dos Pigmentos?

Amanda Negreiros Pinheiro

De todos os fenômenos físicos que se manifestam em nosso planeta, provavelmente aquele que exerce maior fascínio nos seres humanos é o da composição da luz. A luz visível permite que arte e ciência, dois universos muito distintos, se aproximem, graças a sua composição colorida. Observando o ambiente que nos rodeia, podemos perceber uma infinidade de cores, geradoras de sensações e emoções. Através dos tempos, o homem sempre se sentiu atraído por elas e fez das cores uma expressão de seu universo interior. Determinadas cores têm significados específicos e em culturas distintas esses significados podem mudar.

Estima-se que as primeiras tentativas humanas de se praticar a Química estejam ligadas à obtenção e à preparação de matérias corantes, a pelo menos 20.000 anos. Estudos arqueológicos descobriram inscrições rupestres em cavernas rochosas que seriam datados de antes da última Era Glacial. As primeiras tintas eram obtidas essencialmente de fontes vegetais e tinham pouca durabilidade. Muitos problemas relacionados à aplicação de corantes naturais foram sendo resolvidos a partir do final do século XVIII, com o advento dos corantes sintéticos. No Brasil, segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira de Química), o mercado de importações relacionado a corantes e pigmentos movimentou, em 2007, cerca de 515 bilhões de dólares.

Embora possam ser considerados sinônimos em alguns casos, *pigmentos* e *corantes* apresentam diferenças fundamentais quanto à solubilidade no meio em que estão aplicados, sendo os corantes solúveis e os pigmentos insolúveis. Tanto um como o outro são *colorantes*, aditivos usados para conferir cor aos materiais. Do ponto de vista biológico, os pigmentos são compostos químicos que conferem cor a quase todo o tipo de células dos seres vivos. Quimicamente, classificar esses compostos, no entanto, pode ser um trabalho complexo: alguns não possuem estrutura química bem definida ou possuem mais de uma função química em suas estruturas. Uma possibilidade de classificação é dividi-los como orgânicos ou inorgânicos. Neste texto, apenas os pigmentos orgânicos nos interessam.

A competência física que permite que esses compostos orgânicos apresentem cor é a capacidade de absorver comprimentos de onda de luz visível bem determinados. É importante não confundir a *cor absorvida* pelas substâncias com a *cor refletida* por estas. A cor real de uma substância colorida é exatamente aquela que ela não foi capaz de absorver. Por exemplo, um tecido branco não

absorve nenhum dos comprimentos de onda da luz visível, refletindo-os, enquanto um tecido preto absorve todos e não reflete nenhum. Esse comportamento está diretamente relacionado às estruturas moleculares dos compostos. A similaridade encontrada nelas é a possibilidade de ressonâncias eletrônicas em ligações duplas e simples conjugadas da molécula, que permite que seus elétrons possam absorver energia luminosa e se rearranjar, refletindo a luz conseqüentemente.

A resposta das substâncias à luz é o princípio que explica vários fenômenos do cotidiano. Ela está envolvida na percepção das cores por meio da visão, da variedade colorida de flores, vegetais, frutos e animais, na pigmentação da nossa pele e nos casos em que as cores das espécies mudam, como no escurecimento de frutas e nas folhas das plantas durante o outono. Também está presente em corantes naturais de roupas, alimentos e em alguns líquidos, como o sangue e o vinho. Noutras palavras, a mágica das cores do mundo tem uma explicação química.

Os pigmentos orgânicos mais comuns na natureza podem ainda ser classificados em 3 tipos básicos, a saber: grupos heterocíclicos, no qual nos interessam as porfirinas e os flavonóides, e os carotenóides, de estrutura isoprênica.

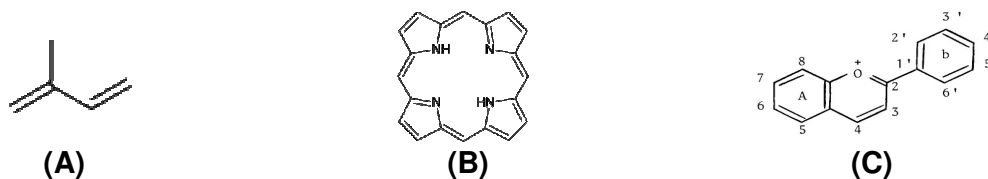


Figura 1. Estruturas-base de alguns pigmentos orgânicos: (A) Isopreno, presente em carotenóides, (B) Macro ciclo tetrapirrólico comum das porfirinas e (C) Cátion Flavílio, unidade estrutural dos Flavonóides.

Os carotenóides estão presentes em plantas, bactérias, algas e fungos. Absorvem a luz visível na faixa dos tons de azul e, portanto, são responsáveis pelos vibrantes vermelhos, laranjas e amarelos que identificamos em alguns frutos e na gordura das carnes animais. Podem ser divididos de acordo com sua polaridade: os carotenóides apolares são os carotenos e os polares, as xantofilas. A diferença entre esses dois tipos de carotenóides está na presença de oxigênio na molécula: as xantofilas são versões ligeiramente oxidadas do caroteno.

O caráter altamente apolar do caroteno torna essa substância facilmente solúvel em óleos e gorduras, o que explica a cor amarelada da gordura de carnes. Os carotenos ocorrem também em folhas verdes, mas são mascarados pela clorofila, um pigmento mais predominante. Quando em organismos fotossintéticos, protegem as células da oxidação, captando luz não-absorvida pela clorofila, que poderia provocar o surgimento de radicais livres. Como os carotenos acompanham

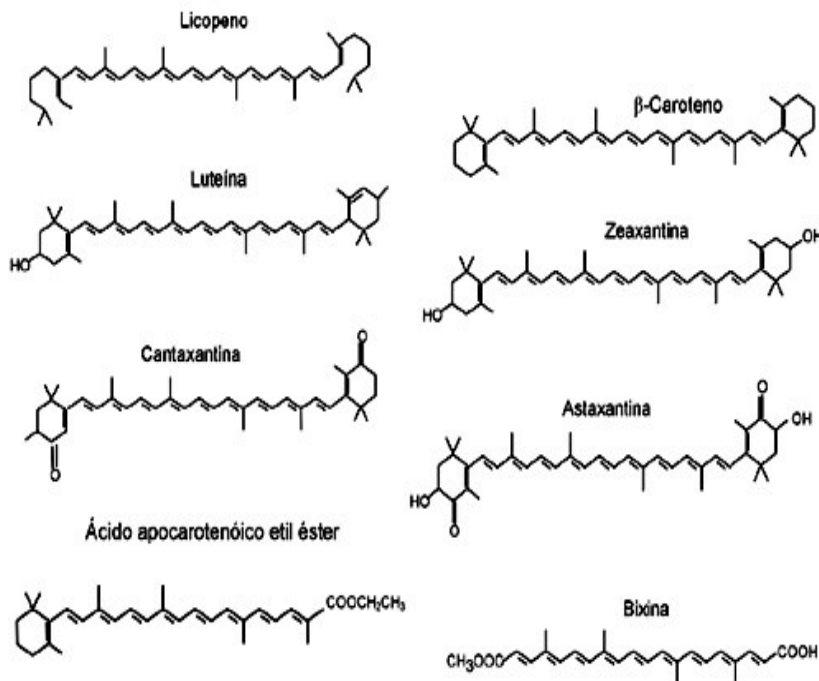


Figura 2. Estruturas químicas de alguns carotenóides: carotenos e xantofilas.

são a zeaxantina, que dá cor ao milho e à manga, junto do caroteno; a astaxantina, liberada em camarões cozidos para dar a cor avermelhada e a luteína, que está no suco de laranja e na gema do ovo.

É perceptível, pela Figura 2, como a estrutura química com cadeia de ligações duplas e simples entre carbonos dos hidrocarbonetos carotenóides disponibiliza pares de elétrons para a possível interação com a luz. Um dos elétrons é levado a um estado de energia superior e, nesse processo, a absorção de luz de um comprimento de onda específico ocorre. Além da absorção de luz, atente para a possibilidade de receber elétrons de espécies reativas que estas cadeias oferecem: elas se tornam potenciais antioxidantes do meio em que estão imersas, retardando o seu envelhecimento.

Não bastassem todos esses efeitos benéficos, os carotenóides ainda são capazes de estimular a produção de melanina, uma proteína pigmentar, em nosso organismo. A melanina é resultado da polimerização da tirosina, um aminoácido componente de muitas proteínas humanas. Como os carotenóides, a melanina tem a propriedade de absorver luz. No caso deste pigmento, os elétrons estão frouxamente localizados em suas ligações conjugadas

as clorofilas, quanto mais forte é o verde da folha, maior a quantidade de caroteno presente nela.

Os carotenos mais conhecidos são os alfa- e o beta-carotenos (dois isômeros de posição) e o licopeno, um caroteno presente no tomate, que lhe confere a cor vermelha característica. As principais xantofilas

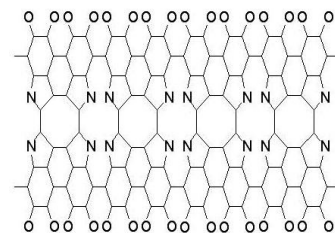


Figura 3. Estrutura teórica da Melanina.

duplas e simples, compostas entre elementos de eletronegatividades muito próximas (carbono-nitrogênio-oxigênio). Essa situação permite que a melanina absorva luz de qualquer comprimento de onda, o que atribui a característica cor negra aos corpos que a contém. A melanina é encontrada nas íris dos olhos, no cabelo escuro e na epiderme, conferindo coloração marrom e protegendo o organismo contra as radiações ultravioletas oriundas do Sol. Por razões genéticas, há pessoas que produzem mais melanina que outras e a pigmentação da pele é proporcional à quantidade de melanina naturalmente produzida. A produção de melanina é induzida pela exposição à radiação solar. O bronzeamento causa uma foto-oxidação das moléculas de melanina, estimulando a produção de mais pigmento pelos melanócitos para reduzir a absorção de radiação em excesso.

Assim como a pele, fluidos orgânicos também costumam ser pigmentados. Usualmente, compostos químicos porfirínicos estão presentes nesses líquidos para colorir-los em vegetais e em animais, a exemplo das clorofilas e da hemoglobina, respectivamente. A estrutura química das porfirinas é bastante curiosa, conforme mostra a Figura 1. O macrociclo de anéis de carbono e nitrogênio permite que um cátion metálico ocupe seu centro, por atração eletrostática deste com os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios. Esse íon metálico pode variar de composto para composto. Na clorofila, o átomo central é o Mg^{2+} e na hemoglobina, o Fe^{2+} .

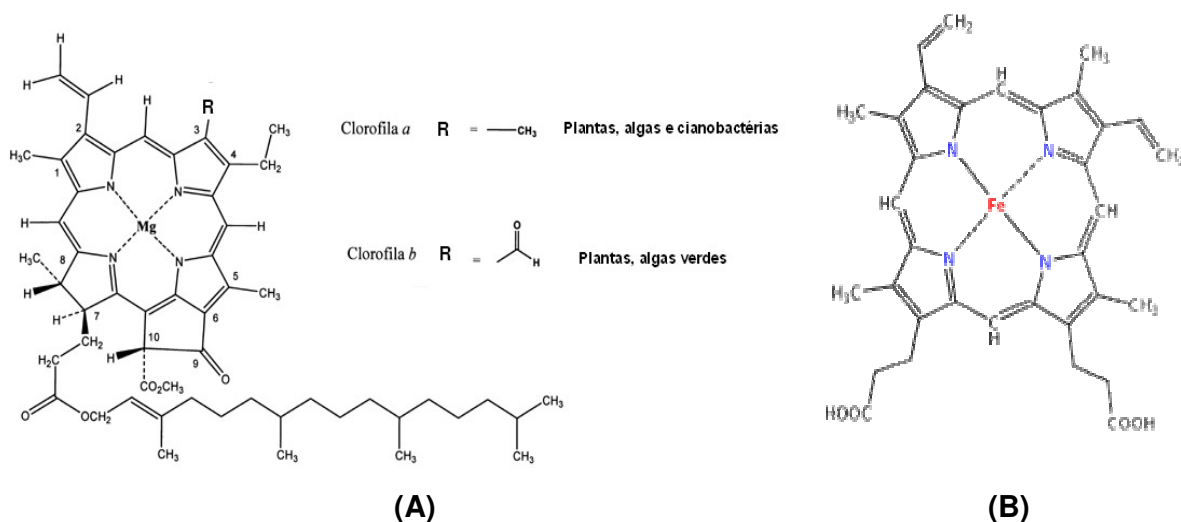


Figura 4. Estruturas químicas de porfirinas comuns: (A) Molécula da Clorofila e (B) Grupo Heme da Hemoglobina.

A hemoglobina é uma metaloproteína localizada nos glóbulos vermelhos do sangue, cuja função é o transporte de gases através do corpo. O íon ferro central se coordena com o oxigênio difundido no sangue, alimentando as células. O complexo formado tem a cor avermelhada que identifica o fluido sanguíneo.

Quando submetido a condições fracamente ácidas ou a temperaturas mais altas, como no cozimento dos alimentos, o átomo central de magnésio das clorofilas pode ser substituído por íons de hidrogênio, mudando a cor do vegetal. A clorofila é um forte

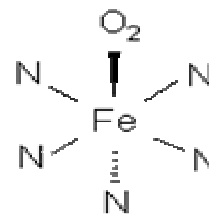


Figura 5. Coordenação do Ferro com O₂.

pigmento mascarante, pois é capaz de absorver muitas luzes do espectro, em especial as violeta e vermelha, condição para que o verde seja refletido. Isso explica por que não há folhas azuis. Mas, no outono, quando a clorofila se decompõe, outros pigmentos presentes nas plantas podem se manifestar, a exemplo de flavonóides como o flavonol quercetina, responsável pelo tom amarelo-desbotado de folhas dessa estação.

Flavonóides são os principais agentes cromóforos (elementos corantes característicos) de flores. Para essa finalidade, flavonóides se dividem em 11 classes, sendo duas delas de nosso interesse aqui: antocianinas e flavonóis. A diferença entre as classes é similar à diferença encontrada entre as classes de carotenóides: os flavonóis são levemente mais oxidados que as antocianinas. Enquanto na maioria das flores, os flavonóis são responsáveis pela coloração amarela, as antocianinas pintam-nas de vermelho, laranja, rosa, azul e violeta. Em flores, mais de um tipo de substância pode contribuir na composição da pigmentação. A *Gaillardia pulchella*, uma planta nativa norte-americana semelhante ao girassol, é uma boa expoente dessa afirmação: uma molécula amarela de carotenóide e uma antocianina magenta se combinam para colorir suas pétalas bicolors.

O esqueleto básico de flavonóides, mostrado na Figura 1, com anéis e duplas ligações conjugadas permite a absorção da luz solar que resulta na reflexão das brilhantes cores da natureza. A estrutura-base se combina com uma molécula de açúcar, como a D-glucose e D-galactose. O açúcar anexado para produzir um glicosídeo varia de uma espécie para outra e forma diferentes moléculas de flavonóides.

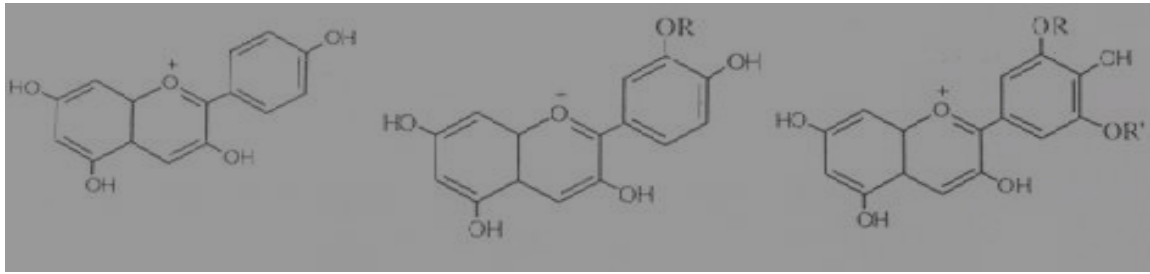


Figura 6. Estruturas químicas de antocianinas comumente encontradas em flores.

As antocianinas são derivadas do cátion flavílio, sendo solúveis em água. Como se pode perceber pela Figura 6, grupos hidroxila estão presentes na composição de muitas dessas substâncias, o que facilita sua permanência em meios polares. Além disso, o número e a variedade de grupos funcionais agregados a estrutura-base catiônica é determinante na predominância de cores exibidas pela molécula. A cor azul é intensificada proporcionalmente à quantidade de grupos OH⁻ e glicólicos presentes enquanto grupos metóxi refletem mais a cor vermelha.

Estão presentes também em cascas de alguns tipos de uvas e de seus derivados, de onde podem ser fonte para emprego em diferentes indústrias, incluindo aplicações cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. Na indústria de alimentos, é cada vez mais comum a substituição de corantes sintéticos por corantes naturais, visando a redução de danos à saúde e elevação da qualidade de vida dos consumidores. A cor é uma propriedade sensorial de significativa influência na aceitabilidade dos alimentos.

Uma característica muito peculiar de antocianinas permite seu aproveitamento em diferentes níveis de ensino de ciências: a mudança estrutural em resposta à variação de acidez do meio. Assim, pode-se empregar as antocianinas como indicadores naturais de pH no ensino de equilíbrio químico ácido-base. Quando em soluções fortemente ácidas, as antocianinas estão desprotonadas e são vermelhas e em soluções fortemente básicas, amarelas. Em pH entre 6 e 8, apresentam cor violeta.

No vinho, além das já citadas antocianinas, encontramos polifenóis incolores conhecidos como taninos. Estes flavonóides são responsáveis pela adstringente sensação de “boca amarrada” da maioria das bagas. Eles agem como inibidores do ataque de predadores à planta. À medida que a fruta amadurece, os taninos tornam-se insolúveis no meio e no caso do vinho, reagem com as antocianinas presentes e seu gosto melhora. Isso explica parte da mudança de cor da bebida conforme seu envelhecimento.

É sabido que pigmentos que podem potencialmente ser usados como corantes naturais nos mais diversos tipos de indústrias químicas são de difícil extração e purificação, e quando obtidos apresentam menor estabilidade que corantes sintéticos. Mas com o crescente interesse do consumidor por produtos mais saudáveis, o custo dos processos de produção de corantes naturais tendem a se reduzir progressivamente. Nos países desenvolvidos, a legislação regulatória tem sido cada vez mais rigorosa com os aditivos sintéticos e estes diminuem ano a ano, dando lugar à aplicação mais efetiva de pigmentos naturais.

Bibliografia Consultada:

[1] ATKINS, P. W; Moléculas. Tradução de Paulo Sergio Santos ; Fernando Galembeck. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006.

[2] FAZENDA, Jorge M. R; Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. 2ª ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995. 2 vol.

[3] SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B; Química Orgânica. 8ª ed. Tradução de Robson Mendes Matos. Rio de Janeiro: LTC , 2005. 1 vol.

[4] LE COUTEUR, Penny; BURRESON, Jay; Os Botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história. Tradução de MARIA Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Ed. Jorge Zahar., 2006. 1 vol.

[5] MACHADO, C. X. *Tomate – o papel do licopeno na proteção antioxidante*. Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

[6] SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabiização de polímeros. *Revista Química Nova*, Campinas, vol.29, n. 1, p. 124-128, ago. 2006.

[7] TERCI, D.B.L. *Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas*. 2004. 213f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

[8] TERCI, D.B.L; ROSSI, A. V.; Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?. 2002. *Revista Química Nova*, Campinas, vol.25, n. 4, p. 684-688, 2002.