

CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS USANDO LUZ SINCROTRÓN

En este artículo se describen algunos de los pigmentos sintéticos que forman parte de la cosmética decorativa y cómo algunas técnicas de sincrotrón son capaces de caracterizar y aportar información en el campo de los pigmentos y la cosmética. Se pone especial énfasis en la espectroscopia de absorción de rayos X especialmente indicada para el análisis de pigmentos inorgánicos. A modo de ejemplo se detallan dos estudios de caracterización mediante dicha técnica de pigmentos usados en la industria cosmética.

MARTA AVILA, NÚRIA VALLS Y ALEJANDRO SÁNCHEZ

Oficina Industrial del Laboratorio de Luz Sincrotrón ALBA. Carrer de la Llum 2-26, Cerdanyola del Vallés, 08290 Barcelona.

LA IMPORTANCIA DE LOS COLORES

Los cosméticos son sustancias que se aplican a la piel, pelos o uñas con la finalidad de embellecer, modificar el aspecto físico o conservar sus condiciones físico-químicas para que sean más atractivos a la vista. Uno de los atributos más importantes en los productos cosméticos es el color. Para aportar coloraciones a los cosméticos existen los colorantes y pigmentos.

Los colorantes son sustancias solubles en agua, en aceite o en alcohol y generalmente son compuestos orgánicos. En el sector cosmético, los colorantes se utilizan para colorear productos de higiene personal como lociones, perfumes, emulsiones, jabones, productos para el cuidado bucal y dental así como cualquier otro producto que requiera un colorante soluble. Los pigmentos, en cambio, son insolubles en

DEBIDO A SU GRAN BRILLANTEZ, UN TRILLÓN DE VECES SUPERIOR A LOS RAYOS X CONVENCIONALES, LA LUZ SINCROTRÓN POSEE NOTABLES VENTAJAS TALES COMO UNA MAYOR RESOLUCIÓN ESPECTRAL, UNOS LÍMITES DE DETECCIÓN MÁS BAJOS Y ENERGÍA AJUSTABLE A VOLUNTAD

agua, aceite o alcohol. Se utilizan principalmente para cosmética decorativa por su mayor opacidad, poder cubriente y resistencia al calor. Se usan para el maquillaje facial, en las sombras de ojos, pintauñas o pintalabios entre otros. Se pueden utilizar en forma de polvos secos o en dispersión. En este artículo nos centraremos en este tipo de pigmentos. Los pigmentos pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos.

En la antigüedad los pigmentos provenían de la naturaleza, generalmente en las cercanías del hábitat. Su origen podía ser mineral o biológico y obtenidos de suelos y minas, de flores, hojas, frutos o incluso de desechos de animales, insectos y moluscos. Era el caso de los ocre y los óxidos de hierro o del rojo

carmin que se extraía de unos insectos denominados cochinillas. Durante toda la Edad Media el color más valorado fue el lapislázuli, un pigmento mineral también conocido como azul ultramar natural. Este pigmento se extraía de una mina de Afganistán y requería de un complejo proceso de purificación. Su precio era tan extremadamente alto que su uso se asociaba a la realeza. Hoy en día en cambio, la mayoría de colorantes son de origen sintético.

PIGMENTOS USADOS EN LA INDUSTRIA COSMÉTICA

Notodos los pigmentos se pueden usar en cosmética, puesto que algunos pueden contener compuestos tóxicos por lo que su uso está prohibido. La mayoría de los pigmentos usados en cosmética decorativa son inorgánicos: óxidos metálicos o sales metálicas inorgánicas de mayor o menor complejidad. Los colorantes inorgánicos son en general baratos, estables al calor y la luz y son no tóxicos.

El óxido de zinc y el óxido de titanio tienen un gran poder cubriente y ayudan a suavizar o rebajar el color final del resto de pigmentos (por tener tonalidades



Figura 1. Los pigmentos sirven para embellecer el rostro y las distintas partes del cuerpo (izquierda). Actualmente hay gran variedad de cosméticos con una paleta de colores muy amplia (derecha).

blancas), por lo que los hace ideales como fondo o base de maquillaje y como protector solar. El óxido de zinc tiene además propiedades antisépticas. Los óxidos de hierro son el pigmento más comúnmente utilizado para conseguir coloraciones amarillas y rojizas. Variando el estado de oxidación e hidratación de hierro se consiguen diferentes colores. Mediante la combinación de los óxidos de zinc, titanio y hierro en las proporciones adecuadas se puede producir una amplia gama de marrones y morenos para bases líquidas, polvos para la cara, y coloretos para crear gran variedad de tonos de piel de aspecto natural. Las sales de cobalto, en cambio, consiguen coloraciones azuladas y los pigmentos ultramarinos se utilizan para proporcionar tonalidades de color azul, violeta, rosa e incluso verde.

Normalmente los pigmentos para cosmética decorativa se usan en forma de polvo, aunque también pueden encontrarse mezclados con sustancias acuosas y oleosas, bien como emulsión (agua en aceite (A/O) o aceite en agua (O/A)) en forma de crema con los colorantes suspendidos en su interior, o como mezclas de grasas y aceites anhidros.

Hoy en día todos estos pigmentos son de origen sintético y es por ello importante caracterizar los pigmentos de manera exhaustiva para poder correlacionar las propiedades de color con su estructura. Este conocimiento puede ayudar a sintetizar nuevos colores, mejorar la calidad de los productos o los procesos de producción de éstos. El sincrotrón ALBA ofrece, en este sentido, distintas técnicas de caracterización muy útiles para el estudio de pigmentos y cosméticos.

EL SINCROTRÓN ALBA

El sincrotrón ALBA (www.cells.es) es una de las infraestructuras científico-técnicas más importantes del suroeste de Europa y es la única fuente de luz sincrotrón que existe en España. Entró en funcionamiento en mayo de 2012 y se trata de un complejo de aceleradores de electrones para producir luz sincrotrón que permite visualizar y caracterizar las propiedades de la materia a nivel atómico y molecular.

En un sincrotrón los electrones son forzados a seguir una trayectoria circular en un acelerador de partículas mediante imanes. Al curvarse los electrones generan

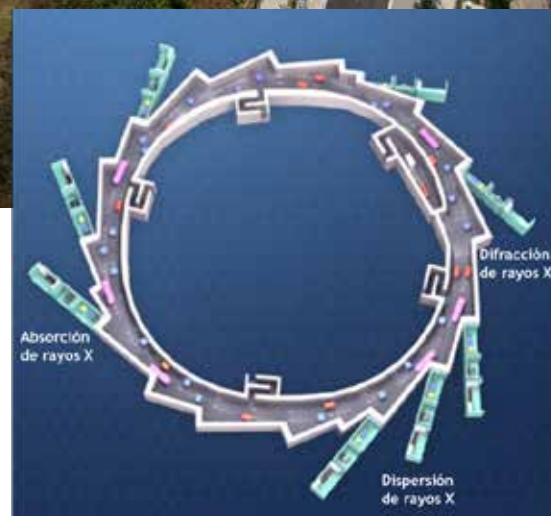
luz sincrotrón de una brillantez extremadamente alta de manera tangencial al anillo, ideal para visualizar y analizar las propiedades de todo tipo de materiales a nivel atómico y molecular. Esta luz de sincrotrón es dirigida hacia las líneas de luz, donde incide sobre la muestra para realizar los experimentos. ALBA cuenta en la actualidad con ocho líneas de luz que pueden realizar experimentos en diferentes ámbitos científicos: física, química, ciencias de la vida, ciencia de materiales, patrimonio cultural, biología, nanotecnología...

Debido a la gran brillantez de la luz sincrotrón, un trillón de veces superior a los rayos X convencionales, la luz sincrotrón posee notables ventajas tales como una mayor resolución espectral, unos límites de detección más bajos y energía ajustable a voluntad. Es por eso que en ALBA se ofrecen técnicas de vanguardia en difracción de polvo, dispersión de rayos X, espectroscopia de absorción de rayos X, fotoemisión, microscopía, dicroísmo magnético y cristalografía de macromoléculas (García y Ferrer, 2014).

La técnica de dispersión de rayos X permite estudiar el tamaño de partículas,



Figura 2. Vista aérea del sincrotrón ALBA (arriba). Esquema del sincrotrón ALBA con los aceleradores de electrones y las 8 líneas de luz construidas hasta el momento (derecha).



caracterizar las emulsiones, así como el efecto de los cosméticos en las distintas capas de la piel. La técnica de difracción de rayos X con luz sincrotrón proporciona información a nivel cualitativo y cuantitativo sobre las fases y estructura cristalina de los materiales con ventajas superiores respecto a las fuentes de rayos X convencionales, como son límites de detección más bajos, mayor resolución y tiempos de medida cortos

lo que permite realizar medidas in-situ in operando. La técnica de absorción de rayos X, es una técnica intrínsecamente de sincrotrón, sólo puede ser realizada en una instalación sincrotrón. La espectroscopia de absorción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura atómica de los materiales: las distancias de enlace, la coordinación de los átomos y el estado de oxidación. Por todo ello la espectroscopia de absorción

de rayos X es una técnica muy potente para caracterizar pigmentos como los usados en cosmética.

EJEMPLOS DE PIGMENTOS USADOS EN COSMÉTICA ESTUDIADOS CON LUZ SINCROTRÓN

Varios estudios han empleado esta técnica para estudiar óxidos de hierro naturales y comerciales. En uno de ellos

(Arcon et al, 2005) se estudió la estabilidad de dos óxidos de hierro comerciales (Pigmento Amarillo 42 y Pigmento Rojo 101) a un tratamiento agresivo oxidante. Durante el tratamiento no se observaron cambios visuales en el color del pigmento rojo, pero en cambio el pigmento amarillo cambió de color, primero pasó de amarillo a naranja para acabar finalmente de color rojo oscuro. Para comprender el porqué de este hecho se analizaron los cambios químicos y estructurales por difracción de rayos X y por espectroscopia de absorción de rayos X. Mediante la difracción de rayos se observó que la estructura cristalina del pigmento rojo se mantenía invariable durante el tratamiento. Sin embargo la estructura cristalina del pigmento amarillo había cambiado, de goetita a hematita. La información decisiva la proporcionó el análisis mediante absorción de rayos X revelando que la estructura atómica del pigmento rojo es idéntica antes y después del tratamiento e indicando que el pigmento rojo es estable al tratamiento. En cambio para el pigmento amarillo, la estructura atómica cambia antes y después del tratamiento, pasando de una estructura atómica de hematita a una estructura atómica intermedia entre la hematita y la goetita, lo que provocaba el cambio de color de amarillo a rojo oscuro.

En otra publicación se estudió la estabilidad los pigmentos ultramarinos comerciales azul ultramar, azul oscuro, malva y violeta a altas temperaturas en presencia y ausencia de aire (Fleet et al., 2010). La estabilidad y la seguridad de estos pigmentos son la base de sus numerosas aplicaciones industriales como colorantes. El color del pigmento ultramarino más común es el azul ultramar, pero se pueden preparar distintos colores a partir del azul ultramar mediante la manipulación de la composición química y los

SI SE DESEA OBTENER PIGMENTOS CON COLORACIONES DISTINTAS O CONOCER EN DETALLE SUS CAMBIOS PARA MEJORAR SU ESTABILIDAD O LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DE PIGMENTOS ES NECESARIO CONOCER SU ESTRUCTURA CRISTALINA Y ATÓMICA

métodos de preparación. Los pigmentos ultramarinos son estructuras tridimensionales de aluminosilicatos en forma de cajas en el que pueden acomodar distintos átomos o conjunto de átomos tales como cationes (Na^+ , Ca^{2+}), aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , S_n^-) y H_2O . El color de este mineral está asociado con las especies de azufre presentes en las cajas.

El tratamiento térmico a 600-800 °C en ausencia de oxígeno dio como resultado la intensificación del color en los pigmentos azules, mientras que los pigmentos de color malva y lila cambiaron a azul aciano. Sin embargo, el tratamiento térmico en presencia de aire resultó en tonos progresivamente más claros de azul. Los resultados de la espectroscopia de absorción de rayos X permitieron correlacionar estos cambios con la cantidad de anión polisulfuro S_3^- y sulfato SO_4^{2-} dentro de las cajas tridimensionales de la estructura cristalina. En los experimentos en ausencia de aire, la proporción de anión polisulfuro S_3^- y sulfato SO_4^{2-} no variaba antes y después del tratamiento, con lo que la intensificación del color podría estar relacionada con el recocido de la estructura de aluminosilicato, lo que la convertiría en más cristalina incrementando el color de este modo. Para los experimentos en presencia de aire se observó que con el aumento de calor la proporción de sulfato aumentaba progresivamente mientras que la cantidad de anión polisulfuro S_3^- disminuía lo que coincide con

un desvanecimiento progresivo del color azul. Esto indicaba que según la proporción del anión S_3^- responsable del color azul, se podían conseguir distintas tonalidades de azul.

CONCLUSIONES

El color es una parte importante de los cosméticos debido a su capacidad embellecedora. La estructura cristalina y especialmente la estructura atómica de los pigmentos tienen gran influencia en las propiedades de color de los pigmentos. Es por ello que si se desea obtener pigmentos con coloraciones distintas o conocer en detalle sus cambios para mejorar su estabilidad o los procesos de síntesis de pigmentos es necesario conocer su estructura cristalina y atómica. Mediante la espectroscopia de absorción de rayos X se puede obtener la estructura atómica de los materiales lo que la hace idónea para la caracterización de pigmentos. Destacar que dicha técnica es genuina de las instalaciones de luz sincrotrón ■

Referencias:

1. García G., Ferrer S. (2014). The Spanish Light Source ALBA. Synchrotron Radiation News, 27, 30-33.
2. Arcon I., Mozetic M., Kodre A. (2005). XAS Study of oxygen plasma-treated micronized iron oxide pigments. Vacuum 80, 178-183.
3. Fleet M.E., Liu X. (2010). X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- chromophore. Spectrochimica Acta Part B 65, 75-79.