

ARTIGO CIENTÍFICO

Tema: [Medição de pH em emulsões](#)

Responsável: Humberto Muniz

Depto: Purificadores de Água

E-mail: humberto@gehaka.com.br

Data: 22/05/2006

As emulsões são um tipo de dispersão de partículas de um material em outro material. Essa dispersão é chamada de colóide.

Define-se colóide como uma dispersão de partículas de uma espécie química (disperso) em outra espécie química (dispersante), no qual o disperso possui uma dimensão menor que 1000 Å (lê-se Ângstron) – aproximadamente o comprimento de onda da luz visível – e maior que 10 Å, ou seja, são agregados de numerosos átomos, íons ou moléculas muito pequenas para serem vistos pelos microscópios ópticos comuns. Por exemplo, citamos a espuma de sabão formada pelo ar atmosférico (disperso) e a água com sabão (dispersante) e o *spray* de desodorante formado pelo ar atmosférico (dispersante) e o líquido desodorante (disperso)³.

As emulsões comumente são preparadas através da agitação mecânica vigorosa de dois líquidos imiscíveis entre si. Neste momento, pela forte agitação mecânica, ocorre a formação de glóbulos dos líquidos da emulsão e desta maneira a dispersão de um líquido em outro. Todavia, devido a imiscibilidade dos líquidos, este fenômeno ocorre por pouco tempo – sistema instável⁴. Portanto, é necessário que se adicione um agente emulsificante (emulgente), conhecido comercialmente como surfactante, que pode ser um sal de ácido carboxílico de cadeia longa, conferindo estabilidade para a emulsão formada².

Numa emulsão é possível se determinar duas fases: a interna, também chamada de descontínua que é o disperso e a fase externa, também denominada contínua que é o dispersante do sistema. E é justamente entre estas duas fases que o emulgente irá atuar, através de duas partes distintas do composto: a hidrofílica, que irá se solubilizar na porção aquosa da emulsão e a oleofílica, também chamada de lipofílica, que irá se solubilizar na porção oleosa da emulsão.

Para as indústrias Cosmética e Farmacêutica é comum que na fase aquosa se encontrar dissolvidos os componentes solúveis em água, que podem ser princípios ativos, conservantes, edulcorantes e aromatizantes. Já a fase oleosa poderá ser formada simplesmente por óleos, ceras, gorduras, essências e também se adiciona nesta porção oleosa os princípios ativos lipossolúveis, bem como substâncias antioxidantes.

As fases contínuas e descontínuas presentes nas emulsões podem se alternar; por isso as emulsões classificam-se basicamente como:

- A/O – água como a fase descontínua (disperso) e o óleo como fase contínua (dispersante);
- O/A – óleo como a fase descontínua e a água como fase contínua. Este tipo de emulsão é o mais comum de ser praticado atualmente⁸.

A alteração destes dois tipos de emulsão é conhecida como inversão de fases, ou seja, muitas vezes devido a instabilidade do sistema e a afinidade das espécies químicas empregadas, a parte externa e interna podem se alternar, possibilitando a mudança do tipo de emulsão, bem como algumas propriedades físicas, como a viscosidade².

A relação entre a proporção das fases interna em relação à externa está frequentemente relacionada com a solubilidade do fármaco que estará presente na emulsão, em quantidade farmacologicamente ativa.

Uma vez que a solubilidade do fármaco não seja uma dificuldade, a razão da proporção das fases é determinada pela consistência e aparência que se deseja dar ao produto final.

A estabilidade química das emulsões é um requisito absoluto. Desta maneira, um dos fatores que se relaciona com a estabilidade das emulsões é o pH, pois ele determina pontos onde ocorre ou não a formação precoce de processos de oxidação do material oleoso, formando o ranço, além de outros materiais².

Através de elevadas vantagens na utilização de emulsões, tais como a possibilidade de mascaramento de odor e sabor desagradáveis (naturais de grande parte dos fármacos), aumentar a capacidade de absorção ao longo do trato digestório (uso oral) e facilidade de aplicação, absorção e remoção do produto (uso tópico), busca-se desenvolver, sistematizar e uniformizar metodologias analíticas a fim de se estabelecer padrões que garantam a qualidade e potencializem a produção destas formas farmacêuticas, objetivando sempre a excelência no atendimento das necessidades dos consumidores finais¹.

pH, UM ALIADO PARA AS EMULSÕES

O pH é definido como a concentração, ou atividade, dos íons de hidrogênio, ou de hidroxila (pOH) em um determinado material. É possível atribuir a partir do valor da medida de pH caracteres ácido (valores de pH 0,00 a 7,00), alcalino (valores de pH 7,00 a 14,00) e ainda caráter neutro (pH igual a 7,00) aos materiais⁵.

A medida de pH pode ser realizada por via potenciométrica, ou seja, por um peagâmetro com eletrodo de vidro (Fig.01), a partir da diferença de potencial elétrico entre a solução padrão que se encontra no interior do bulbo do eletrodo e o material que se deseja analisar⁶.



Fig. 01 – Peagâmetro potenciométrico digital com eletrodo de vidro e com sensor de temperatura.

Esse dispositivo se baseia no fato de que as membranas delgadas de certa variedade de vidro, formada por uma membrana interna hidratada (face interna do bulbo) uma camada de vidro seco intermediário e uma membrana externa hidratada (face externa do bulbo) serem suscetíveis ao íon hidrogênio. O eletrodo é construído A diferença de potencial termodinâmico ocorre através da membrana delgada e é proporcional ao logaritmo da razão da atividade do íon hidrogênio (H^+) dos dois materiais – solução padrão do eletrodo e material analisado⁷. É importante lembrar que o princípio do eletrodo é a existência do metal colocado em uma solução dos seus próprios íons (no

interior do bulbo do eletrodo) que irá produzir um potencial proporcional à atividade termodinâmica dos íons na solução.

A medida de pH também pode ser realizada por meio de metodologia colorimétrica, através de indicadores. Indicadores são pares conjugados de ácido e base de 'Bronsted-Lowry', cujo ácido apresenta uma coloração e a base outra, em outras palavras, são moléculas orgânicas com estruturas complexas que apresentam variabilidade de coloração de acordo com o pH do meio em que se encontra, entretanto, não precisa necessariamente do meio aquoso. Atualmente se utiliza variadas substâncias como indicadores de pH, como o Azul de Bromotimol, Alaranjado de Metila, além de papel-fita com indicadores impregnados, entre outros⁵.

Para o controle de pH das emulsões é necessário que se estabeleça antecipadamente o tipo da fase contínua da emulsão com que se trabalha, favorecendo a leitura da análise de pH.

Para a determinação do tipo de emulsão, é preciso que se efetue testes qualitativos simples:

- Diluição

Junta-se uma pequena quantidade de amostra da emulsão, a uma quantidade de água. Se houver miscibilidade da emulsão com a água, significa que a porção externa (contínua) tem característica aquosa, tratando-se de uma emulsão tipo O/A. Caso não haja a miscibilidade, com a separação das fases, trata-se de uma emulsão A/O, por apresentar uma característica oleosa.

- Corante

Adiciona-se algumas gotas de um corante hidrossolúvel a uma amostra da emulsão. Se o corante se dissolver na fase externa, corando-a uniformemente, define-se a emulsão como tipo O/A. Caso o corante disperse de maneira irregular, a emulsão é A/O⁸.

Após a qualificação da emulsão, determina-se da metodologia a ser aplicada para a avaliação do pH, conforme recomendação da Agência Nacional da Vigilância Sanitária, que segue:

Caso a emulsão seja tipo O/A, ou seja, a fase externa for água, procede-se a metodologia potenciométrica com peagâmetro com eletrodo de vidro, previamente calibrado. Caso a emulsão seja do tipo A/O, isto é, a fase contínua for oleosa, deve ser realizada a leitura do pH através da colorimetria, utilizando um padrão de com e indicador adequado, ou através das fitas indicadoras.

É necessário ressaltar que além do pH, os teores de água, gordura total, viscosidade, avaliação de estabilidade e o diâmetro das partículas (glóbulos) devem ser acompanhados para garantir a qualidade total do produto final¹.

DICAS PARA A UTILIZAÇÃO DO ELETRODO DE VIDRO

Posso utilizar um eletrodo em temperaturas elevadas?

Sim, desde que sejam tomados alguns cuidados. Recomenda-se que o aumento de temperatura seja gradual, pois com o choque térmico o corpo de vidro do eletrodo poderá apresentar trincas, danificando fatalmente o mesmo.

Recomenda-se também que seja removida a tampa do eletrodo, pois com o aumento da temperatura haverá conseqüentemente um aumento na pressão do eletrólito, ocorrendo a perda de material. Também é importante ser verificado constantemente o nível de eletrólito antes de se iniciar as medições.

Quais os cuidados que devo tomar quando utilizar o eletrodo em emulsões?

Quando o eletrodo for utilizado em emulsões, estas podem formar depósitos invisíveis no diafragma (membrana delgada), levando a mudança no ganho do eletrodo, bem como no potencial



do diafragma. Como as incrustações são invisíveis, recomenda-se que periodicamente seja realizado um tratamento e limpeza nos eletrodos, com soluções específicas. Nesse tratamento, o eletrodo deve ser imerso de forma que todo o diafragma seja coberto pela solução de tratamento por uma hora, em seguida, lavar com água purificada e deixar o eletrodo imerso em solução de KCl 3 mol/L por quinze minutos, e então efetuar a calibração.

Posso realizar medições seguidas de pH de diversas emulsões ou materiais?

Sim, desde que sejam tomados os cuidados de limpeza externa no eletrodo com água purificada e a ambientação do eletrodo na amostra do material a ser analisado.

A limpeza pode interferir na leitura do pH pelo eletrodo?

Durante os processos de limpeza e tratamento, a solução de tratamento pode se difundir através do diafragma, causando uma 'dispersão' do potencial, o que poderá causar imprecisão na medição. Logo, deve sempre ser realizada a troca da solução eletrolítica interna do eletrodo após o processo de limpeza.

REFERÊNCIAS

1. Sardella, Antônio. Química, 5 ed. Ed. Ática, 2002. p. 158-160.
2. Atkins, P. W. Físico-Química, Trad. de Horacio Macedo. v. 2. 6 ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999. p. 336-342.
3. Lachman, L., Lieberman, H. A., Kaning, J. L. The Theory and Practice of Industrial Pharmacy, Trad. de João F. Pinto e Ana Isabel Fernandes. ed. abr/2001. v. 2. Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. p. 855-904.
4. Daffre, Cláudio, Cimino, José S., Helou, João Haikal. Farmacotécnica 1ed. São Paulo: Editora Artpress, 1975. p. 249-274.
5. Sanitária, Comunidade Virtual em Vigilância, Controle da Qualidade e Controle da Produção de Medicamentos. Disponível [on-line]: http://cvirtual-anvisa.bireme.br/tiki-read_article.php?articleId=111 [19 de maio de 2006].
6. Russell, John B. Química Geral, Trad. de Dino Leonardo Sanioto, Graciliano de Oliveira Neto, Lílian Rothschild Franco de Carvalho et al. ed. 1981 São Paulo: McGraw-Hill, 1981. p. 607-610.
7. Moore, Walter J. Físico-Química, Trad. de Homero Lenz César. ed. 1968 Rio de Janeiro: Livro Técnico S.A. e Editora da Universidade de S. Paulo. P.471-472.
8. Ewing, Galen Wood. Métodos Instrumentais de Análise Química, Trad. de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. v. 1. São Paulo: Edgard Blücher e Editora da Universidade de São Paulo, 1972. p. 209-223.

SAIBA MAIS

1. Denoel, A. Aspects Théoriques et Pratiques de la Preparation des Emulsions et des Suspensions En Prescription Magistrale, Ed. Pr. 17 (nº 5) p. 243-259.
2. Freese, E., Levin, B. C. Action mechanisms of preservatives and antiseptics. In. Development in Industrial Microbiology. Vol. 19. Ed. L. S. Underkofler. American Institute Biological Sciences. P. 207., 1978
3. Quack, J. M. Cosmetics Toiletries, 91:21, 1976
4. Becher, P. Emulsions Theory and Prastice. 2nd ed. Ed. Reinhold, 1965
5. Becher, P. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol. 1 Marcel Dekker, 1983