

PH · APLICAÇÃO

Medição de pH em etanol combustível: por que se mede pHe e não pH

Meio não aquoso, potencial de junção líquida e a definição operacional da escala

Em etanol combustível não se mede pH, mede-se pHe. A distinção não é de nomenclatura: a escala de pH é definida em meio aquoso, e transportá-la para um meio predominantemente alcoólico não tem significado termodinâmico. O resultado é operacional, definido pelo método.

A escala de pH é ancorada em soluções tampão aquosas de valor atribuído por convenção. Toda a rastreabilidade da medição depende dessa âncora. Ao medir uma amostra que é majoritariamente etanol, o meio muda de forma que invalida a transferência direta da escala.

O que muda em meio alcoólico

- A constante dielétrica do etanol é bem menor que a da água, o que reduz a dissociação dos eletrólitos e altera os coeficientes de atividade em relação ao meio aquoso.
- O produto de autoprotólise do solvente é diferente do da água, de modo que a escala de neutralidade não fica em 7.
- O potencial de junção líquida entre o eletrólito aquoso do eletrodo de referência e a amostra alcoólica passa a ser significativo e pouco reprodutível, e entra direto no resultado.

Por essas razões, o valor obtido não é comparável a um pH aquoso e recebe designação própria, pHe, com valor definido pelo procedimento de medição adotado.

pHe é uma grandeza operacional: o número só tem significado acompanhado do método que o produziu. Comparar um pHe obtido por um método com o de outro, ou com um pH aquoso, não é válido.

Consequências para a prática de laboratório

- A calibração precisa usar padrões próprios para a escala de pHe, em meio compatível, e não tampões aquosos convencionais.
- O eletrodo deve ser adequado a meio não aquoso. Eletrodos de junção cerâmica simples tendem a apresentar potencial de junção instável nessas amostras.
- A temperatura deve ser controlada e registrada: além do efeito sobre a inclinação de Nernst, o próprio equilíbrio no meio alcoólico é sensível à temperatura.
- O tempo de resposta é maior que em meio aquoso, e a leitura precisa de critério de estabilização explícito para ser reprodutível.

Por que isso importa comercialmente no Brasil

O etanol combustível é produto de especificação controlada, e a acidez é um dos parâmetros de qualidade acompanhados na cadeia, da usina à distribuição. Um resultado de pHe obtido com eletrodo inadequado, ou com padrões aquosos, produz número que parece plausível e não é comparável, o que é a pior categoria de erro analítico: o que não se denuncia.

Perguntas frequentes

Posso usar meu eletrodo de pH comum no etanol?

Pode obter um número, mas ele tende a ser instável e pouco reprodutível por causa do potencial de junção líquida. Para resultado defensável, use eletrodo apropriado a meio não aquoso e padrões da escala de pHe.

Por que a neutralidade não é 7 no etanol?

Porque o valor neutro decorre da autoprotólise do solvente, e a do etanol é diferente da água. A referência de 7 é uma propriedade da água, não uma constante universal.

pHe e pH podem ser comparados?

Não. São escalas distintas, ancoradas em meios distintos. Comparar os dois números não tem significado físico-químico.

Preciso de padrões específicos?

Sim. Calibrar em tampão aquoso e medir em etanol transfere para o resultado o erro de junção e o de escala, sem que isso apareça na leitura.

Referências

1. ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. Oxford University Press, 2018. Cap. 5 e 6, soluções de eletrólitos e eletroquímica de equilíbrio.
2. LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 6. ed. McGraw-Hill, 2009. Cap. 10 e 13, soluções de eletrólitos e células eletroquímicas.
3. BUCK, R. P. et al. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. v. 74, n. 11, p. 2169-2200.
4. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
5. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.

Hydrocore Analítica Ltda. · CNPJ 37.683.010/0001-89 · Rua Alice Alem Saadi, 111 - Sala 03, Ribeirão Preto/SP - CEP 14096-570

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-07-30. Emitido em 31/07/2026.

Documento **BIB-59D4E38013**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/medicao-de-ph-em-etanol-combustivel

Conteúdo sob licença Creative Commons BY-NC 4.0: uso livre para estudo e ensino, com citação da fonte. Uso comercial não autorizado.