

MÉTODOS · VERBETE

Eletrodo de referência: Ag/AgCl e calomelano, qual usar

As duas famílias, prata e mercúrio, os potenciais e como escolher

Todo potenciômetro mede a diferença entre um eletrodo de medição e um eletrodo de referência, cujo potencial precisa ser constante. Esse potencial é fixado pela química do elemento interno e pela concentração do eletrólito de KCl.

A referência é uma meia-célula de potencial constante. O instrumento lê a diferença entre ela e o eletrodo de medição; se a referência oscila, a leitura oscila, mesmo com o eletrodo de medição perfeito.

O que fixa o potencial

Dois fatores: a química do elemento interno, ou seja, a reação do eletrodo, e a concentração do eletrólito de KCl. Mudar a concentração do KCl muda o potencial, então ela precisa ser sempre declarada.

Os potenciais dos principais tipos

Os valores abaixo são dados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), a 25 °C.

Eletrodo de referência (25 °C)	Potencial vs EPH
Ag/AgCl, KCl saturado	+197 mV
Ag/AgCl, KCl 3 mol/L	+210 mV
Calomelano saturado (ECS)	+241 mV
Cu/CuSO ₄ saturado (solo, proteção catódica)	+314 mV

Sempre declare a concentração do KCl junto do potencial: Ag/AgCl sozinho é ambíguo, pois vale 197 mV no saturado e 210 mV em 3 mol/L.

O eletrodo de prata é o Ag/AgCl

O eletrodo de referência de prata é o Ag/AgCl, ou seja, prata e cloreto de prata; não é um tipo à parte. As famílias são duas: prata (Ag/AgCl) e mercúrio (calomelano). Cu/CuSO₄ e Hg/HgO são especializadas, para solo e para meio alcalino.

Ag/AgCl ou calomelano

O Ag/AgCl é o padrão moderno: robusto e sem mercúrio. O calomelano é muito estável e reprodutível, porém contém mercúrio, que é tóxico e está em descontinuação, e tem limite de temperatura: na prática até cerca de 50 °C; acima de cerca de 70 °C, use ponte salina ou troque por Ag/AgCl. Ele também apresenta histerese térmica, isto é, o potencial não volta limpo ao esfriar.

O efeito da temperatura

O potencial varia com a temperatura: cerca de -1,0 mV/°C no Ag/AgCl saturado e cerca de -0,65 mV/°C no calomelano saturado. Por isso os valores são sempre referenciados a 25 °C.

Amostras que envenenam a prata

Sulfetos e proteínas reagem com a prata do Ag/AgCl e deslocam o potencial de forma permanente. A defesa é a dupla junção, com uma ponte salina intermediária, ou uma referência sem prata, como a linha HydroROSS.

Perguntas frequentes

Ag/AgCl e calomelano, qual a diferença?

Têm potenciais diferentes, 197 contra 241 mV vs EPH nos saturados; o calomelano contém mercúrio e tem limite de temperatura, enquanto o Ag/AgCl é o padrão moderno.

Por que a concentração do KCl importa?

Ela muda o potencial: 197 mV no saturado e 210 mV em 3 mol/L. Informar o potencial sem a concentração é ambíguo.

O que é o EPH?

O eletrodo padrão de hidrogênio, a referência primária definida como 0 mV. Os demais eletrodos de referência são dados em relação a ele.

Meu eletrodo é de prata?

O eletrodo de referência de prata é o Ag/AgCl. Para amostras que envenenam a prata, existe referência sem prata.

Referências

1. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.
2. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
3. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
4. ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. Oxford University Press, 2018. Cap. 5 e 6, soluções de eletrólitos e eletroquímica de equilíbrio.

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

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-09-16. Emitido em 16/09/2026.

Documento **BIB-D5418F4B4A**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/eletrodo-de-referencia-agcl-e-calomelano

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