

PH · VERBETE

Eletrodo de referência e junção: o lado que falha primeiro

Por que quase todo problema de medição de pH começa na referência, e não no vidro

A membrana de vidro costuma levar a culpa, mas a maioria das falhas de medição de pH nasce no eletrodo de referência: junção obstruída, eletrólito contaminado ou potencial de junção instável. Entender como a referência funciona muda o diagnóstico e a escolha do eletrodo.

Medir pH exige duas metades. A membrana de vidro desenvolve um potencial que depende da amostra, e o eletrodo de referência fornece um potencial que precisa ser constante, aconteça o que acontecer com a amostra. O instrumento lê a diferença entre os dois. Se a referência oscila, o número oscila, mesmo com a membrana perfeita.

A junção é um contato elétrico, não uma vedação

Para fechar o circuito, o eletrólito interno precisa estar em contato com a amostra. Esse contato acontece na junção, que é um caminho poroso por onde há fluxo lento e contínuo de eletrólito para fora. Não é defeito: é o princípio de funcionamento. Um eletrodo de referência que não vaza não mede.

É desse fluxo que vêm as duas consequências mais importantes da rotina. A primeira é que o eletrólito se consome e precisa ser repostado nos eletrodos recarregáveis. A segunda é que a junção pode entupir, e junção entupida é a causa mais comum de leitura que não estabiliza.

Potencial de junção líquida

No encontro entre o eletrólito e a amostra surge uma pequena diferença de potencial, chamada potencial de junção líquida, causada pelas mobilidades diferentes dos íons que atravessam a interface. Ele entra somado ao resultado e não é medido separadamente.

O eletrólito padrão é KCl porque o potássio e o cloreto têm mobilidades iônicas muito parecidas, o que mantém esse potencial pequeno e razoavelmente estável. Em amostras de força iônica muito baixa, como água purificada, o potencial de junção fica instável e a leitura passa a derivar. Não é o eletrodo que está ruim: é a amostra que oferece pouco contato iônico.

Tipos de junção e para que servem

Junção	Comportamento	Onde faz sentido
Cerâmica	Fluxo baixo e constante, boa reprodutibilidade, entope com sólidos e proteína	Amostras limpas, laboratório e processo com pouca sujidade
PTFE	Fluxo maior, superfície que não adere, resiste a bloqueio	Amostras com sólidos em suspensão, gordura, proteína, emulsões
Tripla, em série	Aumenta o caminho entre amostra e elemento interno	Amostras que envenenam a referência, ou uso prolongado sem manutenção

Envenenamento da referência

Algumas amostras não entopem a junção: elas atacam o elemento interno. Sulfetos e proteínas reagem com a prata do sistema Ag/AgCl, formando compostos insolúveis que deslocam o potencial de referência de forma permanente. O sintoma é offset que cresce e não volta com limpeza.

A defesa é impedir que a espécie agressora alcance o elemento interno. Isso se faz com dupla junção, em que uma ponte salina intermediária separa os dois meios, ou com barreira iônica, que retarda a migração da prata para fora e da amostra para dentro.

Em eletrodo de dupla junção, a ponte externa é escolhida para não reagir com a amostra nem com o analito. Em medição de íon-seletivo é comum usar KNO_3 , justamente porque cloreto seria interferente em vários métodos. Trocar a ponte pelo eletrólito interno anula essa proteção.

Diagnóstico rápido

- Leitura que demora a estabilizar e melhora quando se agita: fluxo insuficiente na junção, geralmente obstrução ou nível baixo de eletrólito.
- Offset deslocado com inclinação normal: referência comprometida, por contaminação ou envenenamento.
- Deriva lenta ao longo do dia em amostra de baixa condutividade: potencial de junção instável, característico de água purificada.
- Inclinação baixa com offset normal: aí sim o problema é a membrana de vidro, não a referência.

Perguntas frequentes

Meu eletrodo vaza eletrólito. Está com defeito?

Não. O fluxo pela junção é o princípio de funcionamento da referência. O que não pode é o nível cair sem reposição, nos modelos recarregáveis, nem a junção secar.

Por que preciso deixar o orifício de enchimento aberto durante a medição?

Porque o orifício é o respiro que mantém a coluna de eletrólito pressionando a junção. Fechado, o fluxo cessa e a leitura deriva.

Por que a leitura em água purificada é instável?

Porque a amostra tem pouquíssimos íons, o que torna o potencial de junção instável. Para esse caso existem eletrodos de junção específica e procedimentos com adição controlada de eletrólito.

Quando preciso de dupla junção?

Quando a amostra contém espécies que reagem com prata, como sulfetos e proteínas, ou quando o cloreto do eletrólito seria interferente na medida, o que é comum em íon-seletivo.

Referências

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
2. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
3. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.
4. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 6. ed. Prentice Hall, 2000.

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-7BB2F33DF8**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/eletrodo-de-referencia-e-juncao

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