

ULTRAMICROELETRODOS EM ELETRONALÍTICA

Nelson Ramos Stradiotto

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química-USP

Av. Bandeirantes, 3900 - Ribeirão Preto - 14.049 - SP.

ULTRAMICROELECTRODES IN ELECTROANALYTICAL

ABSTRACT

Ultramicroelectrodes have recently been applied in several areas of electroanalytical. Some of their relevant properties will be described and an overview of the most important applications during the last few years will be given.

INTRODUÇÃO

Eletrodos com dimensões menores que 20  $\mu\text{m}$  foram primeiramente desenvolvidos para estudos em eletrofisiologia e neurociência (1). Posteriormente, Fleischmann et al (2,3) utilizaram estes eletrodos visando estudar mecanismos eletrodicos sob condições de alta densidade de corrente. Ao mesmo tempo, Wightman et al (4,5) demonstravam a utilidade destes eletrodos em estudos electroanalíticos.

CONSTRUÇÃO E INSTRUMENTAÇÃO

Ultramicroeletrodos podem ser construídos por várias técnicas a partir de diferentes materiais com formas geométricas diversificadas (6,7). Os primeiros eletrodos para aplicações voltamétricas foram construídos com fios delgados de metais ou fibras de carbono. Estes podem ser selados em capilares de vidro afilados da mesma maneira como são preparados os eletrodos para aplicações fisiológicas. Fibras de carbono podem ser obtidas com um raio de 5  $\mu\text{m}$  e fios de ouro e platina podem ser obtidos com um intervalo de raio de 0,3 a 50  $\mu\text{m}$ . Eletrodos de disco são preparados pelo corte transversal da fibra ou do fio mantendo a superfície restante isolada. Eletrodos cilíndricos podem ser preparados deixando a partir da superfície isolada uma porção livre do fio ou da fibra. Ultramicroeletrodos de mercúrio podem ser preparados por electrodeposição de mercurio em microdiscos ou cilindros.

A instrumentação usada com ultramicroeletrodos pode ser muito mais simples do que a utilizada com eletrodos de tamanho convencional. Assim, o potenciostato de três eletrodos normalmente usado em estudos voltamétricos é desnecessário com ultramicroeletrodos, uma vez que a queda ohmica nestes eletrodos pode ser mantida com um modelo convencional de dois eletrodos. Logo, somente são requeridos para as medidas um gerador de função de onda e um amperímetro adequado. Análises de traços com microdiscos normalmente requerem correntes no intervalo de picoampere. Isto pode ser acompanhado com um amperímetro comercial, com a célula em uma gaiola de Faraday para reduzir a interferência elétrica.

CURVAS CORRENTE-POTENCIAL

Dependendo do tempo de escala do experimento, os voltamogramas obtidos em ultramicroeletrodos podem diferir daqueles obtidos em eletrodos de tamanho convencional, porque as dimensões da camada de difusão pode exceder em muito as dimensões do ultramicroeletrodo. O transporte de massa através desta região é um dos fatores que determinam a forma do voltamograma e a magnitude da corrente faradaica.

Embora, a forma exata da corrente dependa da geometria do eletrodo, a seguinte generalização pode ser feita. Em valores de  $Dt/ro^2$  maiores que um, onde  $ro$  é a menor dimensão do eletrodo,  $t$  é o tempo de eletrólise e  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie eletrólizada, a corrente tende ao estado estacionário. Assim as dimensões da camada de difusão sob estas condições excedem em muito as dimensões do eletrodo e o volume do qual as moléculas difundem para manter a corrente é relativamente grande. A corrente sob estas condições é proporcional a menor dimensão do eletrodo.

Por outro lado, em valores menores de  $Dt/ro^2$  a corrente segue o comportamento esperado sob condições de difusão planar, porque as dimensões do eletrodo são agora maiores do que a camada de difusão. Voltamogramas obtidos sob estas condições tem a forma de pico em eletrodos de tamanho convencional e a corrente faradaica é proporcional à área do eletrodo. Estas relações foram desenvolvidas em toda a plenitude em recentes revisões (6,7).

APLICAÇÕES

Várias propriedades singulares dos ultramicroeletrodos fazem destes eletrodos uma ferramenta atrativa em electroanalítica. Dentre as mais importantes podemos citar, o tamanho reduzido, a alta sensibilidade e a diminuição da

queda ohmica.

Correntes capacitivas, fator limitante em todas as técnicas electroanalíticas, são reduzidas a proporções insignificantes em eletrodos de área suficientemente pequena. Por outro lado, como a velocidade de transporte de massa aumenta conforme o tamanho do eletrodo diminui, estados estacionários de transporte de massa são rapidamente estabelecidos. Como consequência da redução da corrente capacitiva e do aumento da velocidade de transporte de massa, os ultramicroeletrodos apresentam uma excelente relação entre sinal e ruído. A alta sensibilidade dos ultramicroeletrodos combinada com a utilização de técnicas voltamétricas de pulso tem proporcionado a determinação de substâncias em níveis de micromoles (8,9).

Devido ao tamanho realizado dos ultramicroeletrodos, experimentos analíticos podem ser realizados diretamente em sistemas microdimensionais, tais como, células biológicas (10) e amostras de microvolumes (11). Adicionalmente à vantagem de detecção em pequenos volumes, existem duas outras vantagens quando na utilização de ultramicroeletrodos em voltametria de redissolução anódica. Primeiro, a agitação não é requerida durante a etapa de deposição devido ao aumento da difusão das espécies no estado estacionário. Segundo, o anólito que é acumulado em um volume muito pequeno do eletrodo, é completamente redissolvido durante a varredura anódica, fornecendo picos de alta resolução.

A diminuição da queda ohmica nos ultramicroeletrodos permitiria efetuar medidas em meios altamente resistivos, tais como solventes maus condutores (12) ou soluções eletrolito suporte (13). Em análises de traços, a ausência do eletrólito suporte eliminaria problemas causados pelas impurezas introduzidas com eletrólito. Também, a ausência do eletrólito suporte significaria estender o intervalo de potencial acessível para medidas electroquímicas, desde que a janela de potencial seria limitada pela despolarização do eletrodo de trabalho envolvendo o solvente e/ou material do eletrodo. Logo, processos electroquímicos que requerem potenciais extremamente negativos ou positivos poderiam ser estudados e possivelmente utilizados analiticamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Ferris C.O., Introduction to Bioelectrodes, Plenum Press, New York, (1974).
02. Pons. S., e Fleischmann. M., Anal.Chem., (1987), 59,1391A.
03. Bond. A.M., Fleischmann. M., Khoo. S.B., Pons. S., e Robinson. J., Ind. J.Tech. (1986) 24,492.
04. Wightman. R.M., Anal.Chem., (1981) 53,1125A.
05. Wightman. R.M., Science, (1988) 240, 415.
06. Fleischmann. M., Pons. S., Rolison. D.R. e Schmidt. P.P., Ultramicroelectrodes, Datatech Sytems, Inc., Morganton, NC, (1987).
07. Wightman. R.M. e Wipf. D.O., em Electroanalytical Chemistry, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, (1989) 15,267.
08. Schuette.S.A. e McCreery. R.L., J.Electroanal. Chem. (1985) 191,329.
09. Ewing. A.G., Dayton. M.A. e Wightman. R.M., Anal.Chem. (1981) 53,1842.
10. Justice. J.B., (Ed.), Voltammetry in the Neurosciences, Humana, Clifton, N.J. (1987).
11. Baranski. A.S., Anal.Chem., (1987) 59,662.
12. Lines. R. e Parker. V.D., Acta.Chem.Scand., (1977) B31, 369.
13. Bond. A.M., Fleischmann. M. e Robinson. J., J.Electroanal.Chem., (1984) 172, 11.