

Adriana N. Correia, Lucia H. Mascaro, Sergio A. S. Machado, Luiz H. Mazo e Luis A. Avaca

Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos - Departamento de Físico-Química - Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 16/11/94; aceito em 2/2/95

This review discusses the present state of the art of the theory and applications of ultramicroelectrodes (UME) in the fields of electrochemistry and electroanalytical chemistry. The diffusion equations derived for a hemispherical ultramicroelectrode demonstrate that the special characteristics of these systems can be associated with the spherical diffusion of the electroactive species towards the electrode surface. The steady-state condition is readily achieved, in contrast to conventional electrodes. Applications of UME in several fields of electrochemistry, electroanalytical chemistry and as detectors and sensors reported in the last two years are also revised.

**Keywords:** ultramicroelectrodes; electrochemical sensors; spherical diffusion.

A partir dos estudos pioneiros de Fleischmann e colaboradores com ultramicroeletrodos (UME) no início da década de 70<sup>1</sup>, algumas áreas da eletroanalítica e da cinética eletródica, antes experimentalmente inacessíveis por técnicas empregando eletrodos convencionais, tornaram-se objeto de numerosos trabalhos, possibilitando uma considerável extensão dos conhecimentos de processos tão diversos como eletroanálise *in vivo*<sup>2</sup> ou *in natura*<sup>3</sup> ou em soluções sem eletrólito de suporte<sup>4</sup>, eletrodeposições de núcleos isolados<sup>5</sup>, voltametria em alta velocidade de varredura<sup>6</sup> e em eletrólitos pouco condutores<sup>7</sup>, eletrocatalise de reações envolvendo desprendimento de gases<sup>8</sup>, entre outros.

O grande interesse por este tipo de eletrodo deve-se principalmente a um comportamento eletroquímico peculiar, resultante de pelo menos uma de suas dimensões na ordem de micrometros (entre 0,8 e 50,0  $\mu\text{m}$ ); esta característica resulta em propriedades vantajosas frente a eletrodos convencionais. Suas dimensões são da mesma ordem que as da camada de difusão, implicando em propriedades singulares como:

- (i) alta velocidade no transporte de massa, devido à forma esférica da camada de difusão criada ao seu redor, como pode ser visto na figura 1 de forma comparativa com macroeletrodos, o que facilita o estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado estacionário, que é atingido em tempos muito mais curtos que com eletrodos convencionais;

- (ii) baixa sensibilidade à queda ôhmica, possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência ou na ausência de eletrólito de suporte (devido à baixa intensidade de corrente fornecida pelos UME, o produto  $I R$  (queda ôhmica) é desprezível para um amplo intervalo de valores de  $R$ );
- (iii) elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, possibilitando o emprego de UME em velocidades de varredura maiores que  $10 \text{ kV s}^{-1}$ , sem ocorrência de distorção nas respostas obtidas, tornando possível o estudo de reações eletródicas rápidas em condições de estado não-estacionário, ou seja, em altas velocidades de varredura.

Devido à crescente importância do tema, recentemente várias revisões têm aparecido na literatura, como as de Fleischmann *et al.*<sup>9</sup>, Wightman e Wipf<sup>10</sup>, Scharifker<sup>11</sup> e Montenegro<sup>12</sup>, onde os autores fazem uma ampla descrição das características e propriedades dos UME sob diferentes aspectos, trazendo também suas principais aplicações.

Dependendo das utilizações planejadas, os UME podem ser construídos com várias formas geométricas, tais como: discos, cilindros, hemisferas, bandas, anéis e na forma de conjuntos contendo várias unidades. Na figura 2, observa-se as principais geometrias empregadas para UME.

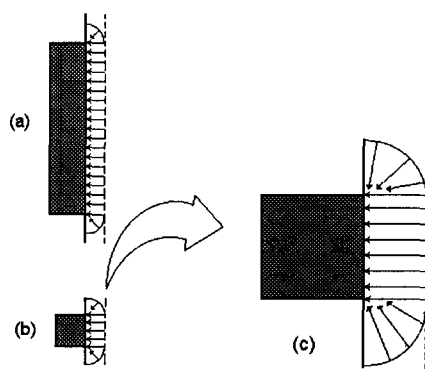


Figura 1. Representação vetorial das linhas de campo difusional para (a) eletrodo convencional e (b) UME, mostrando o efeito esférico predominante neste último e (c) é uma visão ampliada do apresentado em (b).

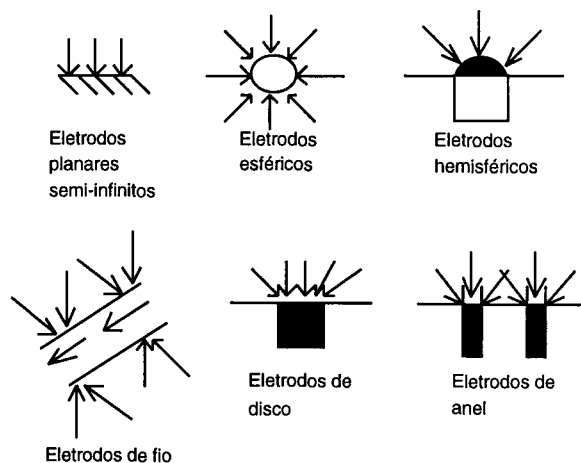


Figura 2. Principais tipos de geometrias empregadas para UME e seus respectivos campos difusionais.

Ultramicroeletrodos de discos de metais nobres como platina e ouro, e também de carbono vítreo, podem ser adquiridos comercialmente, porém a um preço tão elevado que se torna restritivo. Entretanto, eles são facilmente confeccionados, desde que se disponha de alguma infraestrutura de vidraria. Neste laboratório tem-se fabricado UME de discos de Pt (25 a 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro), ouro (25  $\mu\text{m}$ ) e fibra de carbono (7  $\mu\text{m}$ ). Estas superfícies podem ainda ser modificadas pela deposição de diversos metais, tais como mercúrio. Este procedimento será relatado com mais detalhes na Parte II deste trabalho.

## EFEITOS DIFUSIONAIS EM ULTRAMICROELETRODOS

A corrente faradaica medida experimentalmente a elevados sobrepotenciais depende da maneira como ocorre o transporte de massa, já que com a eletrólise surge um gradiente de concentração entre a superfície eletródica e a solução. Como foi visto antes, o modo predominante de transferência de massa para a superfície de um UME é a difusão esférica, sendo o transporte por convecção menos importante ainda do que em eletrodos convencionais (exceto para soluções sem eletrólito de suporte). Por esta razão, o tratamento teórico para a obtenção das equações de corrente envolvem a resolução das equações das leis de Fick empregando coordenadas esféricas.

Por apresentarem elevada simetria, eletrodos hemisféricos permitem uma modelagem matemática mais simples e, portanto, serão utilizados no desenvolvimento das equações apresentadas aqui.

Considerando a reação  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ , que ocorre em eletrodo estacionário com geometria hemisférica e assumindo que: (i) O e R são solúveis em eletrólito de suporte; (ii) o transporte de massa das duas espécies obedece à segunda lei de Fick e (iii) o coeficiente de difusão de ambas as espécies tem o mesmo valor  $D_0$ , tem-se que as equações de difusão de O e R podem ser representadas utilizando-se coordenadas esféricas, que fornecem relações entre as concentrações na superfície do eletrodo e a densidade de corrente,  $i$ , como função do tempo de eletrólise,  $t$ , sob as adequadas condições de contorno<sup>10</sup>, ou seja:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_0(r,t) = C_0^\infty \quad (1)$$

$$C_0(r,t) = C_0^\infty \quad (r \geq r_c) \quad (2)$$

$$C_0(r_c,t) = 0 \quad (3)$$

Assim<sup>10</sup>:

$$\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} = D_0 \left( \frac{\partial^2 C_0(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_0(r,t)}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

onde  $C_0$  é a concentração da espécie oxidada,  $C_0^\infty$  a concentração da espécie oxidada no seio da solução, ambas em  $\text{mol cm}^{-3}$ ,  $t$  o tempo de eletrólise em s,  $D_0$  o coeficiente de difusão da espécie oxidada em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $r$  a distância radial,  $z$  a distância perpendicular ao centro do eletrodo e  $r_c$  o raio da hemisfera, todos em cm.

Para confirmar experimentalmente que a resposta não-convencional de UME é função da camada de difusão, pode-se empregar a cronoamperometria. Aplicando diferenciação e a transformada de Laplace na equação (4), obtém-se a seguinte expressão para a corrente em eletrodo hemisférico:

$$I = nFAD_0C_0^\infty \left[ \frac{1}{(\pi D_0 t)^{1/2}} + \frac{1}{r_c} \right] \quad (5)$$

onde  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday em  $\text{C mol}^{-1}$  e  $A$  a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ .

Considerando  $A = 2\pi r_c^2$ , tem-se que:

$$I = \frac{2\pi r_c^2 n F D_0^{1/2} C_0^\infty}{(\pi t)^{1/2}} + 2\pi n F D_0 C_0^\infty r_c \quad (6)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação (6) corresponde a uma contribuição do tipo Cottrell devida ao tempo e o segundo a contribuição do estado estacionário.

Deste modo, o intervalo de tempo necessário para se atingir o estado estacionário do perfil de concentração<sup>10</sup> para eletrodos de elevada área será longo (Figura 3a); condição esta nem sempre possível de se conseguir experimentalmente devido à agitação da solução, inclusive devido à convecção natural. Empregando-se um UME, inicialmente o comportamento é semelhante ao dos eletrodos convencionais, mas para tempos muito mais curtos o transporte de massa por difusão já é limitante (Fig. 3b).

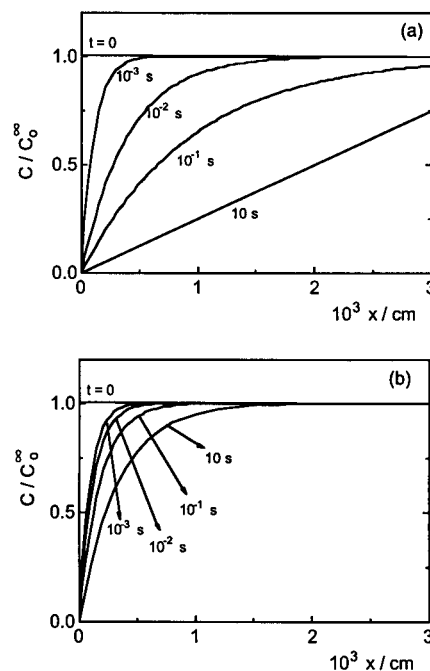


Figura 3. Perfis de concentração nas vizinhanças do eletrodo para diferentes tempos de eletrólise de espécies solúveis: (a) eletrodo convencional e (b) UME.

Da equação (6), pode-se observar duas situações limites, de acordo com a dimensão da camada de difusão. Em tempos curtos, esta camada será pequena em relação ao tamanho do eletrodo e a corrente aproxima-se daquela obtida para um eletrodo planar de mesma área. Nestas condições, a corrente segue a equação de Cottrell:

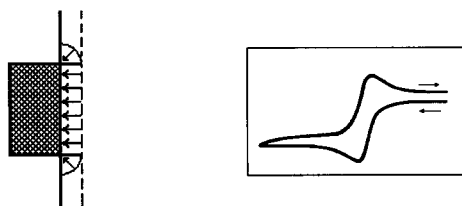
$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^\infty}{(\pi t)^{1/2}} \quad (7)$$

Para tempos longos, predomina o segundo termo e a equação (6) converge para um valor constante:

$$I = 2\pi n F D_0 C_0^\infty r_c \quad (8)$$

Na figura 4, observa-se a variação da espessura da camada de difusão com o aumento do tempo de experimento e as consequências sobre a resposta voltamétrica. Para tempos curtos, a transferência de massa ocorre por difusão linear com os voltamogramas apresentando o comportamento transiente característico de eletrodos convencionais, onde o decaimento da corrente, após o máximo voltamétrico, é descrito pela equação (7).

(a) tempos pequenos



(b) tempos grandes

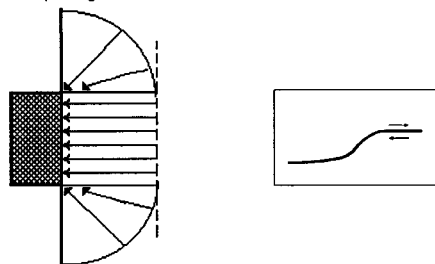


Figura 4. Dependência do processo difusional com o tempo de experimento em UME.

Para tempos longos, esta aproximação não é mais possível, devendo-se levar em consideração a difusão esférica, com os voltamogramas apresentando a forma sigmoideal correspondente ao estado estacionário, dado pela equação (8). Obviamente, o tempo de transição entre estas respostas depende diretamente da dimensão micrométrica do eletrodo.

Para interpretar dados obtidos com UME de diversas geometrias, soluções para as equações de difusão são requeridas. Para outras geometrias simétricas, como cilindros, existem soluções analíticas que se apresentam mais trabalhosas que para eletrodo hemisférico, caso mais simples, discutido acima. Entretanto, a solução das equações para estruturas assimétricas em relação ao transporte de massa por difusão, como discos, é muito mais complexa. Grande parte desta dificuldade deve-se ao fato de que o disco não é uniformemente acessível devido ao fluxo de espécies reagentes ser desigual na seção da superfície, porque a eletrólise que ocorre na circunferência externa do disco diminui o fluxo de material para o seu centro<sup>10</sup>. Saito<sup>13</sup> foi um dos primeiros pesquisadores a transpor estas dificuldades, derivando a equação da corrente de estado estacionário para um eletrodo de disco. Com o tratamento matemático adequado, utilizando coordenadas cilíndricas, chegou-se à equação da corrente limite de estado estacionário para eletrodo de disco sob elevada polarização:

$$I_{\text{lim}} = 4nFD_0C_0^{\infty}r_d \quad (9)$$

onde  $r_d$  é o raio do disco (cm) e os outros termos conservam o seu significado usual. Para qualquer grau de polarização, o resultado que descreve uma onda voltamétrica típica é<sup>14</sup>:

$$I(E) = K(E)I_d/[1+K(E)] \quad (10)$$

onde  $I_d$  é a corrente limite de difusão e  $K$  é uma grandeza dependente do potencial, definida pela relação entre as concentrações superficiais de O e R<sup>11</sup>:

$$\frac{C_o}{C_r} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E_0) \right] = \frac{D_r}{D_o} K \quad (11)$$

onde os subscritos o e r referem-se às espécies oxidadas e reduzidas da solução, respectivamente.

A dependência da corrente com o tempo num microdisco

estacionário em soluções em repouso tem sido analisada com a introdução de uma variável adimensional<sup>15-17</sup>:

$$\tau = \frac{4Dt}{r^2} \quad (12)$$

com a corrente expressa por:

$$I/4nFD_0C_0^{\infty}r = f(\tau) \quad (13)$$

Para tempos grandes, a expansão da corrente é<sup>15,18</sup>:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\tau) = 1 + 4\pi^{-3/2}\tau^{-1/2} + 32(9^{-1} - \pi^{-2})\pi^{-3/2}\tau^{-3/2} + \dots \quad (14)$$

enquanto que para tempos pequenos a expansão é:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(\tau) = 2^{-1}\pi^{1/2}\tau^{-1/2} + \pi/4 - \dots \quad (15)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação (15) dão origem a uma equação idêntica à equação (6).

Uma comparação prática útil pode ser obtida entre as densidades de corrente de estado estacionário em macro e ultramicroeletrodos com a divisão da equação (6) pela equação de Cottrell (equação (7)). Assim<sup>10</sup>:

$$\frac{i_{\text{UME}}}{i_{\text{macro}}} = 1 + \frac{(\pi D_0 t)^{1/2}}{r_0} \quad (16)$$

Considerando-se um experimento hipotético, com um UME de 20  $\mu\text{m}$  de raio, com um coeficiente de difusão para a espécie eletroativa em solução de  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  e um tempo de eletrólise de 1 segundo, obtém-se um valor de aproximadamente 4 para o termo do lado direito da equação (16). Isto significa que a densidade de corrente difusional, nas mesmas condições, é 4 vezes maior em um UME do que em eletrodos convencionais. Este aumento se deve à maior eficiência do transporte de massa por difusão esférica para o UME.

As equações obtidas para o microdisco são extremamente importantes, pois esta é a forma geométrica mais comum de UME, uma vez que envolve simplesmente a selagem de um fio em um tubo de vidro e o polimento da ponta até a exposição do microdisco.

## ESTADO DA ARTE

Recentemente, o campo de utilização de ultramicroeletrodos tem se expandido de maneira significativa, envolvendo principalmente áreas como bioeletroquímica, monitoramento de poluentes em sistemas naturais e eletroquímica superficial. O uso de UME abrange técnicas como: voltametrias cíclica, de redissolução anódica, de pulso normal e diferencial, potenciometria, coulometria, espectroeletróquímica e sensores para cromatografia líquida e gasosa.

A revisão a seguir visa fornecer uma perspectiva ampla, porém resumida, das principais tendências observadas na literatura nos últimos dois anos, envolvendo aplicações de UME. Uma descrição mais detalhada dos resultados obtidos neste laboratório será objeto de um artigo futuro.

### 1. Métodos de Confeção de UME e Modificação de Superfícies

Ao lado das técnicas simples e diretas de preparação de UME, como já expostas anteriormente, a tecnologia de obtenção e caracterização de UME vem se desenvolvendo ativamente, tendo inclusive diferentes modelos disponíveis no mercado.

Nesta perspectiva, Wang *et al.*<sup>19</sup> utilizaram um conjunto de UME fabricado pela impressão inicial de um filme metálico fino em um substrato. Este filme é posteriormente recoberto

por uma camada dielétrica que foi, a seguir, perfurada em diversos lugares com furos de 10  $\mu\text{m}$ , por técnicas empregando raios *laser*. Estes conjuntos de UME são comprados comercialmente da Ecosse Sensors Ltda., Edinburgh-UK. A principal vantagem deste tipo de sistema é que a corrente medida é a somatória de várias correntes e, portanto, muito maior que a de um UME isolado.

Liu *et al.*<sup>20</sup> prepararam UME de pó, pela dissolução da ponta de um microdisco de Pt ( $\phi = 50 - 150 \text{ nm}$ ) em água régia e posterior empacotamento do pó de interesse (por exemplo, negro de acetileno) na microcavidade formada através da fricção do UME em uma superfície lisa como o vidro, ligeiramente vaporizada com o pó. Este tipo de sistema permite obter-se uma alta área superficial mantendo as características de UME e são facilmente preparados. Storment *et al.*<sup>21</sup> fabricaram um conjunto de UME de irídio por microlitografia para a deposição de hemisferas de mercúrio. Este arranjo foi feito pela interconexão de dezenove UME de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Che e Dong<sup>22</sup> prepararam um UME duplo, do tipo micro-micro, com duas lâminas de Pt de 50  $\mu\text{m}$  de espessura separadas por um camada de Teflon de 20  $\mu\text{m}$ . Com estes eletrodos foi possível fazer experimentos utilizando um eletrodo como gerador de espécies e o outro como coletor. Conceitos ligados ao eletrodo rotatório, como coeficiente de coleção, são devidamente aplicados neste sistema. Girault *et al.*<sup>23</sup> desenvolveram um UME de disco de grafite perfurando uma base de poliéster, previamente recoberta no lado contrário com um filme de ouro, com raios *laser* obtendo microfuros de 7 a 38  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Estes furos eram preenchidos com tinta condutora posteriormente curada e polidos de forma a expor um disco perfeito de grafite, com o diâmetro desejado. Esta técnica permite a obtenção de diâmetros com uma precisão de 1  $\mu\text{m}$ .

Além das diversas técnicas expostas para confecção de UME, ainda existe a possibilidade de se modificar a superfície de eletrodos de microdisco de metais ou de carbono com polímeros condutores<sup>24,25</sup> ou ainda com a formação de óxidos de interesse, como o Ru-Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>26</sup> ou óxidos não estequiométricos de molibdênio<sup>27</sup>. Toda esta variedade de técnicas apresentada aponta para a diversidade de aplicações na utilização de UME em diferentes áreas. Estas utilizações serão discutidas nos itens a seguir.

## 2. Aplicações em Eletroquímica

A aplicação de UME em eletroquímica tem sido cada vez mais freqüente em áreas onde a contribuição de seu comportamento peculiar pode trazer novas interpretações a problemas antigos. Assim, Sluyters *et al.*<sup>28</sup> utilizaram um UME gotejante de mercúrio para estudar a adsorção de tiouréia em eletrólitos mistos de KF e KCl, a partir de medidas de carga da dupla camada. A principal vantagem é se conseguir uma grande velocidade de aquisição de dados com alto grau de precisão. As principais conclusões apontam para o fato de que a adsorção de tiouréia não é afetada pela presença de Cl<sup>-</sup>, com a adsorção deste sendo influenciada pela tiouréia.

Uma aplicação muito importante de UME em eletroquímica é no estudo de nucleação de metais ou óxidos. Devido à suas dimensões reduzidas, os UME permitem estudar a deposição de núcleos isolados, como mostram os estudos de Sousa<sup>29</sup> sobre electrocristalização de Ag sobre microdiscos de carbono de 5  $\mu\text{m}$  e de Duo *et al.*<sup>30</sup> na electrodeposição de Ag sobre C e Pt ( $\phi = 5 \mu\text{m}$ ). A principal característica destas investigações é a possibilidade de estudar a electrocristalização de núcleos sem a interferência de centros de crescimento vizinhos.

O uso de ultramicroeletrodos pode, freqüentemente, simplificar o aparato experimental em situações onde o tamanho da célula, volume do eletrólito ou a magnitude das densidades de corrente são determinantes. Nesta perspectiva, Verbrugge e Koch<sup>31</sup> estudaram a deposição e a redissolução de lítio em altas

densidades de corrente (1 A cm<sup>-2</sup>). A reação entre o lítio depositado e o solvente gera produtos de degradação que influem na eficiência da deposição. Com as altas densidades de corrente obtidas com UME, foi possível minimizar a interferência da reação paralela.

Wikiel e Osteryoung<sup>32</sup> propuseram que UME são muito úteis nos estudos de corrosão. Estes autores estudaram a anodização de cobre com técnicas voltamétricas de pulso em misturas de água-etilenoglicol. Concluiu-se que em altas concentrações de Cl<sup>-</sup> e baixas densidades de corrente, o produto de reação é o CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, enquanto que na região limite de difusão o produto é o monocomplexo neutro.

Em alguns tipos de estudo, a exploração da variação do tamanho do UME pode trazer informações importantes do mecanismo da reação. Assim, a catálise da redução do 1-2-dibromometano, 1-2-dibromoetano e tetrabromoetano por tetrafenilporfirina de cobalto foi estudada por Che e Dong<sup>33</sup>. Reduzindo o raio do UME em dez vezes, o efeito catalítico ainda está presente, porém de forma muito menos evidente. Os autores postularam que este efeito é causado pela distância média que a espécie eletrogerada difunde antes de se reduzir novamente, que é maior que o UME.

Pletcher e Sotiropoulos<sup>34</sup> também utilizaram microdiscos de Pt com vários diâmetros para estudar a reação de redução de oxigênio em NaOH e NaCl, comparando os resultados obtidos com aqueles tomados no eletrodo rotatório em várias velocidades de rotação. Os autores encontraram uma dependência equivalente entre o número aparente de elétrons transferidos e o coeficiente de transferência de massa para ambos os sistemas.

Uma possibilidade muito interessante que se oferece com a utilização de UME é a quase independência do uso de eletrólito de suporte. A baixa sensibilidade dos UME à queda ôhmica permite explorar situações antes inacessíveis a eletrodos convencionais. Assim, Cooper e Bond<sup>35</sup> estudaram a adsorção do cátion cobaltoceno sobre UME de Pt em acetonitrila com e sem adição de eletrólito de suporte. Os autores constataram uma diferença no mecanismo de redução do cátion que pode ser atribuída à influência do eletrólito.

Pletcher *et al.*<sup>36</sup> estudaram a redução de nitrobenzenos em meio aprótico sobre microdiscos de ouro de 2,5 a 30  $\mu\text{m}$  de raio, com diferentes concentrações de eletrólito de suporte, inclusive zero. Concluiu-se que as interações entre os ânions radicais formados na primeira onda catódica e os cátions tetraalquilamônio do eletrólito são fracas, mas que os cátions interagem fortemente com intermediários mais reduzidos. Um estudo semelhante foi desenvolvido por Robertson e Pendley<sup>37</sup> com a redução de quinonas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de várias concentrações. Em concentrações muito baixas de ácido, a redução ocorre em duas ondas distintas, sendo a segunda devido à variação do pH na superfície do eletrodo.

Beriet e Pletcher<sup>38</sup> observaram efeitos dos cátions do eletrólito de suporte na oxi-redução do par ferro/ferricianeto em meio aquoso sobre um microdisco de Pt. Aparentemente, o cátion do eletrólito estabiliza melhor a forma mais carregada, deslocando o potencial formal da reação para valores mais positivos.

## 3. Aplicações em Eletroanalítica

A utilização de UME em eletroanalítica tem solucionado uma grande série de problemas que antes eram fatores limitantes no monitoramento ambiental, nas análises *in vivo*, em determinações em fluxo, etc.

Sluyters *et al.*<sup>39</sup> aplicaram um ultramicroeletrodo gotejante de mercúrio (DM $\mu\text{E}$ ) na análise polarográfica de íons metálicos como Zn<sup>2+</sup>/Zn(Hg), Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> e CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Os autores concluíram que constantes de velocidade tão elevadas como 0,5 cm s<sup>-1</sup> podem ser medidas e que, portanto, o DM $\mu\text{E}$  é uma ferramenta tão poderosa quanto a voltametria AC. Jin e Peng<sup>40</sup> descreveram as características da voltametria adsorviva para

processos reversíveis, irreversíveis e quasi-reversíveis em UME de mercúrio. Encontrou-se que a dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura, tempo de pré-concentração, raio do eletrodo e concentração da espécie em solução para diversas reações mostrava boa concordância com a predição teórica.

A utilização da técnica de voltametria de redissolução anódica empregando UME tem despertado grande interesse. Nyholm e Wikmark<sup>41</sup> analisaram cobre e chumbo sobre UME de fibra de carbono recoberto com mercúrio, em baixas concentrações de eletrólito de suporte. Utilizando voltametria diferencial de pulso, os autores encontraram um limite de detecção de  $5 \times 10^{-10}$  M para o  $\text{Cu}^{2+}$ , após um tempo de deposição de 1800 s na presença de  $\text{NaNO}_3$   $2,5 \times 10^{-6}$  M.

Daniele e Mazzocchin<sup>42</sup> determinaram cádmio e chumbo em água pura, com condutividade de 0,6  $\mu\text{S}$ , com UME de mercúrio de 10  $\mu\text{m}$  de raio. Ceballos e Fernández<sup>43</sup> determinaram as concentrações de antioxidantes como t-butilhidroxianisol e t-butilhidroxitolueno em óleo de milho com a utilização de UME de discos de carbono vítreo e platina com vários diâmetros diferentes, entre 3 e 50  $\mu\text{m}$ . As curvas de calibração e os limites de detecção encontrados foram equivalentes para UME e eletrodos convencionais. Os limites de detecção encontrados foram entre  $1 \times 10^{-5}$  e  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  para os eletrodos utilizados.

Além das técnicas de pulso, a voltametria de onda quadrada também apresenta bons resultados. Kounaves e Deng<sup>44</sup> utilizaram um UME hemisférico de irídio, recoberto com mercúrio, com raio entre 5-10  $\mu\text{m}$ . Com a técnica de voltametria de onda quadrada, os autores analisaram cádmio, cobre e chumbo em  $\text{KNO}_3$  na presença e ausência de  $\text{O}_2$ . A grande vantagem na utilização da base de irídio é que o recobrimento com mercúrio fica bem aderente e não há evidências de formação de amálgama. Blanco *et al.*<sup>45</sup> utilizaram a voltametria adsortiva com UME de fibra de carbono recoberto com Hg para estudar a oxidação de ácido fólico e de mitoxantrona. Os limites de detecção encontrados foram de  $9 \times 10^{-10}$  e  $5 \times 10^{-10}$  M, respectivamente. Com este procedimento, ambos os compostos podem ser determinados diretamente em amostras biológicas em níveis fisiológicos.

Uma variação bastante interessante destas técnicas voltamétrica é a redissolução potenciométrica. Wang *et al.*<sup>46</sup> utilizaram UME de ouro para depositar cobre a partir de amostras de sangue. Após a etapa de pré-concentração, o Cu era redissolvido pela passagem de uma corrente anódica de 0,5  $\mu\text{A}$ . As áreas dos picos dos potenciogramas obtidos forneceram boas curvas de calibração, pela técnica de adição de padrões.

UME têm sido também aplicados em análises tendo como eletrólito produtos industrializados como vinho, leite, etc. Mazzocchin *et al.*<sup>47</sup> determinaram a acidez em vinhos por voltametria com UME. A onda catódica de redução do íon  $\text{H}^+$  era bem definida e proporcionou um método quantitativo para estas determinações.

Os trabalhos revisados aqui mostram que a área de atuação dos UME tem crescido de maneira substancial, onde, para muitos problemas antes insolúveis, tem-se desenvolvido metodologias analíticas bastante precisas. As aplicações *in vivo* e os monitoramentos de contaminações ambientais estão se tornando uma das mais importantes aplicações de UME.

#### 4. Aplicações como Sensores

Devido às pequenas dimensões destes sistemas, assim como às propriedades inerentes a esta característica, os UME têm sido muito utilizados como sensores no monitoramento de concentrações de diversas substâncias de interesse tecnológico, biológico e ambiental. Assim, Bard *et al.*<sup>48</sup> desenvolveram um microsensor para detecção de peróxido de hidrogênio na camada de difusão durante a redução de oxigênio sobre eletrodos de ouro e de carbono. Estes sensores também são úteis para

detectar  $\text{H}_2\text{O}_2$  proveniente da oxidação enzimática de glicose sobre enzimas imobilizadas.

O monitoramento da concentração de glicose é extremamente importante em indústrias, como as de açúcar e álcool. Desta forma, vários sensores, principalmente baseados na imobilização da enzima *glicoseoxidase*, têm sido desenvolvidos. Assim, Smyth *et al.*<sup>49</sup> aplicaram UME na preparação de um sensor para glicose numa célula de fluxo contínuo incorporando à *glicoseoxidase* polímeros condutores ou pares redox. Bartlett e Birkin<sup>50</sup> construíram um transistor sensível à glicose pela imobilização da enzima em filmes de polianilina isolado por um polímero não-condutor (1,2-diaminobenzeno) crescido sobre a polianilina. Esta camada era empacotada entre duas fitas de carbono de 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Wang e Chen<sup>51</sup> produziram conjuntos de UME com glicose e lactoseoxidase imobilizadas para a detecção de glicose e de lactose.

A codeposição de ródio ou platina com as enzimas melhoraram muito a seletividade dos sensores devido à sua ação catalítica intensa e preferencial em relação à oxidação do peróxido de hidrogênio liberado pela reação enzimática. Kuhr *et al.*<sup>52,53</sup> desenvolveram micros sensores modificados com enzimas desidrogenase para detectar etanol, glicose-6-fosfato e glutamato em neurotransmissores. O limite de detecção encontrado para glutamato foi de 0,5 mM, utilizando a técnica de voltametria de varredura rápida (100  $\text{V s}^{-1}$ ).

Além da glicose, outros materiais biologicamente interessantes têm sido investigados com micros sensores. Assim, Faulkner *et al.*<sup>54</sup> utilizaram um microsensor modificado com enzima e um complexo de ósmio como mediador para a detecção de L- e D-aminoácidos. Malinski *et al.*<sup>55</sup> determinaram óxido nítrico em materiais biológicos usando um microsensor modificado com porfirina.

Todas estas aplicações de UME como sensores em diversos materiais têm se traduzido pelo desenvolvimento de técnicas e metodologias com importante aplicações industriais e/ou biológicas.

#### 5. Aplicações como Detectores

A baixa sensibilidade à queda ôhmica apresentada por UME permitem a sua utilização como detectores em diversas técnicas, nas fases líquida e gasosa. Assim, Lu e Tian<sup>56</sup> estudaram a razão entre a resposta de UME em relação a um detector de condutividade térmica em cromatografia gasosa. Parâmetros desta natureza foram analisados em relação à quantidade de amostra injetada. Bond *et al.*<sup>57</sup> utilizaram o processo de oxidação de um elétron do ferroceno para testar um UME como detector em um sistema de análise por injeção em fluxo e em cromatografia de camada delgada de fase normal. UME de Pt com diâmetros entre 5 e 50  $\mu\text{m}$  permitiram obter voltamogramas com o perfil esperado de estado estacionário. Finalmente, Lu e Cassidy<sup>58</sup> fizeram uma avaliação de UME de fibra de carbono, platina, ouro e filmes de mercúrio como detectores amperométricos para íons metálicos separados por eletroforese.

Esta revisão deixa claro a importância dos UME em eletroquímica e eletroanalítica. Assim, justifica-se plenamente o crescente número de trabalhos publicados mensalmente. Uma avaliação dos rumos atualmente seguidos na utilização de UME mostra que seu uso em monitoramento ambiental, sistemas biológicos e processos industriais tem atraído grande atenção de pesquisadores, constituindo-se em áreas potencialmente promissoras para a investigação no momento.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FINEP pelos auxílios financeiros concedidos ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos e às bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

1. P. Bindra, A. P.; Brown, M.; Fleischmann; D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, (1975), **58**, 31.
2. Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 1125A.
3. Daniele, S.; Baldo, M. A.; Ugo, P.; *Electroanal.*, (1992), **4**, 93.
4. Silva, S. M.; Alves, C. R.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A., Anais do 45<sup>th</sup> ISE Meeting, vol. 1, Porto, Portugal, 1994, p. OVI2.
5. Scharifker, B.; Hills, G.; *J. Electroanal. Chem.*, (1981), **130**, 81.
6. Robinson, R. S.; McCreery, R. L.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 997.
7. Wipf, D. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*, (1990), **62**, 98.
8. Tavares, M. C.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Anais do 43<sup>rd</sup> Meeting ISE, Cordoba, Argentina, 1992.
9. Fleischmann, M.; Pons, S.; Rolison, D. R.; Schmidt, P. P. (eds), *Ultramicroelectrodes*, Datatech, Morganton, North Carolina, 1987.
10. Wightman, R. M.; Wipf, D. O.; *Voltammetry at Ultramicroelectrodes*, em A. J. Bard (ed.) *Electroanal. Chem.*, vol. **15**, M. Dekker, New York, 1989.
11. Scharifker, B. R.; *Microelectrode Techniques in Electrochemistry*, em J. O' M. Bockris, B. E. Conway e R. E. White (eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, N<sup>o</sup> **22**, Plenum Press, New York, 1992.
12. a) Montenegro, M. I.; *Portugaliae Electrochim. Acta*, (1985), **3**, 165; b) Montenegro, M. I.; *Applications of Microelectrodes in Kinetics*, em R. G. Compton e G. Hancock (eds.) *Research in Chemical Kinetics*, vol. **2**, Elsevier, The Netherlands, 1994.
13. Saito, Y.; *Rev. Polarogr. (Japan)*, (1968), **15**, 177.
14. Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Zoski, C. G.; *J. Electroanal. Chem.*, (1988), **245**, 71.
15. Aoki, K.; Osteryoung, J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1981), **122**, 19.
16. Hepel, T.; Osteryoung, J.; *J. Phys. Chem.*, (1982), **86**, 1406.
17. Hepel, T.; Plot, W.; Osteryoung, J.; *J. Phys. Chem.*, (1983), **87**, 1278.
18. Shoup, D.; Szabó, A.; *J. Electroanal. Chem.*, (1982), **140**, 237.
19. Wang, J.; Lu, J.; Tian, B.; Yarnitzky, C.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **361**, 77.
20. Cha, C. S.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Liu, P. F.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **368**, 47.
21. Kounaves, S. P.; Deng, W.; Hallock, P. R.; Kovacs, G. T. A.; Storment, C. W.; *Anal. Chem.*, (1994), **66**, 418.
22. Che, G.; Dong, S.; *Electrochim. Acta*, (1994), **39**, 87.
23. Seddon, B. J.; Shao, Y.; Fost, J.; Girault, H. H.; *Electrochim. Acta*, (1994), **39**, 783.
24. Wang, B.; Dong, S.; *Electrochim. Acta*, (1993), **38**, 1029.
25. Sullenberger, E. F.; Michael, A. C.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 2304.
26. He, L.; Franzen, H. F.; Vitt, J. E.; Johnson, D. C.; *J. Electrochem. Soc.*, (1994), **141**, 1014.
27. Dong, S.; Wang, B.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **370**, 141.
28. Baars, A.; Knapen, J. W. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **368**, 293.
29. Sousa, J. P.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **372**, 151.
30. Peña, M. J.; Celdran, R.; Duo, R.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **367**, 85.
31. Verbrugge, M. W.; Koch, B. J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **367**, 123.
32. Wikiel, K.; Osteryoung, J.; *Electrochim. Acta*, (1993), **38**, 2291.
33. Che, G.; Dong, S.; *Electrochim. Acta*, (1993), **38**, 1345.
34. Pletcher, D.; Sotiropoulos, S.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **356**, 109.
35. Cooper, J. B.; Bond, A. M.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 2724.
36. Bento, M. F.; Medeiros, M. J.; Montenegro, M. I.; Beriot, C.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **345**, 273.
37. Robertson, R. T.; Pendley, B. D.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **374**, 173.
38. Beriet, C.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **361**, 93.
39. Baars, A.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **364**, 189.
40. Jin, W.; Peng, J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **345**, 433.
41. Nyholm, L.; Wikmark, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **273**, 41.
42. Daniele, S.; Mazzocchin, G. A.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **273**, 3.
43. Ceballos, C.; Fernández, H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, (1994), **5**, 00 (in press).
44. Kounaves, S.; Deng, W.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 375.
45. del Pozo, J. A.; García, A. C.; Blanco, P. T.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **273**, 101.
46. Wang, J.; Sucman, E.; Tian, B.; *Anal. Chim. Acta*, (1994), **286**, 189.
47. Baldo, M. A.; Daniele, S.; Mazzocchin, G. A.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **273**, 151.
48. Horrocks, B. R.; Schmidtke, D.; Heller, A.; Bard, A. J.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 3605.
49. Rodhe, E.; Dempsey, E.; Smyth, M. R.; Vos, J. G.; Emons, H.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **278**, 5.
50. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; *Anal. Chem.*, (1994), **66**, 1552.
51. Wang, J.; Chen, Q.; *Anal. Chem.*, (1994), **66**, 1007.
52. Pantano, P.; Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 623.
53. Kuhr, W. G.; Barrett, V. L.; Gagnon, M. R.; Hopper, P.; Pantano, P.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 617.
54. Motonaka, J.; Kamizasa, M.; Faulkner, L. R.; *J. Electroanal. Chem.*, (1994), **373**, 75.
55. Malinski, T.; Taha, Z.; Grunfeld, S.; Burewicz, A.; Tomboulou, P.; Kiechle, F.; *Anal. Chim. Acta*, (1993), **279**, 135.
56. Lu, J.; Tian, C.; *J. Electroanal. Chem.*, (1993), **345**, 27.
57. Tait, R. J.; Bury, P. C.; Finnin, B. C.; Reed, B. L.; Bond, A. M.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 3252.
58. Lu, W.; Cassidy, R. M.; *Anal. Chem.*, (1993), **65**, 1649.

Publicação financiada pela FAPESP