Corros. Prot. Mater., Vol. 28, Nº 2 (2009)

MICRO-SENSORES POTENCIOMÉTRICOS E AMPEROMÉTRICOS PARA O ESTUDO DA CORROSÃO

Artigo submetido em Outubro de 2008
e aceite em Março de 2009

A. C. BASTOS [1][*], O. V. KARAVAI [1], S. V. LAMAKA [2], M. L. ZHELUDKEVICH [1] e M. G. S. FERREIRA [1][2]

Resumo

Apresentam-se exemplos da aplicação de micro-sensores potenciométricos e amperométricos para estudos de corrosão. Resume-se a base teórica de cada técnica, comparam-se as suas vantagens e limitações e discute-se as potencialidades para estudos no domínio da corrosão.

Palavras Chave: Corrosão, Sensores, Microeléctrodos, Potenciometria, Amperometria

Potentiometric and Amperometric Micro-sensors for Corrosion Studies

Abstract

The use of potentiometric and amperometric micro-sensors for studies in corrosion is illustrated. A brief theoretical background of each technique is presented, the advantages and limitations are compared and the potentialities for studies in the corrosion field are discussed.

Keywords: Corrosion, Sensors, Microelectrodes, Potentiometry, Amperometry

1. INTRODUÇÃO

Uma das particularidades mais interessantes dos metais em corrosão, quando comparados com outros sistemas electroquímicos, é o facto de os processos anódicos e catódicos ocorrerem em simultâneo e ocuparem regiões diferentes, distribuídas ao longo da superfície do metal. Por essa razão, e mercê do dinamismo inerente aos sistemas em corrosão, a solução na vizinhança de um metal activo apresenta variações muito significativas de composição. Não obstante, as técnicas electroquímicas aplicadas ao estudos da corrosão utilizam, tipicamente, eléctrodos com dimensões da ordem dos milímetros ou centímetros, obtendo-se valores médios correspondentes à resposta de toda a amostra.

O recurso a microeléctrodos traz a vantagem extraordinária de se poder "visualizar" os processos que estão a ocorrer na superfície da amostra, sendo possível separar-se a resposta das regiões anódicas e catódicas. Com estes microeléctrodos os processos corrosivos são estudados do lado da solução, observando-se intimamente a forma como o meio influencia os processos e como estes, por sua vez, modificam o meio. Trata-se de uma nova abordagem para os corrosionistas, em que os processos corrosivos podem ser estudados a partir das espécies presentes em solução e das suas relações químicas, em alternativa aos estudos tradicionais baseados nas variações de corrente e potencial através da interface metal-solução. Este é um campo ainda no início com longo percurso a ser explorado.

Num artigo anterior publicado nesta revista [1] foram apresentadas duas técnicas com resolução espacial para o estudo da corrosão: a sonda Kelvin de varrimento (SKP, scanning Kelvin probe) e a técnica de varrimento do eléctrodo vibrante (SVET, scanning vibrating electrode technique). Na SKP mede-se a diferença entre o potencial de Volta da superfície da amostra e o potencial de Volta da ponta de um microeléctrodo. Os valores medidos podem ser relacionados com o potencial de corrosão e permitem conhecer a distribuição das zonas anódicas e catódicas numa amostra exposta ao ar ou mesmo debaixo de um filme de tinta. A técnica SVET mede também diferenças de potencial, mas em solução. Numa solução em repouso não há diferenças de potencial significativas pois a solução está numa situação de electroneutralidade.

Contudo, se tiverem lugar reacções electroquímicas, formam-se fluxos iónicos resultantes dessas reacções, os quais originam diferenças de potencial em solução que podem ser medidos pela

[1] Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro/CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro
[2] Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior Técnico, UTL, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa
[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: acbastos@ua.pt

SVET. Esta técnica fornece o balanço entre o fluxo de cargas positivas e negativas em cada ponto de medição mas nada diz sobre a identidade dos iões presentes. Espécies não carregadas também não são detectadas. A potenciometria e a amperometria com eléctrodos miniaturizados oferecem informação qualitativa e quantitativa quanto à natureza das espécies presentes e quanto à sua distribuição espacial.

O uso de microeléctrodos como sensores tem uma tradição de décadas nas ciências da vida [2-4]. Em corrosão, a frequência da sua utilização é bem menor, sendo a utilização de microsensores potenciométricos para medição de pH a mais comum [5-11]. A execução experimental é idêntica a qualquer determinação potenciométrica convencional, com um microeléctrodo selectivo (eléctrodo sensível ao ião de interesse) ligado a um eléctrodo de referência através de um voltímetro de elevada impedância. O sistema de medição terá de estar acoplado a um sistema de posicionamento computarizado capaz de registar para cada ponto de medição a posição da sonda e a diferença de potencial medida. A relação entre essa diferença de potencial e a concentração ou a actividade do ião de interesse é obtida através de uma curva de calibração com soluções padrão. A relação entre a diferença de potencial e a actividade do ião é ainda dada pela equação de Nikolsky-Eisenman (1) que não é mais do que a equação de Nernst contabilizando a influência de possíveis interferentes [12].

Nessa equação E é o potencial medido experimentalmente, R é a constante dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), T é a temperatura (K), z é a carga do ião, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), a é a actividade do ião, o índice A refere-se ao ião de interesse e o índice n a possíveis iões interferentes (de 1 a x). O termo "constante" inclui o valor do potencial formal do eléctrodo selectivo (E°_{ES}), o potencial do eléctrodo de referência (E_{REF}) e potenciais de junção líquida (E_{JL}).

Em química, a utilização de microeléctrodos capazes de mapear determinadas grandezas conheceu um incremento absolutamente assinalável com o aparecimento da microscopia electroquímica de varrimento (SECM, scanning electrochemical microscopy) com R. C. Engstrom [13], técnica desenvolvida pouco depois no laboratório de Allen Bard [14]. Um microscópio electroquímico é composto por um microeléctrodo cuja posição é controlada automaticamente e por um bipotenciostato que permite polarizar independentemente o microeléctrodo e a amostra. Há três modos básicos de funcionamento: o modo de geração/colecção, o modo imagem (ou topográfico) e o modo de microfabricação [15]. O primeiro destes modos permite obter informação sobre concentrações locais instantâneas de diferentes espécies usando microeléctrodos voltamétricos/amperométricos. Polariza-se o microeléctrodo a um potencial onde a reacção da espécie de interesse (oxidação ou redução) seja controlada por difusão. Nestas condições, e se o microeléctrodo tiver a forma de um disco, a corrente medida, I, é dada pela expressão (2)

$$E = \text{constante} + \frac{2{,}303\ R\ T}{z\ F} \log\left(a_A + \sum_{n=1}^{x} k_{A,n}^{pot} (a_n)^{Z_A / Z_n}\right) \quad (1)$$

$$I = 4\ n\ F\ D\ C\ r \quad (2)$$

onde n é o número de electrões envolvidos na reacção, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão da espécie, C é a concentração da espécie no seio da solução e r é o raio do disco [15]. O recurso a microeléctrodos em análises voltamétricas/amperométricas traz como benefícios a redução das correntes capacitivas e das quedas óhmicas e uma relativa imunidade à convecção [15,16]. O maior benefício para o trabalho presente é, porém, a capacidade de se medir a distribuição de espécies químicas com resolução espacial. Um artigo recente mostra a aplicação da SECM na detecção de iões ferrosos durante a corrosão localizada de um aço [17]. Esse artigo refere os trabalhos de SECM no domínio da corrosão desde os primeiros trabalhos realizados por White [18]. Como é evidente, o mesmo tipo de estudo pode ser realizado com um microeléctrodo ligado a um qualquer sistema de posicionamento e com um potenciostato que permita o trabalho com correntes da ordem dos pico ou nano Amperes. Este tipo de micro-sensores foi usado em estudos de electrodeposição [19-20] e um microeléctrodo de zinco foi usado para determinar a distribuição do catião zinco em solução sobre um par galvânico zinco/aço [21].

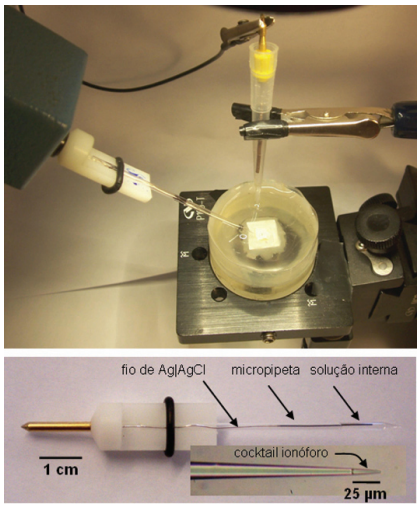
Neste trabalho apresenta-se exemplos da aplicação de micro-sensores amperométricos e potenciométricos em estudos de corrosão e discute-se as suas limitações e potencialidades.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Potenciometria

Os microeléctrodos para medições potenciométricas foram feitos no laboratório numa sucessão de passos. Primeiro produziram-se micropipetas a partir de tubos de vidro borossilicato com um traccionador P97 (Sutter Instruments Inc, EUA). Os tubos têm um diâmetro externo de 1,5 mm e a ponta das micropipetas produzidas um diâmetro de 2 micrómetros (Fig. 1).

As micropipetas foram introduzidas numa estufa a 200 °C durante duas horas na presença de um composto silano a fim de se obter uma superfície de vidro hidrofóbica. Com a ajuda de uma seringa introduziu-se a solução interna: KCl 0,1M + KH_2PO_4 0,01M para a medição de pH e KCl 0,1M + $Mg(NO_3)_2$ 0,1M para a medição de Mg^{2+}. Um cocktail ionóforo sensível ao ião de interesse (Fluka 95293 para pH e Fluka 63101 para Mg^{2+}) foi introduzido na ponta do microeléctrodo, numa coluna com 20 a 30 micrómetros de comprimento, com a ajuda de um microscópio óptico. O microeléctrodo fica pronto com a introdução de um fio de Ag|AgCl que está ligado a um suporte de Teflon o qual fixa mecanicamente a micropipeta e fornece o contacto eléctrico com o sistema de medida (Fig. 1).



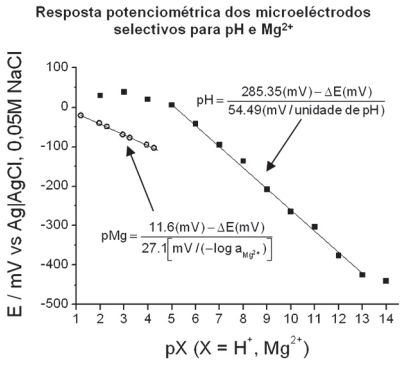


Fig. 1 - Célula e microeléctrodo usados nas medições potenciométricas e resposta de cada microeléctrodo usando soluções padrão do respectivo ião.

O eléctrodo de referência usado foi feito no laboratório e consistiu em Ag|AgCl, NaCl 0,05M com uma ponte salina de gel agar-agar a 3% com NaCl 0,05M.

Os microeléctrodos foram montados no sistema SVET produzido pela Applicable Electronics Inc (EUA), ligados a um amplificador IPA2 (com impedância de entrada > 10^{15} Ω) e todo o trabalho foi controlado pelo programa ASET desenvolvido pela empresa Science Wares (EUA). Os microeléctrodos foram calibrados antes e depois das medições usando padrões comerciais (pH) ou soluções preparadas no laboratório (caso do Mg^{2+}).

2.2. Amperometria

Para as medições amperométricas aproveitou-se o facto de o amplificador IPA2 da Applicable Electronics possuir um modo amperométrico. O microeléctrodo foi colocado no mesmo posicionador usado para ensaios SVET e ensaios potenciométricos e todo o trabalho foi controlado pelo programa ASET. Usou-se um arranjo a dois eléctrodos, com um microdisco de platina de 10 micrómetros de diâmetro (CH Instruments EUA) a funcionar como eléctrodo de trabalho e um eléctrodo de Ag|AgCl fabricado no laboratório a funcionar como eléctrodo de referência e contra-eléctrodo (Fig. 2).

Atendendo às reduzidas correntes envolvidas (pico a nano Amperes) o eléctrodo de referência mantém a sua integridade e um valor de potencial estável, principalmente quando os ensaios não são demorados. Foi aplicado um potencial de -0,7 V para a detecção de oxigénio e +0,7 V para a detecção de Fe^{2+} (ambos os potenciais relativamente ao eléctrodo de referência usado), valores bem dentro da região de controlo difusional (Fig. 2).

2.3. SVET

Em alguns exemplos apresentam-se mapas de SVET com o objectivo de facilitar a interpretação dos resultados, uma vez que indicam a localização das regiões anódicas e catódicas. Detalhes sobre a execução experimental destes ensaios podem ser encontrados nas referências [1, 22].

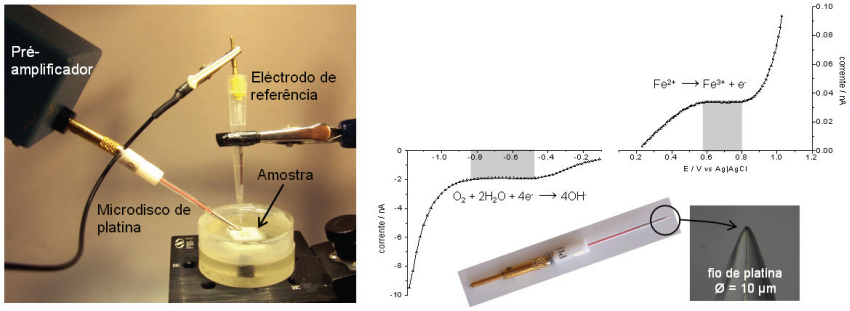


Fig. 2 - Arranjo usado para as medições amperométricas e curvas voltamétricas para a redução do O_2 dissolvido em NaCl 0,05M e para a oxidação do ião ferroso a ião férrico numa solução de Fe^{2+} 10^{-5}M usando sal de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$. Mostra-se a cinzento a região onde o controlo da velocidade de reacção é difusional. A velocidade de varrimento foi, em ambos os casos, de 30 mV s^{-1}.

3. RESULTADOS

3.1. Liga de alumínio 2024-T3 revestida por um filme protector transparente com 2 defeitos artificiais

A liga de alumínio 2024 (4-5% Cu, 2% Mg) tem ampla aplicação na indústria aeronáutica por aliar elevada resistência mecânica ao baixo peso. Em contrapartida, esta liga apresenta uma reduzida resistência à corrosão pelo que tem havido um grande esforço para aumentar essa resistência sem prejuízo das restantes características. Uma das formas mais comuns de protecção anticorrosiva é o uso de revestimentos que, aplicados na superfície do metal, representam uma barreira entre o substrato e o meio agressivo. Recentemente tem havido um grande interesse em revestimentos produzidos pelo método sol-gel [23], o qual permite variar de forma controlada uma ampla gama de características dos filmes, como sejam a aderência a diferentes substratos, a dureza, a resistência à abrasão e a porosidade. É ainda possível modificar as propriedades ópticas e incorporar aditivos.

A Fig. 3 mostra resultados obtidos com um filme preparado pelo método sol-gel aplicado sobre uma amostra da liga 2024. O filme apresenta dois defeitos e a amostra foi exposta a uma solução de NaCl 0,05M.

A Fig. 3 a) é um mapa de densidades de corrente obtido pela SVET ao fim de um dia de imersão e mostra a localização das zonas anódicas e catódicas. Verifica-se que existe actividade catódica (correntes negativas) em ambos os defeitos e que numa das regiões do defeito que se encontra à direita existe actividade anódica (correntes positivas). Admite-se que as reacções responsáveis pelas correntes observadas são:

- Processo catódico (3) (redução do oxigénio dissolvido na solução).

O fluxo de OH^- da superfície metálica para o seio da solução é medido pela SVET como correntes negativas.

- Processo anódico (4) (dissolução do

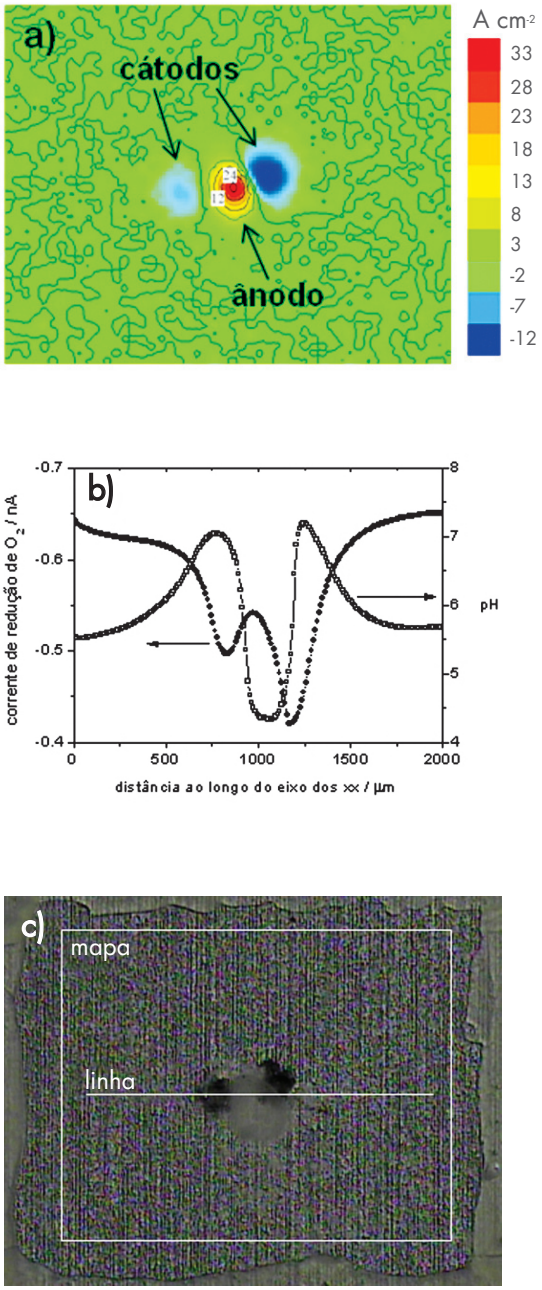


Fig. 3 - a) Mapa de densidades de corrente obtido pela SVET após 30 horas de imersão em NaCl 0,05M de uma amostra da liga de alumínio 2024 revestida por um filme produzido pelo método sol-gel com dois defeitos artificiais que expõem o substrato à solução; b) Variação do pH e do oxigénio dissolvido ao longo de uma linha sobre a amostra; c) Imagem da amostra com a indicação da região onde foram obtidos o mapa e as linhas.

$$2H_2O(l) + O_2(g) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq) \quad (3)$$

$$M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + ne^- \quad (4)$$

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (5)$$

$$M^{n+} + mH_2O \rightarrow M(OH)_m^{(n-m)+} + mH^+ \quad (6)$$

alumínio e magnésio presentes na liga), onde M^{n+} é Al^{3+} ou Mg^{2+}. O fluxo dos catiões metálicos da superfície para o seio da solução é medido pela SVET como correntes positivas. É ainda possível a libertação de hidrogénio segundo a reacção (5), em locais onde o pH é mais baixo, por exemplo junto às regiões anódicas, onde a hidrólise dos catiões metálicos pode acidificar localmente a solução segundo (6).

A medição do pH, a 50 µm da superfície da amostra ao longo de uma linha sobre as regiões catódicas e anódica, mostra as variações significativas que podem ser encontradas em apenas 2 milímetros de extensão (Fig. 3 b). Partindo do valor do pH da solução (~5,6) observa-se um aumento de quase 2 unidades junto aos defeitos, onde a actividade é catódica, e uma diminuição de mais de uma unidade junto à região anódica. Deve ser realçado que medidas mais próximas da superfície mostrariam variações de pH mais extremas, uma vez que o microeléctrodo estaria mais perto da fonte dos iões responsáveis pela variação do pH.

A detecção amperométrica do oxigénio dissolvido em solução baseia-se na reacção (3). À medida que o microeléctrodo varre a área de interesse, a corrente de redução em cada ponto é proporcional à quantidade de oxigénio aí presente. O oxigénio é consumido nas regiões catódicas pelo que a sua quantidade é aí menor do que no seio da solução. É isso que nos mostra a Fig. 3 b), com a diminuição da corrente de redução precisamente quando o microeléctrodo passa sobre os defeitos, onde se localizam as regiões catódicas.

3.2. Cinco defeitos num revestimento "sol-gel" aplicado numa liga de magnésio

Além de medições ao longo de uma linha, é possível fazer mapas de distribuição de espécies químicas ou outras grandezas de interesse. Na Fig. 4 apresentam-se mapas de SVET, pH e distribuição de Mg^{2+} para o caso de um revestimento "sol-gel" aplicado sobre uma amostra da liga de magnésio AZ31B. Nos últimos anos as ligas de magnésio têm atraído um grande interesse, por serem extremamente leves e possuírem excelentes propriedades mecânicas, o que as torna ideiais para a área dos transportes, incluindo as

indústrias automóvel e aeronáutica. No entanto, todas essas ligas apresentam uma reduzida resistência à corrosão. A liga AZ31B tem 3% de alumínio e 1 % de zinco na sua composição e é uma das ligas de magnésio mais utilizadas. Quando exposta a soluções de NaCl corrói-se rapidamente com evolução de hidrogénio e alcalinização da solução até um valor de pH perto de 11, valor onde o catião Mg^{2+} precipita na forma de $Mg(OH)_2$.

Na amostra em estudo usou-se um filme "sol-gel" híbrido de sílica-zircónia com 4 µm de espessura no qual se produziram 5 defeitos (Fig. 4 a)). Os mapas que se apresentam foram obtidos nas primeiras horas de imersão. O mapa de densidades de corrente dado pela SVET (Fig. 4 b)) mostra defeitos anódicos ou catódicos e apenas um deles tem uma região anódica e outra catódica. É interessante verificar que, em geral, há uma separação nítida das regiões anódicas e catódicas, embora não seja de descartar a possibilidade de ambos os processos ocorrerem em simultâneo numa mesma região, dado que a SVET dá o balanço entre o fluxo de cargas positivas e cargas negativas em cada ponto, ou seja, mostra o processo que predomina em cada posição. A distribuição de pH foi obtida a 10 µm da superfície e o resultado segue de perto o que foi revelado pelo mapa de SVET, com o aumento de pH nas regiões catódicas e uma ligeira diminuição nas zonas anódicas. O mapa de Mg^{2+} também está concordante com os mapas anteriores, mostrando um aumento da concentração do catião junto dos locais anódicos.

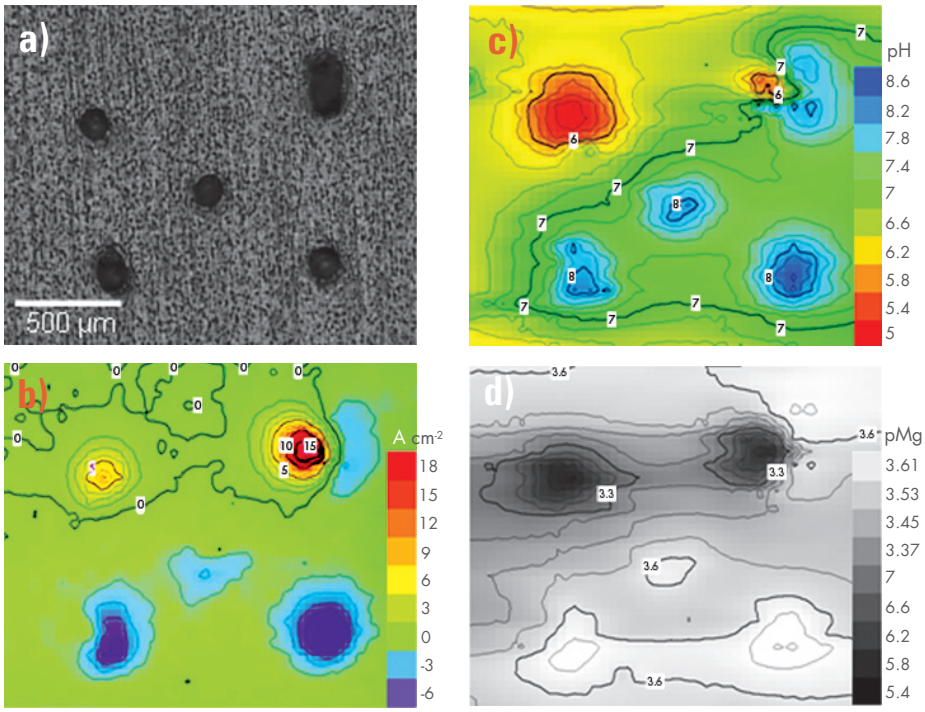


Fig. 4 - a) Imagem de uma amostra da liga de magnésio AZ31B protegida por um filme "sol-gel" com cinco defeitos imersa em NaCl 0,05M; b) Mapa de densidades de corrente obtido pela SVET a 50 µm da superfície após 6 horas de imersão; c) Mapa de pH obtido a 10 µm da superfície após 1 hora de imersão; d) Mapa de distribuição de Mg^{2+} obtido a 10 µm da superfície após 5 horas de imersão.

3.3. Pares galvânicos

Neste exemplo mostram-se resultados com pares galvânicos que foram fabricados colocando fios de diferentes metais, com 1 mm de diâmetro, dentro de uma matriz polimérica epoxídica. A ligação eléctrica dos fios é feita pelo exterior, o que permite o estudo dos metais isolados ou ligados galvanicamente.

Na Fig. 5 a) tem-se o caso de um par zinco-ferro imerso numa solução aquosa de cloreto de sódio 0,05M (pH da solução ~5,6). Mostra-se a célula usada bem como a localização da região mapeada e o mapa de pH tridimensional, obtido num plano 100 µm acima da amostra. Há um acentuado aumento do pH junto

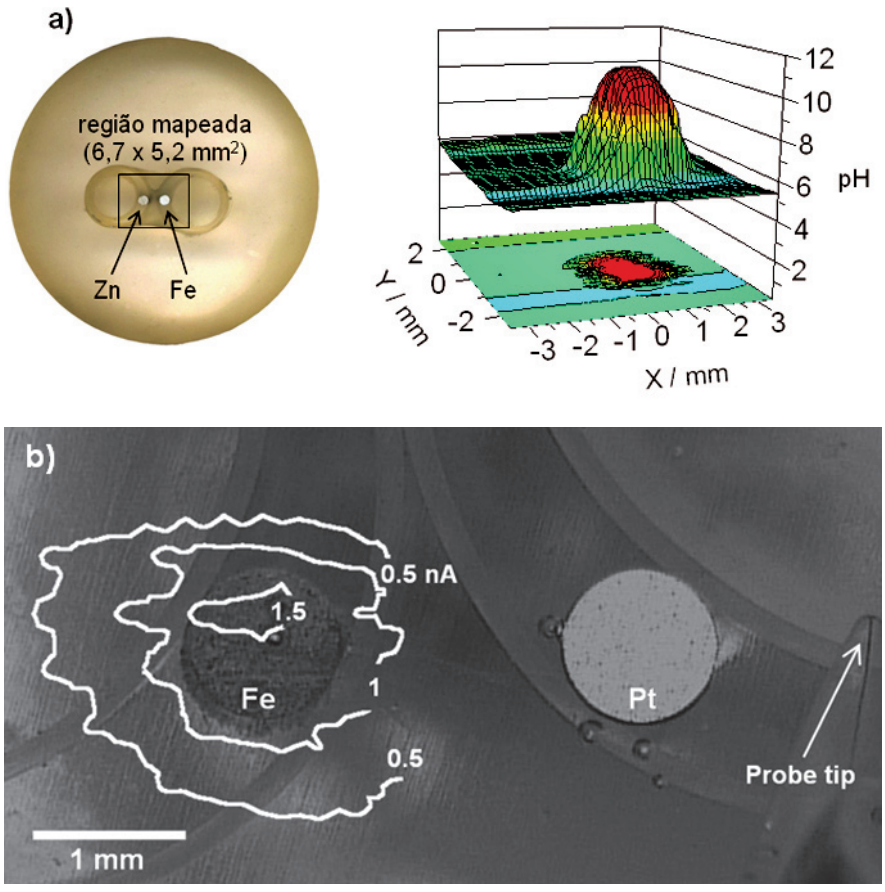


Fig. 5 – Exemplos de medições sobre pares galvânicos: a) vista superior da montagem com o par galvânico Zn-Fe e mapa de pH obtido a cerca de 100 µm da superfície; b) Mapa da distribuição de Fe^{2+} sobre o eléctrodo de Fe de um par galvânico Fe-Pt, obtido a cerca de 50 µm da superfície.

do ferro, o qual funciona como cátodo, onde se liberta OH^- segundo a reacção 3. Seria de esperar uma diminuição do pH junto ao ânodo (zinco) como resultado da hidrólise dos catiões zinco formados. Tal não foi observado provavelmente devido à distância da sonda à amostra. A variação de pH deve estar confinada a uma distância muito próxima da superfície do zinco.

Um segundo par galvânico corresponde ao ferro ligado a platina, num arranjo semelhante ao anterior, com os metais imersos numa solução de NaCl 0,05M a pH 3. Neste caso o ferro é o anodo pelo que se oxida originando catiões Fe^{2+} em solução. Estes podem ser detectados amperometricamente, polarizando o microeléctrodo a + 0,7 V vs Ag|AgCl, potencial onde a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} é controlada por difusão (Fig. 2). O mapa na Fig. 5 b) corresponde à corrente de oxidação do Fe^{2+}, sendo esta maior onde o catião ferroso está mais disponível.

4. DISCUSSÃO

Pretendeu-se com estes exemplos ilustrar as potencialidades dos micro-sensores potenciométricos e amperométricos para, com a ajuda de outras técnicas, descrever a composição da solução na vizinhança de metais em corrosão. A SVET indica a localização das regiões catódicas e anódicas mas não identifica as espécies presentes. Essa informação pode ser obtida usando micro-sensores potenciométricos ou amperométricos. Há várias limitações que devem ser reconhecidas. Desde logo, a velocidade com que muitos processos corrosivos evoluem no tempo e no espaço, a qual, em geral, impede a medida sucessiva de várias grandezas diferentes sem alterações da amostra. Por outro lado, as espécies que são produzidas pelo processo corrosivo sofrem novas reacções químicas (redox, ácido-base, precipitação, etc), podendo falar-se de especiação em micro-volumes de solução. Por fim, a variação composicional em solução pode afectar a resposta dos sensores pois os principais factores que condicionam essa resposta (O_2, pH, catiões metálicos, força iónica) estão presentes e a sua distribuição (ou seja, a influência na resposta) varia consoante as regiões da amostra. Por fim não é possível eliminar interferentes nem criar condições óptimas de desempenho sob pena de se modificar o sistema em estudo. Todos estes factores deverão ser contabilizados e, se possível, compensados, a fim de se obter resultados o mais exactos possível.

5. CONCLUSÕES

Os exemplos apresentados neste artigo mostram que é possível, em muitos casos, mapear os processos de corrosão usando microeléctrodos no seio da solução próximo da superfície metálica. Para efeitos qualitativos, em termos da identificação dos processos e da sua localização, ou mesmo para a comparação semi-quantitativa entre amostras, o estado actual destas técnicas é satisfatório. No entanto, ainda não é possível dar garantias de valores absolutamente reprodutíveis e confiáveis que possam ser usados directamente na modelação dos processos corrosivos.

Agradecimentos

Agradece-se as seguintes fontes de financiamento:

- Projecto europeu MULTIPROTECT (IP-011783, Contract Nº 9702);
- Projecto REEQ/719/CTM/2005-Ecofuels (FCT, Portugal);
- Projecto PTDC/CTM/66041/2006 (FCT,Portugal).

A. C. Bastos agradece uma bolsa de pós-doutoramento à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal).

Referências

[1] A. C. BASTOS, A. M. SIMÕES e M. G. FERREIRA, *Corros. Prot. Mater.*, 23, 6 (2004).

[2] I. FATT, (Polarographic oxygen sensors. Its theory of operation and its application in biology, medicine and technology) CRC Press, Cleveland, EUA (1976).

[3] I. A. SILVER, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 316, 161 (1987).

[4] A.G.VOLKOV, (Plant Electrophysiology, Theory and Methods), Springer-Verlag, Berlim, Alemanha (2006).

[5] K. SUGIMOTO, K. ASANO (Analysis of localized corrosion on stainless steel by micro-complex pH-pCl electrode) *in* Advances in localized corrosion (H. ISAACS, U. BERTOCCI, J. KRUGER and S. SMIALOWSKA, ed.) NACE, Houston, EUA (1990).

[6] J. O. PARK, C. H. PAIK and R. C. ALKIRE, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L174 (1996).

[7] E. KLUSMANN and W. SCHULTZE, *Electrochim. Acta*, 42, 3123 (1997).

[8] K. OGLE *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 3654 (2000).

[9] E. TADA, K. SUGAWARA and H. KANEKO, *Electrochim. Acta*, 49, 1019 (2004).

[10] H. DING and L. H. HIHARA, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B161 (2005).

[11] K. OGLE, S. MOREL and D. JACQUET, *J. Electrochem. Soc.*, 153, B1 (2006).

[12] R. P. BUCK and E. LINDNER, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527 (1994).

[13] R. C. ENGSTROM *et al.*, *Anal. Chem.*, 58, 844, (1986).

[14] A. J. BARD *et al.*, *Anal. Chem.*, 61, 132 (1989).

[15] A. J. BARD, M. V. MIRKIN, (Scanning Electrochemical Microscopy), Marcel Dekker, Nova Iorque, EUA (2001).

[16] M. FLEISCHMANN, S. PONS, D. R. ROLINSON, P. P. SCHMIDT, (Ultramicroelectrodes), Datech Systems Inc., Morganton, (1986).

[17] E. VOLKER, C. G. INCHAUSPE and E. J. CALVO, *Electrochem. Commun.*, 8, 179 (2006).

[18] N. CASILLAS *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 140, L142 (1993).

[19] M. KUPPER and J. W. SCHULTZE, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356, 187 (1996).

[20] M. KUPPER and J. W. SCHULTZE, *Electrochim. Acta*, 42, 3085 (1997).

[21] E. TADA, S. SATOH and H. KANEKO, *Electrochim. Acta*, 49, 2279 (2004).

[22] A. C. BASTOS, A. M. SIMÕES and M. G. FERREIRA, *Port. Electrochim. Acta*, 21, 371 (2003).

[23] M. L. ZHELUDKEVICH, I. M. SALVADO and M. G. S. FERREIRA, *J. Mater. Chem*, 15, 5099 (2005).