

A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO DESEMPENHO ELETROANALÍTICO E ELETROCATALÍTICO DO TETRACLORO- ORTO-QUINONA NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFITO NO MEIO ÁCIDO

V. Tkach^{1,2}, R. Ojani³, M. Espínola⁴, P. Yagodynets¹, S. C. de Oliveira²

¹Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia; ²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil; ³Universidade de Mazandarã, República Islâmica do Irã; ⁴Universidade Nacional de Assunção, República do Paraguai.

RESUMO

Neste trabalho é dada a continuação ao estudo do desempenho dos compostos quinônicos na eletrooxidação de sulfito em meio ácido. Por meio do desenvolvimento e análise (através da teoria de estabilidade linear e análise de bifurcações) do modelo matemático foram obtidas as condições de estabilidade de estado estacionário, do comportamento oscilatório e da instabilidade monotônica. As conclusões da modelagem vão ao encontro do experimentalmente observado e, em alguns casos, explicam-no.

Palavras-chave: Sulfito, Tetraclorobenzoquinona, Sensores eletroquímicos, Oscilações eletroquímicas, Estado estacionário estável.

*E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

THE MATHEMATICS DESCRIPTION OF THE ELECTROANALYTICAL AND ELECTROCATALYTIC PERFORMANCE OF TETRACHLORO-ORTHO-QUINONE IN OXIDATION ELECTROCHEMICAL OF SULPHITE IN MEANS ACID

ABSTRACT

In this work, the continuation to the quinonic compounds' function in the sulfite electrooxidation in acid media is given. By development and analysis (by using linear stability theory and bifurcation analysis) of mathematical model the steady-state stability conditions, conditions for oscillatory behavior and monotonic instabilities. The modeling' conclusions go in accord with experimental observation and in some cases explains it.

Keywords: Sulfite, Tetrachlorobenzoquinone, Electrochemical sensors, Electrochemical oscillations, Stable steady-state.

INTRODUÇÃO

Sulfito é muito utilizado nas indústrias alimentícia e farmacêutica como antioxidante e inibidor do crescimento de microorganismos (micróbios e fungos) [1 – 4]. No caso da produção de vinho, a qualidade da bebida é diretamente ligada à presença de sulfitos. No entanto, a emissão de sulfitos e dióxido de enxofre, posteriormente oxidados até os compostos do enxofre (VI), é um dos fatores responsáveis pela formação da chuva ácida e acidificação. Além disso, as suas altas concentrações podem influenciar o comportamento de pessoas sensíveis [5 – 6]. Devido a essas problemáticas, faz-se necessário o desenvolvimento de um método sensível, rápido e simples da sua determinação.

Já são usados vários métodos de determinação de sulfitos, como de iodometria [7], complexonometria [8], condutometria [9], eletroquímicos [10 – 20], fluorométricos [21 – 22], óticos [23 – 26] e cromatográficos. Dentre eles, os eletroquímicos veem-se como boa

alternativa, por serem rápidos, baratos, claros e adotáveis (inclusive por meio do uso de eletrodos, modificados quimicamente).

Outro aspecto a ser estudado é que a eletrooxidação de sulfitos [27 – 28], bem como a eletrorredução de bissulfatos [29 – 31] e tiosulfatos [32 – 34] são conhecidos processos oscilatórios, nos quais existem estruturas dissipativas temporais e a modificação do eletrodo poderia levar à desaparecimento ou aparição (quando desejada) delas (e das outras instabilidades eletroquímicas, cujas probabilidades, condições e causas só podem ser determinadas pelo desenvolvimento e análise de um modelo, capaz de descrever adequadamente os processos no sistema).

Já foram usados vários modificadores para sensores eletroquímicos, como polímeros condutores [35 – 42], compostos ferrocênicos [43 – 56] e compostos quinônicos [57 – 63]. Por exemplo, no trabalho [63] foi usado o 3,4,5,6-tetracloro-orto-quinona, antes, sucessivamente usado também para o ácido ascórbico. Neste trabalho é dada a continuação ao estudo, descrito em [63 – 64] e por meio de modelagem matemática, o desempenho do composto quinônico na eletrooxidação de sulfito é descrito e avaliado, sendo o objetivo dele estimar a estabilidade de estado estacionário, presença das estruturas dissipativas temporais e dependência do comportamento do pH do meio.

A modelagem, além de fornecer informações importantes acerca do comportamento do eletrodo, é útil por ser compatível não só com o sistema concreto, mas também com os sistemas semelhantes (segundo o terceiro teorema de semelhança). Além disso, por meio da modelagem é possível comparar o comportamento deste sistema com os sistemas, cujo comportamento já foi modelado, por exemplo nos trabalhos [65 – 70] sem fazer ensaios experimentais, o que ocupa menos tempo.

O SISTEMA E O MODELO

Por questões de entendimento, será útil fornecer, antes de introduzir o modelo, alguns comentários acerca do comportamento do sistema.

O comportamento do sulfito em meio ácido: Em meio neutro, ou moderadamente ácido, ao ser aplicado um potencial externo anódico, ou na presença de um oxidante forte, a reação de oxidação segue a equação (1):



Esta reação é cineticamente lenta no potencial, próximo ao equilíbrio. Já em meio fortemente ácido é possível a concorrência deste processo com o seguinte:



o que também dá impacto ao seu comportamento.

O comportamento eletroquímico dos compostos quinônicos: O eletrodo quinidrônico é um dos eletrodos reversíveis mais conhecidos (entre os eletrodos, baseados em compostos orgânicos). Outrossim, alguns fatores e cofatores de enzimas, como o fator PQQ (Fig. 1) da álcooldehidrogenase [66], são compostos quinônicos e fazem parte ativa no desempenho das enzimas no metabolismo de compostos com hidroxila alcoólica.

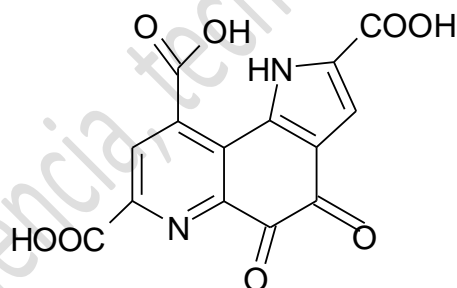
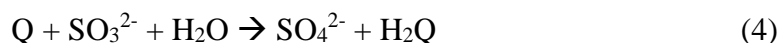


Fig.1. Fator pirrolo-quinolino-quinônico (PQQ) da enzima álcooldehidrogenase, no qual o anel quinônico desempenha o papel principal

O comportamento dos eletrodos na base de compostos quinônicos, contrariamente ao dos eletrodos na base de ferroceno, depende do pH, conforme um esquema conhecido:



Adaptação para o sistema: Juntando as reações (1) e (3) (em ordem direta) obtém-se a reação (1) do trabalho [63], descrita de seguinte maneira:



que concorre em meio fortemente ácido com a reação (2). Estas observações tomar-se-ão em conta ao se desenvolver o modelo matemático.

A fim de descrever matematicamente o comportamento do eletrodo, baseado em 3,4,5,6-tetracloroortoquinona, haja vista o exposto anteriormente, introduzir-se-ão as três variáveis:

s – a concentração do sulfito na camada pré-superficial:

q – o grau do recobrimento do composto hidroquinônico, correspondente ao quinônico:

h – a concentração dos prótons na camada pré-superficial.

A fim de simplificar a modelagem, supomos que o reator esteja agitando-se intensamente (o que deixa menosprezar os fluxos de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (o que deixa menosprezar os fluxos de migração) e que a camada da difusão é de espessura constante, igual a δ (sendo que o perfil concentracional do sal e dos prótons é linear).

O sulfito entra na camada pré-superficial por meio da sua difusão e reage tanto com o composto quinônico, quanto com os prótons. Destarte, haja vista a primeira lei de Fick e o coeficiente de modelagem, a sua equação de balanço será escrita como:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (s_0 - s) - \sigma_1 - \sigma_2 \right) \quad (5),$$

em que D é o seu coeficiente de difusão, s_0 a concentração do sulfito no interior da solução, σ_1 e σ_2 são as velocidades das reações do sulfito com o composto quinônico e com os prótons.

O composto hidroquinônico é formado por meio da reação do composto quinônico (neste caso, tetracloro(1,2)quinona), sendo posteriormente oxidado eletroquimicamente. Assim sendo, a equação do seu balanço será descrita como:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{G} (\sigma_1 - \sigma_3) \quad (6),$$

sendo G a concentração máxima superficial do composto hidroquinônico e σ_3 , a velocidade de oxidação da sua oxidação.

Os prótons entram na camada pré-superficial por meio da sua difusão. Também eles são formados durante a reação da oxidação. Eles também entram na reação com o sulfito, formando o dióxido de enxofre (IV) e água (obs. a reação 2). Posto assim, a equação do seu balanço pode ser descrita como:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (h_0 - h) + \sigma_3 - \sigma_2 \right) \quad (7)$$

Sendo h_0 a concentração dos prótons no interior da solução e Δ o seu coeficiente de difusão.

As velocidades das respectivas reações podem ser calculadas como:

$$\sigma_1 = k_1 s (1 - q) \sigma_2 = k_2 s h^2 \sigma_3 = k_3 q \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \quad (8 - 10),$$

sendo os parâmetros k , as constantes das respectivas reações, F o número de Faraday, R a constante universal de gases, T a temperatura absoluta no sistema, φ_0 , o salto do potencial, relativo ao potencial da carga zero.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de estudar o comportamento do composto quinônico na eletrooxidação eletrocatalítica do sulfito, podendo ser usada também no desenvolvimento de sensores, analisamos o sistema de equações diferenciais (5 - 7) por meio de teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi [71], cujos elementos são calculados para o estado estacionário pode ser descrita como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (11),$$

sendo:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{2}{\delta} \left(-k_1(1 - q) - k_2 h^2 - \frac{D}{\delta} \right); a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_1 s); a_{13} = \frac{2}{\delta} (-2k_2 s h); \\ a_{21} &= \frac{1}{G} (k_1(1 - q)); a_{22} = \frac{1}{G} \left(-k_1 s - k_3 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) - k_3 q \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right); a_{23} = 0; \\ a_{31} &= \frac{2}{\delta} (-k_2 h^2) a_{32} = \frac{2}{\delta} \left(k_3 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) + k_3 q \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right), a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-2k_2 s h - \frac{D}{\delta} \right) \quad (12 - 20) \end{aligned}$$

Para evitar expressões sobejantemente grandes, podemos introduzir as novas variáveis, e assim o determinante do Jacobiano (11), haja vista as expressões (12 - 20) e a introdução das novas variáveis, será descrito como:

$$\frac{4}{\delta^2 G} \begin{vmatrix} -X_1 - X_2 - \kappa & U_1 & -V_1 \\ X_1 & -U_1 - U_2 & 0 \\ -X_2 & U_2 & -V_1 - \kappa_2 \end{vmatrix} \quad (21)$$

Estudo de estabilidade: Usando o critério de estabilidade de Routh e Hurwitz [72] e resolvendo a inequação que se infere dele ($\text{Det } J < 0$), obtemos a condição de estabilidade do estado estacionário neste sistema:

$$(-V_1 - \kappa_2)(X_2 U_1 + \kappa_1 U_1 + X_1 U_2 + X_2 U_2 + \kappa_1 U_2) < V_1(X_1 U_2 - X_2 U_1 - X_2 U_2) \quad (22)$$

Como quase todas as variáveis da expressão (21) sempre têm valor positivo, a inequação (22) se satisfaz quase sempre. O estado estacionário instável só se pode formar quando U_2 é negativo, o que descreve as fortes influências da oxidação do composto hidroquinônico na dupla camada. A região de estabilidade de estado estacionário é muito vasta o que significaria que o sensor, baseado neste processo, era exato na região vasta das concentrações do analito e dos prótons. No entanto, deve-se fazer algumas observações:

- Quando os parâmetros $-V_1$, X_2 , κ_2 e U_2 têm valores muito mais altos (sendo o valor de U_2 positivo) que os de κ_1 , U_1 e X_1 , o estado estacionário no sistema é estabilizado pelo comportamento dos prótons (geralmente, pela difusão dos prótons – o processo mais devagar que as reações dos prótons). No caso de o valor de U_2 ser muito baixo (sendo os valores dos parâmetros V_1 , X_2 , κ_2 muito altos), isto significa que a reação (2) prevalece sobre a reação (1) e a concentração do sulfito diminui por meio da reação com os prótons com mais velocidade que por meio da reação com a quinona. Isto corresponde ao comportamento do sistema no caso de o pH ser inferior a 2. Neste caso, o fator responsável é o da concentração dos prótons. Outro fator importante é a queda do pH durante a oxidação do composto hidroquinônico.;
- Quando os parâmetros mencionados têm valores quase iguais (e o U_2 , positivo), o estado estacionário estável rege-se por todos os processos e na verdade é controlável pelas difusões dos prótons e dos íons sulfito. Isto corresponde ao valor favorável do pH, que, neste caso, é igual a 2.
- Quando os parâmetros da reação do sulfito têm valores mais altos que os da reação dos prótons, a estabilidade do estado estacionário é regida pelo comportamento dos íons sulfito

(difusão dos íons sulfito). No entanto, como a oxidação dos íons sulfito é um processo cineticamente devagar, o valor do pico não é atingido. Além disso, o crescimento do pH não favorece o comportamento do eletrodo, cuja reação depende do pH. Resumindo, o modelo confirma as observações experimentais do trabalho [63], que confirmaram que o processo era controlado pela difusão, mas a modelagem fornece uma análise mais profunda e nos valores do pH até 2 o processo é controlado majoritariamente pela difusão dos prótons, no caso do pH=2, pelas difusões dos prótons e do analito, no caso de pH>2, maioritariamente pela difusão do analito. As duas últimas regiões devem ser correspondentes ao desempenho mais claro do sensor (nas medições eletroanalíticas, inclusive usando uma amostra real, recolhida numa das usinas da região iraniana de Mazandarã, na Costa Sul do Mar Cáspio, foi usado o pH igual a 2)

Instabilidade monotônica: No caso de os impactos dos processos mencionados serem iguais aos das influências da oxidação eletroquímica na dupla camada elétrica (matematicamente, quando a inequação (22) se transforma em equação), acontece a instabilidade monotônica, ou instabilidade de sela e nó, correspondente ao trecho N-formado no voltamperograma. Isto significa que para este valor do parâmetro existem vários estados estacionários (cada um instável), sendo que o sistema escolhe um deles e ele se destrói, alterando-se as condições do sistema.

Instabilidade oscilatória. Para que ela se realize, o sistema deve satisfazer as condições da bifurcação de Hopf, para cuja aparição é necessário (não sendo bastante) haver elementos positivos na diagonal principal do Jacobiano. É possível ver que o único elemento da diagonal principal, capaz de ser positivo é $-U_2$, nos valores negativos de U_2 , que descrevem as influências do processo da eletrooxidação da hidroquinona na dupla camada elétrica. Esta causa de fato é geral para todos os sistemas análogos [65 – 70], baseados em polímeros condutores e ferroceno.

Este modelo também pode ser aplicado para o caso do trabalho [64] (com mudanças insignificantes) e para o caso de o analito ser um ácido fraco ou o seu sal, composto neutro. O modelo na forma como descrito não pode ser aplicado à presença de um composto fortemente básico (haja vista a formação do sal da hidroquinona) ou um fortemente nucleofílico (como

uma amina primária ou secundária), por causa das reações laterais do sistema quinona - hidroquinona.

Caso da formação autocatalítica de prótons. No caso de o analito reagir com os prótons com a formação de mais prótons, o modelo sofre alterações, semelhantes às descritas em [65 – 70], Autocatálise, assim, será mais uma causa do comportamento oscilatório.

CONCLUSÕES

Analisando a estabilidade do estado estacionário estável é possível formular as seguintes conclusões:

- 1) A estabilidade de estado estacionário realiza-se numa vasta região topológica de parâmetros e só se destrói pelas influências do processo de oxidação na dupla camada elétrica;
- 2) A estabilidade do estado estacionário é controlada pela difusão, porém nos valores do pH muito baixos é a difusão dos prótons, no valor-chave (neste caso, $\text{pH}=2$), pela difusão dos prótons e do analito, nos valores do pH, superiores ao valor-chave, pela difusão do analito.
- 3) A instabilidade monotônica pode ser realizada no caso da igualdade dos impactos das influências dos processos químicos e eletroquímicos na estabilidade de estado estacionário às do rearranjo da dupla camada elétrica.
- 4) A instabilidade oscilatória, como na maioria dos sistemas deste tipo, pode ser realizada apenas por causa das influências da oxidação eletroquímica na dupla camada. Assim é comprovada a existência de estruturas dissipativas temporais neste tipo de sistemas

No caso do processo autocatalítico, a autocatálise é também responsável pelo comportamento oscilatório.

REFERÊNCIAS

1. G. Sapers, *FoodTechnol.*, 1993, 47, 75.
2. S.I. Taylor, N.A. Highley, R.K. Bush, *Adv. Food. Res.*, 1986, 30, 1.
3. R. Walker, *Food Add. Contamin.*, 1985, 2, 5.
4. L.C. Knodel, *Toxic Subst. Mech.*, 1997, 16, 309.
5. C. Huang, C.A. Linkous, O. Adebisi, A. T-Raissi. *Environm. Sci. Tecn.*, 2010, 44, 5283.
6. D. Krochmal, A. Kalina, *Environm. Poll.*, 1997, 96, 401.
7. J.B. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 364.
8. J. Du, Q. Shao, S. Yin *et. al.*, *Small*, 2012, 8, 3412.
9. S. McLeod, D.E. Davey, *Anal. Chim. Acta*, 2007, 600, 72.
10. A.S. Adekunle, O.A. Arotiba, B.B. Mamba, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 8503.
11. T. García, E. Casero, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Act. B: Chem.*, 2005, 106, 803.
12. Y. Domi, K. Shimazu, M.D. Porter, *Chem. Lett*, 2005, 38, 464.
13. A. Isaac, C. Livingstone, A. Wainet. *al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2006, 25, 589.
14. A.A. Ensafi, H. Kerimi-Maleh, M. Keyvanfar, *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 2013, 93, 650.
15. M.H. Pournaghi-Azar, M. Hydarpour, H. Dastango, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 497, 133.
16. P. Kalimuthu, J. Tkac, U. Kappler *et. al.*, *Anal. Chem.*, 2010, 82, 7374.
17. R. Rawal, C.S. Pundir, *Biochem. Eng.*, 2013, 71, 30.
18. C.S. Pundir, R. Rawal, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, 45, 3049.
19. T.R.L. Dadamos, M.F.S. Teixeira, *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 4552.
20. W. Xue, L.I. Hui, G.E. Shu-Li *et. al.*, *Chin. J. Anal Chem.*, 2013, 41, 1232.
21. S. Fujii, T. Tokuyama, M. Abo, A. Okubo, *Anal. Sci.*, 2004, 20, 209.
22. Y.Q. Sun, J. Liu, J. Zhang *et.al.*, *Chem. Comm.*, 2013, 49, 2637.
23. P.D. Tsanavaras, E. Thiakouli, D.G. Tsemelis, *Talanta*, 2009, 77, 1614.
24. S. Satienerakul, P. Phongdong, S. Liawruangrath, *Food Chem.*, 2010, 121, 893.
25. M.V. Navarro, M.R. Payán, M.A.B. López *et. al.*, *Talanta*, 2010, 82, 61.
26. M. Zhang, C. Zhang, H. Qi, *Microchim. Acta.*, 2004, 144, 155.
27. M. Dolnik, T.S. Gardner, I.R. Epstein, J.J. Collins, 1999, 82, 1582.
28. M. Orban, M. Dolnik, I.R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 16443.

29. V. Mishchenchuk, V.V. Nechyporuk, M.M. Tkachuk, V.V. Yuzkova, *Electrochim. Acta*, 2013, 108, 153.
30. S. Nakanishi, S-I. Sakari, M. Hatouet. *al.*, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106, 2287.
31. L. Treindl, K. Doblhofer, K. Krischer, Z. Samec, *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 3963.
32. W. Bi, Y. He, M.F. Cabral *et. al.*, *Electrochim. Acta*, 2014, 133, 308.
33. Zh. Du, Q. Gao, J. Feng *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 26098.
34. L. Xu, Zh. Du, J. Feng *et. al.*, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2005, 21, 1422.
35. J.P.Tosar Rovira. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro:polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
36. R. Singh., *Int. J. Electrochem*, N 502707(2012).
37. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak., *Sensors*, 2008, 7, 3027.
38. V.M. de Andrade, “Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol”, Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006.
39. S.B. Adeloju, S.J. Shaw, G.G. Wallace, *Electroanal.*, 2005, 6, 865.
40. X.Guo, Y. Kang, T. Yang, S. Wang, *Trans. Nonferrous Mat. Soc. Chin.*, 2012, 22, 380.
41. R. Ojani, J.B. Raof, A. Ahmady, S.R. Hosseini, *Casp. J. Chem*, 2013, 2, 45.
42. R. Ojani, J.B. Raof, S.R. Hosseini, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 2402.
43. R. Hosseinzadeh, R. Ojani, L. Shabani, *Curr. Chem. Lett.*, 2014, **3**, 37.
44. J.B. Raof, R. Ojani, H. Karimi-Maleh, *Anal. Methods*, 2011, **3**, 2637.
45. J.E. Kingston, L. Ashford, P.D. Beer, M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2**, 251-258 (1999).
46. L. Lvova, P. Galloni, B. Floris *et. al.* *Sensors*, 2013, **13**, 5841.
47. A. Thakur, S. Sardar, S. Ghosh, Click-generated triazole based ferrocene-carbohydrate bioconjugates: A highly selective multisignaling probe for Cu(II) ions, *J. Chem. Sci.*, 2012, **124**, 1255.
48. G. Mirri, “Ferrocene-based electrochemical chiral sensors”, Ph. D. Thesis, University of Birmingham, 2011.
49. N. Shim, D. Bernards, D. Macayaet. *al.* *Sensors*, 2009, **9**, 9896.

50. S. Takahashi, J. Anzai, *Materials*, 2013, **6**, 5742.
51. F. Arslan, A. Yaşar, E. Kiliç, 2006 **42**, 137.
52. M. Kamyabi, F. Aghajanloo, *Croat. Chim. Acta*, 2009, **82**, 599.
53. R. Sun, L. Wang, H. Yu *et. al.*, *Organometallics*, 2014, Article ASAP.
54. N. Bui, J. Hong, S. Mho, H. Jang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 2008, 29, 1395.
55. L. Devlin, M. Jamal, K. M. Razeeb, *Anal. Methods*, 2013, **5**, 880.
56. J. Fan, Q. Zhang, K. Wang *et. al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 6165.
57. K. Joshi, P. Pandey, W. Chen, A. Munchandani, *Electroanal.*, 2004, 16, 1938.
58. T. Zhu, Detection of Thiole by o-quinoneelectrocatalytic sensors, M.Sc. Thesis, Toledo, 2012.
59. G. Arai, T. Ishii, S. Yamamoto, I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1988, 61, 787.
60. K.R. Mahantesha, B.E. KumaraSwamy, K. Vasantakumar Pai, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **2014**, 6, 234.
61. Zh. Gong, G. Zhang, S. Wang, *Hindawi J. Chem.*, 2013, N. 756307.
62. L. Devlin, M. Jamal, K. Razeeb, *Anal. Meth.*, 2013, [10.1039/C2AY26264A](https://doi.org/10.1039/C2AY26264A).
63. T. Khajvand, R. Ojani, J.-B. Raoof, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2014, 6, 501.
64. R.Ojani, J.-B. Raoof, S. Zamani, *Electroanal.*, 2005, 17, 1740.
65. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **2012**, 41, 203.
66. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **2014**, 6, 273.
67. V. Tkach, R. Ojani, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **2014**, 43, 35.
68. V. Tkach, H. Nascimento, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **2014**, 43, 119.
69. Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets' P.I., Meslyuk Yu. V., *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **2011**, 77, 259.
70. V.Tkach, V. Nechyporuk, P.Yagodynets, *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.*, **2013**, 42, 30
71. M. T. M. Koper, Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos, Ph.D. Thesis, Utrecht University (1994).

72. Routh, E. J. A Treatise on the Stability of a Given State of Motion: Particularly Steady Motion. London, Macmillan (1877).

Química: ciência, tecnologia e sociedade