

Modelagem matemática do desempenho de sensores fotoeletroquímicos, baseados no elétrodo Ti/TiO₂

Volodymyr V. Tkach^{1*}, Reza Ojani², Ebrahim Zarei², Olena I. Aksimentyeva³, Vasyl ' V. Nechyporuk¹, Petró I. Yagodynets '1

¹ Universidade Nacional de Chernivtsi, 58012, Rua de Kotsyubyns'ky, 2, Chernivtsi, Ucrânia.
*Correio eletrônico: *nightwatcher2401@gmail.com*

² Universidade de Mazandarã, 47416-95447, 3º km.Rodovia de Forças Aéreas Iranianas, Babolsar, República Islâmica do Irã.

³ Universidade Nacional de L'viv, 79005, Rua de Kyryl e Mefodiy, 6, L'viv, Ucrânia.

Recibido para evaluación: 19 de febrero de 2015.

Aceptado para publicación: 25 de enero de 2016.

RESUMO

O desempenho de sensores fotoeletroquímicos, baseados no elétrodo Ti/TiO₂ (sendo um exemplo de modelagem o sensor de hidrazina), foi descrito matematicamente e o respectivo modelo foi analisado por meio de teoria de estabilidade linear e análise de bifurcações. As condições do melhor desempenho destes sensores, bem como as de instabilidades oscilatória e monotônica, foram inferidas na base da análise do modelo.

Palavras-chave: sensores, fotoeletrocatalise, dióxido de titânio, comportamento eletroquímico, estado estacionário estável

SUMMARY

The mathematical modeling of the function of the photoelectrochemical sensors, based on Ti/TiO₂ electrode

The work of photoelectrochemical sensors, based on the Ti/TiO₂ electrode (being an example for the modeling the hydrazine sensor), was described mathematically and the respective model was analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis. The best response condition for this sensor, as also, the oscillatory and monotonic instabilities requirements, were inferred, basing on the model's analysis.

Keywords: Sensors, Fotoelectrocatalysis, Titanium Dioxide, Electrochemical Behavior, Stable steady-state.

INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas sobre o dióxido de titânio são relacionadas às suas aplicações para a degradação de vários compostos orgânicos sob a irradiação ultravioleta [1–6]. Só nalguns artigos foi investigado o uso de fotoeletrocatalise para a análise eletroquímica. Recentemente, para a detecção do ADN foi usado o eléctrodo de nanopartículas do óxido de estanho [7] e o eléctrodo de compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ITO}$, para a detecção de fetoproteína [8]. Além disso, foram preparados os eléctrodos da pasta de carbono, modificados pela adsorção de azul de metileno sobre fosfato de zircônio [9] e muscovita [10]. Eles foram exitosamente usados para a oxidação fotoeletrocatalítica da Vitamina C. Outrossim, Xu e colaboradores [11] reportaram a possibilidade de uso de nova metodologia fotoeletroquímica da determinação de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADH) pelo eléctrodo do filme de TiO_2 sobre o eléctrodo de óxido de índio e de estanho (ITO).

Outros grupos de pesquisa também investigaram a oxidação fotoeletrocatalítica de NADH com o uso de novo eléctrodo polimérico de grafite, modificado por fenotiazina [12], o eléctrodo vítreo de carbono, modificado por poli(toluidino vermelho O) [13], bem como por meio doutros eléctrodos semelhantes [14–16]. Além disso, foram também usados os sensores, baseados nos compósitos de TiO_2 com polímeros condutores (polianilina [17, 18], polipirrol [19] e politiofeno [20]), que já obtiveram o seu uso em sensores eletroquímicos [21–28]. Zhang e colaboradores [29] desenvolveram o sensor fotoeletroquímico de glicose e sacarose, baseado no TiO_2/ITO .

Por outro lado, hidrazina e derivados são ótimos redutores para a síntese orgânica, inibição de corrosão, produção agrícola etc. [30, 31].

Há muitas descrições da determinação eletrocatalítica de hidrazina [1, 32–36] e no artigo [1] é descrito experimentalmente um novo método de detecção de hidrazina por meio do uso do eléctrodo de folha de titano, modificado pelo filme de TiO_2 .

Muitas vezes, nos sensores eletroquímicos foram observadas as instabilidades, capazes de influenciar o desempenho de sensores e biossensores eletroquímicos [21–28], sendo-lhes dada uma interpretação fenomenológica. Esta, porém, não pode ter um bom fundamento, por não ter base teórica, que só pode ser dada pelo modelo matemático, capaz de descrever matematicamente os processos no sistema.

Neste trabalho, o sensor de hidrazina, baseado no filme Ti/TiO₂ obtém-lhe a descrição matemática do desempenho, cujo alvo é a determinação de regiões topológicas do melhor desempenho, bem como das causas das possíveis instabilidades. Na segunda seção, descrever-se-á matematicamente o desempenho do sensor fotoeletrocatalítico, baseado no compósito TiO₂-polímero condutor.

SEÇÃO I. O DESEMPENHO DO TiO₂ PURO. O SISTEMA E O SEU MODELO

Para descrever matematicamente o desempenho do sensor fotoeletrocatalítico de hidrazina no modo potencioestático, usam-se as 2 variáveis (o caso da oxidação direta pelo buraco):

c – a concentração da hidrazina na camada pré-superficial;

θ – o grau da formação de buracos na superfície de TiO₂.

Para simplificar a modelagem, supõe-se que a solução esteja agitando-se intensamente, para menosprezar o fluxo de convecção, que o eletrólito de suporte esteja em excesso, para menosprezar o fluxo de migração. A camada pré-superficial é suposta a ser de espessura constante, igual a δ , e o perfil concentracional do analito (neste caso, hidrazina) na camada, a ser lineal.

Como sendo o material semiconductor oticamente ativo, o comportamento eletroquímico dele na luz e no escuro é diferente. Conforme o artigo [1], a eletrooxidação da hidrazina se dava na luz, portanto o modelo vai descrever o comportamento do mencionado composto nas condições de iluminação.

O analito aparece na camada pré-superficial por meio da difusão, e desaparece, sendo oxidado pelo buraco. Assim sendo, a sua equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (C_0 - C) - r_1 \right) \quad (1)$$

Sendo Δ o coeficiente de difusão, c_0 a concentração de hidrazina no interior da solução, r_1 a velocidade de reação de oxidação de hidrazina pelo buraco.

Os buracos aparecem na superfície aquando da irradiação ultravioleta e desaparecem da superfície no processo de sobreoxidação, ultrapassando-se-lhes a margem elétrodo-solução. Assim sendo, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}(r_0 - r_1) \quad (2)$$

Sendo Γ_{\max} a concentração máxima de buracos na superfície e r_0 a velocidade da sua formação.

As velocidades das reações podem ser apresentadas como:

$$r_0 = k_0(1-\theta)\beta I \exp\left(\frac{F\varphi_0}{2}\right) r_1 = k_1 c \theta \quad (3 - 4)$$

Sendo k_n as constantes de velocidades das respectivas reações, β o coeficiente, cujo valor depende principalmente do rendimento quântico, comprimento da onda, natureza do analito e do meio (analogicamente ao caso da fotoiniciação da polimerização radical), I a intensidade da luz, F o número de faraday, φ_0 o salto do potencial na dupla camada elétrica, relativo ao potencial de carga zero. R é a constante universal de gases e T a temperatura absoluta.

O elemento exponencial descreve a influência da formação de buracos sobre a dupla camada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO (SEÇÃO I)

O comportamento do sistema vai ser analisado por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são calculados para o estado estacionário, apresenta-se como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Sendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-k_1 \theta - \frac{\Delta}{\delta} \right)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (-k_1 c)$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} (-k_1 \theta)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \left(-k_0 \beta I \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) + k_0 (1-\theta) \alpha \beta I \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) - k_1 c \right) \quad (6-9)$$

Para simplificar a análise de jacobiano, introduzimos as novas variáveis de modo que o determinante da matriz se descreve como:

$$\frac{2}{\delta \Gamma_{\max}} \begin{vmatrix} -X - k & -U \\ -X & W - U \end{vmatrix} \quad (10)$$

Como a condição de $\text{Tr } J < 0$, em que $\text{Tr } J = -X - k + W - U$, é igual a U é quase sempre satisfeita, a condição principal de estabilidade dos estados estacionários será:

$$kU > W(X + k) \quad (11)$$

Ou seja, caso a desaparecimento de buracos da superfície do filme dê maior impacto que a sua aparição, bem como o efeito deste aparecimento sobre a dupla camada elétrica (DCE), isto favorece a estabilidade do estado estacionário.

A zona de estabilidade de estado estacionário é correspondente à região do trecho linear na curva parâmetro eletroquímico – concentração. No caso da igualdade destes impactos, realiza-se a instabilidade monotônica

$$kU > W(X + k) \quad (12)$$

neste caso o voltamperograma apresenta um trecho N-formado e o sistema existe na multiplicidade de estados estacionários, de que só escolhe um, sendo que ele se destrói após se mudarem as condições.

A instabilidade oscilatória existe, se na diagonal principal da matriz de Jacobi existem elementos positivos. O único elemento, capaz de ser positivo é W , que assim é, caso o efeito da formação de buracos sobre a DCE prevaleça sobre o efeito de diminuição de velocidade aquando do crescimento da quantidade dos buracos, promovendo assim o aumento autodeterminado da quantidade de buracos. Assim sendo, a única causa do comportamento oscilatório no sistema é o efeito da aparição de buracos sobre a dupla camada.

O caso do desempenho na presença de prótons. A investigação experimental, descrita em [1] confirma que o pH ótimo do desempenho do sensor descrito é igual a 7. O pH neutro também poderia ser inferido da natureza do dióxido de titânio, que é um composto

amfotérico e reage tanto com os ácidos, como com as bases. Outrossim, a forma diferente da parte esquerda do gráfico apresentado da direita pode ser explicada pelo fato de a hidrasina ser um composto básico.

O efeito de pH sobre o sistema pode ser descrito por meio do modelo matemático que, no caso, contém as 3 equações diferenciais:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 - h_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} (r_0 - r_1 - h_2) \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) - h_1 - h_2 - h_3 \right) \end{cases} \quad (13)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de prótons, h_0 e h as concentrações de prótons, h_1 a velocidade da reação de prótons com hidrazina, h_2 a da reação de prótons com a zona do filme, em que são formados os buracos e h_3 a da reação de prótons com a zona do filme, livre de buracos.

$$h_1 = k_{H1}bc, \quad h_2 = k_{H2} \exp(-\beta\theta)h\theta, \quad (14 - 16)$$

$$h_3 = k_{H3} \exp(-\beta(1-\theta)h(1-\theta))$$

A análise do sistema (13) é muito semelhante ao anterior e ao anteriormente descrito para o caso de sensores, baseados em polímeros condutores e para o oxihidróxido de cobalto (CoO(OH)) – um material, análogo ao TiO₂ [37–42], portanto não será descrita detalhadamente. O aumento da concentração dos prótons, aliás, a diminuição de pH faz não favorece a estabilização do estado estacionário.

No caso de hidrazina, não há formação autocatalítica de prótons, portanto não haverá fator autocatalítico como causa do comportamento oscilatório. Porém, haja vista que a destruição parcial do filme no meio fortemente ácido é acompanhada pela interação atrativa de partículas do filme, esta será responsável pelo comportamento oscilatório, o que poderá ser representado em mais um elemento positivo na “casa” a_{22} da matriz.

No caso doutro analito, que deixa a formação autocatalítica de prótons, esta também será responsável pelas oscilações e o elemento a_{33} vai ter mais um componente positivo.

No meio alcalino, o modelo sofre alterações, não existindo a reação com o analito. Nele, porém, o dióxido de titânio também é parcialmente dissolvido, portanto lá o fator superficial também vai ser responsável pela possível aparição de oscilações.

CONCLUSÕES (SEÇÃO I)

1. A análise matemática mostra que o sensor fotoeletroquímico, baseado na folha de titânio, revestida pelo filme de dióxido de titânio, terá a resposta mais exata e interpretável no caso de a formação de buracos terem menor impacto que a oxidação de hidrazina por seu meio, o que vai ao encontro do descrito em [1].
2. Foi confirmada a presença de estruturas dissipativas temporais, cuja existência é mantida pela difusão de monômero e desaparecimento de buracos da superfície anódica. O comportamento oscilatório, em meio neutro, só pode ser causado pela influência sobre a CDE da formação de buracos.
3. Os meios fortemente ácidos e alcalinos não favorecem a estabilidade do estado estacionário estável. Em ambos os meios o filme pode ser parcialmente destruído (sendo isso a causa da diferença em recepção do analito, comparada ao meio neutro). O comportamento oscilatório, em ambos os meios, pode ser causado pela atração de partículas do filme, no momento da destruição parcial, e, em meio ácido, pela formação autocatalítica de prótons, caso a haja.

SEÇÃO II. A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO DESEMPENHO DE SENSORES, BASEADOS NOS COMPÓSITOS DE TiO_2 COM POLÍMEROS CONDUTORES

Neste caso, entre o sistema reacional e o elétrico tem uma camada fina do polímero condutor, que age como mediador. De fato, tratar-se-á de um modelo, semelhante aos descritos em [37–42].

O analito aparece na camada pré-superficial por meio da difusão, e desaparece, sendo oxidado pelo buraco. Assim sendo a sua equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \quad (17)$$

Sendo Δ o coeficiente de difusão, c_0 a concentração de hidrazina no interior da solução, r_1 a velocidade de reação de oxidação de hidrazina pelo buraco.

Os buracos aparecem na superfície aquando da irradiação ultravioleta e desaparecem da superfície no processo de sobreoxidação, ultrapassando-se-lhes a margem elétrodo-solução. Assim sendo, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}(r_0 - r_1) \quad (18)$$

Sendo Γ_{\max} a concentração máxima de buracos na superfície e r_0 a velocidade da sua formação.

O polímero condutor é reduzido aquando da formação de buracos e oxidado eletroquimicamente, finalizando, destarte, a transferência de elétron. Assim sendo, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{d\theta_p}{dt} = \frac{1}{G_{\max}}(r_0 - r_2) \quad (19)$$

Sendo G_{\max} a concentração máxima do polímero.

As velocidades das reações, neste caso, podem calcular-se como:

$$r_0 = k_0(1-\theta)(1-\theta_p)\beta I \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right); r_1 = k_1c\theta; r_2 = k_2\theta_p \exp\left(\frac{zF\phi_0}{RT}\right) \quad (20 - 22)$$

Sendo z a quantidade de elétrons transferidos pelo polímero condutor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO (SEÇÃO II)

Analisar-se-á o comportamento do sistema de equações diferenciais (17–19) por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são calculados para o estado estacionário, pode ser apresentada como:

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

Sendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-k_1\theta - \frac{\Delta}{\delta} \right); a_{12} = \frac{2}{\delta} (-k_1c); a_{13} = 0$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} (-k_1\theta)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \left(-k_0\beta I (1-\theta_p) \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) + k_0(1-\theta)(1-\theta_p)\alpha\beta I \exp\left(\frac{F\phi_0}{RT}\right) - k_1c \right)$$

$$\begin{aligned}
a_{23} &= \frac{1}{\Gamma_{\max}} \left(-k_1 c (1 - \theta_p) \right); \quad a_{31} = 0 \\
a_{32} &= \frac{1}{G_{\max}} \left(-k_0 \beta I (1 - \theta_p) \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) + k_0 (1 - \theta) (1 - \theta_p) \alpha \beta I \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \\
a_{33} &= \frac{1}{\Gamma_{\max}} \left(-k_1 c (1 - \theta_p) - k_2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) - k_2 \theta_p \gamma \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (24 - 32)
\end{aligned}$$

Sendo γ o coeficiente que mostra relações entre φ_0 e θ .

Com a introdução de novas variáveis, o determinante do jacobiano será descrito como:

$$\frac{2}{\delta_{\max} G_{\max}} \begin{vmatrix} -X - k & -U & 0 \\ -X & W - U & -\xi \\ 0 & -U & -\xi - \Sigma \end{vmatrix} \quad (33)$$

A utilização do critério de Routh e Hurwitz de estabilidade de estado estacionário poderá dar a condição desta, expressa sob a forma:

$$(X + k)(U + W\xi + W\Sigma) < kU(\xi + \Sigma) \quad (34)$$

O que pode significar que, para o estado estacionário ser estável, o aumento da quantidade de buracos e da sua influência sobre a DCE deve acompanhar-se pelo aumento da velocidade de eletropolimerização e da influência sobre a DCE deste processo, sendo que o segundo processo a afeta mais.

No caso da igualdade de influências dos processos mencionados, acontece a bifurcação de sela e nó, sendo que ela se descreve como:

$$(X + k)(U + W\xi + W\Sigma) = kU(\xi + \Sigma) \quad (35)$$

Para este sistema, como para o anteriormente descrito, uma das causas do comportamento oscilatório são as influências da formação de buracos para a dupla camada. Outra causa são as influências da oxidação da forma reduzida do polímero condutor, mostrada pela negatividade da variável Σ . As reações autocatalíticas, como não são características para os sensores de tal tipo de analito, não fazem parte do presente modelo.

O segundo fator é típico para os sistemas de sensores eletroquímicos, baseados em polímeros condutores. O primeiro, para os sistemas com o uso de TiO_2 . Dessarte, nos

sistemas em que os filmes de dióxido de titânio e polímero condutor atuam juntos, os fatores do comportamento também vão ser caraterísticos para ambos os filmes.

CONCLUSÕES (SEÇÃO II)

1. O comportamento do sistema com o sensor na base do eléctrodo da folha de titânio (ou doutro metal), revestido pelo compósito TiO_2 /polímero condutor é mais complicado que no sistema da folha de titânio, revestida por TiO_2 , pois o comportamento do polímero condutor no processo da mediação da transferência de elétron também toma o papel importante.
2. O fator da influência do polímero condutor sobre a dupla camada toma papel importante na estabilidade de estado estacionário e na formação de instabilidade monotônica.
3. O comportamento oscilatório pode ser causado pelo fator da influência sobre a dupla camada de 2 etapas da transferência de elétron.
4. Foi confirmada a presença de estruturas dissipativas temporais no sistema. A sua existência mantém-se pela difusão do analito e pela etapa final da transferência de elétron.
5. O comportamento do sistema, em feítios gerais, é sumário do comportamento dos sistemas com filmes de TiO_2 e com os PC.

REFERÊNCIAS

1. R. Ojani, E. Zarei. A new and simple electrochemically assisted photocatalysis sensor of hydrazine using a Ti/TiO₂ Electrode, *J. Braz. Chem. Soc.*, **24**, 657 (2013).
2. S.M.A. Jorge, J.J. Sene, Photoelectrocatalytic treatment of p-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode, *J. Photochem. Photobiol.*, **174**, 71 (2005).
3. M.M. Pascoal-Fabiana, A. Anderson-Marc, M. Valnice. B. Zanoni, Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO₂ eletrodes, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 803 (2008).
4. J. Shang, S. Xie, T. Zhu, J. Li, Solid-state, planar photoelectrocatalytic devices using a nanosized TiO₂ layer, *Environm. Sci. Technol.*, **41**, 7876 (2007).

5. G. Li, T. An, J. Chen *et al.*, Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions, *J. Hazard Mat. B.*, **138**, 392 (2006).
6. B. Su, Y. Ma, Y. Du, C. Wang, Study of photoelectrocatalytic degradation behavior of p-nitrophenol with nano-TiO₂ modified film at a rotating ring-disk electrode, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1154 (2009).
7. S. Liu, C. Li, J. Cheng, Y. Zhou, Selective photoelectrochemical detection of DNA with high-affinity metallointercalator and tin oxide nanoparticle electrode, *Anal. Chem.*, **78**, 4722 (2006).
8. G. Wang, J. Xu, H. Chen, S. Fu, Label-free photoelectrochemical immunoassay for α -fetoprotein detection based on TiO₂/CdS hybrid, *Biosens. Bioelectr.*, **25**, 791 (2009).
9. Y. Dilgin, Z. Dursun, G. Nisli, L. Gorton, Label-free photoelectrochemical immunoassay for α -fetoprotein detection based on TiO₂/CdS hybrid, *Anal. Chim. Acta*, **542**, 162 (2005).
10. Y. Dilgin, Z. Dursun, G. Nisli, Flow injection amperometric determination of ascorbic acid using a photoelectrochemical reaction after immobilization of methylene blue on muscovite, *Turk. J. Chem.*, **27**, 167 (2003).
11. G.L. Wang, J.J. Xu, H.Y. Chen, Label-free photoelectrochemical immunoassay for alpha-fetoprotein detection based on TiO₂/CdS hybrid, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 2494 (2009).
12. Y. Dilgin, L. Gorton, G. Nisli, Photoelectrocatalytic oxidation of NADH with electropolymerized toluidine blue O, *Electroanal.*, **19**, 286 (2007).
13. D. Gligor, Y. Dilgin, I.C. Popescu, L. Gorton, Poly-phenothiazine derivative-modified glassy carbon electrode for NADH electrocatalytic oxidation, *Electrochim. Acta*, **54**, 3124 (2009).
14. D. Dilgin, D. Gligor, H. Gökçel *et al.*, Photoelectrocatalytic oxidation of NADH in a flow injection analysis system using a poly-hematoxylin modified glassy carbon electrode, *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 4111 (2010).
15. Y. Dilgin, D.G. Dilgin, Z. Dursun *et al.*, Photoelectrocatalytic determination of NADH in a flow injection system with electropolymerized methylene blue, *Electrochim. Acta*, **56**, 1138 (2010).

16. D.G. Dilgin, D. Gligor, H. Gökçel *et al.*, Glassy carbon electrode modified with poly-Neutral Red for photoelectrocatalytic oxidation of NADH, *Microchim. Acta*, **173**, 469 (2011).
17. W. Ma, D. Han, S. Gan *et al.*, Rapid and specific sensing of gallic acid with a photoelectrochemical platform based on polyaniline–reduced graphene oxide–TiO₂, *Chem. Comm.*, **49**, 7842 (2013).
18. J. Yun, S. Jeon, H.-I. Kim, Improvement of NO gas sensing properties of polyaniline/MWCNT composite by photocatalytic effect of TiO₂, *J. Nanomat.*, ID 184345 (2013).
19. R.N. Bulakhe, S.V. Patil, P.R. Desmukh *et al.*, Fabrication and performance of polypyrrole (Ppy)/TiO₂ heterojunction for room temperature operated LPG sensor, *Sens. Act. B*, **181**, 417 (2013).
20. M. Kimura, R. Sakai, S. Sato *et al.*, Sensing of vaporous organic compounds by TiO₂ porous films covered with polythiophene layers, *Adv. Funct. Mat.*, **22**, 469 (2012).
21. V.M. Andrade, “Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol”, Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006.
22. 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.
23. R. Singh, Prospects of organic conducting polymer modified electrodes: Enzymosensors, *Int. J. Electrochem.*, ID 502707 (2012).
24. D. Zane, G.B. Appetecchi, C. Bianchini *et al.*, An impedimetric glucose biosensor on overoxidized polypyrrole thin film, *Electroanal.*, **23**, 1134 (2011).
25. T. McQuade, A. Pullen, T.M. Swager, Conjugated polymer-based chemical sensors, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
26. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak, Review on state-of-the-art in polymer based pH sensors, *Sensors*, **7**, 3027 (2008).
27. Y. Oztekin, A. Ramanaviciene, Z. Yazicigil, A.O. Solak, A. Ramanavicius, Direct electron transfer from glucose oxidase immobilized on polyphenanthroline-modified glassy carbon electrode, *Biosens. Bioelectr.*, **26**, 2541 (2011).

28. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, Electrochemical sensors, based on conducting polymer polypyrrole, *Electrochim Acta*, **51**, 6025 (2006).
29. L. Li, Z. Zhang, H. Zhao, Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.*, **656**, 211 (2011).
30. E.R. Riegel, “Riegel’s Handbook of Industrial Chemistry”, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 2003.
31. S.M. Golabi, H.R. Zare, Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified with electrodeposited film derived from caffeic acid, *Electroanal.*, **11**, 1293 (1999).
32. B. Fang, C. Zhang, W. Zhang, G. Wang, A novel hydrazine electrochemical sensor based on a carbon nanotube-wired ZnO nanoflower-modified electrode, *Electrochim. Acta*, **55**, 178 (2009).
33. A. Salimi, L. Miranzadeh, R. Hallaj, Amperometric and voltammetric detection of hydrazine using glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and catechol derivatives, *Talanta*, **75**, 147 (2008).
34. V. Rosca, M.T.M. Koper, Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, **53**, 5199 (2008).
35. Q. Yi, W. Yu, Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation, *Electroanal. Chem.*, **633**, 159 (2009).
36. Ç. Koçak, A. Altin, B. Aslisen, S. Koçak, Electrochemical preparation and characterization of gold and platinum nanoparticles modified poly(taurine) film electrode and its application to hydrazine determination, *Int. J. Electrochem.*, **11**, 233 (2016).
37. V.V. Tkach, B.K. Swamy, R. Ojani, M. Blanes, P. Yagodynets’, El mecanismo de la oxidación de omeprazol sobre el electrodo de carbono vitroso, modificado por polializarina, y su descripción matemática, *Orbital Elec. J. Chem.*, **7**, 1 (2015).
38. V. Tkach, B. Kumara-Swamy, R. Ojani *et al.*, O comportamento de paracetamol durante a sua oxidação eletrocatalítica sobre poli(azul da anilina) e a sua descrição matemática, *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.*, **44**, 148 (2015).
39. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’, The mathematical stability study of the work of isomerization sensors, based on conduction polymers, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **6**, 273 (2014).

40. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', A descrição matemática do processo da detecção de duas substâncias com um grupo funcional comum pelos sensores e biosensores eletroquímicos baseados nos polímeros condutores, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **42**, 215 (2013).
41. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, El estudio de estabilidad en el proceso del desempeño de los sensores y biosensores, basados en los polímeros conductores en medio fuertemente ácido, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **42**, 30 (2013).
42. V. Tkach, S.C. de Oliveira, G. Maia *et al.*, The mathematical investigation for the oxidation of phenolic compounds over CoO(OH) in alkaline solution, *Mor. J. Chem.*, **4**, 112 (2016).