

Evaluación mecanística matemática del desempeño de electrodo polimérico conductor, modificado por fragmentos de safranina, en la detección de compuestos hidroquinónicos. Posible ejemplo de galato de propilo

Volodymyr V. Tkach^{1,2,*}, Yana G. Ivanushko¹, Sílvio C. de Oliveira², Reza Ojani³, Petró I. Yagodynets¹

¹ Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubyns'ky, 2, Ucrania.

² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil.

³ Universidad de Mazandarán, 3er km Ruta de Fuerzas Aéreas, 47416-95447, Babolsar, República Islámica de Irán.

* Correo electrónico: nightwatcher2401@gmail.com

Recibido para evaluación: 16 de julio del 2016

Aceptado para publicación: 23 de abril del 2017

RESUMEN

Se evaluó teóricamente el desempeño electroanalítico de un electrodo polimérico conductor, modificado por fragmentos de safranina, en la cuantificación electroquímica de compuestos hidroquinónicos (con el ejemplo de galato de propilo). El modelo matemático correspondiente se evaluó mediante la teoría de estabilidad lineal y de análisis de bifurcaciones. El desempeño de safranina como modificadora de electrodo se comparó con el de las otras sustancias modificadoras. La presencia de inestabilidades electroquímicas también se averiguó.

Palabras clave: Higiene de los alimentos, compuestos quinónicos, cuantificación, electrodos químicamente modificados, safranina, estado estacionario estable.

SUMMARY

Mechanistic mechanism evaluation of the performance of polymeric conductor electrode, modified by fragments of safranin, in the detection of hydroquinonic compounds. Possible example of propyl gallate

The electroanalytical performance of a conducting polymer electrode, modified by safranin fragments, was theoretically evaluated in the electrochemical quantification of hydroquinone compounds (with the example of propyl gallate). The corresponding mathematical model was evaluated using linear stability theory and bifurcation analysis. The performance of safranin as an electrode modifier was compared to that of the other modifying substances. The presence of electrochemical instabilities was also investigated.

Keywords: Food hygiene, quinone compounds, quantification, chemically modified electrodes, safranin, stable steady state.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos bifenólicos (o hidroquinónicos) son una de las clases de sustancias orgánicas más abundantes, tanto en la naturaleza, como en la industria [1-4], y tienen un amplio espectro de usos. Entre los fármacos y sus derivados, también ocupan un lugar importante, al ser la propia hidroquinona, por ejemplo, un fármaco usado para blanqueamiento de piel [2]. Por otra parte, algunos pueden tener alto grado de toxicidad [3-4].

Entre los compuestos bifenólicos ocupa un lugar especial el galato de propilo [5-8], es decir, 3,4,5-tri-hidroxibenzoato de propilo, un antioxidante usado en industrias de alimentos para prevenir la oxidación de aceites y grasas y, así, prolongar la “vida útil” de los alimentos [5,6]. Su código internacional de clasificación es E310 [5,6]. También se usa para el *quenching* en espectrometría de fluorescencia, en industria de tintas, en la producción de biodiesel y como ingrediente farmacéutico activo. Otros ésteres del ácido gálico, como, por ejemplo, el galato de octilo, cuyo código es E311 [5,6], también se pueden usar.

A pesar de su uso industrial frecuente, no se recomienda usarlo en productos que requieran el empleo de horno [7]. Otro estudio mostró también su acción antagonista a estrógenos [8], dependiente de su concentración en el organismo. Por otra parte, su hidrólisis

puede llevar a la aparición del ácido gálico, lo cual, potencialmente, puede tener efectos positivos en el tratamiento de varios males, ya que presenta actividades antioxidantes, antiparasitarias, antitumorales e inhibidoras [9-15], pero su presencia excesiva en el organismo puede causar reacción alérgica o llevar a dolores espinales, hiperactividad, problemas de digestión, congestión de la nariz y dificultad de aprendizaje, entre otras [16-19]. Lo anterior lleva a que la cuestión del desarrollo de un método preciso, exacto y rápido de su detección sea una tarea actual [20-22], y, en este sentido, los métodos electroquímicos de análisis parecen ser una alternativa interesante de solución.

Los métodos electroanalíticos con el empleo de electrodos químicamente modificados (EQM) son una herramienta flexible y moderna de análisis. Se usa para los compuestos hidroquinónicos [23-30], incluso con el mismo galato de propilo. Una de las ventajas más importantes de los EQM es la afinidad de la sustancia modificadora al analito. Por ejemplo, para compuestos hidroquinónicos, se usaron varios modificadores, tales como polímeros conductores [23-24], éster específico de ácido molibdélico [25], oxihidróxido de cobalto [26], líquidos iónicos con [27] y sin [28] polielectrólito asociado, materiales conjugados, modificados por safranina [29] y hasta la cáscara de plátano [30]. El propio sistema de oxidación-reducción hidroquinónico también se usó como modificador del ánodo en la detección de sulfito [31] y de la hidracina [32-33].

En la literatura publicada hasta ahora no se encuentran materiales correspondientes a la oxidación electroquímica de galato de propilo sobre electrodos de materiales, modificados por safranina. Sin embargo, este colorante se ha usado en la detección de dopamina [29]. Por otra parte, para la detección de galato de propilo se ha usado un líquido iónico con estructura semejante a la de la safranina [28]. Esto lleva a pensar que, teóricamente, este colorante puede utilizarse perfectamente en la cuantificación de safranina.

Los problemas principales del desarrollo de métodos electroquímicos con el empleo de EQM son:

- La indecisión acerca del (los) mecanismo(s) más probable(s) del desempeño de la sustancia modificadora.
- La posibilidad de inestabilidades electroquímicas, capaces de acompañar la electrooxidación y la electropolimerización de ciertos compuestos orgánicos [34-42].
- Indecisión acerca de la posibilidad de reacciones laterales de la modificadora con otras sustancias presentes en la solución.

Todos estos problemas se pueden resolver solo mediante el desarrollo y el análisis de un modelo matemático capaz de describir de forma adecuada. El modelaje también

proporciona la posibilidad de comparar el comportamiento de dos o más modificadores en el análisis sin que se realicen los ensayos experimentales.

En este orden de ideas, el objetivo general de este trabajo es el análisis mecanístico del sistema de la electrooxidación del galato de propilo, asistida por el material con fragmentos de safranina. Su realización se da por el alcance de los siguientes objetivos específicos:

- La sugestión de un mecanismo de acción de modificadora.
- El desarrollo de un modelo matemático, basado en los datos del mecanismo.
- El análisis del modelo, con la detección de condiciones de estabilidad de estado estacionario y de inestabilidades electroquímicas.
- La comparación del comportamiento del modelo con el de los sistemas semejantes [43-49].

EL SISTEMA Y SU MODELO

Como se sabe, los principales mecanismos de la acción electroanalítica de polímeros conductores y otros materiales conjugados son la transferencia directa [43] y [44] la mediada. En el caso de un material modificado por safranina, se trata de un mecanismo híbrido, en el que los materiales realizan la transferencia directa y la mediada de manera simultánea.

Al ser una amina aromática, la safranina es capaz de reaccionar con el galato de propilo y formar una amida. Luego, esta amida se oxida en su fragmento fenólico (mecanismo de transferencia directa). Por otra parte, la safranina es capaz de transferir los electrones y los protones, es decir, de ser mediadora en la electrooxidación del galato de propilo. Puesto así, el sistema mantendrá el comportamiento híbrido, característico para los dos tipos de transferencia de electrodo.

De esta manera, a fin de describir el desempeño del polímero modificado por safranina, en medio neutro en el modo potencioestático, se introdujeron dos variables:

c – la concentración de galato de propilo en la capa presuperficial;

θ – el grado de recubrimiento de la forma modificada de fragmentos safranínicos.

Con el propósito de simplificar el modelaje, cabe suponer que, al evitar la aparición de ecuaciones diferenciales complejas, la solución se esté agitando intensamente (lo que proporciona la posibilidad de menospreciar el flujo de convección), y el electrolito de soporte esté en exceso (lo que proporciona la posibilidad de menospreciar el flujo

de migración). También cabe suponer que el perfil de concentraciones de analito y protones en la capa presuperficial sea lineal, y el espesor de la propia capa sea constante e igual a δ .

El galato de propilo entra en la capa presuperficial mediante su difusión y reacciona con los fragmentos de safranina, según el mecanismo híbrido mencionado arriba. En este orden de ideas, su ecuación de balance será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 - r_2 \right) \quad (1)$$

en la que Δ es el coeficiente de difusión de galato de propilo, c_0 su concentración en el interior de la solución, y r_1 y r_2 son las velocidades de sus oxidaciones directa e indirecta.

La safranina se modifica mediante las reacciones con safranina, según el mecanismo híbrido. Su fragmento, después, es oxidado. Así, su ecuación de balance será descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 + r_2 - r_3) \quad (2)$$

en la que G es la concentración máxima superficial de fragmentos de safranina, y r_3 la velocidad de su electrooxidación.

Las velocidades de las respectivas reacciones pueden describirse como:

$$r_1 = k_1 c (1 - \theta) \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 c (1 - \theta) \quad (4)$$

$$r_3 = k_3 c \theta \exp \left(\frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (5)$$

en donde los parámetros k definen las constantes de respectivas reacciones, z es el número de electrones transferidos, F es el número de Faraday, φ_0 es el salto de potencial, relativo al potencial de carga cero, R es la constante universal de gases, y T la temperatura absoluta del vaso.

Los órdenes de las reacciones entre la safranina y el éster se pueden verificar, teniendo en cuenta que el acceso a uno de los grupos amina (al poseer enlace con la estructura principal polimérica) se dificulta. Así, en los dos mecanismos la reacción tiene orden uno.

Como se trata de una electrooxidación por un mecanismo híbrido, el comportamiento de este sistema debe asemejarse al del característico para cada escenario. Así, este modelo presenta un enlace importante entre los de transferencias directa e indirecta, descritos en [43] y [44], lo cual se discutirá en la siguiente sección.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de investigar el comportamiento del sistema con la electrooxidación de galato de propilo, asistida por safranina, se analiza el conjunto de ecuaciones (1-2) mediante la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se calculan para estados estacionarios, se describe como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (6)$$

en la que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - \frac{r_1 + r_2}{c} \right) \quad (7)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{r_1 + r_2}{(1-\theta)} \right) \quad (8)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} \left(\frac{r_1 + r_2}{c} \right) \quad (9)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} \left(-\frac{r_1 + r_2}{(1-\theta)} - k_3 c \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) - jk_3 c \theta \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (10)$$

En la que j es el coeficiente que relaciona las capacitancias de la doble capa eléctrica (DCE), al recubrimiento de la superficie.

A fin de simplificar el análisis de la matriz, se introducen nuevas variables, y así su determinante será descrito como:

$$\frac{2}{\delta G} \begin{vmatrix} -\kappa - \xi & \Omega \\ \xi & -\Omega - \omega \end{vmatrix} \quad (11)$$

De este modo, se puede ver fácilmente cómo, si la electrooxidación no da influencias fuertes a la composición y la capacitancia de la DCE, o, matemáticamente, en el caso de la positividad de la variable j , el trazo de la matriz se mantendrá negativo, y su determinante positivo, lo que define la condición de estabilidad del estado estacionario. Así como en sistemas semejantes, en este, el estado estacionario se instala rápido y se mantiene estable en una vasta zona topológica de parámetros, casi equivalente a los casos [43-44] y más amplia que en casos más complicados [45-49]. Así, entonces, la reacción será controlada por la difusión, y la aparición de un segundo mecanismo alternativo de oxidación de galato de propilo no afecta en mayor medida la estabilidad del estado estacionario.

Para efectos electroanalíticos, la estabilidad del estado estacionario se corresponde con el trecho linear de la curva parámetro electroquímico-concentración. De esta manera, junto al expuesto, pese a que el mecanismo se hibridice, la eficiencia electroanalítica del material conjugado modificado por safranina, en la detección de galato de propilo no se compromete la sensibilidad.

El comportamiento oscilatorio, en este sistema, solo es posible en el caso de la negatividad del parámetro ω , la cual tan solo puede causarse por las influencias de la reacción electroquímica a las capacitancias de la DCE. Su condición principal es:

$$\omega = -\Omega - K - \xi \quad (12)$$

En este aspecto, el comportamiento del sistema también es semejante a los casos más simples [43-44]. Las oscilaciones electroquímicas son menos probables en este caso que en otros sistemas análogos [45-49], tal como en los casos que se describen a continuación.

Para el caso de la inestabilidad monotónica, en este sistema también es posible. Su condición principal es $\text{Det } J = 0$, lo que en este sistema corresponde a:

$$\omega(\kappa + \xi) = -\kappa\Omega \quad (13)$$

Dado que los parámetros κ , ξ y Ω no pueden tener valores negativos, ni anularse (para estados no degenerados), esta condición también solo se satisface en el caso de la negatividad del parámetro ω . Este valor es correspondiente al límite de detección.

La doble inestabilidad —que define el comportamiento caótico— es capaz de realizarse apenas en el caso de la satisfacción simultánea de las condiciones (12) y (13). Al transponer el valor de ω , presentado en la ecuación (12) en la (13), se podrá obtener la condición de este tipo de inestabilidad como:

$$\Omega - \kappa - \xi(\kappa + \xi) = -\kappa\Omega \quad (14)$$

que, después de abrir las paréntesis, aparecerá como una ecuación cuadrática:

$$\kappa^2 - 2\kappa\Omega + \xi^2 = 0 \quad (15)$$

y los valores críticos del parámetro de difusión κ aparecerán como:

$$\kappa_{1,2} = \frac{-2\Omega \pm \sqrt{4\Omega^2 + 4}}{2} \quad (16)$$

En estos valores críticos el comportamiento se llevará al caótico. En los alrededores de estos puntos existen bifurcaciones globales, cuya condición de ocurrencia no es previsible analíticamente. En razón a que la llegada del sistema a estos puntos es correspondiente a valores muy alejados del margen de detección, se puede considerar que la posibilidad de entrada del sistema en el comportamiento caótico, también característica para sistemas semejantes [43-49], no compromete el desempeño electroanalítico de safranina.

En el caso de la presencia de sustancias interferentes, al conjunto de ecuaciones (1-2) se añade una más: la correspondiente a su concentración. Las contribuciones de dos mecanismos paralelos no serán iguales, al ser su impacto influenciado por la presencia de reacciones colaterales. El comportamiento del sistema será semejante a los de los casos descritos en [43-49].

CONCLUSIONES

Del análisis teórico de la posibilidad del uso de safranina como modificador de electrodo polimérico, para el análisis de concentración de compuestos quinónicos en soluciones neutras (con el ejemplo del galato de propilo) se puede concluir:

- Si la electrooxidación no da influencias fuertes a la composición y capacitancia de la DCE, o, matemáticamente, en el caso de la positividad de la variable j , el trazo de la matriz se mantiene negativo y su determinante positivo, esto define la condición de estabilidad del estado estacionario, y la reacción será controlada por la difusión. Así, la aparición de un segundo mecanismo alternativo de oxidación de galato de propilo no afecta en mayor medida la estabilidad del estado estacionario.

- El comportamiento oscilatorio en este sistema es posible, lo cual puede ser escasamente a causa de las influencias de la reacción electroquímica a las capacitancias de la DCE.
- La inestabilidad monotónica en este caso también es probable, al definirse el límite de detección (y el límite de estabilidad de estado estacionario). Solo es posible en el caso de las influencias fuertes de la reacción electroquímica a las capacitancias de la DCE.
- La inestabilidad caótica en este sistema es posible en valores críticos del parámetro de difusión, pero su presencia ocurre en la región alejada del límite de detección, por eso su aparición no compromete el análisis.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores no declaran conflicto de intereses.

REFERENCIAS

1. Pharmencyclopedia.com, URL: <http://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/200/inoni>, consultado el 14 de julio de 2016.
2. Ch. Kindred, U. Okereke, V. Callender, Skin-lightening agents: an overview of prescription, office-dispensed, and over-the-counter products, *Cutis*, **5**, 18 (2013).
3. F. Enquita, A.L. Leitão, Hydroquinone: environmental pollution, toxicity, and microbial answers, *BioMed Res. Int.*, **2013** ID: 542168 (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/542168>.
4. T.G. Hartman, K. Karmas, J. Chen, A. Shevade, M. Deagro, H.-I. Hwang, Determination of vanillin, other phenolic compounds and flavors in vanilla beans by direct thermal desorption-gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometric analysis. En: "Phenolic Compounds in Food and Health", Ed. por C.-T. Ho, C.Y. Lee, M.-T. Huang, Symposium Series 506, 1992, Chapter 3, 60-76.
5. U. S. National Library of Medicine, Propyl Gallate MeSH Descriptor Data 2017, URL: http://www.nlm.nih.gov/cgi/mesh/2006/MB_cgi?mode=&term=Propyl+Gallate, consultado el 7 de febrero del 2015.

6. J. Widergen, A. Chmyrov, C. Eggeling, P.-A. Löfdahl, C. Seidel, Strategies to improve photostabilities in ultrasensitive fluorescence spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 429 (2007).
7. Final report on the amended safety assessment of propyl gallate, *Int. J. Toxicol.*, **26**, 89 (2007).
8. A. Adamasi, A. Mozzarelli, C. Meda, A. Maggi, P. Cozzini, Identification of xenoestrogens in food additives by an integrated in silico and in vitro approach, *Chem. Res. Toxicol.*, **22**, 52 (2009).
9. R. Andreo, "Avaliação da atividade tripanocida do ácido gálico e seus ésteres contra formas epimastigotas de *Trypanosoma cruzi*", Tesis de Maestría en Biotecnología, UNESP, Araraquara, 2001.
10. C. Alves, J. David, L. David, M. Bahia, R. Aguilar, Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos, *Quím. Nova*, **33**, 2202 (2010).
11. R.O. Díaz-Gómez, "Efecto antibacteriano del ácido gálico y de la catequina sobre *Helicobacter pylori* y *Escherichia coli*", Memoria del Título en Ingeniería, Santiago, Chile, 2012.
12. Zhion.com, The health benefits of Gallic Acid, URL: http://www.zhion.com/phytonutrients/Gallic_acid.html, consultado el 14 de julio de 2016.
13. A. Paolini, V. Curti, F. Pasi, G. Mazzini, R. Nano, E. Capelli, Gallic acid exerts a protective or an anti-proliferative effect on glioma T98G cells via dose-dependent epigenetic regulation mediated by miRNAs, *Int. J. Oncol.*, **46**, 1491 (2015).
14. M. Dianat, G. Akbari, M. Badavi, Antidysrhythmic effects of gallic acid on CaCl₂-induced arrhythmia in rat, *Int. J. Res. Dev. Pharm. Life Sci.*, **2**, 686 (2013).
15. S. Sen, K. Asokkumar, M. Umamaheswari, A. Sivashanmugam, V. Subhadradevi, Antiulcerogenic Effect of gallic acid in rats and its effect on oxidant and antioxidant parameters in stomach tissue, *Ind. J. Pharm. Sci.*, **75**, 149 (2013).
16. E. Ritzer, R. Sundermann, Hydroxycarboxylic Acids, Aromatic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., Wiley, Weinheim, 2007, p. 6.
17. Foodeducate.com, 10 Things to Know About Propyl Gallate, URL: <http://blog.foodeducate.com/2009/09/10/10-things-to-know-about-propyl-gallate/>, consultado el 14 de julio del 2016.

18. Y.Y. Ow, I. Stupans, Gallic acid and gallic acid derivatives: effects on drug metabolizing enzymes, *Curr. Drug Metabol.*, **4**, 241 (2003).
19. S.E. Gamboni, A.M. Palmer, R.L. Nixon, Allergic contact stomatitis to dodecyl gallate? A review of the relevance of positive patch test results to gallates, *Australas. J. Dermatol.*, **54**, 213 (2013).
20. A. Alnokkari, M. Ataie, M. Rajab, Z. Alassaf, Determination of propyl gallate in some vegetable oil samples by thin layer chromatography-image analysis method, *Int. J. Pharm. Sci.*, **26**, 268 (2014).
21. EFSA Panel on Food additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), Scientific Opinion on the re-evaluation of propyl gallate (E 310) as a food additive, *EFSA J.*, **12**, 3642 (2014).
22. M. Debbab, S. El-Hajjaji, A.H. Aly, A. Dahchour, M. El Azzouz, A. Zrineh, Cypermethrin residues in fresh vegetables: Detection by HPLC and LC-ESIMS and their effect on antioxidant activity, *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**, 2257 (2014).
23. M. Lin, A dopamine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/over-oxidized polypyrrole nanotube composite arrays, *RSC Adv.*, **5**, 9848 (2015).
24. C.C. Vishwanath, B. Kumara-Swamy, Electrochemical studies of paracetamol at poly (aniline blue) modified carbon paste electrode: a voltammetric study, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **6**, 573 (2014).
25. H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, I. Sheikhoae, Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid using a modified multiwalled carbon nanotube paste electrode, *Casp. J. Chem.*, **1**, 17 (2012).
26. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães-Castro, A. Galli, R. Marangoni, F. Anaissi, Partículas de CoO(OH) dispersas em pasta de carbono aplicado na eletrooxidação de compostos fenólicos, *Orbital Elec. J. Chem.*, **7**, 318 (2015).
27. L. Scarpetta, A. Mariño, K. Bolaños, Y. Leiva, P. Castiblanco, É. Nagles, Determinación de hidroquinona usando un electrodo de carbono vítreo modificado con quitosano, nanotubos de carbono de pared múltiple y líquido iónico. Posible uso como sensor, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **44**, 311 (2015).
28. L.H. de Oliveira, A.C. Dias-Souza, L. Pizzuti, V. Ferreira, L. Pradela, R. Masako, et al., Determinação voltamétrica do antioxidante galato de propila em biodiesel empregando eletrodos de pasta de carbono modificados com líquido iônico, *Orbital. Elec. J. Chem.*, **6**, 255 (2014).

29. M. Lavanya, Y.V.M. Reddy, S. Kiranmai, V. Manthrapudi, M. Gajulapalle, Selective determination of dopamine in presence of ascorbic acid by using Triton X-100 poly(safranin) modified carbon paste electrode, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **7**, 595 (2015).
30. J.B. Raoof, A. Kiani, R. Ojani, R. Valliolahi, Electrochemical determination of dopamine using banana-MWCNTs modified carbon paste electrode, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **3**, 59 (2011).
31. T. Khajvand, R. Ojani, J.-B. Raoof, Tetrachloro-ortho-benzoquinone as catalyst for electrocatalytic oxidation of sulfite in acidic media and its analytical application, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **6**, 501 (2014).
32. S.Z. Mohammadi, H. Beitollahi, E.B. Asadi, Electrochemical determination of hydrazine using a ZrO_2 nanoparticles-modified carbon paste electrode, *Environm. Monit. Assess.*, **187**, 121 (2015).
33. R. Ojani, V. Rahimi, J. Raoof, A new voltammetric sensor for hydrazine based on michael addition reaction using 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid, *J. Chin. Chem. Soc.*, **62**, 90 (2015).
34. A.J. Pearlstein, J.A. Johnson, Global and conditional stability of the steady and periodic solutions of the Franck-Fitz Hugh model of electrodisolution of Fe in H_2SO_4 , *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1290 (1989).
35. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen., Competition between polymerization and dissolution of poly(3-methylthiophene) films, *Russ. J. Electrochem.*, **40**, 319 (2004).
36. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene, *Ind. J. Chem.*, **47**, 1798 (2008).
37. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel, *Synth. Met.*, **140**, 207 (2004).
38. A.S. Liu, M.A.S. Oliveira, Electrodeposition of polypyrrole films on aluminium from tartrate aqueous solution, *J. Braz. Chem Soc.*, **18**, 143 (2007).
39. D. Sazou, The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile-water mixtures, *Synth. Met.*, **130**, 45 (2002).
40. I. Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S.K. Gupta, Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono-and mixed surfactants, *J. Phys. Chem.*, **114**, 12888 (2010).

41. M. Bazzouai, E.A. Bazzouai, L. Martins, J.I. Martins, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silveralloys' electrodes in neutral and acid organic media, *Synth. Met.*, **130**, 73 (2002).
42. K.R. Lemos-Castagno, "Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100", Tesis doctoral, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
43. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', A investigação matemática do desempenho de biossensores eletroquímicos enzimáticos, baseados nos polímeros condutores, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **41**, 203 (2012).
44. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Mathematical model of the work of the mediated conducting polymer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds, *Rev. Soc. Quím. Perú*, **77**, 259 (2011).
45. V.V. Tkach, V.S. Ferreira, R. Ojani, M. Galeano, P. Yagodynets', M. De Rizzo, Estudio matemático de estabilidad del estado estacionario del desempeño del electrodo de la pasta de carbono, químicamente modificado por un líquido iónico, en la cuantificación del galato de propilo, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **44**, 382 (2015).
46. V. Tkach, S.C. de Oliveira, G. Maia, C.F.D.Hirschmann, G. Karim-Nezhad, R. Ojani, O. Yelenich, P. Yagodynets, The mechanism of anodic electrooxidation of gabapentin and its mathematical evaluation, *Mor. J. Chem.*, **4**, 112 (2016).
47. V. Tkach, S.C. de Oliveira, F.J. Anaissi, R. Ojani, U. Páramo, O. Yelenich, *et al.*, The Mechanism of electroanalytical function of CoO(OH) in the oxalic acid electrochemical determination and its mathematical representation, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **8**, 1 (2016).
48. V. Tkach, S.C. de Oliveira, G. Maia, G. Soares, R. Ojani, P. Yagodynets', The mathematical description of the electrosynthesis of composites of oxy-hydroxycompounds of cobalt with overoxidized polypyrrole, *Chim. Tech. Acta*, **3**, 30 (2016).
49. V. Tkach, S.C. de Oliveira, S.C.B. de Oliveira, V.S. Neves, R. Ojani, P.I. Yagodynets', The electrochemical oxidation of procarbazine on cobalt(iii)oxyhydroxide and its mathematical evaluation, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **8**, 432 (2016).

CÓMO CITAR ESTE ARTÍCULO

V.V. Tkach, Y.G. Ivanushko, S.C. de Oliveira, R. Ojani, P.I. Yagodynets', Evaluación mecanística matemática del desempeño de electrodo polimérico conductor, modificado por fragmentos de safranina, en la detección de compuestos hidroquinónicos. Posible ejemplo de galato de propilo, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **46**(1), 22-35 (2017).