

Modelagem Matemática da Intercalação de Fragmentos Aromáticos Sobre o Silicene por Meio da Eletrorredução de Diazocompostos Correspondentes

Volodymyr Tkach*^a, Mohammed Cherkaoui^b, Reza Ojani^c, and Petro Yagodynets^a

^aChernivtsi National University, 58012, Kotsyubyns'ky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine

^bLaboratory of Materials, Electrochemistry and Environment, Faculty of Science, Ibn Tofail University, 133-14050, Kénitra, Morocco

^cUniversity of Mazandaran, 47416-95447, 3rd km. Air Force Road, Babolsar, Islamic Republic of Iran

Article history: Received: 25 October 2015; revised: 10 March 2016; accepted: 30 March 2016. Available online: 30 June 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i3.805>

Abstract: The mathematical model, describing the intercalation of aromatic fragments to the silicene surface by means of electrochemical reduction of respective diazo-salts, was represented and analyzed, by linear stability theory and bifurcation analysis. A theoretic comparison of the behavior of this system with that of analogous system was also made by modeling.

Keywords: silicene; diazocompounds; electrochemical reduction; intercalation; stable steady-state

1. INTRODUÇÃO

A flexibilidade de modificação, isto é, afinabilidade (em inglês, “tunability”) é uma das propriedades fundamentais dos materiais modernos, como polímeros condutores [1-10], dos materiais de carbono [11-20] e silicene [21-30]. Os materiais “afináveis” têm, haja vista as suas características, possibilidade de ter um quadro vasto de usos, começando dos revestimentos protetores de corrosão e terminando com sensores e biossensores.

Há vários métodos de modificação de superfícies afináveis [1-30], como química, fotoquímica e eletroquímica. Esta última tem ganhado o seu uso amplo, porque, dando novas propriedades ao material condutor, mantém a sua condutividade alta e, em alguns casos [1-10], até a eleva e é mais rápida e eficiente comparada à fotoquímica [1-30] e, por conseguinte, é muito usada.

No caso dos materiais facilmente oxidáveis (ou sobreoxidáveis, como é o caso dos polímeros condutores [1-10]), o tratamento catódico pode ser mais efetivo que o anódico (haja vista, por exemplo, a eletrodeposição catódica de polipirrol em soluções ácidas de nitrato [31-32]). Outrossim, durante os processos catódicos, a probabilidade de haver

instabilidades eletroquímicas (como oscilações em corrente e potencial) é menor que durante a eletrooxidação anódica de várias substâncias orgânicas ([33-43], inclusive a eletropolimerização de compostos heterocíclicos). Destarte, neste caso, é mais cabível a eletrorredução catódica, cujo alvo pode ser compostos metalorgânicos [44-46], ou diazossais [47-49]. A modificação catódica pode ser indireta, formando-se, no cátodo, as substâncias, capazes de render o produto-alvo (como 2,5-dibromofurano na eletrossíntese catódica de polifurano em [50-51] ou oxidar a substância precursora in situ, como em [31-32]).

Apesar de ser menor que no caso de modificação anódica, a probabilidade de instabilidades eletroquímicas no caso da modificação catódica ainda existe. Para prever e explicar, com uma base rígida teórica, a sua ocorrência é necessário desenvolver um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente o comportamento deste sistema.

Além da função descritiva, a modelagem tem uma função comparativa, pois comparando os respectivos modelos, é possível analisar a diferença do comportamento dos dois sistemas sem ensaios experimentais. Ademais, a modelagem é uma

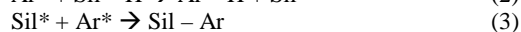
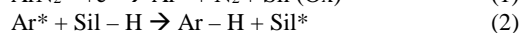
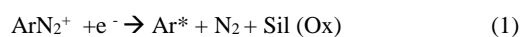
*Corresponding author. E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

ferramenta, capaz de prever o comportamento dos sistemas que ainda não foram investigados experimentalmente. Destarte, a análise teórica faz parte da investigação do mecanismo mais provável do sistema.

O objetivo geral deste trabalho é a investigação teórica do mecanismo da introdução (intercalação) dos fragmentos aromáticos no silicone, por meio da eletrorredução dos respectivos diazossais. O alcance deste objetivo geral requer o serem atingidos vários objetivos específicos, como o desenvolvimento do modelo matemático de equações de balanço, análise do modelo, detecção das condições de estabilidade de estado estacionário e das instabilidades eletroquímicas (como oscilatória e monotônica) e a comparação do comportamento deste sistema com o dos análogos [52-63], o que se fará neste trabalho.

2. O SISTEMA E O SEU MODELO

Segundo o trabalho [30], a introdução de fragmentos aromáticos à superfície condutora de silicone realiza-se segundo o mecanismo:



Para descrevê-lo matematicamente, introduzimos as três variáveis:

c - a concentração do diazocomposto aromático na camada pré-superficial;

c^* - a concentração dos radicais aromáticos na camada pré-superficial;

θ^* - a concentração dos sítios radicais de intercalação na superfície de silicone.

Para simplificar a modelagem, supomos que o reator esteja agitando-se intensamente, e, assim, podemos menosprezar as influências do fluxo de convecção. Também, é suposto que o eletrólito de suporte (neste caso, mistura de ácidos), esteja em excesso e, destarte, ser-nos-á possível menosprezar as influências do fluxo de migração. O perfil concentracional do diazocomposto na camada pré-superficial, cuja espessura é suposta sendo estável, igual a δ , é suposto a ser linear.

O diazocomposto entra na camada pré-superficial por meio da difusão, sendo, depois eletrorreduzido, para formar o radical. Posto assim, a sua equação de balanço descrever-se-á como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \quad (4)$$

em que Δ é coeficiente de difusão, c_0 é a concentração do diazossal e r_1 é a velocidade da reação da sua transformação em radical, que pode ser calculada como:

$$r_1 = k_1 c \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \quad (5)$$

Em que os parâmetros k correspondem às constantes das respectivas reações, $F = N_A \cdot e$, ao número de Faraday, R , à constante universal de gases, T , à temperatura absoluta, φ_0 , ao salto do potencial, relativo ao potencial de carga zero.

O radical aromático é formado durante a eletrooxidação do diazocomposto, acompanhada pela saída do nitrogênio (1). Os radicais, depois reagem com a superfície de silicone, sendo o processo acompanhado pela transferência de próton (2), formando nela os sítios radicais, reagem com os próprios sítios e ainda podem recombinar, formando um composto bifenílico. Destarte, a sua equação de balanço será descrita conforme:

$$\frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_1 - r_2 - r_3 - r_4) \quad (6)$$

em que r_2 , r_3 e r_4 são velocidades das reações dos radicais, que se podem calcular como:

$$\begin{aligned} r_2 &= k_2 c^* (1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) & r_3 &= k_3 c^* \theta^* \\ &\exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{j\varphi_0}{RT\Gamma}\right) & & \\ r_4 &= k_4 c^*{}^2 & & \end{aligned} \quad (7-8)$$

em que a é a variável que descreve a interação entre o radical aromático e a superfície radicalizada de silicone. Já a variável Γ é a concentração máxima de sítios ativos na superfície do silicone.

Os sítios radicais na superfície se formam durante a reação com a primeira porção de radicais aromáticos e depois recombinam com outra porção destes radicais. Assim sendo, a sua equação de balanço será descrita como:

$$\frac{d\theta^*}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (r_2 - r_3) \quad (10)$$

Em termos gerais, o sistema é análogo aos sistemas da sobreoxidação dos polímeros condutores [53 - 55] (inclusive o dito "paradoxo de politiofeno"), apresentando, porém, várias diferenças que se discutirão abaixo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar o comportamento do sistema com a modificação da superfície de silicone por fragmentos aromáticos por meio da eletrorredução dos sais, analisamos o conjunto de equações diferenciais (4), (6) e (10), haja vistas as relações algébricas (5), (7 - 9), por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi,

cujos elementos são calculados para o estado estacionário, pode descrever-se como:

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

em que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_1 \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (12)$$

$$a_{12} = 0 \quad (13)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} \left(-jk_1c \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (14)$$

$$a_{21} = \frac{2}{\delta} \left(k_1 \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (15)$$

$$a_{22} = \frac{2}{\delta} \left(-k_2(1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) - k_3\theta^* \exp(a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) - 2k_4 \right) \quad (16)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\delta} \left(jk_1c \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) + k_2c^* \exp(a\theta^*) - ak_2c^* (1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) - k_3c^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{j\varphi_0}{RT\Gamma}\right) + ak_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) + jk_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) \right) \quad (17)$$

$$a_{31} = 0 \quad (18)$$

$$a_{32} = \frac{1}{\Gamma} \left(k_2(1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) - k_3\theta^* \exp(a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) \right) \quad (19)$$

$$a_{33} = \frac{1}{\Gamma} \left(-k_2c^* \exp(a\theta^*) + ak_2c^* (1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) - k_3c^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) + ak_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) + jk_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) \right) \quad (20)$$

j é a variável que descreve as influências das reações radicais na dupla camada elétrica (DCE), os valores de cujas capacitâncias são alterados durante as reações radicais

É possível ver que a *instabilidade oscilatória* neste sistema é possível, porque na diagonal principal do jacobiano há elementos positivos (satisfaz-se a condição da bifurcação de Hopf), responsáveis pela positiva conexão de retorno:

$$ak_2c^* (1 - \theta^*) \exp(a\theta^*) > 0, \quad ak_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right),$$

descrevendo a interação atrativa entre o silicone e os radicais aromáticos, promovida pela interação de *spin*. No caso da eletropolimerização (seja ela catódica, ou anódica [54 - 60], a interação das moléculas da superfície entre si também é um dos fatores responsáveis pelo comportamento oscilatório (o que, diga-se a verdade, é natural, porque ambos os processos têm uma natureza radical ou radical-iônica). Já no caso da eletrodeposição catódica de polipirrol [31 - 32] ele não tem lugar, haja vista que a nucleação de polipirrol é feita por conta da presença do oxidante, formado *in situ*, que então reage com as moléculas de polipirrol.

$$jk_3c^* \theta^* \exp(-a\theta^*) \exp\left(-\frac{\varphi_0}{RT\Gamma}\right) > 0,$$

quando $j > 0$, definindo o comportamento oscilatório, causado pelas influências das reações dos radicais na DCE. Este é outro fator, característico tanto para este sistema, como para os sistemas de eletropolimerização [54 - 59] e, também, para os sistemas eletroanalíticos na base dos polímeros condutores [60 - 63].

Isto pode provar que o comportamento oscilatório neste sistema é mais provável que nos casos da eletrodeposição catódica [31 - 32] de polipirrol e da sua sobreoxidação potencioestática [52], mas é menos provável que no caso de paradoxo de poliofenol [54].

A *estabilidade do estado estacionário* é investigada, usando o critério de Routh-Hurwitz. Para evitar o uso de grandes expressões, introduzimos as novas variáveis e assim o determinante de jacobiano se descreve como:

$$\frac{4}{\delta^2\Gamma} \begin{vmatrix} -\kappa - \Upsilon & 0 & -\iota \\ \Upsilon & -\Lambda - \Sigma - T & \iota - I - \Xi \\ 0 & \Lambda - \Sigma & I - \Xi \end{vmatrix} \quad (21)$$

Com isso, a condição de estabilidade do estado estacionário, para este sistema, é descrita como:

$$(-\kappa - Y)(2\Delta E - 2\Sigma I + TE - \Lambda t + \Sigma t) + Y(\Sigma t - \Lambda t) < 0 \quad (22)$$

Esta condição se satisfaz no caso da nulidade ou fraqueza das influências das reações dos radicais na dupla camada elétrica (negatividade de I e de Σ), bem como a fraqueza da sua interação mútua. Sendo satisfeita esta condição, a reação é controlada pela difusão do diazossal.

A zona topológica de estabilidade do estado estacionário é muito vasta. No entanto, é menos vasta que no caso da eletrodeposição catódica de polipirrol [31 – 32] e sobreoxidação dele [52], mas mais vasta que no caso do paradoxo de politiofeno [54]. Destarte, o estado estacionário neste sistema é formado com facilidade, mas com menor facilidade que no caso da eletrodeposição catódica de polipirrol e da sua sobreoxidação.

Outra diferença entre este sistema e os da eletrodeposição e sobreoxidação potencioestática de polipirrol é a existência, neste sistema, da instabilidade monotônica, cuja aparição se tem em

$$(-\kappa - Y)(2\Delta E - 2\Sigma I + TE - \Lambda t + \Sigma t) + Y(\Sigma t - \Lambda t) = 0 \quad (23)$$

e é revelada pelo trecho N-formado do voltamperograma. Neste ponto do sistema coexistem vários estados estacionários, sendo cada um instável, que se destroem, alterando-se as condições do processo.

4. CONCLUSÕES

1. O processo da intercalação de fragmentos aromáticos no silicone por meio da eletrorredução é uma reação, controlada pela difusão. A estabilidade do estado estacionário neste caso é mais provável que no do paradoxo de politiofeno, mas menos provável que no caso da eletrodeposição de polipirrol. Mesmo nestas condições, o estado estacionário é muito provável.
2. A instabilidade oscilatória neste caso existe, sendo causada pela interação entre a superfície e os radicais aromáticos e os efeitos das reações sobre a dupla camada elétrica.
3. Contrariamente aos casos da eletrodeposição e da sobreoxidação, neste caso, a instabilidade monotônica pode realizar-se neste sistema.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Ansari, R. *E-Journal of Chem.*, **2006**, 3, 185. [\[CrossRef\]](#)
- [2] McQuade, T.; Pullen, A.; Swager, T.M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2537. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Singh, R. *Int. J. Electrochem.*, **2012**, 2012, N.502707. [\[CrossRef\]](#)
- [4] de Andrade V.M. “Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol”, Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
- [5] Ojani, R.; Raouf, J.-B.; Ahmady, A.; Hosseini, S. R. *Casp. J. Chem.* **2012**, 3, 45. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Ojani, R.; Raouf, J.-B.; Hosseini, S. R. *Electrochim. Acta.*, **2008**, 53, 2402. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Ojani, R.; Raouf, J.-B.; Afagh, P. S. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571. 1. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Saboraud, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 283. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Otero, T.; Arévalo, A. H., *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, 5, 183. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Sims, M. J.; Li, Kachooangi, R. T. *et. al. Electrochim. Acta.*, **2009**, 54, 5030. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Kachooangi, R. T.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. *Electroanalysis*, **2008**, 20, 1714. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Kachooangi, R. T.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. *Analyst*, **2008**, 133, 888. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Kachooangi, R. T.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 618, 54. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Dalton, A. B.; Collins, S.; Muñoz, E. *et. al. Nature*, **2003**, 423, 703. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Kilbride, B. E.; Coleman, J. N.; Fournet, P. *et. al. J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 4024. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kindloch, I. A. *et. al., Polymer*, **2003**, 44, 5893. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Biercuk, M. J.; Llaguno, M. C.; Radosavljevic, M. *et. al. Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 2767. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Wei, C.; Srivastava, D.; Cho, K.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 647. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Hu, C.; Hu, S.; *Langmuir*, **2008**, 24, 8890. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Schmeltzer, J. M.; Porter, L. A.; Stewart, M. P.; Buriak, J. M. *Langmuir*, **2002**, 18, 2971. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Teyssot, A.; Fidelis, A.; *et. al. Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2565.
- [23] Facheux, A.; Goujet-Laemmel, A. C.; de Villeneuve, C. H. *et. al., Langmuir*, **2006**, 22, 153. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Koiry, S. P.; Aswal, D. K. Saxena, V. *et. al. Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 113118. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Buriak, J. M.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1271. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Wayner, D. D. M.; Wolkow, R. A. *Perkin Trans.* **2002**, 2, 23. [\[CrossRef\]](#)
- [27] Fella, S.; Teyssot, A.; Ozanam, F. *et. al. Langmuir*, **2002**, 18, 5851. [\[CrossRef\]](#)
- [28] Allongue, P.; de Villeneuve, C. H.; Cherouvrier, G. *et. al. J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 550, 161. [\[CrossRef\]](#)
- [29] Ullien, D.; Thüne, P. C.; Jager, F. W. *et. al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 19258. [\[CrossRef\]](#)
- [30] Kaiber, A.; Cherkaoui, M.; *Mor. J. Chem.*, **2015**, 3, 600. [\[Link\]](#)
- [31] Jung, Y.; Singh, N.; Choi, K. S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 8331. [\[CrossRef\]](#)

- [32] Cui, X.; Huang, X.; He, Y. *et. al. Synth. Met.* **2014**, *195*, 97. [[CrossRef](#)]
- [33] Hudson, L.; Bassett, M. R. *Rev. Chem. Eng.* **1991**, *7*, 108, [[CrossRef](#)]
- [34] Pagitsas, M.; Sazou, D. *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1301, [[CrossRef](#)]
- [35] Pearlstein, A. J.; Johnson, J. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *136*, 1290. [[CrossRef](#)]
- [36] Das, I.; Agrawal, N. R.; Ansari, S. A.; Gupta, S. K. *Ind. J. Chem.*, **2008**, *47A*, 1798. [[Link](#)]
- [37] Rahman, S. U.; Ba-Shammakh, M. S. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 207. [[CrossRef](#)]
- [38] Liu, A. S.; Oliveira, M. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 143. [[CrossRef](#)]
- [39] Sazou, D.; *Synth. Met.* **2002**, *130*, 45, [[CrossRef](#)]
- [40] Das, I.; Goel, N.; Agrawal, N. R.; Gupta, S. K.; *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 12888. [[CrossRef](#)]
- [41] Bazzouai, M.; Bazzouai, E. A.; Martins, L.; Martins, J. I.; *Synth. Met.* **2002**, *130*, 73. [[CrossRef](#)]
- [42] Das, I.; Goel, N.; Gupta, S. K.; Agrawal, N. R. *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, *670*, 1. [[CrossRef](#)]
- [43] Aoki, K.; Mukoyama, I.; Chen, J. *Russ. J. Electrochem.*, **2004**, *40*, 319. [[CrossRef](#)]
- [44] Nemanick, E. J.; Hurley, P. T.; Webb, L. J.; *et. al. J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 14770. [[CrossRef](#)]
- [45] Yamada, T.; Shirasaka, M.; Noto, H. S, *et. al. J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 7357. [[CrossRef](#)]
- [46] Song, J. H.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2376. [[CrossRef](#)]
- [47] Delamar, M.; Désarmot, O.; Fagebaume, R.; *et. al. Carbon*, **1997**, *35*, 801 [[CrossRef](#)]
- [48] Bourdillon, C.; Delamar, M.; Demaille, C.; *et. al. J. Electroanal. Chem*, **1992**, *336*, 113 [[CrossRef](#)]
- [49] Belanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995, [[CrossRef](#)]
- [50] Hernández, V.; Ramírez, F. J.; Zotti, G.; López Navarrete, J. T.; *J. Chem. Phys*, **1993**, *88*, 769. [[CrossRef](#)]
- [51] Ballav, N.; Biswas, M. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 725. [[CrossRef](#)]
- [52] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2012**, *4*, 39. [[Link](#)]
- [53] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Avan. Quím.* **2013**, *8*, 9.
- [54] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Med. J. Chem.* **2015**, *3*, 1122. [[CrossRef](#)]
- [55] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Ciê. Tecn. Mat.* **2012**, *24*, 54.
- [56] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Tecn. Met., Mat. Min.*, **2013**, *10*, 249. [[CrossRef](#)]
- [57] Tkach, V.; Ojani, R.; Nechyporuk, V.; *et. al. Bulg. Chem. Comm.*, **2016**, *48*, 126. [[Link](#)]
- [58] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Afinidad*, **2013**, *70*, 73. [[Link](#)]
- [59] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Ciê. Tecn. Mat.* **2012**, *24*, 50.
- [60] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2014**, *6*, 273.
- [61] Tkach V.; Swamy, B. K.; Ojani, R.; *et. al. Orbital: Electron. J. Chem.*, **2015**, *7*, 1. [[CrossRef](#)]
- [62] Tkach V.; Swamy, B. K.; Ojani, R.; *et. al. Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.*, **2015**, *44*, 148. [[CrossRef](#)]
- [63] Tkach, V.; Ojani, R.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Rev. Fac. Ing. UCV.* **2015**, *30*, 67.