



Escuela
Internacional
de Doctorado

SAMUEL
BEAUMONT
ALCÁZAR

T
E
S
I
S

D
O
C
T
O
R
A
L

2
0
1
8



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Campus
de Excelencia
Internacional

*CAPACIDAD SENSORA DE LAS
REACCIONES ELECTROQUÍMICAS
DEL POLIPIRROL.*

*Hacia el origen de la propiocepción
natural y artificial.*

*Programa de Doctorado en
Electroquímica. Ciencia y Tecnología*

Autor: Samuel Beaumont Alcázar

Director: Toribio Fernández Otero

Cartagena 2018

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D/D^a. Toribio Fernández Otero Director/a de la Tesis doctoral Capacidad sensora de las reacciones electroquímicas del polipirrol. Hacia el origen de la propiocepción natural y artificial.

INFORMA:

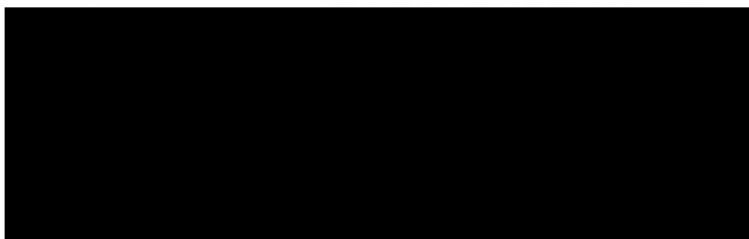
Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D/D^a. Samuel Beaumont Alcázar, dentro del Programa de Doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología, dando mi conformidad para que sea presentada ante el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 21 de Diciembre de 2017

EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS



Fdo.: Toribio Fernández Otero



CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

D/D^a. Enrique Herrero Rodríguez, Presidente/a de la Comisión Académica del Programa Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, “ Capacidad sensora de las reacciones electroquímicas del polipirrol. Hacia el origen de la propiocepción natural y artificial. “, ha sido realizada, dentro del mencionado Programa de Doctorado, por D/D^a. Samuel Beaumont Alcázar, bajo la dirección y supervisión del Dr./ Dra. Toribio Fernández Otero.

En reunión de la Comisión Académica, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director/a de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- X Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 22 de diciembre de 2017

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA

Fdo: Enrique Herrero Rodríguez

COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE ARQUITECTURA Y TECNOLOGÍA DE LA
EDIFICACIÓN
CENTRO DE ELECTROQUÍMICA Y MATERIALES
INTELIGENTES

**“CAPACIDAD SENSORA DE LAS REACCIONES
ELECTROQUÍMICAS DEL POLIPIRROL.
HACIA LA PROPIOCEPCIÓN NATURAL Y
ARTIFICIAL”**

D. Samuel Beaumont Alcázar

2018

Agradecimientos

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral he recibido el apoyo incondicional en todo momento de una serie de personas, sin las cuáles jamás hubiera llegado a finalizarla:

- En primer lugar quería agradecer a mi familia, en especial a mis padres Juan Ramón y Ana, y a mi hermano Raúl, que siempre me han apoyado en mis éxitos y fracasos. Su ayuda ha sido indispensable para embarcarme en esta aventura.
- A mi amada Desiré Leiva Gómez, que encendió mi corazón e hizo que sintiera la necesidad de ir a Cartagena para estar a su lado. Nada de esto hubiera existido sin ella.
- A mi director Toribio Fernandez Otero, por haberme dado la oportunidad de trabajar en esta investigación, luchando a brazo partido para conseguir más financiación para poder continuarla y finalizarla con éxito. En todo momento ha apostado por mí, exprimiéndome y sacando lo mejor de mí en cada paso. He aprendido en un año con él muchísimo más de lo que jamás habría imaginado, abriéndome la mente hacia conceptos nuevos e interesantes que pueden definir toda mi carrera científica.
- A mis compañeros de laboratorio: Laura, Victor, Emil, Franz y Jose, que cada uno en su ámbito, han hecho de mi experiencia en el laboratorio algo que no olvidaré jamás, apoyándome y haciendo más ameno todo el trabajo.
- A mi nueva familia política, Doña Carmen y Don Nicolás, a los pequeños Nico y Raquel, a Carmen y a mi preciada Mika, que me han adoptado como a un miembro más y me han cuidado muchísimo.

Resumen

En humanos y animales los músculos sienten, mientras actúan, las condiciones mecánicas, térmicas o químicas de trabajo: son músculos hápticos. Algunos investigadores vienen sospechando que es la propia reacción química impulsora de la actuación el origen de las señales sensoras enviadas de vuelta al cerebro. Para tratar de verificarlo en esta tesis se emplean películas de polipirrol como material modelo de la matriz intracelular en el sarcómero (máquinas moleculares, iones y agua). Al ser oxidadas y reducidas intercambian iones y agua con el electrolito transformándose en un gel denso y reactivo en los que cada cadena polimérica es una máquina molecular electroquímica. Se estudia con distintas técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, ondas cuadradas de potencial o de corriente) cómo responden esas reacciones al cambiar la temperatura de trabajo, la concentración del electrolito o la frecuencia de la señal impulsora. Tanto la carga consumida, como la energía consumida o la evolución del potencial del material durante cada reacción cambian con las condiciones de reacción. Partiendo de la ecuación de la velocidad de reacción se obtienen las ecuaciones sensoras: relacionan cada magnitud sensora con cada una de las variables experimentales. Los resultados experimentales siguen las ecuaciones descritas. Se corrobora con ello el nuevo principio sensor: *los sistemas reactivos (constituidos por máquinas moleculares químicas o electroquímicas) sujetos a perturbaciones energéticas ambientales responden adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes, a las nuevas condiciones energéticas impuestas*. Los resultados experimentales y el desarrollo teórico identifican a los potenciales químico y electroquímico durante la reacción (que definen las condiciones energéticas de la reacción) como origen de las señales sensoras en los músculos artificiales y, posiblemente, de la señal detectada por las terminaciones nerviosas en los músculos naturales y enviada al cerebro para informarle de las condiciones térmicas, químicas, eléctricas o mecánicas de trabajo.

Abstract

Human and animal natural muscles feel the mechanical, thermal or chemical working conditions during actuation: they are haptic muscles. Some researchers suspect that the chemical reaction itself that drives the actuation is the origin of the sensing signals sent back to brain. In order to verify this issue, in this thesis polypyrrole films are used as model material of the intracellular matrix in the sarcomere (molecular machines, ions and water). At the oxidation and the reduction, they exchange ions and water with the electrolyte solution, becoming a dense and reactive gel where every polymeric chain is an electrochemical molecular machine. By the use of different electrochemical techniques (cyclic voltammetry, square potential waves and square current waves), the response of these reactions to changes in temperature, electrolyte concentration or frequency of input signal are studied. Both, the charge and energy consumed and the evolution of the potential change with the working conditions during the reaction. Starting from the reaction rate equation, new sensing equations are obtained: they quantify the relationship between every sensing magnitude with every experimental variable. Experimental results fit the sensing equations developed. It corroborates the new sensing principle: *reacting systems (constituted by chemical or electrochemical molecular machines) submitted to energetic perturbations respond to them by varying the reaction energy, or any of its components, to the new imposed energetic conditions.* Both the experimental results and the theoretical development identify the chemical and the electrochemical potential during the reaction (that define the energetic conditions of the reaction) are the origin of the sensing signals in artificial muscles and, probably, of the signals detected by the neurotransmitters in natural muscles and sent back to the brain containing information about thermal, chemical, electric or mechanical working conditions.

Índice de contenidos

Capítulo I. Introducción	1
I.1. Los músculos naturales sienten su entorno	1
I.2. Biomimetismo y biorreplicación	3
I.3. Polímeros conductores	4
I.4. Capacidad sensora de los polímeros conductores. Estado del arte	9
I.5. Principio sensor de las reacciones químicas que impulsen máquinas moleculares	11
I.6. Objetivos de la tesis	12
Capítulo II. Materiales y métodos	13
II.1 Reactivos y disolventes	13
II.2 Materiales y equipo	13
II.3 Preparación previa	14
II.3.1. Limpieza del material de vidrio	14
II.3.2. Purificación del monómero	14
II.3.3. Preparación del sustrato de polimerización	15
II.4 Configuración del sistema electroquímico: celda de tres electrodos	15
II.5 Técnicas electroquímicas utilizadas	17
II.5.1. Aplicación de un flujo de corriente anódica constante y respuesta cronopotenciométrica	17
II.5.2. Voltamperometría cíclica	18
II.5.2.1. Respuestas culovoltamétricas y cronoculométricas	19
II.5.3. Ondas cuadradas consecutivas de potencial (saltos de potencial) y respuestas cronoamperométricas	21
II.5.4. Ondas cuadradas consecutivas de corriente (saltos de corriente) y respuestas cronopotenciométricas	22

Capítulo III. Resultados experimentales	23
III.I. Síntesis de las películas de pPy/Pt	23
III.I.1 Ventana de potencial del electrolito, potencial de oxidación/polimerización y selección de la corriente experimental para la polimerización	23
III.I.2 Síntesis de las películas poliméricas	25
III.I.3 Control voltamperométrico de las películas tras la síntesis	26
III. II. Influencia de la concentración de electrolito	31
III.II.1 Metodología experimental	31
III.II.2 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas voltamperométricas	32
III.II.3 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas cronoamperométricas	35
III.II.4 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas cronopotenciométricas	36
III.II.5 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental	37
III. III. Influencia de la temperatura	39
III.III.1 Metodología experimental	39
III.III.2 Influencia de la temperatura en las respuestas voltamperométricas	40
III.III.3 Influencia de la temperatura en las respuestas cronoamperométricas	41
III.III.4 Influencia de la temperatura en las respuestas cronopotenciométricas	42
III.III.5 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental	43
III. IV. Influencia de la velocidad de barrido.	45
III.IV.1 Metodología experimental	45
III.IV.2 Influencia de la velocidad de barrido en las respuestas voltamperométricas	45
III.IV.3 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental	46

Capítulo IV. Discusión de los resultados experimentales	49
IV.I. Desarrollo teórico	50
IV.I.1 Reacciones electroquímicas del polipirrol y actuación cooperativa de las máquinas moleculares que lo constituyen	50
IV.I.2 Desarrollo teórico de las ecuaciones sensoras generales	51
IV.I.2.1 La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones de reacción	52
IV.I.2.2 El potencial como magnitud sensora de las condiciones de reacción	54
IV.I.2.3 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones de reacción	56
IV.I.2.3.1 <i>Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial</i>	56
IV.I.2.3.2 <i>Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial</i>	57
IV.I.2.3.3 <i>Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente</i>	59
IV. II. Influencia de la concentración de electrolito	60
IV.II.1 La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción	60
IV.II.1.1 Ecuación sensora	60
IV.II.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica	61
IV.II.2 El potencial del material como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción	66
IV.II.2.1 Ecuación sensora	66
IV.II.2.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica	67
IV.II.3 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción	69
IV.II.3.1 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial	69

IV.II.3.1.1	<i>Ecuación sensora</i>	69
IV.II.3.1.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	70
IV.II.3.2	Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente	73
IV.II.3.2.1	<i>Ecuación sensora</i>	73
IV.II.3.2.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	74
IV.II.3.3	Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente	75
IV.II.3.3.1	<i>Ecuación sensora</i>	75
IV.II.3.3.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	76
IV. III.	Influencia de la temperatura	79
IV.III.1	La carga de reacción reversible como magnitud sensora de las condiciones térmicas	79
IV.III.1.1	<i>Ecuación sensora</i>	79
IV.III.1.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	80
IV.III.2	El potencial del material como magnitud sensora de las condiciones térmicas de reacción	84
IV.III.2.1	<i>Ecuación sensora</i>	84
IV.III.2.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	85
IV.III.3	La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones térmicas de reacción	86
IV.III.3.1	Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial	86
IV.III.3.1.2	<i>Ecuación sensora</i>	86
IV.III.3.1.3	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	87

IV.III.3.2	Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial	88
IV.III.3.2.1	<i>Ecuación sensora</i>	88
IV.III.3.2.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	88
IV.III.3.3	Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente	90
IV.III.3.3.1	<i>Ecuación sensora</i>	90
IV.III.3.3.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	90
IV. IV.	Influencia de la velocidad de barrido	93
IV.IV.1	La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones eléctricas de reacción	93
IV.IV.1.1	<i>Ecuación sensora</i>	93
IV.IV.1.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	94
IV.IV.2	La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción	97
IV.IV.2.1	<i>Ecuación sensora</i>	97
IV.IV.2.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	97
IV.IV.3	La carga eléctrica consumida como magnitud sensora de la frecuencia de la señal actuadora	99
IV.IV.3.1	<i>Ecuación sensora</i>	99
IV.IV.3.2	<i>Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica</i>	100
IV. V.	Perspectiva biológica	102
IV. VI.	Perspectiva tecnológica	105

Capítulo V. Conclusiones	107
Referencias	109
Anexo A. Metodología experimental	115
Anexo B. Lista de ecuaciones sensoras	116
Anexo C. Indicio de calidad	118

Capítulo I. Introducción

I.1. Los músculos naturales sienten su entorno.

Los músculos de los animales son motores naturales: frente a un estímulo de entrada generan un movimiento de salida. Un impulso nervioso llega al músculo desde el cerebro a través del sistema nervioso (estímulo de entrada), liberando cationes calcio (intercambio de iones) en el sarcómero. La variación de concentración de calcio es la fuerza impulsora de la reacción química de hidrólisis del ATP, la cual produce cambios conformacionales del sistema macromolecular actina-miosina (máquinas moleculares químicas) generando la contracción macroscópica muscular y trabajo mecánico ^[1,2]: los músculos son transductores de la energía química en energía mecánica y calor, a través de máquinas moleculares químicas activadas por un impulso eléctrico. Los músculos son motores electro-químico-mecánicos.

Pero los músculos de los animales añaden una función adicional a las de los motores convencionales. De manera simultánea a la generación del movimiento envían al cerebro información sobre las condiciones mecánicas, térmicas o químicas de trabajo: son sensores de las condiciones de trabajo. Los músculos son *hápticos*: entendiéndose aquí como órganos bifuncionales actuadores-sensores controlados por el cerebro ^[3]. Los músculos reciben una orden en forma de impulso actuador de entrada y devuelven una señal sensora que contiene información de su posición relativa respecto al cuerpo, de la velocidad a la que se mueven, de la masa que transportan, de la temperatura a la que trabajan y del estado de fatiga del músculo: información indispensable para la coordinación motora y el equilibrio de los seres vivos.

La información térmica es de especial relevancia para los animales de sangre fría, o ectotérmicos, por la gran influencia que tiene en sus reacciones musculares, así como en su metabolismo en general ^[4-8]. La información química, entendida aquí, de forma simplificada, como la información relativa a la concentración de ATP y O₂ dentro del músculo, es la que genera la sensación de fatiga muscular ^[9].

El conjunto de esta información transmitida al cerebro permite que se establezca una comunicación continua entre los músculos y el cerebro, que monitoriza el estado en el que se encuentran y posibilita la generación de una nueva señal actuadora adaptada a las condiciones de trabajo existentes para cada momento de la

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

actuación muscular. Esta comunicación, o *feedback*, origina en los humanos y los animales la capacidad de consciencia mecánica propia, o *propiocepción* ^[10,11].

A lo largo de los años se ha hecho un considerable esfuerzo en clarificar los mecanismos de generación y transmisión de esta señal sensora proveniente de los músculos. Probablemente influenciados por los modelos basados en física del estado sólido que han permitido desarrollar la gran mayoría de la tecnología actual, en el que el actuador y los sensores (térmicos, químicos, eléctricos, cinéticos, de posición,...) son dispositivos independientes y separados espacialmente, la mayoría de grupos de investigación interesados en el tema (biólogos, médicos, veterinarios, fisiólogos, ...) se han centrado en la búsqueda de sensores físicos individuales localizados en la superficie del propio músculo. Estos esfuerzos han permitido la identificación y la localización de las terminaciones nerviosas que transmiten la información sensora, denominadas como *propioceptores* ^[12,13]. Sin embargo, los mecanismos que detectan los cambios mecánicos, térmicos y químicos en el músculo, que serían el origen de la señal sensora, así como su naturaleza, siguen siendo una cuestión pendiente en la actualidad.

Partiendo de la premisa de que las funciones biológicas de los seres vivos se originan a partir de reacciones químicas que tienen lugar dentro de la matriz intracelular de las células funcionales, algunos investigadores sospechan que es la propia reacción de actuación, (la hidrólisis del ATP que provoca los movimientos conformacionales de los sistemas actina-miosina dentro del sarcómero) la que debe ser el origen de las señales sensoras enviadas de vuelta al cerebro con información de las condiciones de reacción ^[14,1,15,16]. Y, aunque durante los últimos se ha experimentado un gran avance en el control de la actuación de geles de actina-miosina, e incluso se ha propuesto que los citoesqueletos de actina-miosina actúan como sensores mecánicos también en algunas plantas ^[17], la realidad es que la tecnología actual no permite el estudio experimental y la consiguiente cuantificación de estas propiedades sensoras en el laboratorio, ya sea *in vivo* (aún no se ha hallado el modo de realizar estudios de propiocepción en animales vivos ni se tiene una buena hipótesis de búsqueda) o *in vitro* (aún no se ha hallado el modo de recrear artificialmente en laboratorio un sistema actuador-sensor formado por músculos unidos a neuronas) ^[18-20].

I.2. Biomimetismo y biorreplicación.

Una posible alternativa para el estudio de estos procesos sería la utilización de geles densos y reactivos que puedan replicar, tanto la composición (en su más simple expresión) de la matriz intracelular en las células funcionales, como las reacciones que dan lugar a los movimientos conformacionales de las máquinas moleculares constituyentes de dichos geles o el intercambio de iones y moléculas de disolvente con su entorno durante la reacción.

El uso de este tipo de materiales y la réplica de estructuras o funciones biológicas (extracelulares o intracelulares) es un tema de actualidad, que genera un número creciente de publicaciones al año, y ha dado lugar a una terminología propia (biomímesis, bioinspiración, biomimetismo, materiales biointeligentes...) [21,22]. La IUPAC sólo reconoce de todos ellos el término *biomimetismo*, y lo define como “un proceso de laboratorio diseñado para imitar un proceso químico natural”; y a los *materiales biomiméticos* como “compuestos que mimetizan un material biológico en su estructura o función”. Sin embargo, estas definiciones se crearon para otorgar un término que unificara y describiera los trabajos que mayoritariamente mimetizan las estructuras y funciones biológicas que se dan en la matriz extracelular [23]. Para el interés de la tesis esta definición resulta, por lo tanto, incompleta. A efectos de esta tesis se utilizarán los términos *biomimetismo* para la mimesis de las estructuras y funciones biológicas extracelulares, y *biorreplicación* para la mimesis de la composición, reacciones y funciones biológicas que se dan en la matriz intracelular, como son las reacciones que generan la contracción muscular.

Para replicar la multifuncionalidad de las reacciones musculares necesitamos un material que sea un gel denso reactivo cuyas moléculas constituyentes sean los reactivos que, al reaccionar electroquímicamente, experimenten movimientos conformacionales controlados por reacciones electroquímicas. Afortunadamente, desde la década de 1980 hemos asistido a un crecimiento exponencial en la ciencia y la ingeniería de nuevos materiales, que han permitido la síntesis y el desarrollado de materiales que, mediante reacciones electroquímicas, provocan movimientos conformacionales de sus moléculas o estructuras constituyentes. Entre ellos se encuentran los polímeros conductores [24–33], las sales bipyridínicas [34], los nanotubos de

carbono ^[34-36] o los grafenos ^[35,37-41], y otros. La mayoría de ellos forman películas conductoras, o pueden ser atrapados en polímeros para formar películas conductoras. Estas películas pueden utilizarse como electrodos para el estudio de sus reacciones electroquímicas de oxidación y reducción ^[42]. De entre los materiales anteriormente citados, los polímeros conductores están siendo cada vez más utilizados debido a sus buenas propiedades eléctricas y fisico-químicas, así como por su relativa facilidad de manejo a un bajo coste ^[43].

I.3. Polímeros conductores.

La mayoría de los polímeros conductores están constituidos por unidades monoméricas formadas por anillos aromáticos heterocíclicos. En estado neutro están unidos entre sí mediante enlaces σ : el polímero neutro ideal será aislante y en una cadena en disolución las unidades monoméricas podrán rotar libremente alcanzando múltiples conformaciones. Durante su oxidación o su reducción, sometida a un gradiente de potencial dentro de un electrolito líquido o sólido, se extraen o se inyectan electrones a la cadena polimérica. Sucesivos polarones (radicales-cationes o radicales-aniones) se forman a lo largo de las cadenas poliméricas, generando estructuras polarónicas π -conjugadas planas que involucran a varias unidades monoméricas, impidiendo la libre rotación de enlaces. Las reacciones de oxidación/reducción provocan movimientos conformacionales reversible que implican la extensión o la contracción de las cadenas poliméricas al formarse/destruirse las estructuras polarónicas: las cadenas son máquinas moleculares electroquímicas.

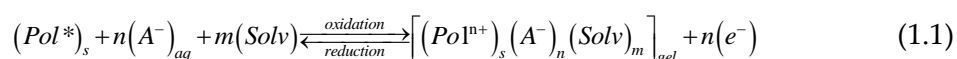
Al ser estructuras conjugadas los electrones están deslocalizados. Las cadenas parcialmente oxidadas de una película permiten el flujo electrónico a través del material, ya sea mediante saltos electrónicos dentro de la misma cadena polimérica (salto intramolecular) o hacia una cadena polimérica vecina (salto intermolecular). Tanto la cada cadena polimérica individual, como la película de polímero constituida por múltiples cadenas se vuelven conductoras electrónicas. La conductividad aumenta con el estado de oxidación o reducción del polímero, que determina el número de polarones por cadena y la concentración polarónica o de portadores de carga en la película polimérica. A mayor concentración polarónica, la distancia media de cada

I.3. Polímeros conductores

salto electrónico será menor, y por tanto, disminuye la resistencia eléctrica del material, aumentando la conductividad del polímero con el grado de oxidación (concentración de portadores) a niveles de semiconductores e incluso de conductores metálicos [43].

Un hecho crucial es que la formación de polarones (cargas positivas o negativas) en las cadenas poliméricas requiere la entrada simultánea de contraiones desde el electrolito para mantener la electroneutralidad. La presencia de cargas eléctricas dentro de la película (polarones y contraiones) rompe el balance osmótico con la disolución forzando la entrada de disolvente, siguiendo a la entrada de contraiones, para mantener el balance osmótico. La actuación cooperativa de los movimientos conformacionales de las cadenas durante la oxidación de la película genera el volumen libre necesario entre las cadenas poliméricas para permitir la entrada de contraiones y el disolvente: la reacción provoca el hinchado de la película.

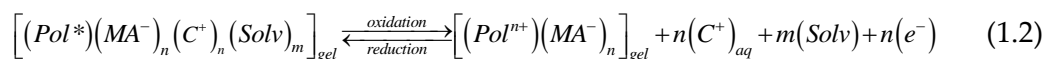
La generación de los polarones y el cambio de composición (polímero/contraión) del material debido a la entrada de contraiones se conoce con el nombre de dopado, por analogía con los semiconductores inorgánicos, clasificándose como *dopado-p* y *dopado-n* [44]. Se denomina *dopado-p* al proceso consistente en la oxidación de las cadenas poliméricas neutras mediante la extracción de n electrones mediante pasos consecutivos involucrando un electrón cada paso. Se generan cargas positivas (de ahí el nombre de dopado p) a lo largo de cada cadena del polímero con intercambio de aniones y moléculas de disolvente. Para aniones pequeños y monovalentes seguirán la reacción (1.1) [45].



Donde Pol^* representa a los centros activos de las cadenas poliméricas que forman parte de la película, entendidos como aquellos puntos que generarán una carga positiva durante la reacción de oxidación; A^- a los aniones intercambiados entre la película polimérica y el electrolito para mantener la electroneutralidad; $Solv$ a las moléculas de disolvente intercambiadas entre la película y el electrolito para mantener el equilibrio osmótico; el subíndice *gel* indica que la película toma la viscosidad de un gel denso en estado oxidado; s indica el estado sólido de las cadenas poliméricas reducidas; n es el número de electrones intercambiados, siendo igual al número de cargas positivas generadas o destruidas en cada cadena del polímero (suponiéndolo

monodisperso), así como el número de contraiones monovalentes intercambiados para compensar dichas cargas positivas; y m es el número de moléculas de disolvente intercambiadas. En este caso, los movimientos conformacionales generados durante la oxidación para acoger los aniones y las moléculas de disolvente permiten un aumento de volumen, o *expansión*, de la película polimérica conforme se oxida. Al reducirlo el polímero se contraerá expulsando contraiones y moléculas de disolvente hacia la disolución. Las reacciones provocan movimientos conformacionales de las máquinas moleculares del gel y movimientos estructurales macroscópicos (expansión/contracción) del material, replicando a los que ocurren en las células funcionales de los seres vivos.

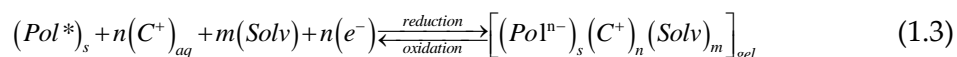
En el caso de que el polímero conductor haya sido sintetizado en presencia de un macroanión, éste quedaría atrapado dentro de la matriz polimérica, lo que haría que durante la reacción de oxidación se intercambien cationes (en lugar de aniones) y moléculas de disolvente con el electrolito, siguiendo la reacción (1.2) [46,47]. En ambos casos se extraen electrones de las cadenas poliméricas, por lo que siguen siendo diferentes tipos de *dopado-p*.



Donde MA^- representa a cualquier anión macroscópico monovalente atrapado dentro del polímero conductor durante su síntesis y C^+ representa los cationes intercambiados con el medio para equilibrar la carga del macroanión. En este otro caso, la actuación cooperativa de los movimientos conformacionales generados en las cadenas durante la oxidación expulsa a los cationes y las moléculas de disolvente reduciendo el volumen: la película polimérica se *contrae* conforme se oxida y se *expande* conforme se reduce.

Se denomina *dopado-n* al proceso consistente en la reducción de las cadenas neutras ideales del polímero mediante la inyección de electrones. En este caso se generarán cargas negativas (de ahí el nombre de dopado n) a lo largo de cada una de las cadenas del polímero con el intercambio simultáneo de cationes y moléculas de disolvente con el electrolito, siguiendo la reacción (1.3) para cationes pequeños monovalentes de manera análoga a la reacción (1.1).

I.3. Polímeros conductores



Donde en este caso Pol^* representa a los centros activos que generarán una carga negativa durante la reacción de reducción. En este último caso, los movimientos conformacionales generados durante la reducción permiten incorporar los cationes y las moléculas de disolvente expandiéndose la película polimérica. Hasta la fecha, no se ha podido describir un proceso de *dopado-n* con intercambio de aniones.

Como se ha explicado para cada caso, durante el dopado del polímero se produce el cambio en la distribución de los dobles enlaces originando el movimiento de las cadenas poliméricas (conformaciones) que permiten para cada caso la generación o la destrucción de volumen libre y la consiguiente entrada o expulsión de contraiones y moléculas de disolvente. Este proceso es totalmente reversible, permitiendo durante la semirreacción de reducción en las ecuaciones (1.1) y (1.2), así como durante la semirreacción de oxidación en la ecuación (1.3) la vuelta a la conformación original. Estos procesos se conocen como *desdopado-p* y *desdopado-n*, respectivamente.

Se ha demostrado que las condiciones experimentales utilizadas durante la síntesis del polímero conductor determinan la estructura molecular del polímero obtenido, afectando sus propiedades químicas, mecánicas y eléctricas [48]. Se han desarrollado así numerosas técnicas para la síntesis de los polímeros conductores, como la oxidación-polimerización electroquímica, oxidación química, plasma y la polimerización foto-iniciada, entre otras [49]. De las técnicas de síntesis mencionadas, la polimerización electroquímica es la más utilizada dado que permite controlar la morfología y el espesor de la película, resultando en polímeros más homogéneos comparados con los sintetizados químicamente [50,51].

La electropolimerización se produce mediante la aplicación de una corriente anódica a una disolución electrolítica que contiene el monómero en disolución, lo que conlleva a la oxidación de las unidades monoméricas. Se generan así los radicales cationes, o polarones, que por condensación originan oligómeros cada vez más largos. Estos oligómeros se oxidan originando cadenas con cargas positivas e incorporando los aniones (ya sea pequeños o macroaniones) de la disolución entre las cadenas del

polímero para asegurar una neutralidad eléctrica de la película conforme crece. La síntesis y el dopado son procesos que se dan simultáneamente ^[44,45].

Según la unidad monomérica utilizada y los posibles agentes dopantes (sales), se puede sintetizar una gran variedad de polímeros conductores. Se ha realizado una clasificación de los polímeros conductores en diferentes familias ^[48]: *polímeros conductores básicos*, cuyas unidades monoméricas son los heterociclos aromáticos unidos mediante enlaces σ anteriormente descritos; *polímeros sustituidos* ^[52], cuyas unidades monoméricas incorporan uno o más sustituyentes de hidrógenos; *polímeros autodopados* ^[53], en los cuales éstos sustituyentes poseen un grupo iónico que compensa las cargas polarónicas que se generan en las cadenas durante la polimerización; *copolímeros* ^[54], que incorporan dos o más unidades monoméricas diferentes en las cadenas poliméricas y *aleaciones polímero/macro-ion*, en el que el polímero contiene macro-iones, ya sean moléculas orgánicas, inorgánicas o nanopartículas de diferentes materiales que no se intercambian en los procesos redox, denominados respectivamente *aleaciones poliméricas* ^[55], *materiales híbridos* ^[56] y *composites* ^[57].

De las familias de polímeros conductores citadas, la mayoría de los materiales posibles está aún por sintetizar. De entre los polímeros conductores que han sido sintetizados y estudiados hasta la fecha, destacan aquellos basados en unidades monoméricas de tiofeno, pirrol, carbazol, furano o anilina, ya que poseen una buena estabilidad ambiental además de buenas propiedades eléctricas y ópticas ^[58,59].

En definitiva, los polímeros conductores de cualquiera de las familias mencionadas están constituidos por máquinas moleculares (cadenas poliméricas) electroquímicas cuya actuación cooperativa genera y destruye volumen libre permitiendo el intercambio de iones y moléculas de disolvente: el material es un gel denso y reactivo constituido por máquinas moleculares electroquímicas, iones y agua. Constituye, por lo tanto, un modelo artificial sencillo de la matriz intracelular de las células funcionales, que era lo que estábamos buscando.

I.4. Capacidad sensora de los polímeros conductores. Estado del arte.

En la literatura de sensores, los polímeros conductores se han utilizado como soporte o catalizador electroódico para estudiar la reacción en su superficie con un analito presente en la disolución [60-69]. El enfoque que estamos explorado en el laboratorio de Electroquímica, Materiales y Dispositivos inteligentes de Cartagena es diferente. Se investiga la capacidad de las reacciones electroquímicas que dan lugar a la actuación del material para sentir por sí mismas (autosensoras) las condiciones de reacción (mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas...) [58,70-76]. Esto significa que es la reacción controla de manera simultánea, con el cambio de su composición, el cambio del volumen (actuador) y el potencial (sensor) del material. De hecho, cambiará cualquier propiedad dependiente de la composición: volumen del material, potencial del material, carga almacenada, iones almacenados o liberados, color del material y conductividad, entre otras [45].

Como se ha descrito anteriormente, los cambios macroscópicos de volumen (expansión y contracción), replican la función actuadora de los músculos naturales [77,78]. Los polímeros conductores se viene usando para biorreplicar las reacciones que se dan en el sarcómero de los músculos naturales [79-83]. Sin embargo, para que la biorreplicación de los músculos naturales fuera más completa, las reacciones de los polímeros conductores deberían presentar una capacidad sensora de su entorno de reacción, de modo simultáneo a su capacidad actuadora. Ello ha llevado a estudiar, tanto con polímeros conductores [28-30,84], como con otros materiales electroactivos como los nanotubos de carbono [85] y grafeno [37], la cinética química de las reacciones electroquímicas que controlan la actuación cooperativa de las diversas máquinas moleculares constituyentes del material [86,87] y a construir dispositivos macroscópicos actuadores-sensores simultáneos, que repliquen funciones biológicas [70,75,88]. Se vienen desarrollando diferentes dispositivos electroquímicos que replican funciones biológicas, como las baterías poliméricas [62,89-94] y supercapacitores poliméricos [95-98] (órganos eléctricos), ventanas inteligentes [99,100] (pieles miméticas), liberadores de fármacos inteligentes [101-104] (glándulas), interfaces nerviosas artificiales [105,106] (sinapsis), membranas inteligentes [40,107-112] (membranas), sensores [60,61,113] (biosensores) y músculos artificiales [114-125] (músculos). Además, una serie de dispositivos

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

bifuncionales se encuentran en desarrollo, como músculos artificiales táctiles y sensores [29,30,75,126-129], supercapacitadores electrocrómicos [130-132] o actuadores electrocrómicos [133,134], así como dispositivos trifuncionales (músculo-batería-sensor) [45].

En el caso concreto de los músculos artificiales sensores, éstos están constituidos por una lámina de polímero conductor, autosoportada o no, que actúa como electrodo de trabajo en una disolución electrolítica. La aplicación de un impulso eléctrico activa las reacciones electroquímicas del polímero conductor anteriormente descritas, generando los cambios conformacionales de las cadenas poliméricas que su vez se reflejan en la actuación macroscópica del músculo, mostrando un movimiento de combado o de expansión lineal, dependiendo del diseño del músculo [135].

Si a un músculo artificial se le adhieren diferentes masas para ser arrastradas durante el movimiento tanto el potencial muscular, como la energía eléctrica consumida durante el movimiento, sigue una función lineal con la masa arrastrada: es un músculo que siente las condiciones mecánicas de trabajo. También se ha obtenido una dependencia lineal con la temperatura de trabajo (sensor térmico) y una dependencia semilogarítmica con la concentración de electrolito (sensor químico) al mantener el resto de variables constantes durante la actuación del músculo artificial [84]. Ambas señales, la sensora (potencial muscular) y la actuadora (corriente impulsora de la reacción polimérica) están presentes de manera simultánea durante la actuación del músculo en los dos cables de conexión [58,136,137]. Se confirma así la capacidad actuadora y sensora de las reacciones que replican tanto la actuación como la comunicación de dos vías entre los músculos y el cerebro [138].

I.5. Principio sensor de las reacciones químicas que impulsen máquinas moleculares

I.5. Principio sensor de las reacciones químicas que impulsen máquinas moleculares.

Como resumen, cualquier perturbación energética del medio de reacción es detectado, o “sentido”, por las reacciones electroquímicas del polímero [45,71]. Este enunciado de un posible principio autosensor de las reacciones químicas nos recuerda al principio de Le Chatelier y a la ecuación de Nernst para los equilibrios químicos. El nuevo principio sensor se podría enunciar de la siguiente manera: *los sistemas reactivos sujetos a perturbaciones energéticas responden adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes, a las nuevas condiciones energéticas impuestas* [45,71].

Este principio sensor permitió desarrollar en base a principios mecánicos, químicos, electroquímicos y poliméricos [139–142], un modelo teórico que relaciona el desplazamiento del potencial muscular y la energía consumida durante el movimiento muscular con las condiciones mecánicas, térmicas o químicas de trabajo. Este modelo, denominado modelo de propiocepción artificial [45,84] describe la capacidad actuadora-sensora de los músculos artificiales.

Este desarrollo teórico de los sistemas sensores-actuadores parece conllevar una elevada complejidad conceptual, que no de desarrollo teórico, especialmente para ingenieros y físicos que constituyen la mayor parte de científicos en los grupos de investigación mundiales de músculos artificiales. Esta tesis tiene por objeto llenar el primer escalón de los necesarios para implementar las nuevas tecnologías de motores-sensores centrándonos exclusivamente en la capacidad autosensora de las reacciones de polímeros conductores abordando aquí la oxidación/reducción de polipirrol en disoluciones acuosas de sal común. Las reacciones reversibles se pueden estudiar por distintas técnicas electroquímicas: ciclos de potencial, ondas cuadradas de potencial o de corriente. Estudiaremos cómo responden las reacciones cuando se cambia la temperatura, la concentración del medio de reacción o la frecuencia de los impulsos aplicados. Trataremos de conseguir las ecuaciones sensoras para cada una de las técnicas experimentales aplicadas.

“Correlación no implica causalidad”

David Hume, 1739

I.6. Objetivos de la tesis.

Los objetivos que se pretenden conseguir a lo largo del desarrollo de esta tesis son los siguientes:

1. Llevar a cabo la síntesis de películas delgadas de polipirrol sobre electrodo de platino de una manera reproducible.
2. Estudiar la capacidad de las reacciones electroquímicas del polipirrol como sensoras de la energía química, térmica y eléctrica del medio, de manera sistemática y aislada de la capacidad actuadora. Para ello se estudiará la influencia de la concentración de electrolito, la temperatura de trabajo y la velocidad de barrido, respectivamente, tanto en la energía consumida por la reacción, como en cualquiera de sus componentes. Para la caracterización de las reacciones de las películas de polipirrol se utilizarán las técnicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría mediante saltos de potencial y cronopotenciometría mediante saltos de corriente.
3. Corroborar, a partir de estos resultados obtenidos en la caracterización, el nuevo principio sensor: *Los sistemas reactivos sujetos a perturbaciones energéticas responden adaptando su energía de reacción a las nuevas condiciones energéticas impuestas*, mediante la obtención de rectas de calibrado con sentido físico que relacionen las diferentes magnitudes sensoras (energía eléctrica consumida, carga consumida y potencial) con las variables de estudio (concentración de electrolito, temperatura y velocidad de barrido).
4. Proponer, en base a la discusión de los resultados obtenidos, una aproximación teórica al origen y a la naturaleza de la señal sensora que se da durante la reacción, respondiendo a la pregunta de si, como sospechan cada vez más investigadores, este origen se encuentra en la propia reacción de actuación.
5. Proponer una explicación a la sensación de fatiga muscular (sensor químico), a la capacidad de los músculos de los animales ectotérmicos para detectar la temperatura ambiente (sensor térmico), así como la respuesta de los músculos según la velocidad de movimiento demandada (sensor eléctrico).
6. Proponer una aplicación de los conceptos hallados en el desarrollo de nueva tecnología, como robots o dispositivos multifuncionales (actuadores-sensores).

Capítulo II. Materiales y métodos

En este capítulo se enuncian los dispositivos, equipos, materiales y reactivos utilizados en esta tesis. Asimismo, se describen los procedimientos y técnicas utilizados para sintetizar y caracterizar las películas poliméricas delgadas de polipirrol soportadas sobre electrodo de platino (pPy/Pt).

II.1 Reactivos y disolventes.

Durante la síntesis y la caracterización de las películas poliméricas se utilizaron los siguientes reactivos y disolventes:

- Pirrol, Py (Fluka, 98%), purificado mediante destilación a vacío y almacenado a una temperatura de -10°C hasta su uso.
- Nitrato de potasio, KNO_3 (Merk, ACS reactivo analítico), usado tal y como se recibió.
- Cloruro de sodio, NaCl (Panreac, ACS reactivo analítico), usado tal y como se recibió.
- Permanganato de potasio, KMnO_4 (Panreac, ACS reactivo analítico), usado tal y como se recibió.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Fluka, 95-97%), usado tal y como se recibió.
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 35%) usado tal y como se recibió.
- Agua destilada ultrapura, obtenida de un equipo de Millipore Milli-Q de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, utilizada en la preparación de todas las disoluciones.

II.2 Materiales y equipo.

Durante la síntesis y la caracterización de las películas poliméricas se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

- Lámina de platino unida a un hilo de platino, con un área superficial total de 1 cm^2 , utilizadas como electrodo de trabajo.
- Láminas de acero inoxidable S316, con un área superficial total de 10 cm^2 , utilizadas como contraelectrodo.
- Electrodo de referencia CRISON de Ag/AgCl (3M KCl)

- Celda electroquímica de cristal de un solo compartimento provista de una cubierta de 5 entradas que permite un sellado hermético de la celda para trabajar en atmósferas controladas.
- Pinzas de acero unidas a cables de conexión banana aislados.
- Potenciostato-galvanostato AUTOLAB/PGSTAT100, conectado a un PC vía USB y controlado mediante el software de control electroquímico NOVA 1.11.
- Criotermostato JULABO F-25 ME (estabilidad de temperatura $\pm 0.01^\circ\text{C}$ en el rango de temperaturas entre -28°C y 200°C), provisto de sonda externa de temperatura.
- Balanza de microprecisión Sartorius SC-2 Micro (Precisión $\pm 0.1 \mu\text{g}$).
- Balanza de precisión Sartorius ED224S (Precisión $\pm 0.1 \text{mg}$).
- Mechero Bunsen de butano.
- Bomba de vacío SCHOTT MZ 2C (Presión 7 mbar).
- Pulidora mecánica Imptech Europe Grinder Polisher 1PM-10V.

II.3 Preparación previa.

II.3.1 Limpieza del material de vidrio.

Todo el material de vidrio utilizado a lo largo de las diferentes series experimentales, desde las celdas electroquímicas al material necesario para hacer las diferentes disoluciones, siguió un programa de limpieza con agua y jabón y enjuagado para eliminar la mayor parte de restos de especies químicas presentes. A continuación, se sumergieron en una disolución diluida de permanganato potásico, KMnO_4 , que es un fuerte oxidante, a fin de eliminar los restos orgánicos que queden tras el primer lavado. Tras permanecer sumergido 24 horas, el material se enjuagó con agua ultrapura y se sumergió en una disolución diluida de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en agua, para eliminar los restos de permanganato del material de vidrio

[143].

II.3.2 Purificación del monómero.

El monómero (pirrol) fue destilado a 7 mbar de presión utilizando un destilador de vidrio y una bomba de vacío. La fracción del monómero destilada a una

II.3 Preparación previa

temperatura constante de 54°C fue recolectada en un recipiente y almacenada en el congelador a una temperatura de -10°C hasta su utilización.

II.3.3 Preparación del sustrato de polimerización.

La lámina de platino fue calentada junto a un hilo de platino hasta el punto de fusión ($T=1.768^{\circ}\text{C}$), soldándose ambos elementos para formar el electrodo de platino. Dicho electrodo siguió un programa de limpieza que consistió en llevar la lámina al rojo blanco en una llama reductora proporcionada por un mechero Bunsen de butano y su posterior inmersión en diferentes soluciones: ácida, básica y enjuagado con agua y acetona ultrapuras, con objeto de eliminar todas las sales que pudieran contaminar el electrodo de platino antes de su utilización como electrodo de trabajo.

Las láminas de acero inoxidable siguieron un programa de limpieza comenzando con un pulido, realizado mediante una pulidora mecánica. Posteriormente se lavaron y se enjuagaron varias veces en agua destilada en el interior de un baño de ultrasonidos durante quince minutos y se sumergieron por último en acetona ultrapura antes de su utilización como contraelectrodo.

II.4 Configuración del sistema electroquímico: celda de tres electrodos.

La celda electroquímica utilizada durante todas las series experimentales desarrolladas a lo largo de esta tesis doctoral ha sido la de tres electrodos. Incluye un electrodo de trabajo (WE, *working electrode*), un electrodo de referencia (RE, *reference electrode*) y un contraelectrodo (CE, *counter electrode*), todos ellos sumergidos en un electrolito líquido, que en nuestro caso será una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M para la síntesis, y una disolución acuosa de NaCl 0.1 M para la caracterización.

Denominamos electrodo de trabajo a aquel electrodo en un sistema electroquímico en el que está ocurriendo la reacción de interés. El WE elegido es un electrodo de platino de 1 cm^2 de área total empleado para sintetizar las películas de polipirrol ^[144].

El electrodo de referencia permite un flujo de corrientes bajas manteniendo su potencial de equilibrio constante pudiendo usarse como potencial referencia ^[145] para

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

medir el potencial de otro electrodo y sus variaciones. El RE elegido para esta tesis es un electrodo comercial de Ag/AgCl (3M KCl).

Por último, el contraelectrodo sirve para soportar el paso de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, sin afectar al electrodo de referencia. Como CE se ha seleccionado una lámina de acero inoxidable S316, para tratar de evitar los efectos de la corrosión electroquímica al aplicarle el flujo de corriente, con un área superficial total de 10 cm². Se ha seleccionado la configuración de un solo contraelectrodo, ya que la diferencia de superficies entre el WE y el CE permite que el campo eléctrico generado sea suficientemente uniforme, tanto para la electrosíntesis homogénea de las películas poliméricas como para el posterior control de esas películas ^[49].

Tanto el WE como el CE se sujetaron mediante pinzas de acero, actuando como puntos de conexión entre los electrodos y el cableado proveniente del potenciostato. Este cableado se enfundó en vidrio y se ajustó a la entrada de la celda electroquímica mediante cierres de agitación simple, garantizando que la celda permaneciera estanca tras colocar los electrodos y las diferentes conexiones. El esquema experimental utilizado se muestra en la **Figura 2.1**.

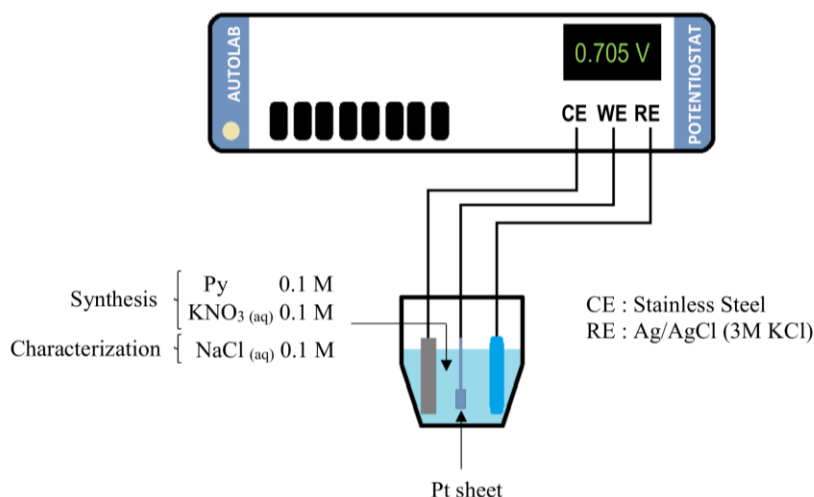


Figura 2.1. Esquema experimental utilizado durante la síntesis y el control de las películas de pPy/Pt.

II.5 Técnicas electroquímicas utilizadas.

A lo largo de las series experimentales, podemos medir y controlar la evolución del potencial del WE con el electrolito (en adelante potencial del electrodo) durante la aplicación de potenciales o corrientes controladas por un potenciostato-galvanostato. El modo de aplicar estos potenciales y corrientes quedan determinados por el software de control electroquímico NOVA 1.11, que permite programar desde un PC las diferentes técnicas electroquímicas que el potenciostato-galvanostato aplicará al electrodo.

II.5.1 Aplicación de un flujo de corriente anódica constante y respuesta cronopotenciométrica.

Durante la cronopotenciometría a corriente anódica constante, o galvanostática, se programa el software de control del potenciostato-galvanostato para aplicar un flujo constante de corriente anódica a través del WE (**Figura 2.2a**). La corriente anódica impuesta desplaza el potencial del WE hacia valores más anódicos hasta alcanzar el valor del HOMO del monómero, arrancándole electrones a una velocidad de oxidación que permita soportar el flujo de la corriente ^[146], a partir de ese momento el potencial se mantendrá constante. Este desplazamiento del potencial (E) durante el tiempo de aplicación (t) de la corriente constante impuesta queda registrado en el ordenador como respuesta cronopotenciométrica (E vs t) en (**Figura 2.2b**). Esta técnica galvanostática es la que se ha seleccionado para la síntesis electroquímica de las películas de polipirrol a lo largo de la tesis.

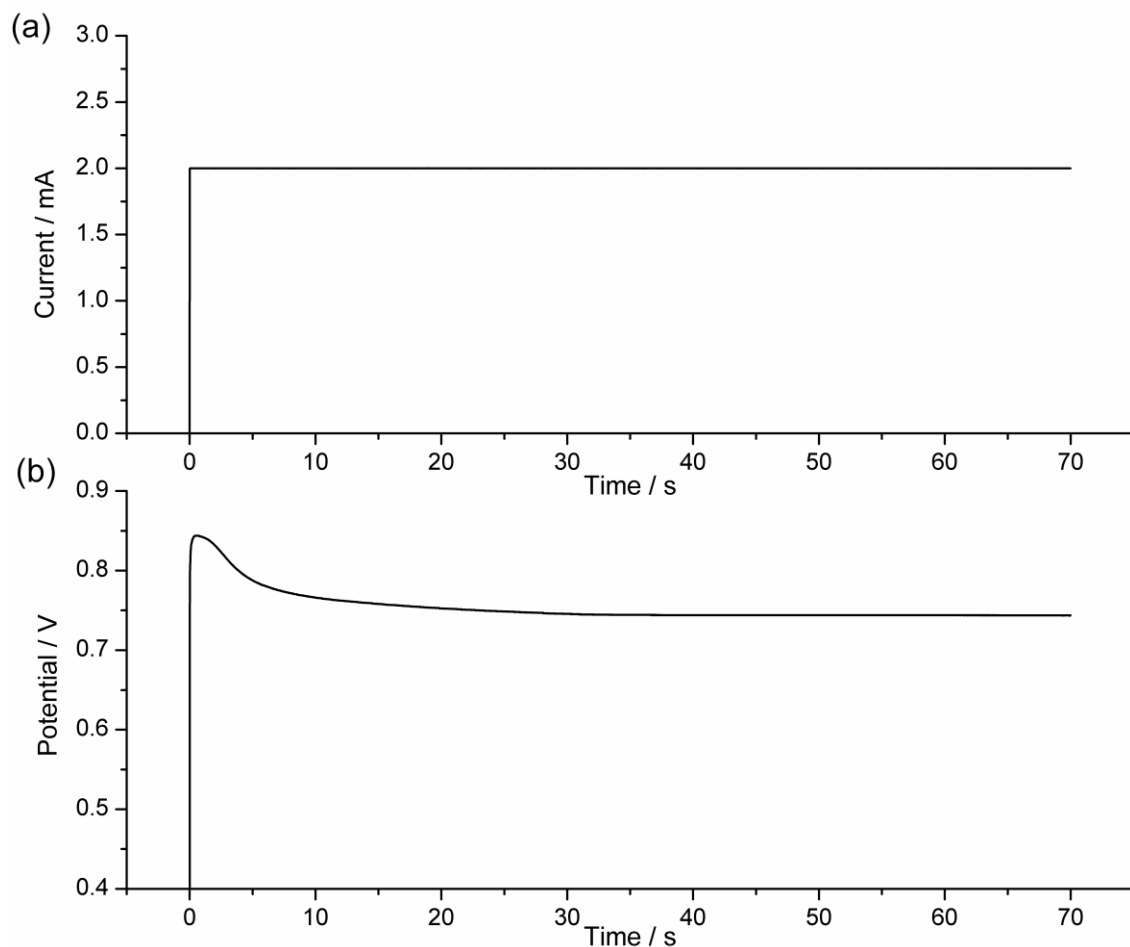


Figura 2.2. (a) Ejemplo de flujo de corriente anódica constante de 2mA, aplicada al electrodo de trabajo durante 70 s. (b) Respuesta cronopotenciométrica: variación del potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia durante el paso de corriente.

II.5.2 Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que consiste aplicar al WE un cambio lineal del potencial, respecto al potencial de referencia del RE, (barrido de potencial) a una velocidad de barrido (v) constante ($V s^{-1}$). Este barrido lineal parte de un potencial inicial catódico hasta llegar a un potencial anódico final, para volver de nuevo al potencial catódico de partida (**Figura 2.3a**). Durante la aplicación del barrido de potencial el software de control registra la evolución de la corriente que pasa por el WE y el CE. La evolución de la corriente (I) con el potencial aplicado (E), es denominada respuesta voltamperométrica o voltamperograma (I vs E), tal y como se muestra en la **Figura 2.3b**.

Las respuestas voltamperométricas aportan información sobre la ionización o la electroafinidad atómica o molecular. En un sistema de equilibrio redox electroquímico,

II.5 Técnicas electroquímicas utilizadas

muestra los procesos de oxidación y reducción, generados por la extracción o el aporte de electrones a la especie dadora o aceptora. De esta manera, un voltamperograma muestra una serie de picos o máximos que corresponderían a procesos de oxidación, y una serie de mínimos que corresponderían a procesos de reducción, dando información en ambos casos tanto sobre los potenciales como las intensidades de corriente de cada pico ^[147]. La definición de estos picos dependerá de la velocidad de barrido, siendo mayor conforme esta disminuye.

II.5.2.1 Respuestas culovoltamétricas y cronoculométricas.

Como se ha descrito en la sección anterior, la voltamperometría cíclica se realiza a una velocidad de barrido constante. Esto permite utilizar la velocidad de barrido como factor de conversión para transformar cada medida de potencial en una medida de tiempo, siguiendo la ecuación (2.1.1). Teniendo en cuenta la definición de carga eléctrica mostrada en la ecuación (2.1.2), se puede obtener la carga eléctrica consumida en cada momento durante las reacciones de oxidación o de reducción mediante la integración de las respuestas voltamperométricas. Los resultados pueden representarse respecto del potencial o del tiempo relacionado a cada carga, obteniendo las respuestas o culovoltamétricas (Q vs E) o cronoculométricas (Q vs t), respectivamente (**Figuras 2.3c y 2.3d**).

$$v = E / t \quad (2.1)$$

$$Q(t) = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (2.2)$$

Donde, v representa la velocidad de barrido, y t_1 y t_2 representan el intervalo de tiempo en el que se pretende determinar la carga. Las respuestas culovoltamétricas proporcionan información sobre las cargas consumidas por las reacciones reversibles e irreversibles que se puedan dar simultáneamente durante el barrido de potencial, permitiendo además una separación gráfica y cuantitativa de las cargas consumidas para cada proceso ^[145]. De este modo, siguiendo el criterio europeo de signos, se normalizan las distintas respuestas culovoltamétricas tomando el valor mínimo de cada respuesta culovoltamétrica como origen de la carga (valor de referencia $Q = 0C$). Los incrementos positivos de carga representarán las cargas consumidas mediante los procesos de oxidación, mientras que los incrementos negativos representarán los de

reducción ^[148]. Para aquellos sistemas en los que se den simultáneamente procesos reversibles e irreversibles, las respuestas culovoltamétricas presentarán dos partes diferenciadas: un ciclo cerrado en el cuál las cargas de oxidación igualan las de reducción, pudiendo obtenerse a partir de él la carga total consumida por los procesos reversibles como la diferencia entre su máximo y su mínimo (carga reversible, o q_R); y una fracción abierta, que representa las cargas consumidas por los procesos irreversibles. Esta carga reversible puede obtenerse de igual manera a partir del cronoculograma, mediante la diferencia entre el máximo y el mínimo, marcados en la **Figura 2.3d** como el punto en el que comienza la reducción y el que comienza la oxidación, respectivamente.

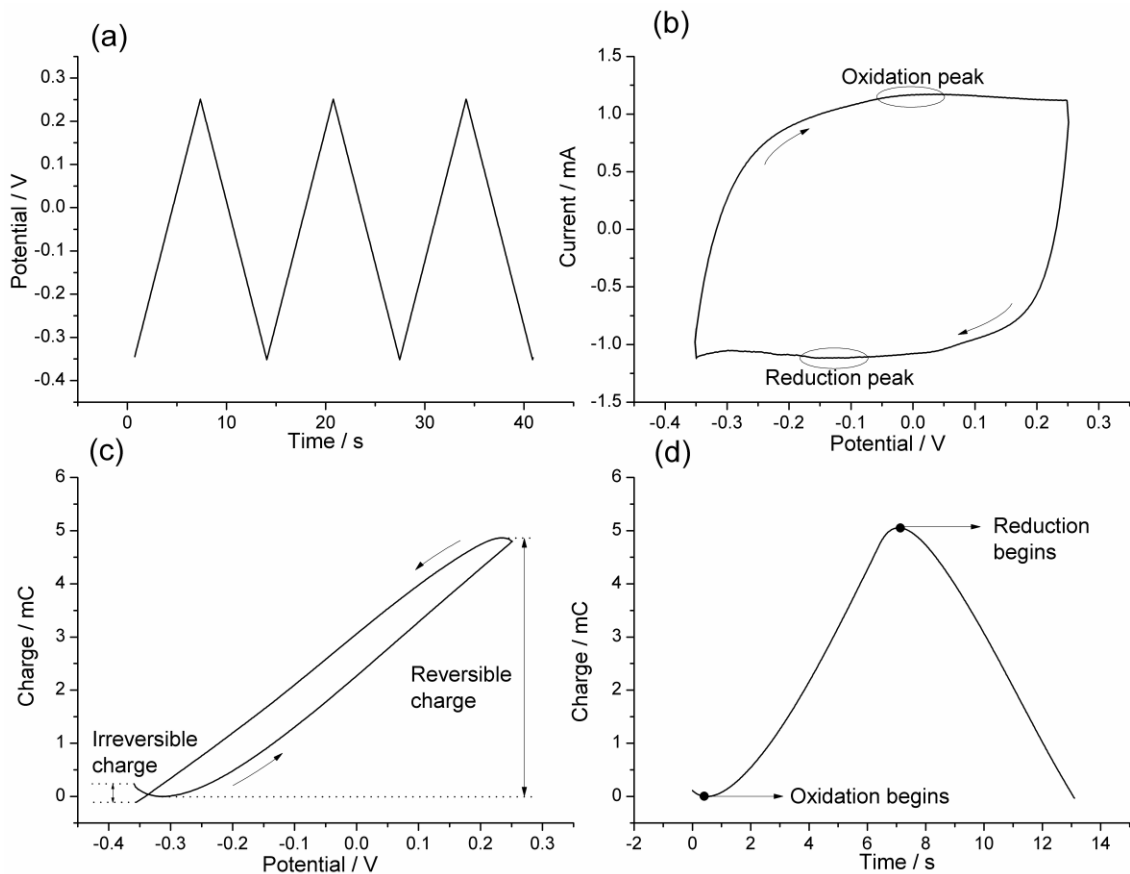


Figura 2.3. (a) Ejemplo de barridos cíclicos consecutivos de potencial. (b) Ejemplo de respuesta voltamperométrica asociada a un ciclo de potencial, marcando los picos de oxidación y reducción, así como la dirección de la construcción del voltamperograma. (c) Ejemplo de respuesta culovoltamétrica correspondiente al voltamperograma de la Figura 2.1b, marcando las cargas reversibles e irreversibles. (d) Ejemplo de respuesta cronoculométrica correspondiente, marcando los puntos a partir de cuales comienza la oxidación o la reducción del material.

II.5.3 Ondas cuadradas consecutivas de potencial (saltos de potencial) y respuestas cronoamperométricas.

Se le aplica al WE un potencial anódico constante durante un tiempo determinado, tras el cual se salta a un potencial catódico constante, también aplicado durante un tiempo constante, (**Figura 2.4a**), repitiendo el ciclo cuantas veces sea necesario. La aplicación de estas ondas cuadradas de potencial permite estudiar la reacción de oxidación y de reducción por separado ^[145].

Durante la aplicación de los saltos de potencial se registra la evolución de la corriente (I) que atraviesa el WE durante el tiempo (t) de polarización: cronoamperograma o respuesta cronoamperométrica. Presenta un pico inicial de corriente que disminuye asintóticamente hacia 0 conforme se completa la oxidación/reducción (**Figura 2.4b**).

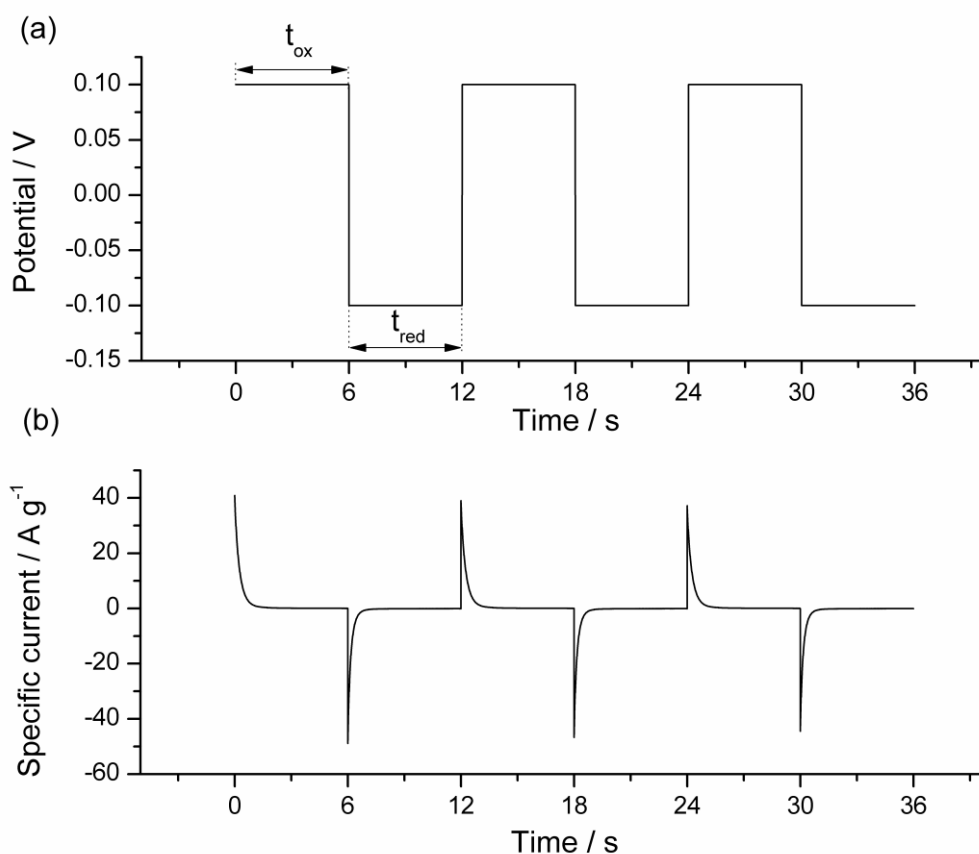


Figura 2.4. (a) Ejemplo de ondas cuadradas consecutivas de potencial aplicadas al WE entre un potencial anódico constante de 0.1 V, aplicado durante 6 s (t_{ox}) y un potencial catódico constante de -0.1 V, aplicado también durante 6 s (t_{red}). (b) Respuestas cronoamperométricas correspondientes a las ondas cuadradas de potencial.

II.5.4 Ondas cuadradas consecutivas de corriente (saltos de corriente) y respuestas cronopotenciométricas.

El WE es sometido al flujo de una corriente constante anódica durante un tiempo al terminar el cual se pasa una corriente catódica durante el mismo tiempo. Este ciclo se repite cuantas veces sea necesario (**Figura 2.5a**). Se registra la evolución del potencial (E) del electrodo de trabajo respecto al de referencia con el tiempo, cronopotenciogramas o respuesta cronopotenciométrica (**Figura 2.5b**) durante los saltos consecutivos.

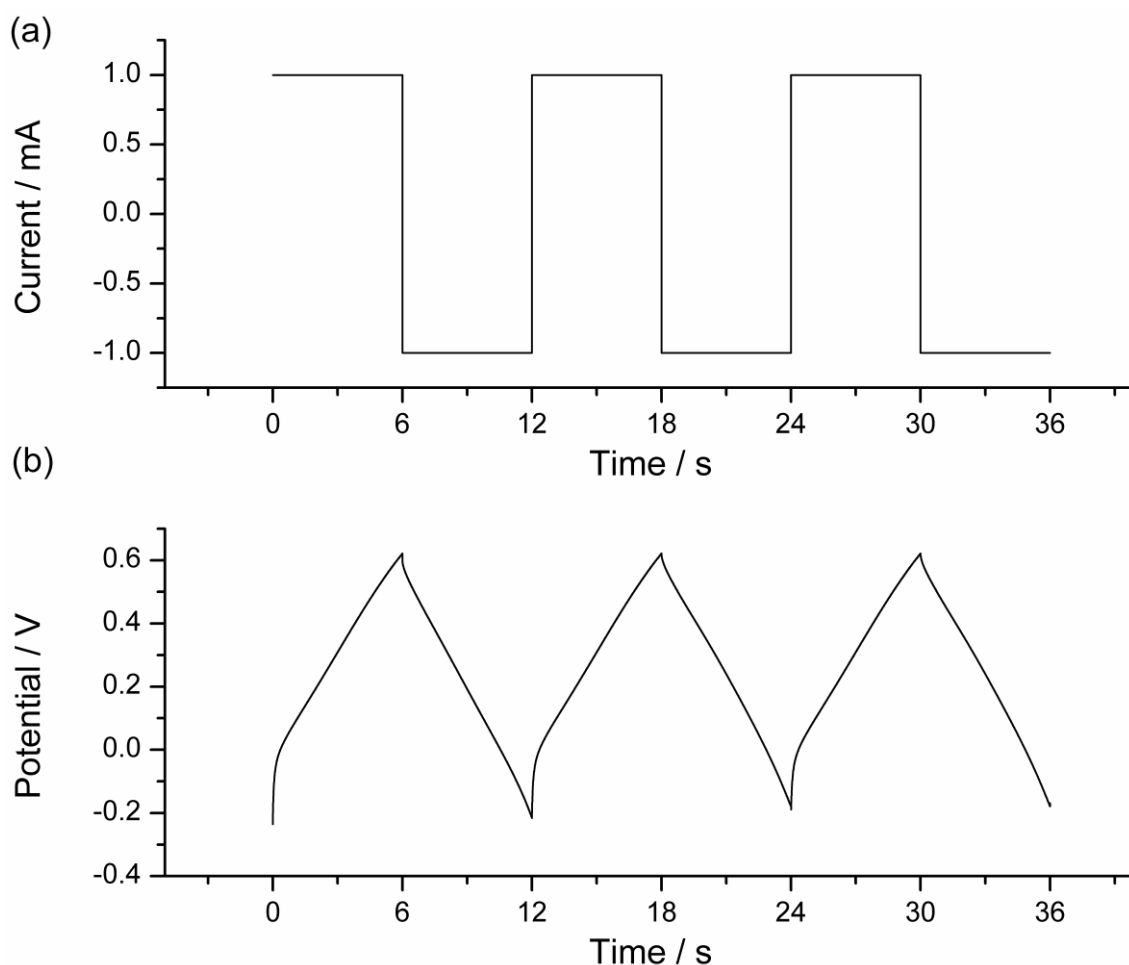


Figura 2.5. (a) Ejemplo de ondas cuadradas de corriente consecutivas formadas de una corriente constante de 1 mA y -1 mA, cada una aplicada durante 6 s. (b) Respuestas cronopotenciométricas correspondientes a las ondas cuadradas de corriente.

Capítulo III. Resultados experimentales

A lo largo de este capítulo se muestran los resultados obtenidos a lo largo de la tesis. Durante la **Sección I** se comenzará con la síntesis de las películas de polipirrol, continuando en la **Sección II** con los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de la concentración de electrolito. La **Sección III** muestra los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de la temperatura y por último la **Sección IV** muestra los resultados obtenidos durante el estudio de la velocidad de barrido.

III.I. Síntesis de las películas de pPy/Pt.

Durante esta sección se describen cómo se sintetizaron las películas de pPy sobre Pt a partir de la disolución monomérica, la determinación de su masa (caracterización gravimétrica) así como la carga almacenada por la película mediante su caracterización voltamperométrica en una disolución de referencia. Tanto la masa como los controles servirán como referencias para el momento en que sea necesario sustituir una película ya degradada durante la realización de las series experimentales. El objetivo final es sintetizar películas reproducibles para poder sustituir las películas parcialmente degradadas durante la realización de las distintas series experimentales.

III.I.1 Ventana de potencial del electrolito, potencial de oxidación/polimerización y selección de la corriente experimental para la polimerización.

Antes de comenzar la síntesis de las películas poliméricas se ha determinado la ventana de potencial del electrolito, que es como se denomina a los límites de potencial anódico y catódico entre los que se da la oxidación y reducción del electrolito de fondo (sin monómero), que en nuestro caso será una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M. Recurrimos a la voltamperometría cíclica, aplicando un barrido cíclico de potencial entre unos límites de potencial preliminares arbitrarios de -1 y 1.5 V a una velocidad de barrido de 90 mV s^{-1} . La respuesta voltamperométrica obtenida del primer ciclo aplicado a un WE limpio en disolución de electrolito (**Figura 3.1**, línea negra) nos permite definir la ventana de potencial del electrolito entre valores donde no se observe un aumento grande de la corriente asociado a reacciones irreversibles como la

descarga del oxígeno a potenciales anódicas, o la descarga del hidrógeno a potenciales catódicos ^[149]: -0.7 y 1 V .

Una vez determinada la ventana de potencial del electrolito, se realiza un barrido de potencial cíclico entre estos límites a un WE limpio sumergido en la disolución monomérica, consistente en una disolución acuosa de Py 0.1 M y KNO₃ 0.1 M, utilizando la misma velocidad de barrido. La respuesta voltamperométrica (**Figura 3.1**, línea azul) proporciona el potencial de oxidación/polimerización del monómero y la ventana de potencial disponible para la oxidación/polimerización antes de solapar la descarga de oxígeno, que iniciará la sobreoxidación (oxidación degradación) del polímero. El bucle cerrado de la oxidación polimerización observado en la respuesta voltamperométrica (para el mismo potencial la corriente es mayor en el barrido catódico de lo que lo fue en el anódico) es característico de los procesos de nucleación: la oxidación-polimerización es más rápida sobre los núcleos de polipirrol que sobre el platino.

Con el objeto de que la síntesis sea más rápida, la electrosíntesis puede hacerse imponiendo un flujo de corriente constante (síntesis galvanostática). El valor de la intensidad de corriente debe ser mayor que 0 (corriente anódica), y menor que la que se observa sobre el voltamperograma de la **Figura 3.1** en el potencial donde comenzarían los procesos de degradación asociados a reacciones irreversibles de otras especies en disolución (producción de oxígeno aquí). A partir de los resultados presentados en la figura se ha seleccionado para la síntesis una corriente constante de 2 mA.

El tiempo de síntesis galvanostática aplicando una densidad de corriente constante (mA cm⁻²) determinará el espesor de las películas, estando éste definido por una velocidad de formación de 400 mC·cm⁻²·μm⁻¹, tal y como ha sido descrito en la literatura para películas de polipirrol ^[144,150,151]. En nuestro caso, buscamos películas delgadas (espesor < 0.5 μm) de masa reproducible, lo que determina un tiempo de síntesis de 70 s.

III.I Síntesis de las películas de pPy/Pt

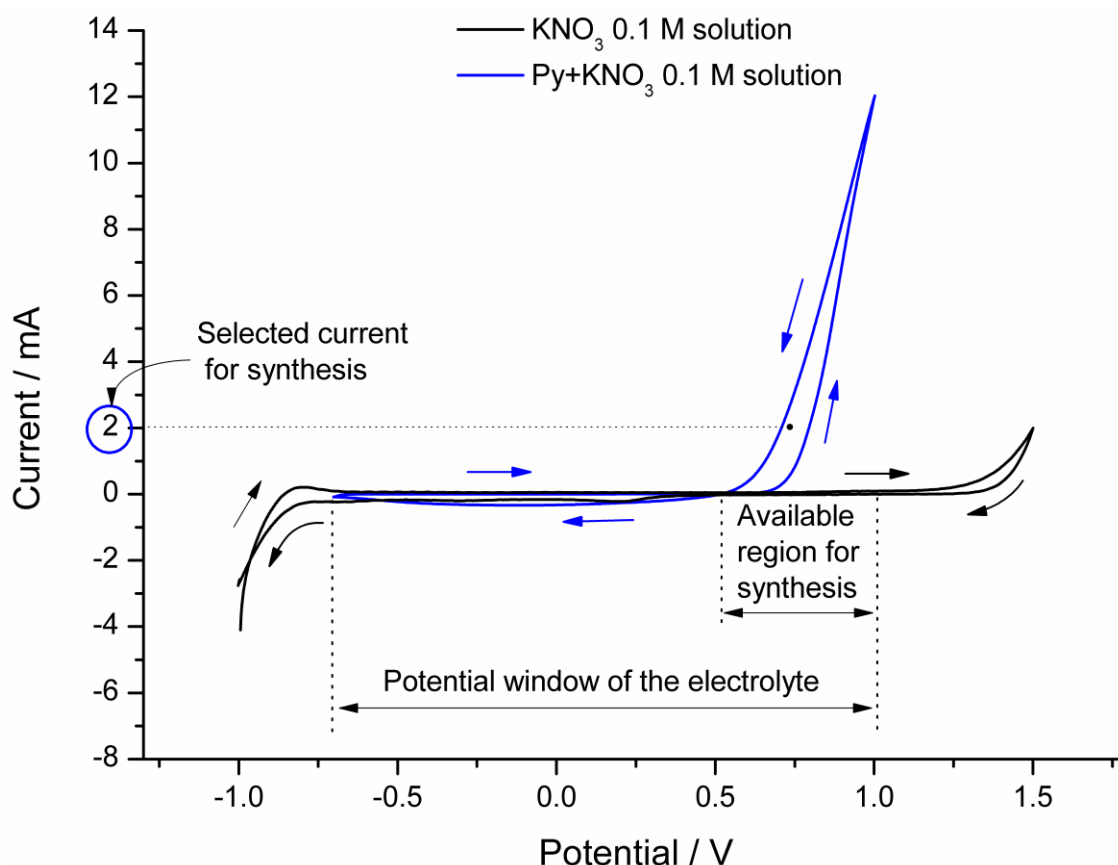


Figura 3.1. Respuestas voltamperométricas superpuestas obtenida tras realizar un barrido cíclico de potencial a una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M entre -1 y 1.5 V a una velocidad de barrido de 90 mV s^{-1} (línea negra). El voltamperograma muestra la región seleccionada como ventana de potencial preliminar, fuera de los procesos degradativos relacionados con el electrolito. La línea azul muestra la respuesta voltamperométrica obtenida tras realizar un barrido cíclico de potencial a una disolución acuosa de Py 0.1 M y KNO_3 0.1 M entre -0.7 y 1 V a una velocidad de barrido de 90 mV s^{-1} . El voltamperograma presenta el ciclo cerrado de nucleación característico del monómero, seleccionando una intensidad de corriente situada dentro de esa zona para la síntesis. Las flechas indican la dirección de construcción de la respuesta voltamperométrica durante el barrido de potencial.

III.I.2 Síntesis de las películas poliméricas.

Las películas de polipirrol utilizadas para cada serie experimental fueron sintetizadas bajo condiciones de electropolimerización galvanostática, mediante la aplicación de un flujo de corriente constante de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a un electrodo de Pt limpio de 1 cm^2 de área superficial total, sumergido en una disolución acuosa recién preparada de Py 0.1 M y KNO_3 0.1 M durante 70 s, siendo por tanto la carga total consumida durante la electropolimerización de 140 mC (denominada carga de polimerización).

La **Figura 3.2a** muestra las respuestas más divergentes obtenidas durante la síntesis de las 7 películas utilizadas para estudiar la influencia de la concentración de

electrolito en las diferentes respuestas electroquímicas. La **Figura 3.2b** muestra las respuestas más divergentes obtenidas durante la síntesis de las 10 películas utilizadas para estudiar la influencia de la temperatura, y la **Figura 3.2c** muestra las respuestas más divergentes obtenidas durante la síntesis de las 4 películas utilizadas para estudiar la influencia de la velocidad de barrido. En todos los casos las respuestas muestran un pico inicial de potencial correspondiente a la oxidación del monómero y a la nucleación del polímero ^[51], tras el cual el potencial cae hasta un valor que permanece constante con el tiempo de polimerización.

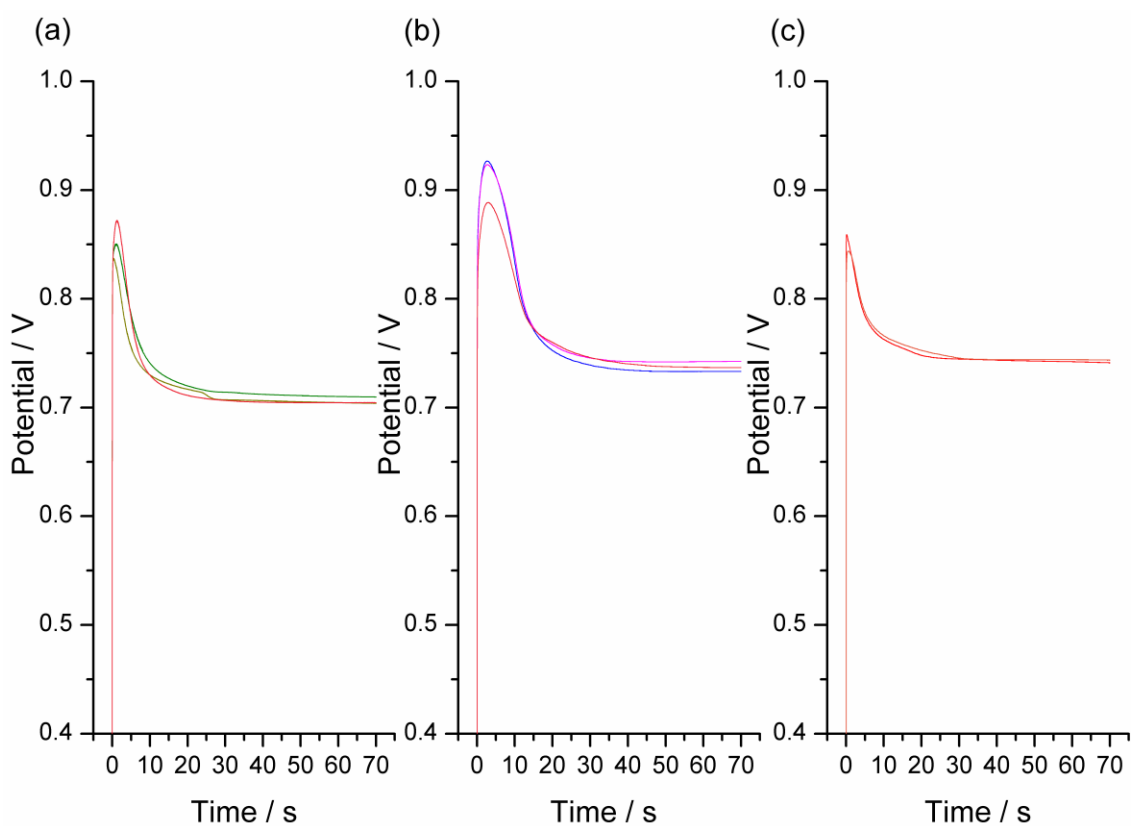


Figura 3.2. Respuestas cronopotenciométricas más divergentes obtenidas durante la electropolimerización galvanostática de las (a) 7 películas utilizadas para estudiar la influencia de la concentración de electrolito, (b) 10 películas utilizadas para estudiar la influencia de la temperatura y (c) 4 películas utilizadas para estudiar la influencia de la velocidad de barrido. Las diferentes películas de polipirrol se sintetizaron sobre un electrodo de Pt inmerso en una disolución acuosa de pirrol 0.1 M y KNO_3 0.1 M mediante el flujo de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 70 s.

III.I.3 Control voltamperométrico de las películas tras la síntesis.

Tras la electrosíntesis de las películas cada electrodo de Pt, ya recubierto de una delgada capa de polímero, es sumergido en agua destilada ultrapura para limpiarlo y

III.I Síntesis de las películas de pPy/Pt

transferido a una nueva celda electroquímica que contiene una disolución acuosa de NaCl 0.1 M.

Allí la película es sometida a barridos consecutivos de potencial utilizando la misma ventana de potencial que se empleó más arriba para la disolución del monómero. La **Figura 3.3a** representa la respuesta voltamperométrica de una película de pPy/Pt recién sintetizada, mostrando en sus extremos una subida en las intensidades de corriente, relacionadas con los procesos irreversibles que fomentan la degradación de la película [77,148]. En el voltamperograma obtenido de la película, se puede acotar la ventana de potencial para obtener un voltamperograma estacionario en el que se observen claramente los procesos de oxidación y reducción, y a su vez minimizando los procesos irreversibles (**Figura 3.3b**). Se puede conocer la irreversibilidad del sistema atendiendo a la carga irreversible presente en los culovoltagramas, y así comprobar que esa minimización es efectiva (**Figuras 3.3a'** y **3.3b'**).

Los voltamperogramas de control se hacen en la ventana de potencial de -0.35 V y 0.25 V a una velocidad de barrido constante de 90 mV s⁻¹. La **Figura 3.4** muestra los controles voltamperométricos obtenidos a las películas utilizadas durante el estudio de la influencia de la concentración de electrolito (**Figura 3.4a**), de la temperatura (**Figura 3.4b**) y de la velocidad de barrido (**Figura 3.4c**). Las respuestas culovoltamétricas correspondientes, obtenidas mediante la integración de los voltamperogramas se muestran, respectivamente, en las **Figura 3.4a'**, **3.4b'** y **3.4c'**. Las respuestas se superponen a partir del tercer ciclo (respuesta estacionaria), lo que garantiza la eliminación de cualquier tipo de memoria estructural desde la síntesis que tuviera el material así como el reemplazo de los iones NO₃⁻ presentes durante la síntesis por los nuevos iones Cl⁻ [152-154]. Las respuestas voltamperométricas y culovoltamétricas obtenidas se utilizarán como referencia, o control.

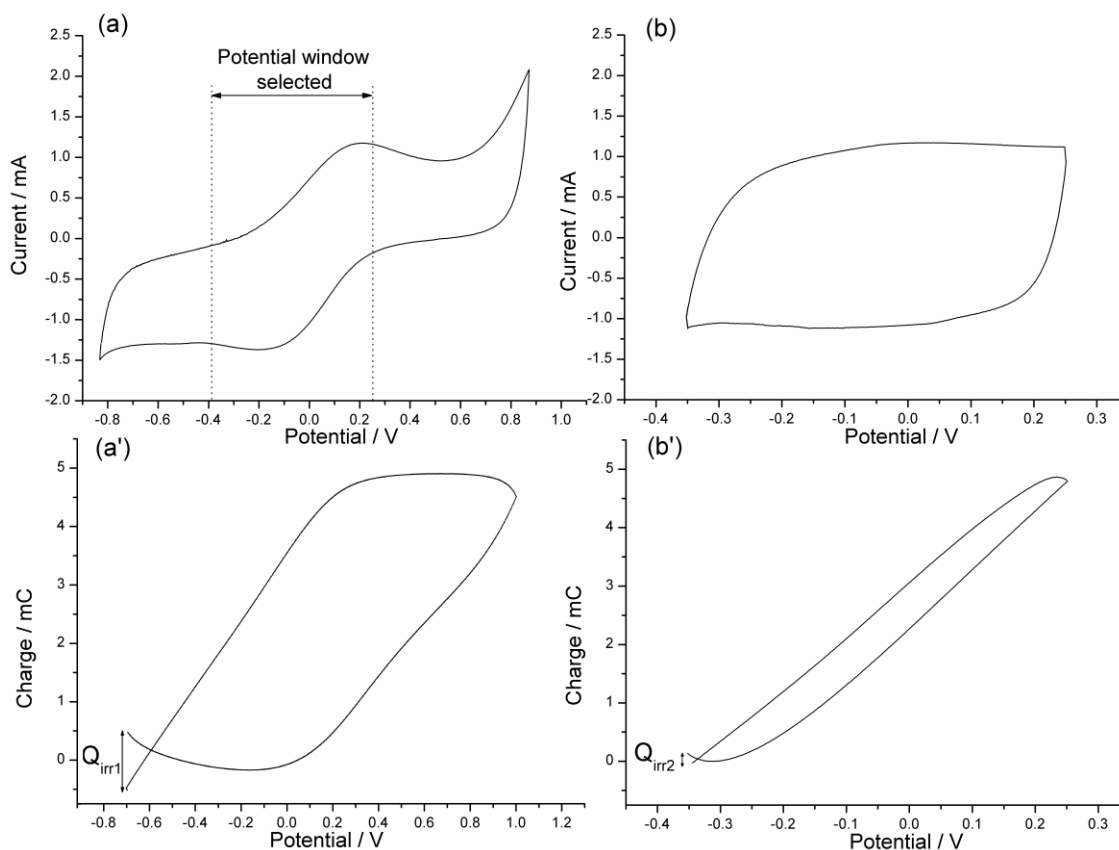


Figura 3.3. (a) Respuesta voltamperométrica obtenida tras realizar un barrido cíclico de potencial a una película de pPy/Pt entre -0.8 y 1 V a una velocidad de barrido de 90 mV s^{-1} . El voltamperograma muestra la región seleccionada como ventana de potencial preliminar. (b) Respuesta voltamperométrica obtenida tras realizar un barrido cíclico de potencial a una película de pPy/Pt entre -0.35 y 0.25 V a una velocidad de barrido de 90 mV s^{-1} . (a') Respuesta culovoltamétrica obtenida mediante integración de la Figura 3.3a. (b') Respuesta culovoltamétrica obtenida mediante integración de la Figura 3.3b. Se observa cómo la carga irreversible obtenida en la Figura 3.3a (Q_{irr1}) es mucho mayor que la obtenida en la Figura 3.3b (Q_{irr2}), consiguiéndose una minimización los procesos irreversibles.

Los diferentes controles a lo largo de las distintas series experimentales permiten comprobar el estado de las películas. Mientras los controles se superpongan y la carga reversible obtenida de los culovoltagramas (carga de almacenamiento) presente una variación menor del 5%, la película es adecuada para seguir los experimentos de la serie. Tras el barrido de control, se determina la masa de la película mediante el uso de una balanza de microprecisión. Los controles voltamperométricos y la determinación de la masa permite garantizar que el material empleado a lo largo de las series experimentales siempre sea el mismo.

III.I Síntesis de las películas de pPy/Pt

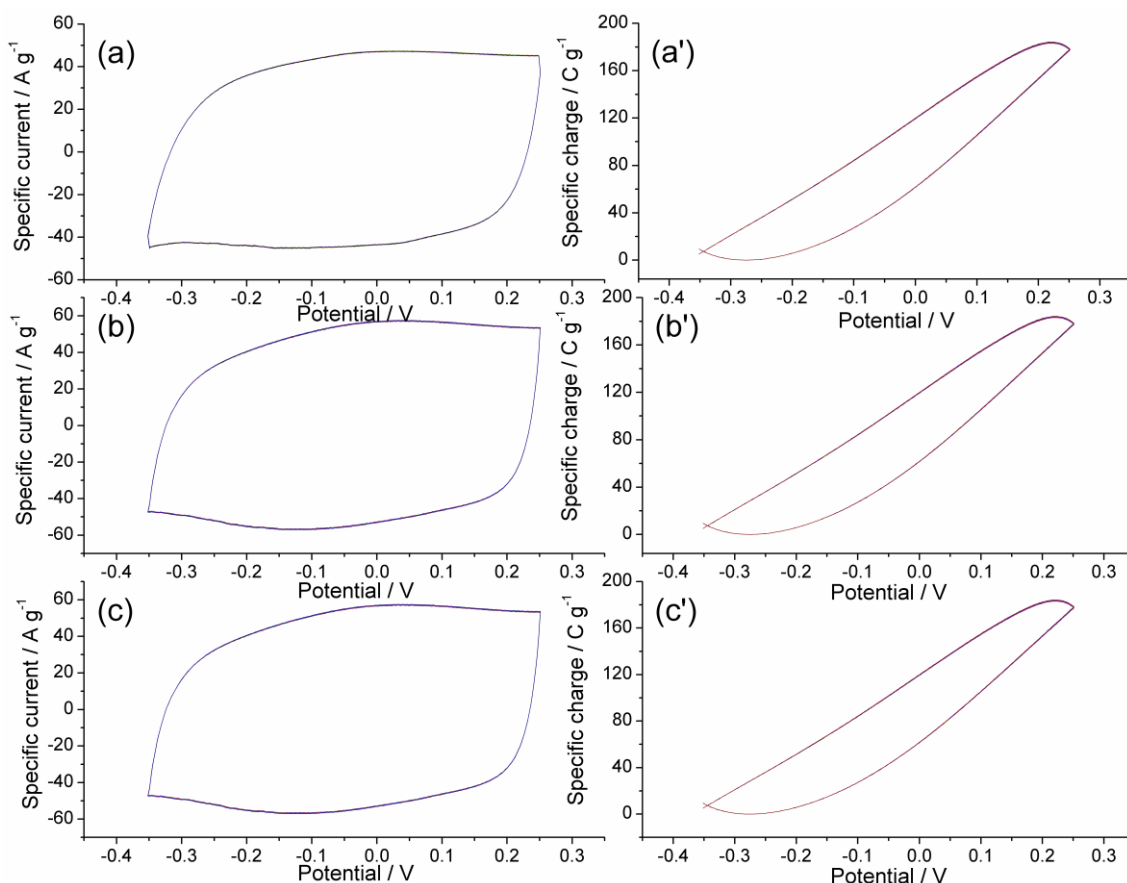


Figura 3.4. Respuestas voltamperométricas estacionarias de control obtenidas y superpuestas para cada una de las películas de pPy/Pt recién sintetizadas utilizadas posteriormente para estudiar la influencia de **(a)** la concentración de electrolito, **(b)** la temperatura y **(c)** la velocidad de barrido tras tres ciclos consecutivos de potencial entre -0.35 y 0.25 V a 90 mV s^{-1} en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M a temperatura ambiente. Culovoltagramas de control obtenidos mediante la integración de los voltamperogramas de control para las películas utilizadas para estudiar la influencia de **(a')** la concentración de electrolito, **(b')** la temperatura y **(c')** la velocidad de barrido.

La **Tabla 3.1** muestra los valores medios de los potenciales de síntesis. En todos los casos el potencial se encuentra dentro del rango de potenciales en el que se evitan los procesos degradativos (**Figura 3.1b**). También recoge los valores de las masas de polipirrol obtenidas en las síntesis, así como la carga específica de polimerización (por unidad de masa generada) obtenida durante la síntesis y de almacenamiento (por unidad de masa del polímero) obtenida de los controles culovoltamétricos y los espesores relacionados.

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Serie experimental	Potencial de síntesis	Masa promedio	Carga específica de polimerización	Carga específica de almacenamiento	Espesor estimado
Influencia química	0.705 ± 0.003 V	25.3 ± 0.2 µg	5.53 ± 0.04 mC µg ⁻¹	1.83 ± 0.02 mC µg ⁻¹	0.35 µm ± 0.002 µm
Influencia térmica	0.742 ± 0.005 V	24.4 ± 0.3 µg	5.73 ± 0.07 mC µg ⁻¹	1.89 ± 0.06 mC µg ⁻¹	0.35 µm ± 0.002 µm
Influencia eléctrica	0.754 ± 0.001 V	26.1 ± 0.2 µg	5.36 ± 0.04 mC µg ⁻¹	1.81 ± 0.03 mC µg ⁻¹	0.35 µm ± 0.002 µm

Tabla 3.1. Valores de potencial, masa, carga específica y espesor medios obtenidos para las películas de pPy/Pt.

Tanto las bajas desviaciones de carga y masa conseguidas (**Tabla 3.1**), como la gran superposición de los voltamperogramas y culovoltogramas representados en la **Figura 3.4** indican la alta reproducibilidad de la metodología experimental empleada durante la síntesis de las películas de pPy/Pt. Estos resultados corroboran que se empleó el mismo material (películas iguales de misma masa y electroactividad) durante el estudio completo de la influencia de la variable para cada serie experimental.

III. II. Influencia de la concentración de electrolito.

Durante esta sección se describe el procedimiento experimental utilizado y los resultados alcanzados durante el estudio, mediante voltamperometría cíclica, ondas cuadradas de potencial y ondas cuadradas de corriente, de la influencia de la concentración de electrolito en las reacciones electroquímicas del polipirrol.

III.II.1 Metodología experimental.

La influencia de la concentración de electrolito en las reacciones electroquímicas del polipirrol se estudia a través de los siguientes pasos:

1. Después del control voltamperométrico realizado tras la síntesis, el electrodo de pPy/Pt es transferido a una nueva celda electroquímica que contiene una disolución acuosa de NaCl 0.05 M.
2. (*Voltamperometría cíclica*) El electrodo es sometido a tres barridos consecutivos de potencial entre -0.35 V y 0.25 V a una velocidad de barrido constante de 90 mV s⁻¹ hasta obtener una respuesta voltamperométrica estacionaria.
3. (*Polarización*) El electrodo se reduce a un potencial constante de -0.1 V durante 6 segundos, para poder iniciar cada experimento desde el mismo estado reducido del material.
4. (*Cronoamperometría mediante saltos de potencial*) El electrodo es sometido a tres ondas cuadradas consecutivas de potencial de ±0.1 V, aplicando cada potencial durante 6 s, hasta obtener las respuestas cronoamperométricas estacionarias durante la oxidación y la reducción del material.
5. (*Cronopotenciometría mediante saltos de corriente*) El electrodo es sometido a tres ondas cuadradas consecutivas de corriente de ±1 mA, aplicando cada corriente durante 6 s, hasta obtener las respuestas cronopotenciométricas estacionarias durante la oxidación y la reducción del material.
6. (*Control*) El electrodo es transferido de nuevo a la celda electroquímica que contiene la disolución acuosa de NaCl 0.1 M (concentración de electrolito control) y sometido a un nuevo control voltamperométrico entre -0.35 V y 0.25 V a una velocidad de barrido constante de 90 mV s⁻¹ hasta obtener una respuesta voltamperométrica estacionaria.

El procedimiento se repite utilizando desde el paso 1 al paso 5 una concentración de electrolito diferente. Para estudiar la serie completa primero se aumenta y luego se disminuye la concentración: 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.075 y 0.05 M con el objeto de probar la reproducibilidad de las respuestas.

III.II.2 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas voltamperométricas.

La **Figura 3.5a** muestra la respuesta voltamperométrica estacionarias de las películas de pPy alcanzadas tras el tercer barrido de potencial consecutivo, para cada una de las concentraciones de electrolito estudiadas. Se observa cómo los picos de corriente catódico y anódico correspondientes al máximo de reducción y al de oxidación, respectivamente, incrementan su intensidad con la concentración del electrolito, disminuyendo durante la posterior disminución de la concentración de electrolito. Al final del ciclo se recuperan los valores iniciales sin mostrar ningún tipo de inercia electroquímica.

La **Figura 3.5b** muestra las respuestas culovoltamétricas estacionarias para cada una de las concentraciones estudiadas, obtenidas mediante la integración de las respuestas voltamperométricas mostradas en la **Figura 3.5a**. Se han normalizado tomando como origen el valor del mínimo de carga en cada caso, con objeto de poder compararse mediante superposición. Los incrementos de carga positivos representan la carga consumida durante las reacciones de oxidación, mientras que los incrementos de carga negativos representarían la carga consumida por las de reducción. Cada respuesta culovoltamétrica presenta un ciclo cerrado en la cual la carga de oxidación se iguala con la de reducción: la diferencia de carga entre el máximo y el mínimo culovoltamétrico define la *carga reversible* consumida por las reacciones reversibles de oxidación y de reducción de las películas de polipirrol bajo las condiciones experimentales estudiadas [78,153]. Esta carga aumenta para concentraciones de electrolito crecientes y disminuye para concentraciones de electrolito decrecientes. Para cada culovoltograma la histéresis que se observa entre la rama ascendente que define la evolución de la carga de oxidación y la rama descendente que define la carga de

III.II Influencia de la concentración de electrolito

reducción se debe tanto a los cambios estructurales inducidos por la reacción (oxidación-expansión y reducción-compactación), explicados anteriormente en el **Capítulo I** para los polímeros conductores, como al intercambio de moléculas de disolvente con el electrolito necesario para mantener la tensión osmótica, siendo éste un proceso físico que acompaña a la entrada electroquímica de iones en disolución [48,77,78,155].

Para las concentraciones de electrolito más altas cada respuesta culovoltamétrica muestra, a la izquierda del ciclo, una pequeña parte abierta indicando que parte de la carga se consume en procesos irreversibles paralelos a la reducción de la película. Esta *carga irreversible* es debida a la descarga de hidrógeno producida sobre la superficie del electrodo de platino en la interfaz Pt/polímero [153,156], y deja de estar presente al eliminar el platino, utilizando películas auto-soportadas como electrodos de trabajo [157].

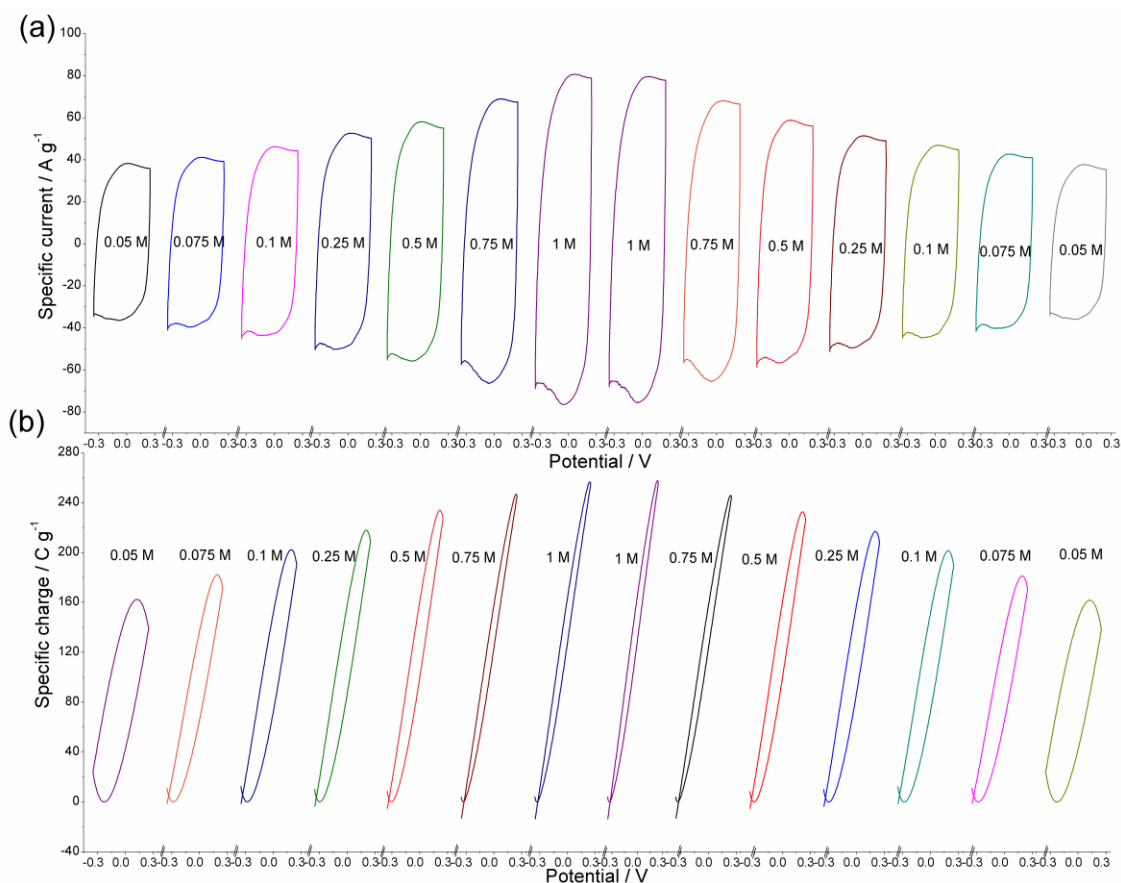


Figura 3.5. (a) Respuestas voltamperométricas estacionarias obtenidas tras tres barridos de potencial consecutivos, utilizando como límites de potencial -0.35 y 0.25 V a una velocidad de barrido de 90 mV s⁻¹, en diferentes disoluciones acuosas de NaCl con diferentes concentraciones. (b) Culovoltagramas obtenidos mediante la integración de las respuestas voltamperométricas.

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La **Figura 3.6** muestra los resultados de dos medidas voltamperométricas obtenidas a partir del electrodo de platino limpio bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y límites de potencial, sumergido en disoluciones acuosas de NaCl a las concentraciones de 0.05 y 1 M. A fin de comprobar la influencia del electrodo de platino en las medidas, se han superpuesto a aquellas obtenidas utilizando como electrodo de trabajo el pPy/Pt. Se observa que el área encerrada por los voltamperogramas (la carga voltamperométrica) es para el electrodo de Pt un 2.1 y un 1.3% de la carga redox del polipirrol en las concentraciones 1 M y 0.05 M, respectivamente: la carga consumida por el electrodo de Pt se puede despreciar frente a la del polipirrol.

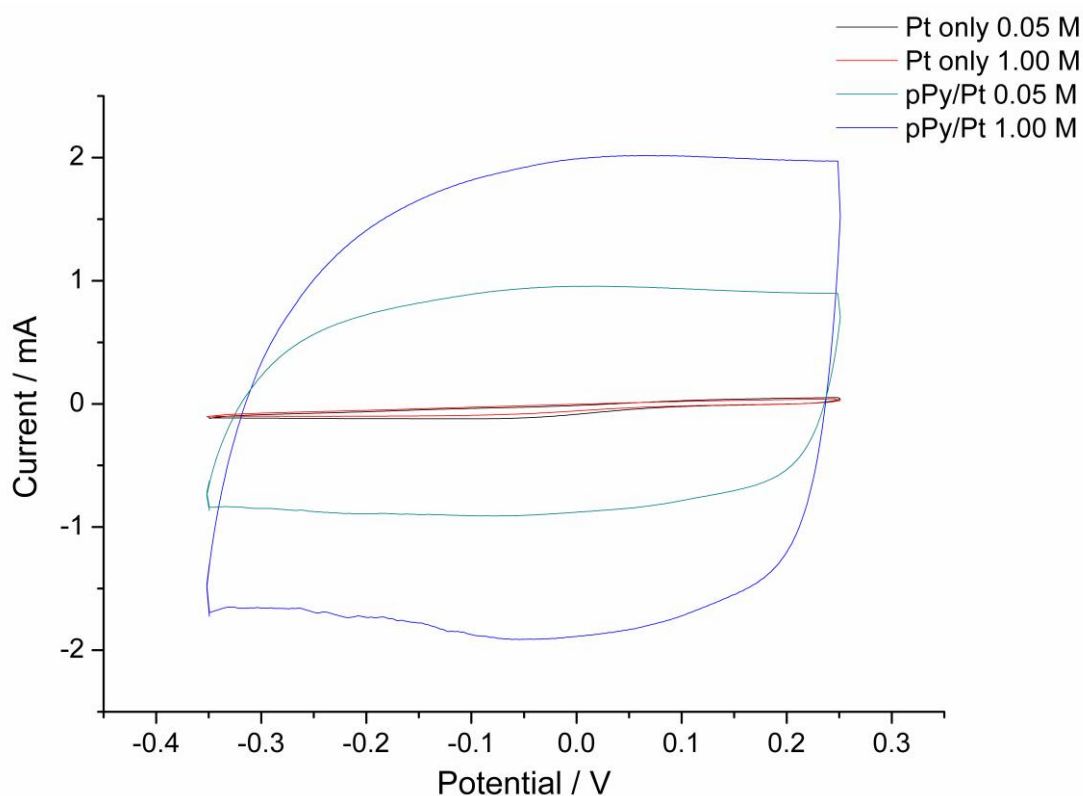


Figura 3.6. Respuestas voltamperométricas obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales en una disolución acuosa de NaCl 0.05 y 1 M de un electrodo de trabajo de Pt limpio y otro de Pt recubierto de una película de polipirrol.

III.II Influencia de la concentración de electrolito

III.II.3 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas cronoamperométricas.

El electrodo recubierto de polipirrol fue sometido a un potencial constante de -0.1 V durante 6 segundos, a fin de comenzar cada experimento de la serie experimental desde el mismo estado de reducción del material, tras lo cual se le aplicaron tres ondas cuadradas de potencial consecutivas (± 0.1 V aplicadas durante 6 s). Para cada concentración de electrolito estudiada se obtuvo una respuesta cronoamperométrica estacionaria del polipirrol a partir de la segunda onda cuadrada de potencial, garantizando de este modo la eliminación de cualquier posible memoria estructural previa del material. La **Figura 3.7** muestra, superpuestas, las respuestas cronoamperométricas estacionarias anódicas (**Figura 3.7a**) y catódicas (**Figura 3.7b**). Tanto el pico de corriente de oxidación al inicio del salto anódico, como el pico de reducción al inicio del salto de potencial catódico aumentan su intensidad para concentraciones de electrolito crecientes.

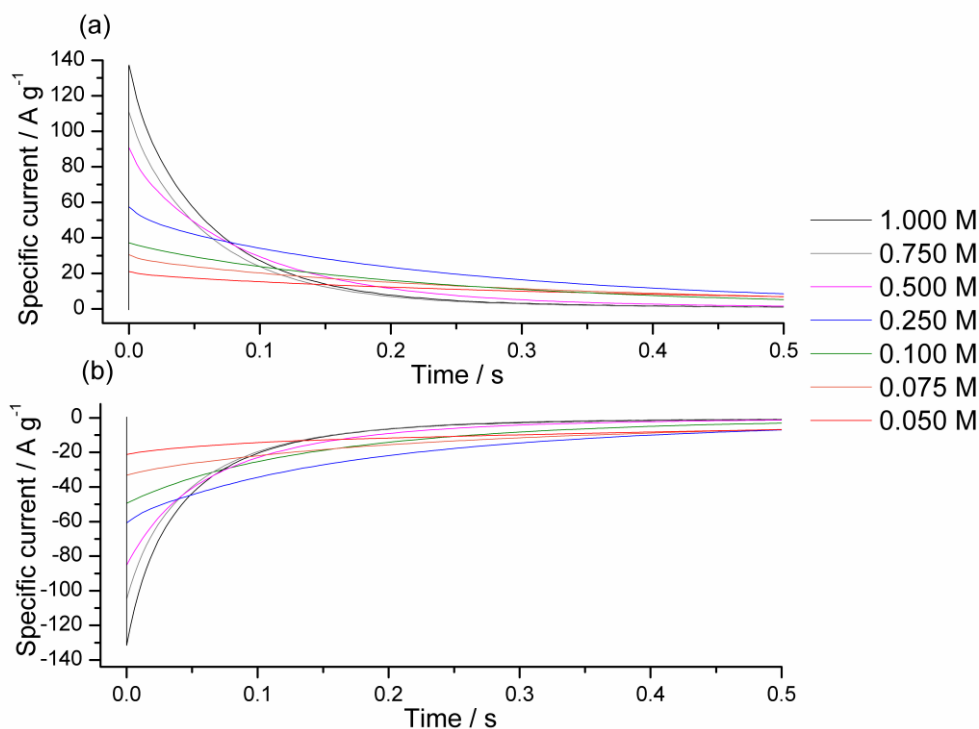


Figura 3.7. Respuestas cronoamperométricas obtenidas tras dos ondas cuadradas de potencial consecutivas para una película de pPy/Pt sumergida en diferentes disoluciones acuosas de NaCl, separadas en **(a)** respuesta anódica y **(b)** respuesta catódica. A fin de que la evolución del pico de corriente se pueda observar claramente, sólo se ha representado la mitad del primer segundo.

III.II.4 Influencia de la concentración de electrolito en las respuestas cronopotenciométricas.

El electrodo de platino cubierto de polipirrol fue sometido a continuación a tres ondas cuadradas de corriente consecutivas (± 1 mA aplicadas durante 6 s). Las respuestas cronopotenciométricas estacionarias se obtuvieron a partir de la segunda onda cuadrada, borrando desde ese momento cualquier tipo de memoria estructural que poseyera el material. La **Figura 3.8** muestra, superpuestas, las respuestas cronopotenciométricas anódicas y catódicas, respectivamente, obtenidas en diferentes concentraciones del electrolito. Las respuestas han sido normalizadas tomando como origen del potencial aquel en el que la corriente cambia de catódica a anódica (**Figura 3.8a**) o de anódica a catódica (**Figura 3.8b**). El potencial del polipirrol evoluciona durante las reacciones de oxidación (potencial anódico) y reducción (potencial catódico) a valores más bajos cuanto mayores son las concentraciones del electrolito.

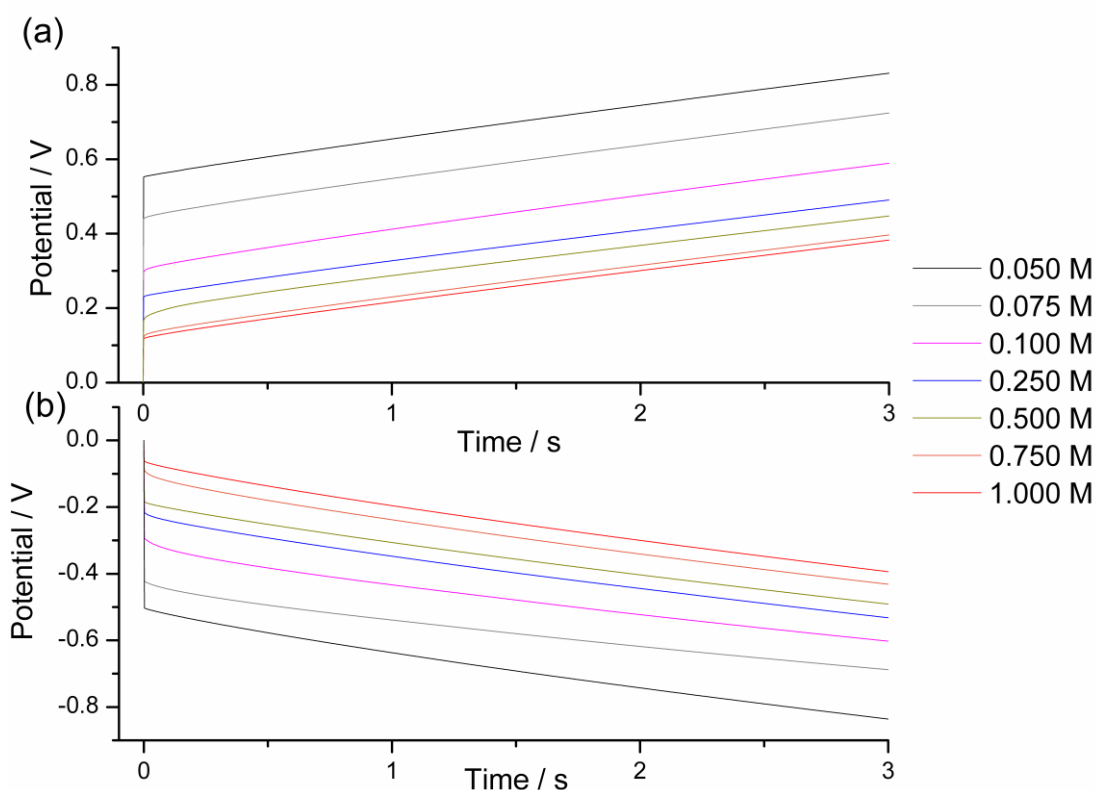


Figura 3.8. Respuestas cronopotenciométricas estacionarias obtenidas para una película de polipirrol en diferentes concentraciones de electrolito tras aplicarle ondas cuadradas de corriente de (a) +1 mA (respuesta anódica) y (b) -1 mA (respuesta catódica) durante 6 s cada una. El potencial de origen al comienzo de cada onda cuadrada es establecido como el origen de la variación de potencial. Para poder observar claramente la evolución del potencial del material sólo se muestran los primeros 3 segundos.

III.II Influencia de la concentración de electrolito

III.II.5 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental.

La **Figura 3.9a** muestra las respuestas voltamperométricas de control, obtenidas en la disolución acuosa de NaCl 0.1 M entre cada dos concentraciones consecutivas con el objeto de comprobar que la electroactividad de las películas permanece constante a lo largo de la serie. Se observa que las intensidades de los picos anódico y catódico, así como los potenciales relativos a los máximos de oxidación y de reducción permanecen constantes a lo largo de todos los controles realizados. La **Figura 3.9b** muestra las respuestas culovoltamétricas de control obtenidas por integración de los voltamperogramas de control que aparecen en la **Figura 3.9a**. La superposición de ambos controles reafirma que la electroactividad de las películas de polipirrol permanece constante durante toda la serie experimental.

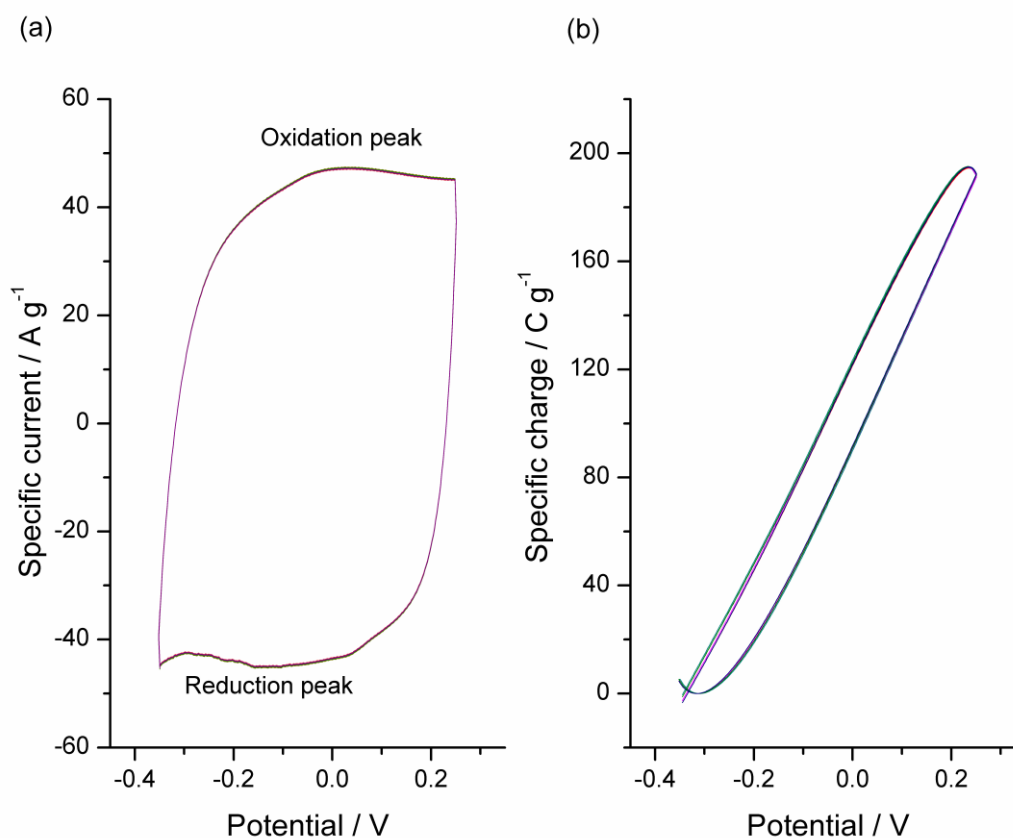


Figura 3.9. (a) Respuestas voltamperométricas de control obtenidas tras tres ciclos consecutivos de potencial entre -0.35 y 0.25 V a 90 mV s⁻¹ para alcanzar el estado estacionario en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M a temperatura ambiente. (b) Culovoltagramas de control obtenidos mediante la integración de los voltamperogramas de control.

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para garantizar la reproducibilidad de las experiencias, se estableció que, si la carga reversible obtenida de los culovoltogramas de control disminuía un 5% respecto al control realizado durante la síntesis, se consideraría que la película estaba parcialmente degradada y se procedería a sintetizar una nueva película que sustituiría a la anterior para poder continuar con la serie experimental. Como promedio, se sintetizó una película nueva tras el estudio de tres concentraciones consecutivas.

III. III. Influencia de la temperatura.

Durante esta sección se describe la secuencia de trabajo utilizada y los resultados obtenidos durante el estudio, mediante voltamperometría cíclica, ondas cuadradas de potencial y ondas cuadradas de corriente, de la influencia de la temperatura en las reacciones electroquímicas del polipirrol.

III.III.1 Metodología experimental.

El estudio de la influencia de la temperatura en las reacciones de oxidación/reducción del polipirrol se estudia empleando el mismo procedimiento descrito en la **Sección II** de este capítulo, con la salvedad de que la concentración de electrolito permanece siempre constante a un valor de 0.1 M, y que el procedimiento se repite utilizando durante el paso 1 una temperatura de trabajo diferente cada vez. La temperatura de trabajo se controla mediante un criotermostato en el que se introduce la celda electroquímica de tal forma que la parte de la celda que ocupa el volumen del electrolito y los electrodos está por debajo del nivel del líquido refrigerante dentro del baño termostático. Cada temperatura tarda en equilibrarse dentro de la celda unos 20 min. Las temperaturas se van variando primero de manera creciente, y luego decreciente, en los siguientes valores experimentales: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 y 5 °C. El rango de temperaturas escogido para el estudio de la capacidad de las reacciones electroquímicas del material como sensor térmico es mayor que la temperatura de congelación del electrolito de fondo, y menor que la temperatura en la que empieza a observarse la degradación del material ^[149]. La configuración experimental utilizada se muestra en la **Figura 3.10**. Entre dos temperaturas se comprueba el estado de la película de polipirrol en una segunda celda. La temperatura de control elegida fue la temperatura ambiente del laboratorio, 20 °C.

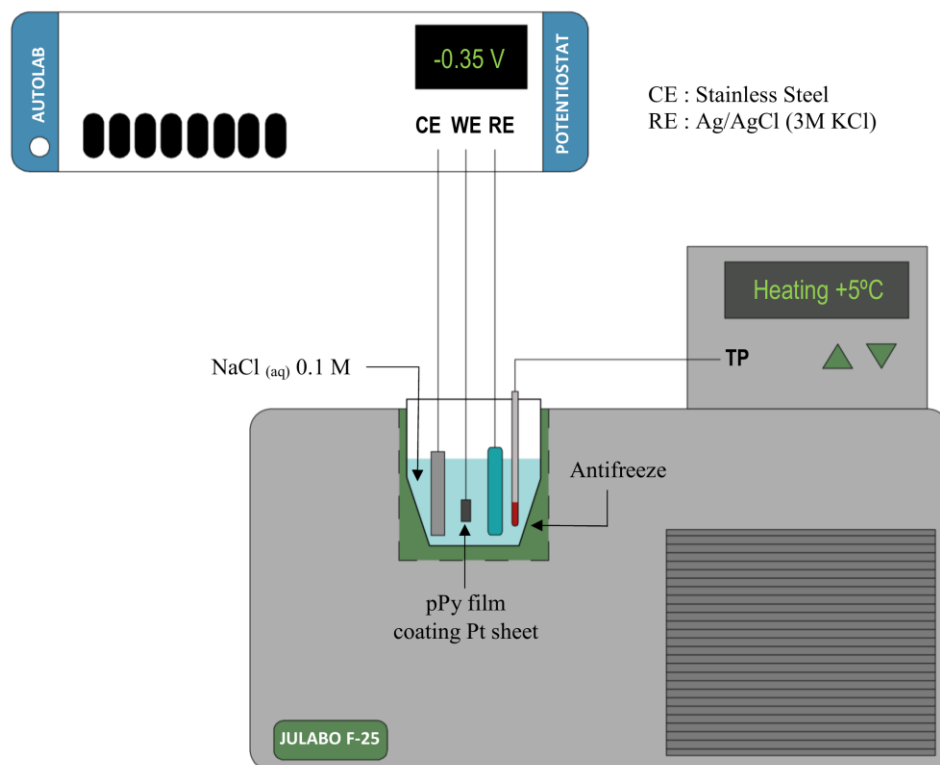


Figura 3.10. Esquema experimental utilizado durante la caracterización de las películas de pPy/Pt a diferentes temperaturas, donde TP (del inglés, *temperature probe*) es la sonda con la que se mide la temperatura interior de la celda electroquímica.

III.III.2 Influencia de la temperatura en las respuestas voltamperométricas.

La **Figura 3.11a** muestra las respuestas voltamperométricas estacionarias obtenidas tras someter a la película de polipirrol a tres barridos consecutivos de potencial en cada una de las temperaturas experimentales. Se observa un incremento de la intensidad de los picos de corriente anódica y catódica conforme aumenta la temperatura de trabajo, así como un posterior descenso de la intensidad conforme la temperatura disminuye. Las respuestas son simétricas.

La **Figura 3.11b** muestra las respuestas culovoltamétricas obtenidas por integración de los voltamperogramas de la **Figura 3.11a**. Se puede observar en ellas cómo las cargas consumidas por la reacción reversible de oxidación/reducción del polipirrol aumentan con la temperatura de trabajo, disminuyendo de nuevo al bajar la temperatura. Los resultados son simétricos: se alcanzan los mismos valores de intensidad de corriente y de carga eléctrica consumida para una temperatura impuesta, sin importar si es alcanzada mediante la secuencia de calentamiento o de enfriamiento.

III.IV Influencia de la temperatura

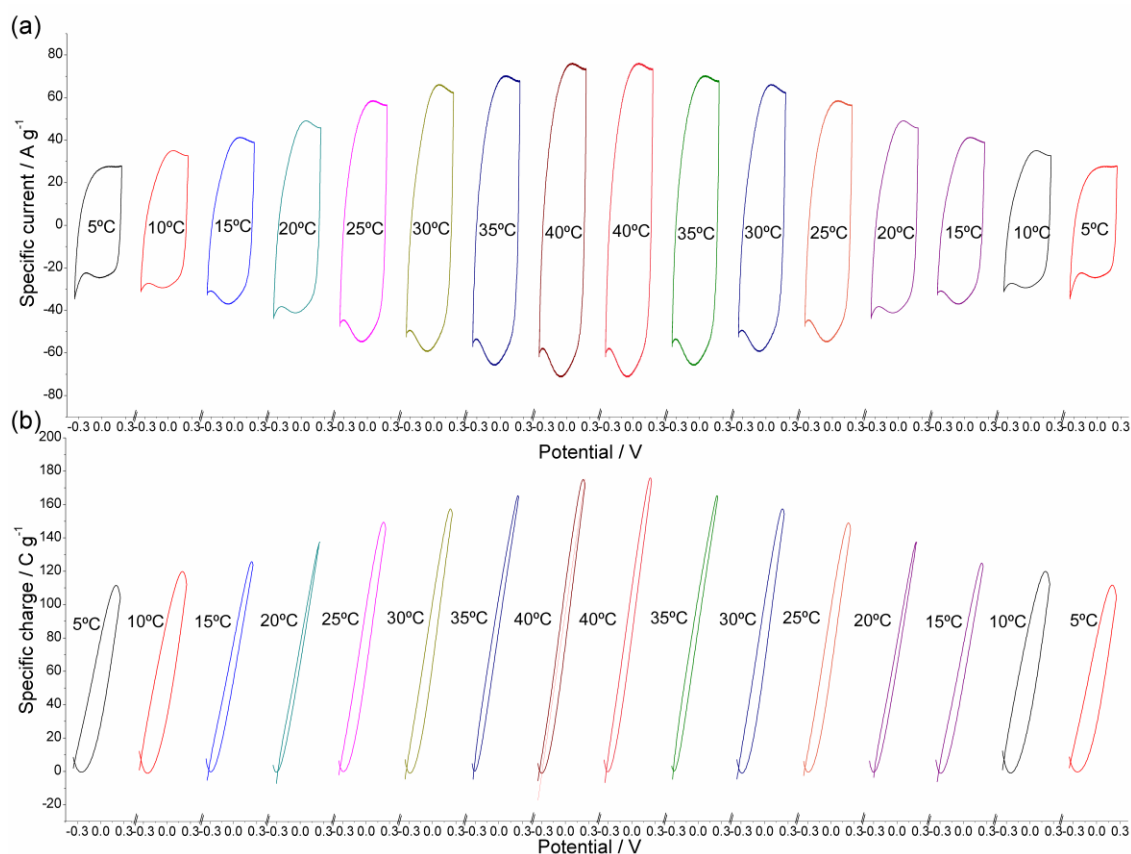


Figura 3.11. (a) Respuestas voltamperométricas estacionarias obtenidas tras tres barridos de potencial consecutivos, utilizando como límites de potencial -0.35 y 0.25 V a una velocidad de barrido de 90 mV s⁻¹, a diferentes temperaturas. (b) Culovoltagramas obtenidos mediante la integración de las respuestas voltamperométricas.

III.III.3 Influencia de la temperatura en las respuestas cronoamperométricas.

El electrodo recubierto de polipirrol fue polarizado potencioestáticamente a -0.1 V durante 6s, tras la cual el material reducido fue sometido a tres ondas cuadradas de potencial consecutivas (± 0.1 V aplicadas durante 6 s). Después de la segunda onda de potencial en cada una de las temperaturas estudiadas, las respuestas cronoamperométricas son estacionarias: cualquier memoria estructural previa que pudiera tener el polipirrol ha sido eliminada.

Las **Figuras 3.12a** y **3.12b** muestran la superposición de las respuestas cronoamperométricas estacionarias, durante el primer segundo, anódicas y catódicas, respectivamente, de la película de polipirrol a la tercera onda cuadrada de potencial consecutiva obtenidas en cada una de las temperaturas estudiadas. Los picos iniciales de corriente para ambas respuestas aumentan para temperaturas de trabajo crecientes.

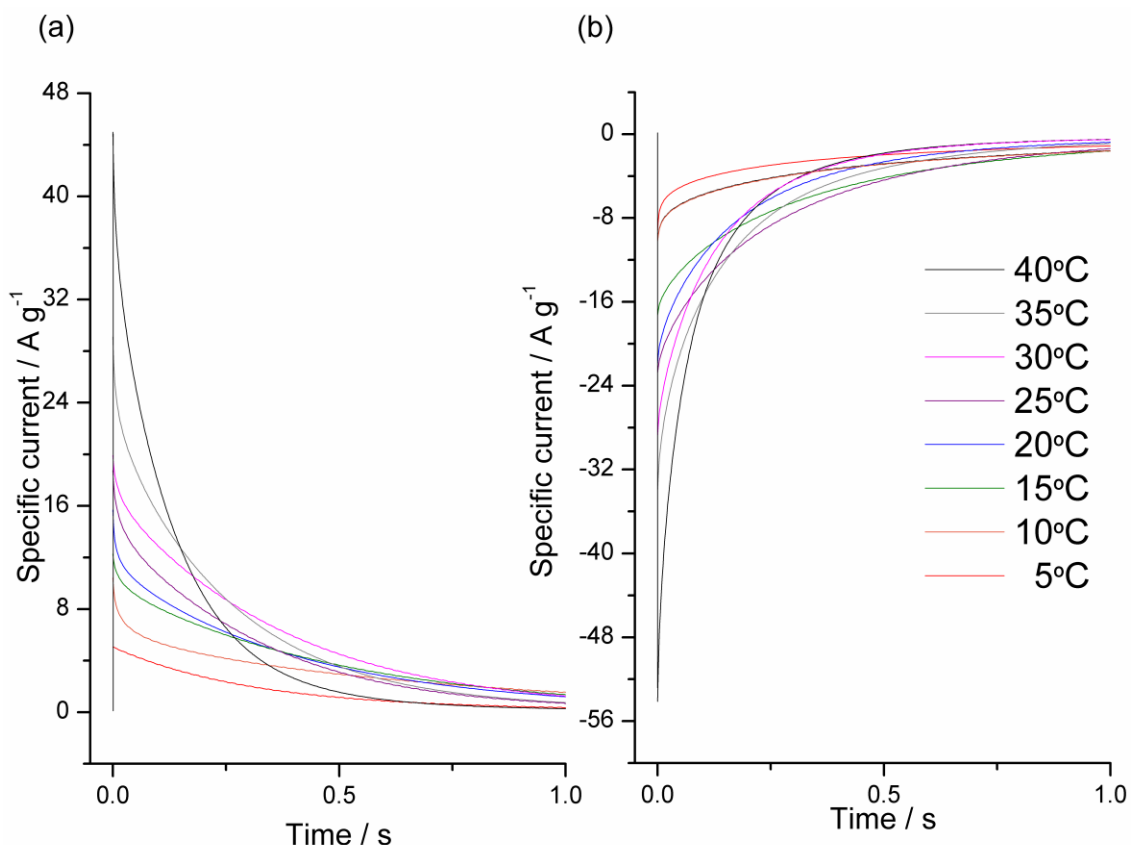


Figura 3.12. Respuestas cronoamperométricas estacionarias **(a)** anódica y **(b)** catódica obtenidas durante la aplicación de la tercera onda cuadrada de potencial consecutiva para una película de pPy/Pt a diferentes temperaturas de trabajo. Sólo el primer segundo es representado de manera que la evolución del pico de corriente se pueda observar claramente.

III.III.4 Influencia de la temperatura en las respuestas cronopotenciométricas.

El electrodo de pPy/Pt fue sometido a tres ondas cuadradas de corriente consecutivas (± 1 mA aplicadas durante 6 s). Se obtuvieron las respuestas cronopotenciométricas estacionarias durante la tercera onda, indicando que durante el primer proceso de oxidación/reducción se eliminó cualquier memoria estructural previa.

Las **Figuras 3.13a** y **3.13b** muestran, superpuestas, las respuestas cronopotenciométricas anódicas y catódicas, respectivamente, obtenidas en las diferentes temperaturas estudiadas. Los cronopotenciogramas han sido normalizados, tal y como en las respuestas cronopotenciométricas obtenidas durante la caracterización del material en distintas concentraciones del electrolito, tomando como origen (cero) del potencial el comienzo de cada cambio de potencial. A temperaturas crecientes el potencial del polipirrol evoluciona durante su oxidación, o durante su

III.IV Influencia de la temperatura

reducción, a valores tanto menores cuanto mayor es la temperatura experimental. Los valores de las evoluciones del potencial se reproducen cuando se van disminuyendo la temperatura.

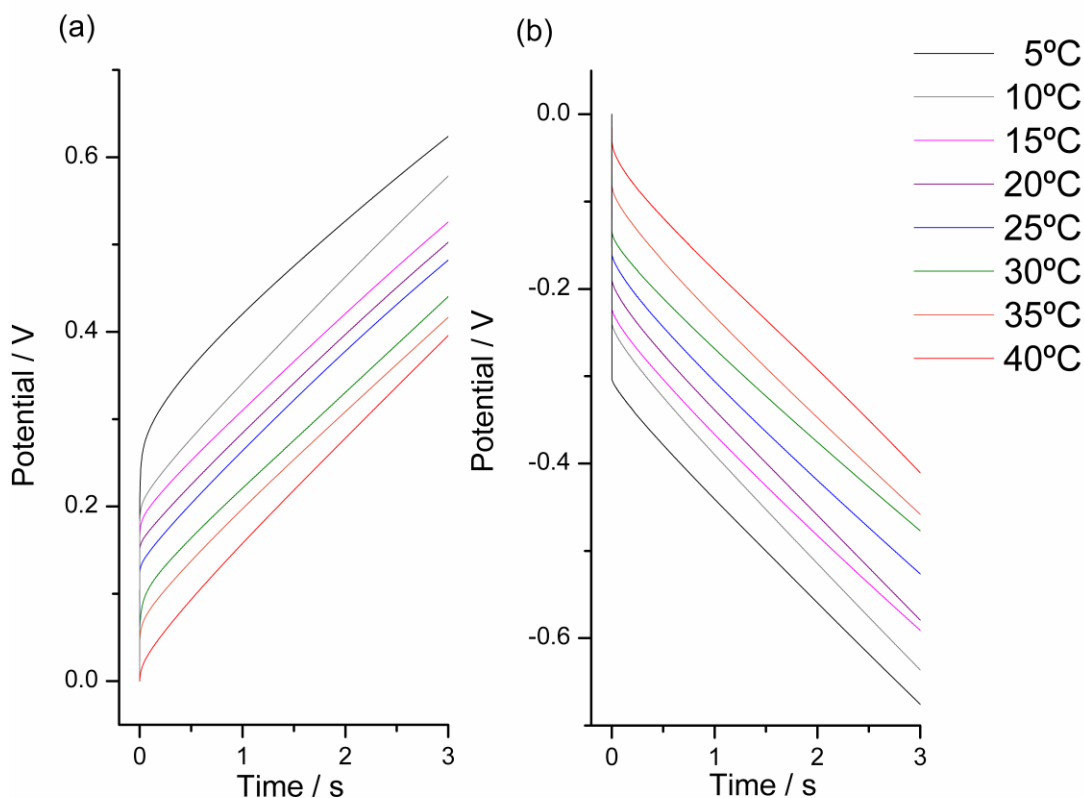


Figura 3.13. Respuestas cronopotenciométricas estacionarias obtenidas para una película de pPy/Pt tras aplicarle ondas cuadradas de corriente de (a) +1 mA y (b) -1 mA durante 6 s a diferentes temperaturas. El potencial de origen al comienzo de cada onda cuadrada es establecido como el origen de la variación de potencial. Sólo los primeros 3 segundos son representados para poder observar claramente la evolución del potencial del material.

III.III.5 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental.

Para comprobar si las diferentes temperaturas estudiadas ocasionaban reacciones paralelas irreversibles que originaran algún tipo de efecto estructural o de degradación en la electroactividad del material, invalidando las medidas tomadas, se realizó un control voltamperométrico antes y después del estudio de cada temperatura experimental.

La **Figura 3.14a** muestra, superpuestas, las respuestas voltamperométricas de control obtenidas para las películas empleadas a lo largo de la serie experimental, corroborando que la electroactividad del material permanece constante para todas las

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

temperaturas estudiadas. La **Figura 3.14b** muestra las respuestas culovoltamétricas de control obtenidas mediante la integración de los voltamperogramas de control que aparecen en la **Figura 3.14a**. Para garantizar la reproducibilidad de las medidas, se reemplazó la película de pPy/Pt por otra recién sintetizada cuando la carga reversible culovoltamétrica obtenida en el control tras una experiencia disminuye en más de un 5% respecto a la carga obtenida durante el control de la síntesis. De media se utilizó una película nueva tras el estudio de dos temperaturas consecutivas, particularmente tras el estudio de las temperaturas más altas.

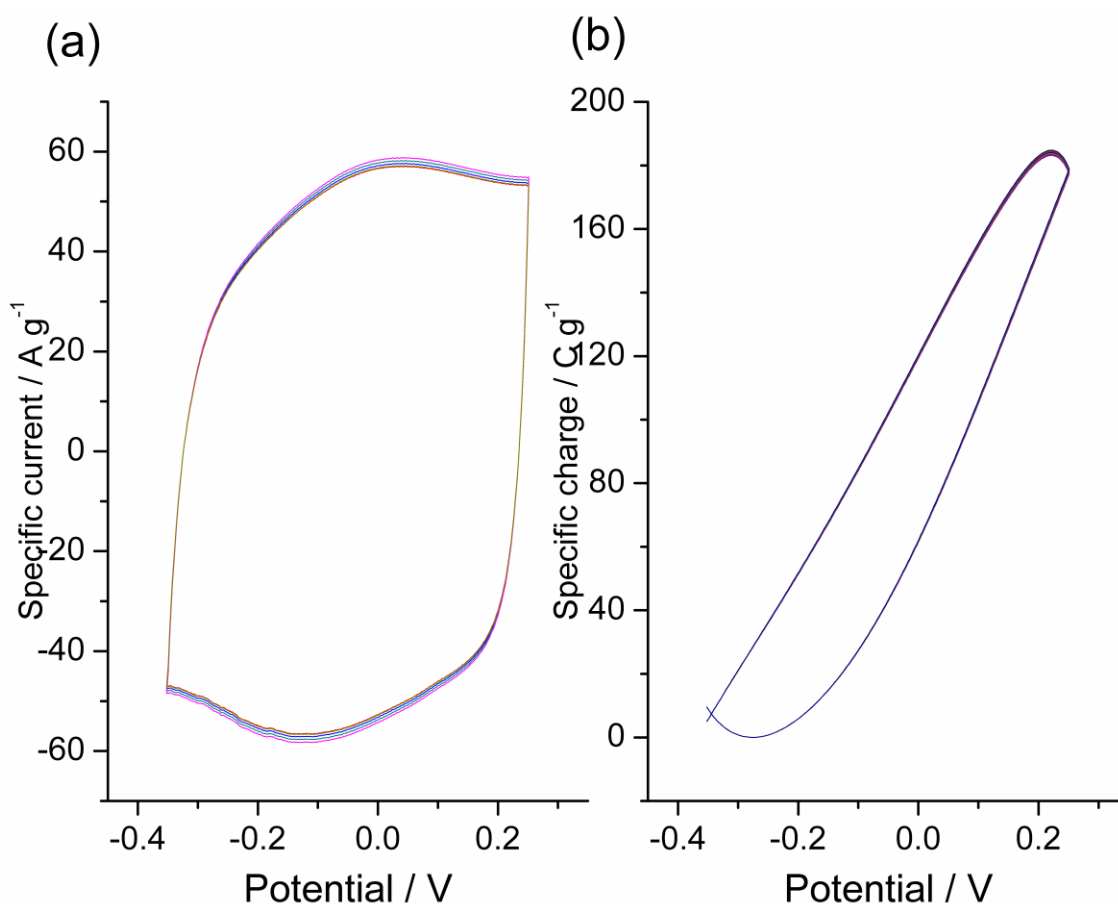


Figura 3.14. (a) Respuestas voltamperométricas de control obtenidas tras tres ciclos consecutivos de potencial entre -0.35 y 0.25 V a 90 mV s⁻¹ para alcanzar el estado estacionario en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M a temperatura ambiente. (b) Culovoltagramas de control obtenidos mediante la integración de los voltamperogramas de control.

III. IV. Influencia de la velocidad de barrido.

Durante esta sección se describe el procedimiento experimental seguido y los resultados obtenidos durante el estudio, mediante voltamperometría cíclica, de la influencia de la velocidad de barrido en las reacciones reversibles de oxidación/reducción del polipirrol.

III.IV.1 Metodología experimental.

Durante el estudio de la influencia de la velocidad de barrido en las respuestas voltamperométricas y culovoltamétricas del polipirrol se utilizó la siguiente metodología:

1. (*Voltamperometría cíclica*) Después del control voltamperométrico realizado tras la síntesis, el electrodo de pPy/Pt es sometido a tres barridos de potencial consecutivos entre -0.35 V y 0.20 V a una velocidad de barrido constante de 50 mV s⁻¹ en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M hasta obtener respuestas voltamperométricas estacionarias.
2. (*Control*) El electrodo se somete de nuevo a tres barridos cíclicos de potencial, en el mismo medio, pero esta vez a una velocidad de barrido de 90 mV s⁻¹ (velocidad de barrido control), hasta obtener de nuevo respuestas voltamperométricas estacionarias (voltamperograma de control).

El procedimiento se repite utilizando durante el paso 1 una velocidad diferente de barrido cada vez: 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 150, 130, 110, 90, 70, 50 mV s⁻¹.

III.IV.2 Influencia de la velocidad de barrido en las respuestas voltamperométricas.

La **Figura 3.15a** muestra las respuestas voltamperométricas estacionarias de las películas de pPy/Pt obtenidas durante el tercer barrido de potencial consecutivo para cada velocidad de barrido estudiada. Se puede observar cómo la intensidad de corriente de los picos de oxidación y reducción aumentan al incrementar la velocidad de barrido. La **Figura 3.15b** muestra, superpuestas, las respuestas culovoltamétricas (Q/E) obtenidas por integración de los voltamperogramas tomando el mínimo de cada una como el origen de las cargas. La carga reversible consumida por la

oxidación/reducción del polipirrol correspondiente a los distintos máximos aumenta conforme disminuye la velocidad de barrido.

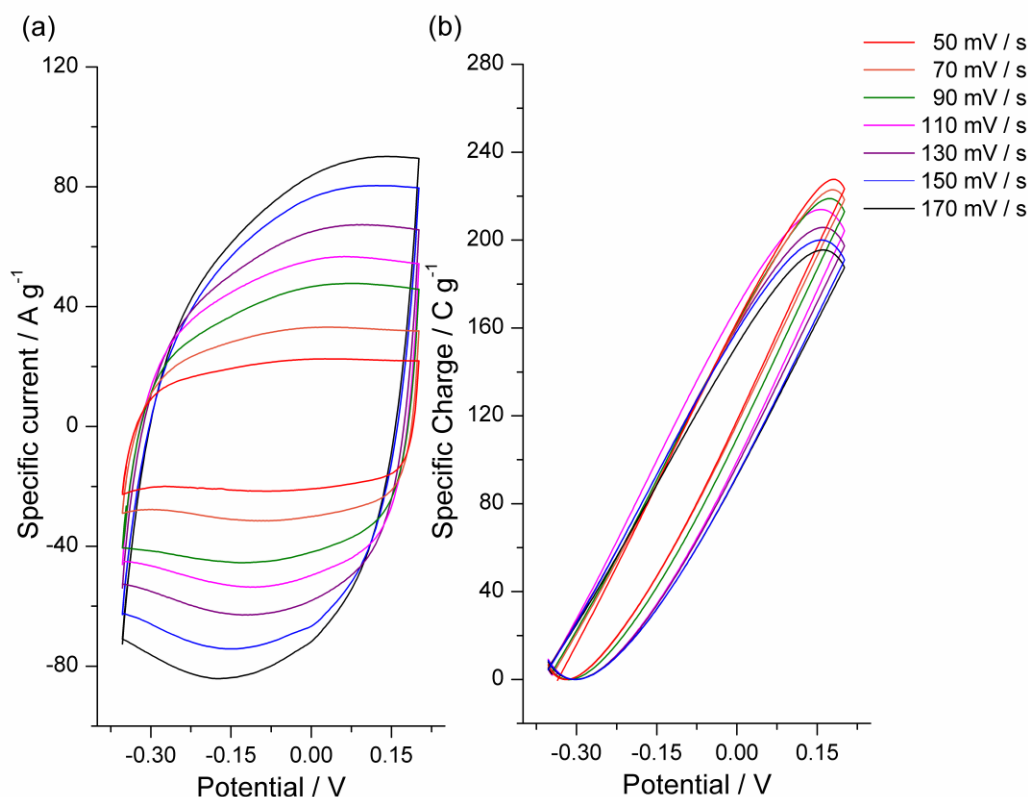


Figura 3.15. (a) Respuestas voltamperométricas estacionarias obtenidas tras tres barridos de potencial consecutivos, utilizando como límites de potencial -0.35 y 0.20 V en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M a diferentes velocidades de barrido. (b) Culovoltagramas obtenidos mediante la integración de las respuestas voltamperométricas.

III.IV.3 Control voltamperométrico de las películas durante la serie experimental

La **Figura 3.16a** muestra los controles voltamperométricos obtenidos entre cada dos velocidades de barrido estudiadas. Puede comprobarse que durante todos los controles realizados las intensidades de los picos anódico y catódico, así como los potenciales relativos a los máximos de oxidación y los mínimos de reducción permanecen constantes, garantizando la electroactividad constante del material a lo largo de la serie experimental. Como en las caracterizaciones anteriores, cuando las cargas reversibles obtenidas de las respuestas culovoltamétricas (**Figura 3.16b**) difiere más de un 5% de aquella obtenida del culovoltagrama de control realizado tras la síntesis de la película se reemplaza por otra recién sintetizada antes de continuar la

III.IV Influencia de la velocidad de barrido

serie experimental. Se realizó la síntesis de una nueva película y el reemplazo de la anterior tras someter a la película a una media de 20 barridos cíclicos de potencial, principalmente a las velocidades de barrido menores.

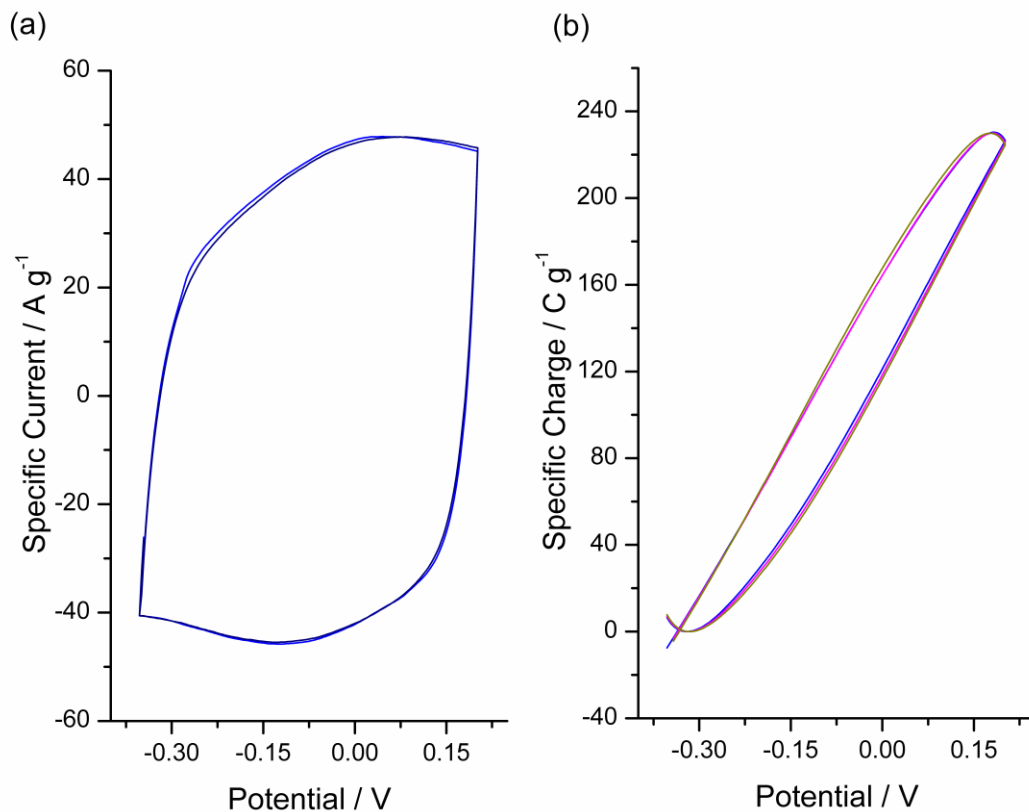


Figura 3.16. (a) Respuestas voltamperométricas de control obtenidas tras tres ciclos consecutivos de potencial entre -0.35 y 0.25 V a 90 mV s^{-1} para alcanzar el estado estacionario en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M a temperatura ambiente. (b) Culovoltagramas de control obtenidos mediante la integración de los voltamperogramas de control.

Capítulo IV. Discusión de los resultados experimentales

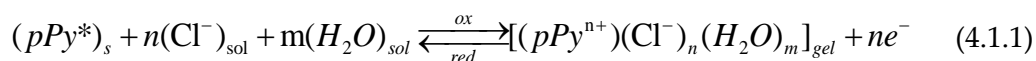
A lo largo de este capítulo se discuten las capacidades sensoras de las reacciones electroquímicas del polipirrol, en base a los resultados experimentales obtenidos durante el capítulo anterior. Se comenzará en la **Sección I** con una introducción teórica presentando el desarrollo de las diferentes ecuaciones sensoras generales. La carga consumida por la reacción, la evolución del potencial y la energía consumida por la reacción serán las magnitudes sensoras de las variables experimentales para cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas (barridos de potencial, saltos de potencial y saltos de corriente). Durante la **Sección II**, se comprobará y discutirá el grado de ajuste de las ecuaciones sensoras con los resultados experimentales. Se discutirá la influencia de la concentración en cada una de las magnitudes sensoras, discutiendo los procesos que tienen lugar en el polímero conductor así como su analogía con los procesos biológicos. Durante la **Sección III** se realizará una discusión similar respecto a la capacidad de las reacciones del polipirrol para responder y sentir la temperatura de reacción. En la **Sección IV** se discutirá la capacidad de las reacciones para sentir la velocidad de barrido impuesta. La **Sección V** presentará las analogías con los procesos biológicos encontradas a lo largo de la discusión y, por último, durante la **Sección VI** se mostrarán las posibles aplicaciones tecnológicas futuras que podrían inspirar los resultados discutidos.

IV.I. Desarrollo teórico

Durante esta sección se presenta el desarrollo teórico de las ecuaciones generales para las diferentes magnitudes sensoras, comenzando por la carga consumida, después el potencial, y por último la energía, desarrollando una ecuación diferente para cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas (barridos de potencial, ondas cuadradas de potencial y ondas cuadradas de corriente).

IV.I.1 Reacciones electroquímicas del polipirrol y actuación cooperativa de las máquinas moleculares que lo constituyen.

La variación lineal de las dimensiones de una película cualquiera de pPy con la carga eléctrica durante los procesos de dopado-p y desdopado-p (*p-doping/p-dedoping*) [156,158] estudiado mediante el método de reflexión de haz láser (*bending beam method*) [159-161] junto al análisis XPS (del inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*) de la película tanto en su estado oxidado como después de reducirla [152] corroboran que la oxidación/reducción del polímero fuerza el intercambio de aniones con el electrolito. Estas reacciones pueden escribirse, de manera análoga a la ecuación (1.1) que aparece en el **Capítulo I**, de la siguiente manera:



Donde pPy^* representa a los centros activos de las cadenas de polipirrol que forman parte de la película, entendidos como aquellos puntos en los que se generará una carga positiva (en este caso un polarón) durante la oxidación de la película; Cl^- , a los aniones intercambiados entre la película polimérica y el electrolito para mantener la electroneutralidad durante la reacción; H_2O a las moléculas de agua intercambiadas entre la película y el electrolito para mantener el equilibrio osmótico; el subíndice *gel* indica que la película oxidada es un gel denso; *s* indica el estado sólido de las cadenas poliméricas ideales en estado reducido; *n* es el número de electrones extraídos o inyectados, siendo igual al número de cargas positivas generadas o destruidas en las cadenas de pPy, así como al número de contraiones monovalentes Cl^- intercambiados para compensar dichas cargas positivas; y *m* es el número de moléculas de disolvente intercambiadas con el disolvente.

IV.I Desarrollo teórico

Como se explicó en el **Capítulo I** para los polímeros conductores en general, las semirreacciones electroquímicas reversibles de las cadenas de polipirrol conllevan una serie de cambios conformacionales moleculares que provocan cambios estructurales macroscópicos (expansión, contracción, compactación y relajación) [87,135,162]. Los movimientos conformacionales reversibles las cadenas poliméricas originados por las reacciones reversibles hacen de cada cadena una máquina molecular electroquímica [163,164]. Teniendo en cuenta que cada semirreacción ocurre a través de n pasos consecutivos implicando la transferencia de un sólo electrón por paso, son máquinas moleculares multi-electrónicas [88].

Durante la oxidación/reducción de una película cada una de las cadenas constituyentes es un motor molecular. La actuación cooperativa de estas máquinas moleculares, durante la oxidación, genera el volumen libre necesario para alojar a los contraiones y a las moléculas de disolvente provenientes de la disolución necesarios para que ocurra la reacción: el volumen de la película aumenta durante su oxidación. Del mismo modo, durante la reducción, esta actuación cooperativa destruye este volumen libre, expulsando los contraiones y las moléculas de disolvente de nuevo hacia la disolución: el volumen de la película disminuye [158].

IV.I.2 Desarrollo teórico de las ecuaciones sensoras generales.

Partimos del principio sensor de las reacciones químicas enunciado en la introducción: *los sistemas reactivos sujetos a perturbaciones energéticas responden adaptando su energía de la reacción a las nuevas condiciones energéticas impuestas* [45,71]. Las perturbaciones energéticas son entendidas aquí como diferentes condiciones energéticas (térmicas, químicas, mecánicas, eléctricas) durante la reacción, es decir, diferentes variables que influyan en la velocidad de reacción.

La Cinética Química establece que la velocidad (R) la reacción (4.1.1) de oxidación puede escribirse como [165]:

$$R = k [Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta \left[\frac{\text{mol}}{\text{Ls}} \right] \quad (4.1.2)$$

Donde R es la velocidad de reacción (mol s^{-1}), k es la constante cinética de reacción y los superíndices α y β son los órdenes de reacción relativos a la concentración de contraiones, $[\text{Cl}^-]$, en disolución y a la concentración de centros activos, $[\text{pPy}^*]$, en la película de polímero, respectivamente.

De entre las variables energéticas posibles estudiamos la influencia de la temperatura, como perturbación de la energía térmica; la influencia de la concentración de electrolito, como perturbación de la energía química, y la influencia de la velocidad de barrido de potencial como perturbación de la energía eléctrica de trabajo. Estas perturbaciones energéticas deberían afectar, según el nuevo principio sensor, tanto a la energía eléctrica consumida U por las reacciones electroquímicas del polipirrol (o por cualquier dispositivo electroquímico construido con polipirrol) como a cualquiera de los componentes de esa energía eléctrica ^[47]:

$$U = Q \cdot E \quad (4.1.3)$$

Donde Q es la carga eléctrica consumida y E es el potencial alcanzado por el dispositivo electroquímico.

La ecuación (4.1.3) nos indicaría que, cuando la oxidación o reducción electroquímica del polipirrol ocurra como respuesta a un salto de potencial se esperaría que al repetirlo para distintos valores de la variable estudiada se consuman distintas cargas, que serán proporcionales (ecuación sensora) a los valores de la variable energética estudiada.

Cuando las reacciones del polipirrol (oxidación o reducción) ocurran consumiendo una carga constante, por ejemplo, mediante el flujo de una corriente constante durante un tiempo también constante, al repetirlo para distintos valores de la variable estudiada sería la evolución del potencial la que cambiaría en función de (sentiría) los valores de la variable energética estudiada.

IV.I.2.1 La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones de reacción

La reacción (4.1.1) sigue, como todas las reacciones electroquímicas, la ley de Faraday: la carga consumida durante la oxidación determina la disminución de la concentración de centros activos, $[\text{pPy}^*]$ ^[154]. Teniendo en cuenta que la reacción también provoca el cambio del volumen de la película, una referencia estable para la

IV.I Desarrollo teórico

concentración de centros activos independiente del tamaño y la forma del polímero será definiendo la carga por unidad de masa (ω , g⁻¹) de material seco y reducido:

$$[pPy^*] = \frac{Q}{VzF} = \frac{Q\rho}{\omega zF} = \frac{q\rho}{zF} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (4.1.4)$$

Donde V es el volumen de la película; ρ la densidad media del polímero; $q=Q\omega$, Cg⁻¹, es la carga específica (carga consumida por la reacción de la unidad de masa del polímero seco y reducido); z es la valencia de los centros activos, siendo 1 en este caso, y F la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para la semirreacción de oxidación la velocidad de reacción será la disminución de la concentración de centros activos de la película polimérica por unidad de tiempo, que será igual (reacción 4.1.1) al número de moles de electrones extraídos (positivos):

$$R = -\frac{\partial[pPy^*]}{\partial t} = -\frac{\partial\left(\frac{q\rho}{F}\right)}{\partial t} \left[\frac{\text{Cmol}}{\text{LCs}} \right] = \frac{\rho}{F} \frac{\partial q}{\partial t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{Ls}} \right] \quad (4.1.5)$$

A partir de las ecuaciones (4.1.3), (4.1.4) y (4.1.5) la velocidad de reacción queda redefinida como:

$$\frac{\rho}{F} \frac{\partial q}{\partial t} = k[Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta = k[Cl^-]^\alpha \left(\frac{q\rho}{F} \right)^\beta \quad (4.1.6)$$

Sustituyendo el coeficiente de reacción en función de la energía de activación y la temperatura y reagrupando términos obtenemos:

$$\frac{1}{q^\beta} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \quad (4.1.7)$$

La ecuación (4.1.7) relaciona la evolución de la carga con el tiempo de reacción con las distintas variables de reacción: concentración de electrolito y temperatura de trabajo. Pasando el δt al segundo miembro la ecuación pueden integrarse, estableciendo los límites de integración según la técnica electroquímica utilizada.

En el caso de la *voltamperometría cíclica*, el término izquierdo debe integrarse entre la carga tomada como punto de origen ($q=0$) de la respuesta cronoculométrica y la carga específica reversible consumida (q_R), definida anteriormente en el **Capítulo II** como la diferencia entre el máximo y mínimo del cronoculograma (**Figura 2.3**),

mientras que los límites de integración del término de la derecha sería el tiempo de inicio y fin del barrido de potencial (t_1 y t_2 , respectivamente).

En el caso de las *respuestas cronoamperométricas a los saltos de potencial*, el término de la izquierda se integra entre los valores de carga consumida por la reacción al comienzo y al final del pulso de potencial ($q=0$ a t_1 y $q=q_R$ a t_2 , respectivamente). El término de la derecha se integra entre esos mismos tiempos.

$$\int_0^{q_R} \frac{1}{q^\beta} dq = \int_{t_1}^{t_2} \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} dt \quad (4.1.8)$$

Por último, mediante la integración de ambos términos de la ecuación, se obtiene una nueva ecuación general entre la carga específica reversible (q_R) consumida durante la oxidación/reducción de la película sometida a ciclos de potencial o de corriente para distintos valores de las variables experimentales de trabajo:

$$q_R = \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (4.1.9)$$

La ecuación (4.1.9) es la primera de las ecuaciones sensoras generales desarrolladas a lo largo de la tesis (ver **Anexo B**), y describe cómo cambia la magnitud sensora, la carga reversible de reacción, con las diferentes variables de trabajo (temperatura y concentración del electrolito).

IV.I.2.2 El potencial como magnitud sensora de las condiciones de reacción.

Para las respuestas *cronopotenciométricas a los saltos de corriente constante*, la velocidad de reacción específica (velocidad por unidad de masa, ω , de polímero reducido y seco), r , puede ahora redefinirse de la siguiente manera:

$$r = \frac{It}{\omega Ft} = \frac{Q}{\omega Ft} = \frac{q}{Ft} = \frac{it}{Ft} \Rightarrow i = Fr \quad (4.1.10)$$

IV.I Desarrollo teórico

Donde $q = Q/w$ es la carga específica ($C\ g^{-1}$); $i = I/w$, es la corriente específica anódica, o catódica, constante que fluye a través del polímero reactivo; t es el tiempo de aplicación de ese pulso de corriente, F es la constante de Faraday y ω es la masa de la película de polipirrol seca y reducida.

De acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer para la cinética electroquímica, la constante cinética de reacción k que aparece en la ecuación (4.1.2) es función del sobrepotencial de reacción del material del electrodo de trabajo. Partiendo de las ecuaciones (4.1.2) y (4.1.10), obtenemos la ecuación de Butler-Volmer para los procesos de oxidación electroquímicos (subíndice a , de *anódico*) que relaciona la intensidad de corriente anódica constante impuesta para pasar el polipirrol desde el mismo estado reducido al mismo estado oxidado cada vez (misma variación de la $[pPy^*]$) con las diferentes variables experimentales (T y $[Cl^-]$):

$$i_a = Fk_{a0}[Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta \exp\left(\frac{(1-\alpha')F(E_a - E_0)}{RT}\right) \quad (4.1.11)$$

Donde α' es el factor de simetría electroquímica, E_a es el sobrepotencial de oxidación (anódico) de la película de polipirrol y E_0 es el potencial de oxidación estándar del polipirrol.

Teniendo en cuenta que los n electrones de las reacciones (1.1), (1.2) y (1.3) son extraídos de cada una de las cadenas poliméricas en pasos consecutivos de un electrón, relacionados con el primer, segundo, tercer, ..., n ésimo potenciales de ionización de la cadena y que la disminución de la concentración de los centros activos de las cadenas poliméricas en función de la carga consumida durante la oxidación, la evolución del potencial del electrodo en función del tiempo del flujo de corriente durante la extracción del n ésimo electrón de cada una de las cadenas poliméricas que constituyen la película, $E_n = E_n(t)$, se obtiene a partir de la ecuación (4.1.11) ^[45,86]:

$$\boxed{E_n(t) = E_0 + i_a Z + (n_e - 1)\Delta E + \frac{RT}{(1-\alpha')F} \left\{ \ln\left(\frac{i_a \rho}{Fk_{a0}}\right) - \alpha \ln[Cl^-] - \beta \ln\left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F}\right) - \ln k_{a0} \right\}} \quad (4.1.12)$$

Donde Z es la impedancia de la celda y ΔE es el incremento del potencial desde el último electrón extraído n_{e-1} de las cadenas (para la semirreacción de oxidación) y el primer electrón extraído n_e de las cadenas poliméricas [139,140]. La ecuación (4.1.12) es la segunda de las ecuaciones sensoras generales y nos describe cómo influye en la evolución del potencial de oxidación (como siente el potencial de oxidación del polipirrol) las variables experimentales de reacción: temperatura, T ; concentración de la sal en el electrolito, $[Cl^-]$; corriente específica, i_a , o la carga específica, ($i_a t = q_a$).

IV.I.2.3 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones de reacción.

IV.I.2.3.1 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial.

A partir de la definición de la energía eléctrica, ecuación (4.1.3), puede obtenerse la evolución de la energía eléctrica consumida durante un experimento de voltamperometría cíclica mediante la integración de las respuestas culovoltamétricas obtenidas, tal y como se indica en la siguiente expresión:

$$U(E) = \int_{E_1}^{E_2} Q dE \quad (4.1.13)$$

Donde $U(E)$ representa la evolución de la energía consumida en cada momento del barrido de potencial impuesto. Del mismo modo que la carga en (4.1.4), la energía puede redefinirse en términos específicos, por unidad de masa reducida y seca del material ($J g^{-1}$):

$$u(E) = \frac{U(E)}{\omega} = \int_{E_1}^{E_2} \frac{Q}{\omega} dE = \int_{E_1}^{E_2} q dE \quad (4.1.14)$$

Donde $u(E)$ representa la evolución de la energía específica: energía consumida al oxidarse una unidad e masa del polímero reducido y seco.

A partir de las respuestas cronoculométricas (carga/tiempo) también podemos relacionar la energía específica consumida por la reacción con la velocidad del barrido aplicada. Considerando la relación entre el potencial aplicado y la velocidad de barrido, v , $dE = v dt$, y sustituyendo dE en la ecuación (4.1.14) obtenemos:

$$u(t) = \int_{t_1}^{t_2} qv dt = v \int_{t_1}^{t_2} q dt \quad (4.1.15)$$

Donde v representa la velocidad de barrido (mV s^{-1}), y t_1 y t_2 representan el intervalo de tiempo (s) considerado durante la respuesta cronoculométrica para el proceso de oxidación o para el de reducción.

Utilizando ahora la expresión de la carga específica, q , consumida de la ecuación (4.1.9) e integrando la expresión resultante, obtenemos la evolución de la energía eléctrica consumida por unida de masa del polipirrol durante el tiempo de un barrido de potencial:

$$u(t) = v \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1-\beta) t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2-\beta} \quad (4.1.16)$$

La ecuación (4.1.16) es la tercera de las ecuaciones sensoras generales desarrolladas a lo largo de la tesis, y relaciona la energía eléctrica consumida durante cualquier experimento voltamperométrico con las condiciones experimentales de trabajo.

IV.I.2.3.2 *Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial.*

Por otra parte, a partir de la definición de la energía eléctrica de la ecuación (4.1.3), podemos redefinir ahora la evolución de la energía eléctrica consumida durante el tiempo de reacción $U(t)$ mediante la siguiente expresión, teniendo en cuenta la definición de carga eléctrica:

$$U(t) = \int I(t) E(t) dt \quad (4.1.17)$$

Donde $I(t)$ representa la evolución de la corriente eléctrica con el tiempo de reacción t . La evolución de la energía eléctrica consumida durante un experimento de saltos de potencial se obtiene por integración de las respectivas respuestas cronoamperométricas:

$$U(t) = E \int I(t) dt \quad (4.1.18)$$

Donde E sería el potencial constante impuesto y la integral es el área bajo el cronoamperograma.

La evolución de la energía eléctrica consumida puede redefinirse en términos específicos, por unidad de masa reducida y seca del material ($J g^{-1}$):

$$u(t) = \frac{U(t)}{\omega} = E \int \frac{I(t)}{\omega} dt = E \int i(t) dt \quad (4.1.19)$$

Donde $u(t)$ representa la evolución de la energía de reacción específica consumida e $i(t)$ es la evolución de corriente específica (Ag^{-1}) a lo largo de la respuesta cronoamperométrica. Por definición, la integral de la intensidad de corriente específica durante el tiempo de reacción da la evolución de la carga específica $q(t)$ consumida durante las reacciones electroquímicas, del polipirrol en nuestro caso:

$$u(t) = Eq(t) \quad (4.1.20)$$

La ecuación (4.1.20) relaciona la energía eléctrica consumida con la extensión de la reacción definida por la carga consumida durante la reacción. Teniendo en cuenta la ecuación (4.1.8) para $q(t)$ podemos describir la respuesta de q a cualquier cambio de las variables experimentales, es decir, cómo responde, o cómo siente, la extensión de la reacción a los cambios de las variables experimentales:

$$u(t) = E \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (4.1.21)$$

La ecuación (4.1.21) es la cuarta de las ecuaciones sensoras desarrolladas a lo largo de la tesis, relacionando la energía eléctrica consumida durante cualquier experimento potencioestático con las condiciones experimentales de trabajo.

IV.I.2.3.3 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente.

Partiendo de nuevo de la ecuación (4.1.17), obtendremos la evolución de la energía eléctrica específica consumida durante un experimento galvanostático, mediante ondas cuadradas de corriente, por la integración de las respuestas cronopotenciométricas:

$$u(t) = \frac{U(t)}{\omega} = \frac{I}{\omega} \int E(t) dt = i \int E(t) dt \quad (4.1.22)$$

Donde I e i son respectivamente la corriente constante impuesta y la corriente específica constante impuesta, siendo $E(t)$ la evolución del potencial, el cronopotenciograma, de respuesta al flujo de corriente impuesto. La integral representa el área debajo de cada cronopotenciograma, anódico o catódico. Sustituyendo la ecuación (4.1.12), se obtiene mediante su integración la nueva expresión de la energía (se muestra el ejemplo para una intensidad de corriente anódica, subíndice a):

$$\boxed{u(t) = i_a \left[E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1) \Delta E t \right] + i_a \frac{RT}{(1 - \alpha') F} \left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha t \ln [Cl^-] + \frac{\beta}{i_a} \left(i_a \rho t - F [pPy^*]_{initial} \right) \left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0} \right\}} \quad (4.1.23)$$

La ecuación (4.1.23) es la quinta de las ecuaciones sensoras desarrolladas a lo largo de la tesis, relacionando la energía eléctrica consumida durante cualquier experimento galvanostático con las condiciones experimentales de trabajo.

Las ecuaciones (4.1.9), (4.1.12), (4.1.16), (4.1.21) y (4.1.23) se utilizarán a lo largo de las secciones subsiguientes para a partir de ellas conseguir las diferentes ecuaciones sensoras específicas para cada una de las variables estudiadas.

IV. II. Influencia de la concentración de electrolito.

Durante esta sección se verá cómo las ecuaciones generales anteriores se ajustan a las condiciones experimentales y describen los resultados experimentales obtenidos desde distintas concentraciones de electrolito. Se utilizarán los resultados experimentales obtenidos durante el estudio de la influencia de la concentración de electrolito (**Capítulo III. Sección II**) para validar dichas ecuaciones, valorando el grado de ajuste entre el modelo teórico y los resultados experimentales. Por último, se tratará de dar explicación en cada subapartado a los procesos que en el polímero conductor responden a la concentración del electrolito y buscaremos las analogías existentes con los procesos biológicos de fatiga muscular.

IV.II.1 La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción.

IV.II.1.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.9), reagrupando términos y tomando logaritmos, se obtiene una dependencia bilogarítmica de la carga específica consumida por la reacción reversible (bajo condiciones de temperatura, presión y barrido de potencial constante) con la concentración del electrolito:

$$\ln q_R = n_1 + m_1 \ln[Cl^-] \quad (4.2.1)$$

Donde la pendiente (m_1) y la ordenada en el origen (n_1) vienen definidas por las ecuaciones (4.2.2) y (4.2.3), respectivamente:

$$m_1 = \frac{\alpha}{1-\beta} \quad (4.2.2)$$

$$n_1 = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta} \quad (4.2.3)$$

La ecuación (4.2.1) es la ecuación sensora: la extensión de la reacción, determinada por la carga consumida durante la reacción reversible del material, es una

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

función bilogarítmica de la concentración del electrolito en la disolución, es decir de la energía química del ambiente de reacción. Describe el nuevo principio sensor relacionado con las reacciones electroquímicas que dan lugar a movimientos conformacionales (máquinas moleculares) de los reactivos dentro del material. La ecuación es válida para cualquier experimento a potencial controlado, pudiendo utilizarse por tanto para experimentos tanto de barrido de potencial como de ondas cuadradas de potencial.

IV.II.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

La **Figura 4.1** muestra cómo responden las cargas reversibles obtenidas de los culovoltogramas de la **Figura 3.5b**, a concentraciones de electrolito crecientes (representados por cuadrados negros) y decrecientes (representados por círculos rojos).

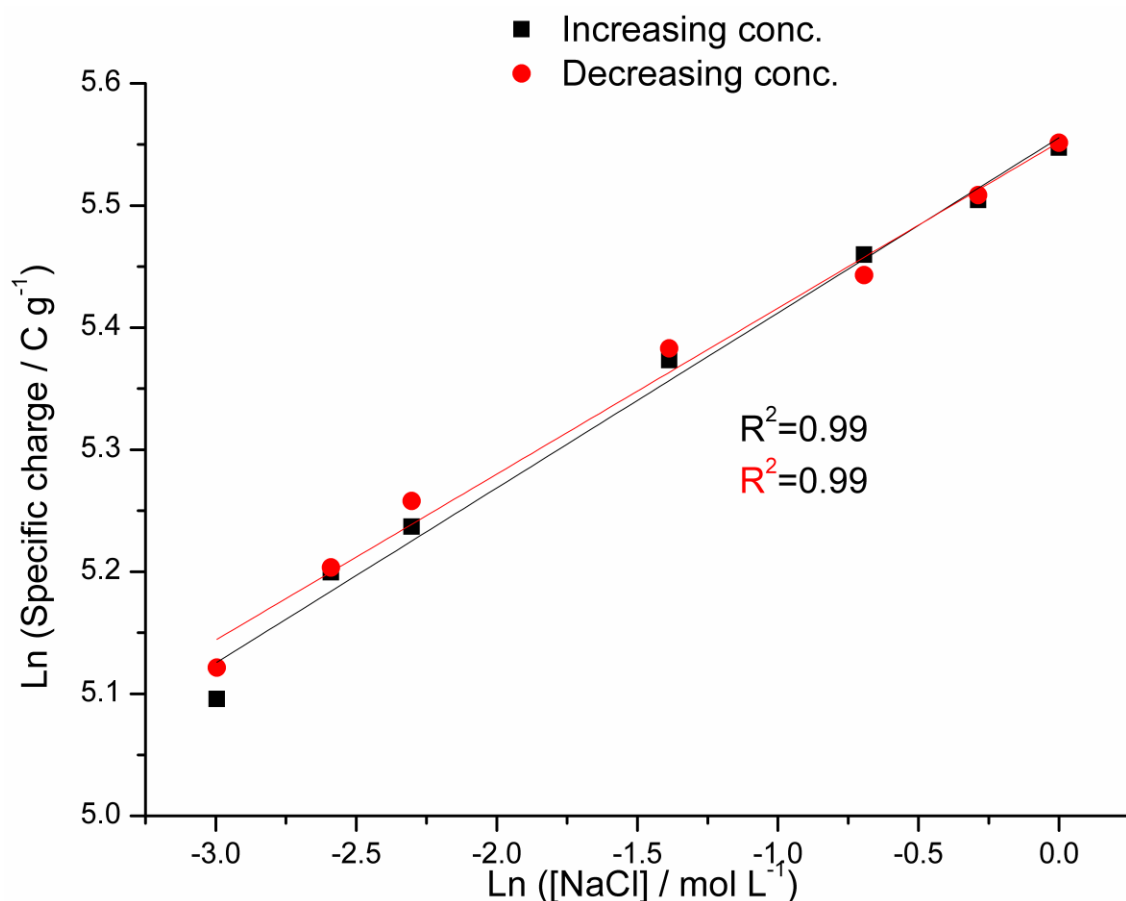


Figura 4.1. Variación bilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los culovoltogramas estacionarios presentados en la Figura 3.5b, con la concentración de NaCl.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados se ajustan a la descripción teórica de la ecuación sensora (4.2.1) y confirman la validez del modelo teórico en el rango de concentraciones estudiadas para este material. Las pendientes (0.14 y 0.13 para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método, como variación de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ($C \text{ g}^{-1}$) por cada orden de magnitud de variación de la concentración de electrolito (mol L^{-1}).

La influencia de la concentración de electrolito en la carga específica también se puede estudiar a partir de las respuestas *cronoamperométricas a las ondas cuadradas de potencial*. Mediante la integración de las respuestas cronoamperométricas (ecuación 2.1.1) se obtienen las cargas reversibles específicas consumidas durante una onda cuadrada de potencial. La **Figura 4.2** muestra un ejemplo de integración de un cronoamperograma para obtener las cargas.

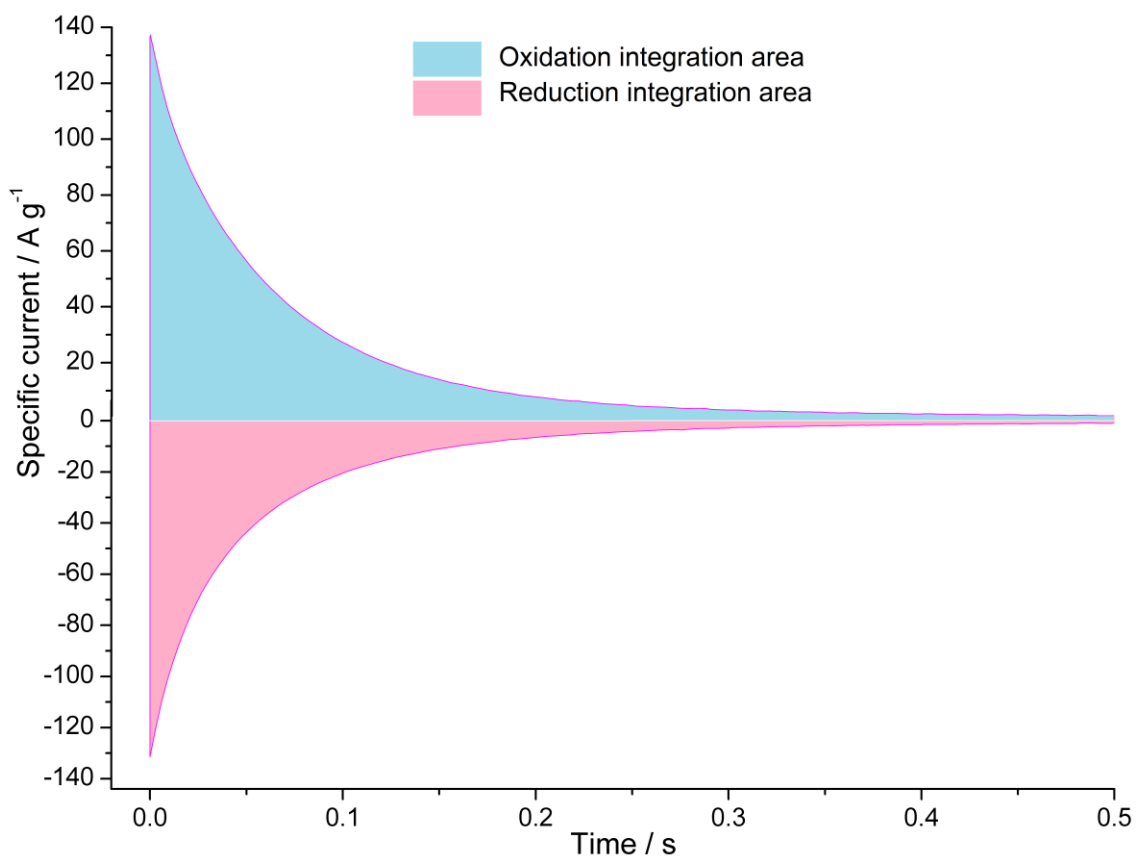


Figura 4.2. Áreas de integración utilizadas para el cálculo de la evolución de la carga consumida sobre la respuesta cronoamperométrica obtenida durante la oxidación (área azul) o la reducción (área rosada) de una película de polipirrol sometido a una onda cuadrada de potencial de ± 0.1 V en una disolución de NaCl 0.1 M.

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

La **Figura 4.3** muestra cómo los resultados experimentales obtenidos a partir de los cronoamperogramas para cada una de las concentraciones de electrolito estudiadas (**Figura 3.7**) se ajustan de nuevo a la ecuación sensora (4.2.1) para concentraciones de electrolito crecientes (representados por cuadrados negros) y decrecientes (representados por círculos rojos). Las pendientes (0.11 y 0.12 para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método, como variación del orden de magnitud de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ($C g^{-1}$) por cada variación del orden de magnitud de la concentración de electrolito ($mol L^{-1}$).

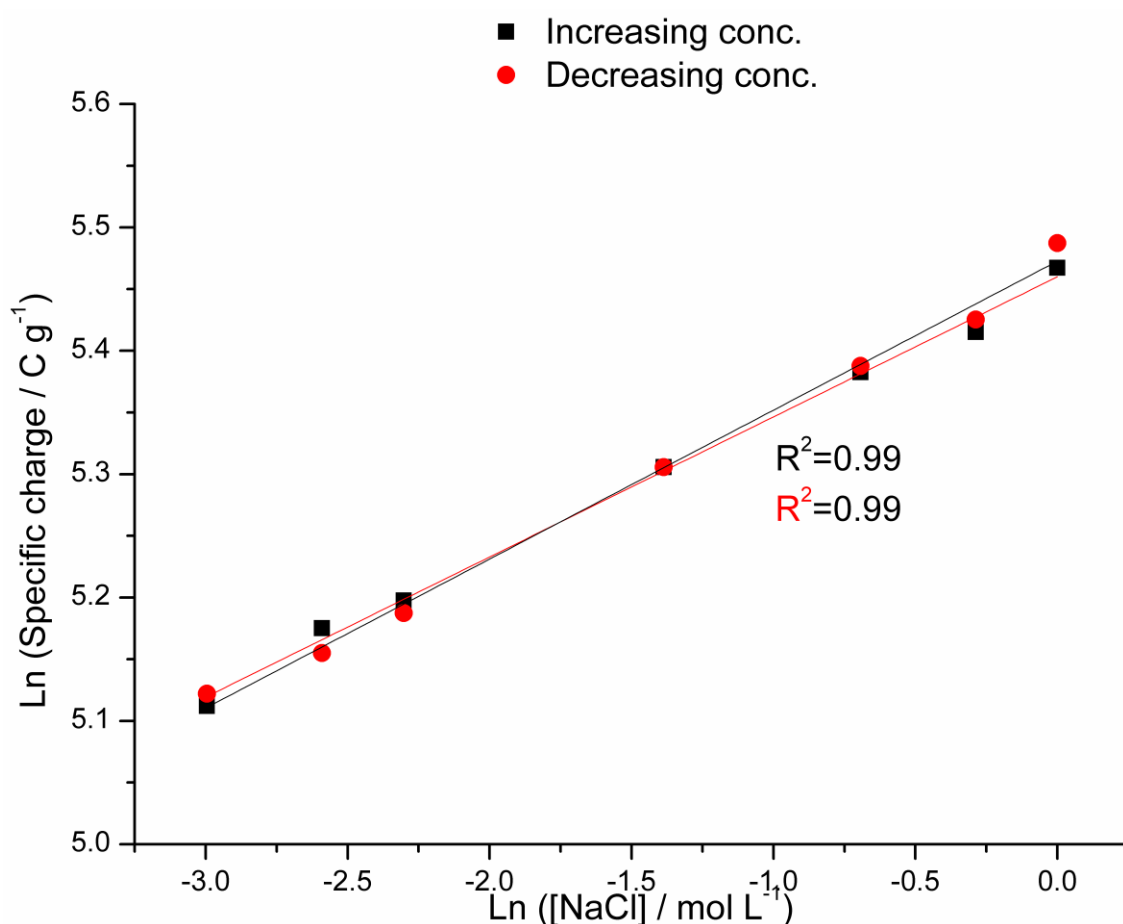


Figure 4.3. Variación bilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de la suma de las áreas de integración de los cronoamperogramas anódicos y catódicos estacionarios presentados en las Figuras 3.7a y 3.7b, con la concentración de NaCl.

La **Figura 4.3** indica que, a bajas concentraciones de electrolito, cuando la energía química disponible es menor, las cargas consumidas por las reacciones durante una voltamperometría cíclica, o durante las ondas cuadradas de potencial, son bajas,

aumentando al incrementarse la concentración (al igual que se observaba en la **Figura 4.1**). Se observa la reproducibilidad de los resultados obtenidos a partir de las respuestas voltamperométricas y de las respuestas cronoamperométricas a los saltos de potencial, con unos valores de carga reversible obtenidos para cada concentración y unos valores de pendiente similares partiendo de dos técnicas diferentes.

La reacción (4.1.1) indica que durante la oxidación de la película se extraen electrones pertenecientes a las cadenas poliméricas, seguido de la entrada de aniones y moléculas de disolvente pertenecientes a la disolución de electrolito, para poder mantener tanto el balance de cargas en la película como el equilibrio osmótico con la disolución. Cuando la concentración del electrolito aumenta, la energía química disponible para la reacción, o potencial químico del electrolito, aumenta también. Para bajas concentraciones de electrolito la energía química disponible en el medio sólo podría dar lugar a una deconvolución parcial de los movimientos conformacionales originados en las cadenas poliméricas en la película, y su acción cooperativa durante la oxidación generará así, por expansión, una menor cantidad de volumen libre. Esto lleva a una menor cantidad de contraiones y moléculas de disolvente que pueden ser incorporados o expulsados para la reacción (4.1.1). Bajo condiciones de energía térmica, mecánica y eléctrica constantes, al incrementar la energía química del medio mediante el aumento de la concentración de electrolito, se podrán extraer una mayor cantidad de electrones de las cadenas poliméricas, generando un mayor volumen libre en la película polimérica, pudiendo incorporar más contraiones y moléculas de disolvente que llevarían al polímero a un estado de oxidación mayor consumiendo una carga mayor.

Este planteamiento sugiere que para cualquier reacción química o bioquímica que provoque movimientos conformacionales de las cadenas de un polímero (máquinas moleculares) y cambios estructurales (contracción/expansión) del gel polimérico reactivo, la extensión de la reacción, definida por la carga consumida, cambiaría en función de la concentración del electrolito, es decir de la energía química disponible. Cuando la concentración de electrolito aumenta la carga consumida aumenta y cuando la concentración desciende, la carga consumida también disminuye. En la **Figura 4.4** se presenta un esquema de los hechos arriba descritos.

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

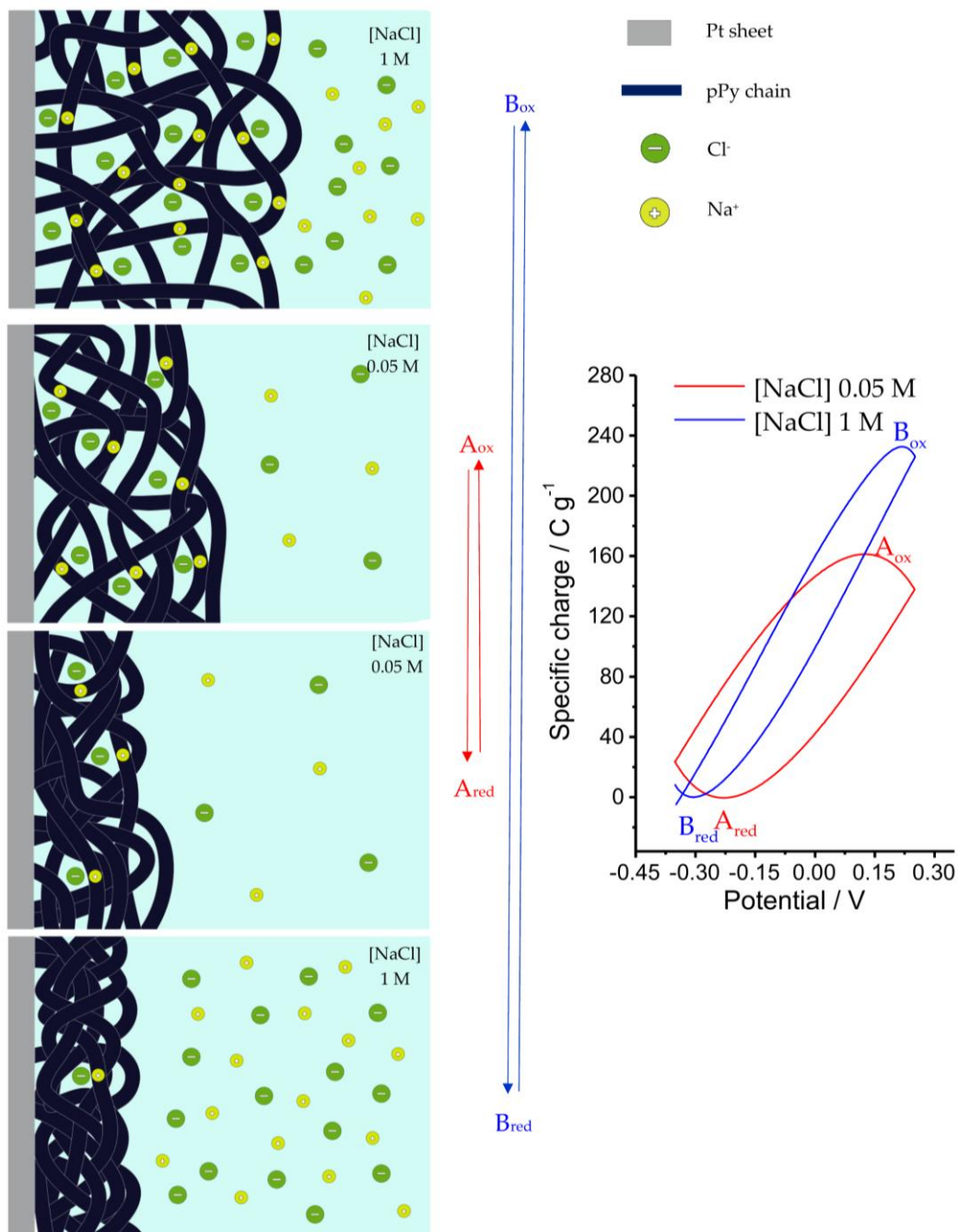


Figura 4.4. (Izquierda) Esquema representativo de la extensión de los cambios estructurales (expansión/contracción) electroquímicamente inducidos por las reacciones de oxidación/reducción de la película de polipirrol, alcanzados durante los barridos de potencial para una concentración de electrolito de 0.05 M (flechas rojas) y 1 M (flechas azules). Los subíndices significan: ox, oxidado; red, reducido. **(Derecha)** Respuestas culovoltamétricas resultantes mostrando la amplitud de la carga reversible para una concentración de electrolito de 0.05 M (línea roja) y 1 M (línea azul).

La carga consumida por la reacción se convierte en una magnitud sensora de la concentración de electrolito, definida por la ecuación (4.2.1). Siguiendo el planteamiento del nuevo principio sensor, se demuestra que la reacción química siente la energía química del medio, adaptando la carga consumida cuando la evolución del potencial es constante (como ocurre durante los barridos de potencial o durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial). Visto desde una perspectiva biológica, explicaría la disminución de la extensión/contracción muscular para el mismo impulso nervioso conforme la concentración de oxígeno y ATP en el músculo disminuye tras un tiempo prolongado de trabajo. Las reacciones musculares son sensoras de las condiciones químicas del medio y responden variando su extensión. Esto sugiere que las reacciones químicas y bioquímicas que actúen en dispositivos artificiales o en funciones biológicas sienten por sí mismas el entorno químico.

IV.II.2 El potencial del material como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción.

IV.II.2.1 Ecuación sensora.

Partimos de la ecuación general (4.1.12) desarrollada para experimentos galvanostáticos. En los experimentos de ondas cuadradas de corriente descritos para el estudio de la influencia de la concentración de electrolito, todas las magnitudes implicadas en la ecuación permanecen constantes, salvo la concentración de electrolito. Agrupando constantes se obtiene una dependencia semilogarítmica de la evolución del potencial de la película de polipirrol durante la reacción con la concentración de electrolito en el medio de reacción:

$$E_n(t) = n_2 - m_2 \ln[Cl^-] \quad (4.2.4)$$

Donde la pendiente (m_2) y la ordenada en el origen (n_2) vienen definidas por las ecuaciones (4.2.5) y (4.2.6), respectivamente:

$$m_2 = \frac{\alpha RT}{(1 - \alpha')F} \quad (4.2.5)$$

$$n_2 = E_0 + i_a Z + (n_e - 1)\Delta E + \frac{RT}{(1 - \alpha')F} \left\{ \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \beta \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - \ln k_{a0} \right\} \quad (4.2.6)$$

La ecuación (4.2.4) es la nueva ecuación sensora: en experimentos galvanostáticos el potencial del material evoluciona durante la reacción a valores menores al aumentar la concentración del electrolito: al aumentar la energía química del medio la reacción entre los mismos estados inicial y final transcurre a potenciales más bajos. Otra forma más visual de expresarlo: para la misma carga de reacción consumida a iguales tiempo de reacción los potenciales del material disminuyen semilogáritmicamente con la concentración del electrolito.

La ecuación (4.2.4) durante las reacciones del material sería equivalente a la ecuación de Nernst en condiciones de equilibrio ^[145].

IV.II.2.2 *Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica*

La **Figura 4.5** representa la variación del potencial con la concentración de electrolito, obtenidos a partir de las respuestas cronopotenciométricas experimentales (**Figura 3.8**): los resultados se ajustan a la ecuación sensora (4.2.4). Las pendientes (-0.077 y -0.075 para la oxidación, 0.063 and 0.057 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del sensor como desplazamiento del potencial del material (V) por cada orden de magnitud que cambia la concentración de electrolito (mol L⁻¹).

La **Figura 4.5** indica que, para experimentos de saltos de corriente constante, se produce un desplazamiento del potencial a valores superiores conforme la concentración de electrolito disminuye: cuando la energía química disponible es menor. El potencial se convierte en una magnitud sensora de la concentración de electrolito, siguiendo la ecuación (4.2.4).

Queda demostrado que la reacción es autosensora de la energía química del medio, adaptando el potencial de respuesta del material a las nuevas condiciones impuestas cuando la carga, y por tanto la extensión de la reacción se mantiene constante.

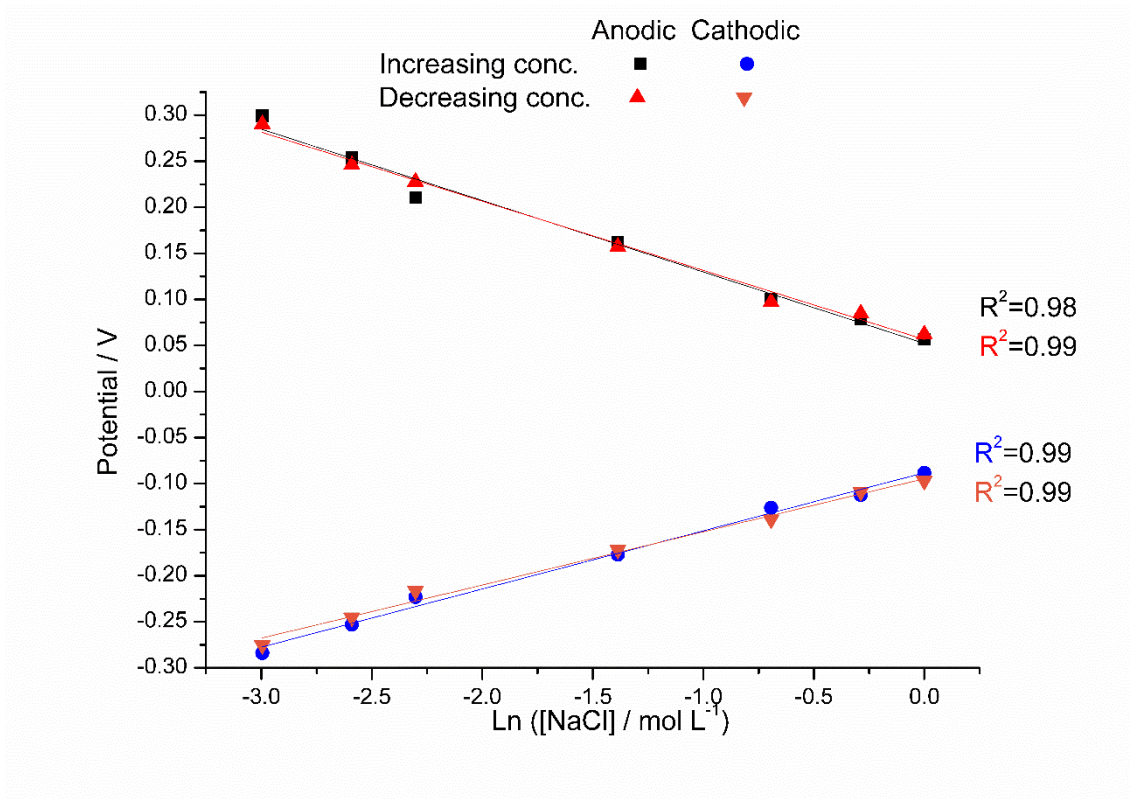


Figura 4.5. Variación semilogarítmica del potencial alcanzado durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los cronopotenciogramas anódicos y catódicos estacionarios presentados en las Figuras 3.8a y 3.8b para un tiempo de 0.6 s, con la concentración de NaCl.

Profundizando desde un punto de vista biológico, los resultados obtenidos ayudarían a dar una explicación a la sensación de fatiga muscular, ocasionada cuando al músculo se le demanda el mismo esfuerzo (misma extensión/contracción) durante un período prolongado de tiempo. La concentración de oxígeno y ATP en el músculo disminuye progresivamente, lo que provoca que para poder producir la extensión deseada el músculo se requiere un esfuerzo mayor (consumiendo una energía mayor), enviando una señal sensora al cerebro. Como se ha observado en los resultados del polímero, el potencial eléctrico varía conforme lo hace la energía del medio para la misma extensión. Traducido al entorno biológico, la variación se originará en el potencial electroquímico del medio de reacción muscular (el sarcómero). La componente eléctrica del potencial electroquímico genera en las terminaciones nerviosas el impulso nervioso que transmite al cerebro las condiciones químicas de trabajo y, en su caso, el estado de fatiga del músculo.

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

Los resultados obtenidos confirmarían las sospechas de una nueva corriente de investigadores que buscan el origen y la naturaleza de la señal sensora dentro de la propia reacción de las máquinas moleculares químicas musculares, y establece una hipótesis de búsqueda para que futuras investigaciones histológicas y bioquímicas ahonden en el potencial químico de las reacciones que tienen lugar en los músculos para esclarecer los mecanismos sensores de la propiocepción.

IV.II.3 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción.

IV.II.3.1 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial.

IV.II.3.1.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.16) desarrollada para experimentos voltamperométricos, reagrupando términos y tomando logaritmos, obtenemos una nueva relación bilogarítmica entre la energía específica consumida por las reacciones de oxidación, o reducción durante los barridos de potencial (bajo temperatura, presión y condiciones del barrido de potencial constantes) y la concentración del electrolito:

$$\ln u(t) = n_3 + m_3 \ln[Cl^-] \quad (4.2.7)$$

Donde la pendiente (m_3) y la ordenada en el origen (n_3) vienen definidas por las ecuaciones (4.2.8) y (4.2.9), respectivamente:

$$m_3 = \frac{\alpha}{1 - \beta} \quad (4.2.8)$$

$$n_3 = \ln \left[v \left(\frac{(1 - \beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1 - \beta) t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2 - \beta} \right] \quad (4.2.9)$$

La ecuación (4.2.7) cuantifica la influencia de la concentración del electrolito (la energía química del medio) en la energía consumida por unidad de masa del polímero seco y reducido durante su oxidación, o reducción, voltamperométrica reversible. Dicho de otra forma: cuantifica cómo responde la energía específica de reacción a, o

cómo siente, las variaciones de la energía química del medio: la ecuación (4.2.7) es la correspondiente ecuación sensora. Los experimentos han de hacerse a temperatura constante, entre los mismos límites anódicos y catódicos de los barridos y a velocidad de barrido constante.

IV.II.3.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica

Una vez obtenida la ecuación sensora, comprobamos si los resultados experimentales obtenidos para la energía eléctrica consumida durante las reacciones se ajustan a las ecuaciones teóricas alcanzadas. Dicho de otra forma, comprobaremos si las reacciones de oxidación/reducción del polipirrol son autosensoras de la energía química del medio empleando como magnitud sensora la energía eléctrica consumida por la reacción. Para ello, se ha de calcular la energía consumida durante la aplicación de los barridos cíclicos de potencial.

De acuerdo con la ecuación (4.1.14), durante los experimentos voltamperométricos la evolución del área bajo la curva del culovoltograma (Q/E) durante la reacción de oxidación da la evolución de la energía de oxidación, así como el área sobre la curva del culovoltograma durante la reacción de reducción dará la energía de reducción. De manera equivalente, de acuerdo con la ecuación (4.1.15), el área bajo la curva del cronoculograma (Q/t) durante la oxidación da la evolución de la energía de oxidación y el área sobre la curva durante la reducción dará la evolución de la energía consumida por la reacción de reducción. La **Figura 4.6a** muestra un ejemplo de la determinación de las energías de oxidación y de reducción experimentales a partir de las respuestas culovoltamétricas y la **Figura 4.6b**, a partir de las respuestas cronoculométricas.

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

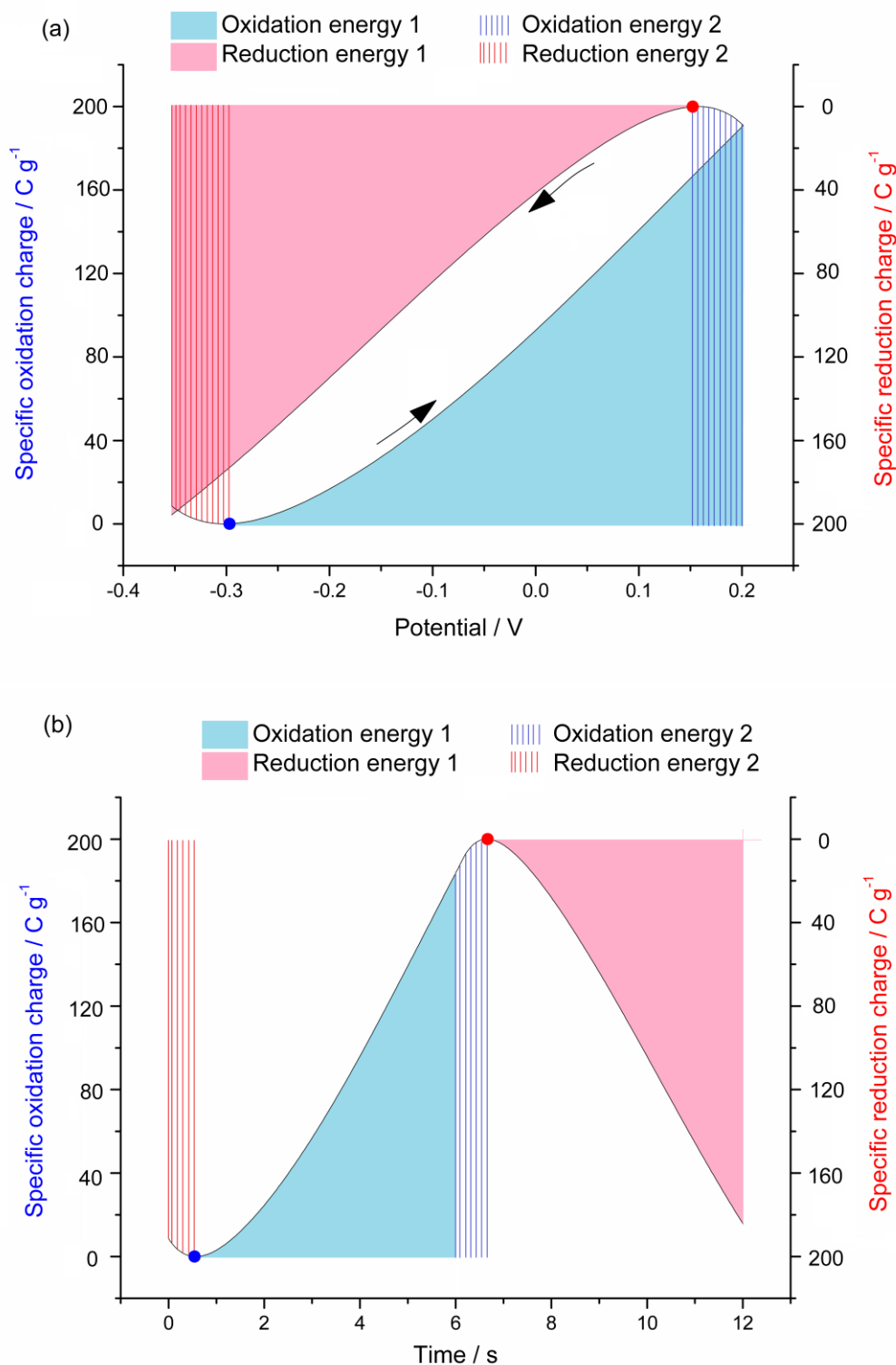


Figura 4.6. (a) Áreas utilizadas para el cálculo de las energías específicas consumidas mediante la integración de las respuestas culovoltamétricas de una película de pPy/Pt sometida a barridos de potencial entre -0.35 y +0.25 V a una velocidad de barrido de 90 mV s⁻¹ en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M. (b) Áreas utilizadas para el cálculo de las energías específicas consumidas mediante la integración de las respuestas cronocoulométricas correspondientes. El círculo azul indica el comienzo de la reacción de oxidación, mientras que el círculo rojo indica el comienzo de la reacción de reducción.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La **Figura 4.7** muestra la evolución de las energías calculadas a partir de las respuestas culovoltamétricas experimentales (**Figura 3.5b**) en las distintas concentraciones del electrolito, ajustándose a la ecuación sensora (4.2.7). Las pendientes (0.14 y 0.13 para la oxidación y 0.21 and 0.22 para la reducción, para concentraciones de electrolito crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del sensor como la variación del orden de magnitud de la energía específica consumida (J g^{-1}) por cada orden de magnitud en que varía la concentración de electrolito (mol L^{-1}).

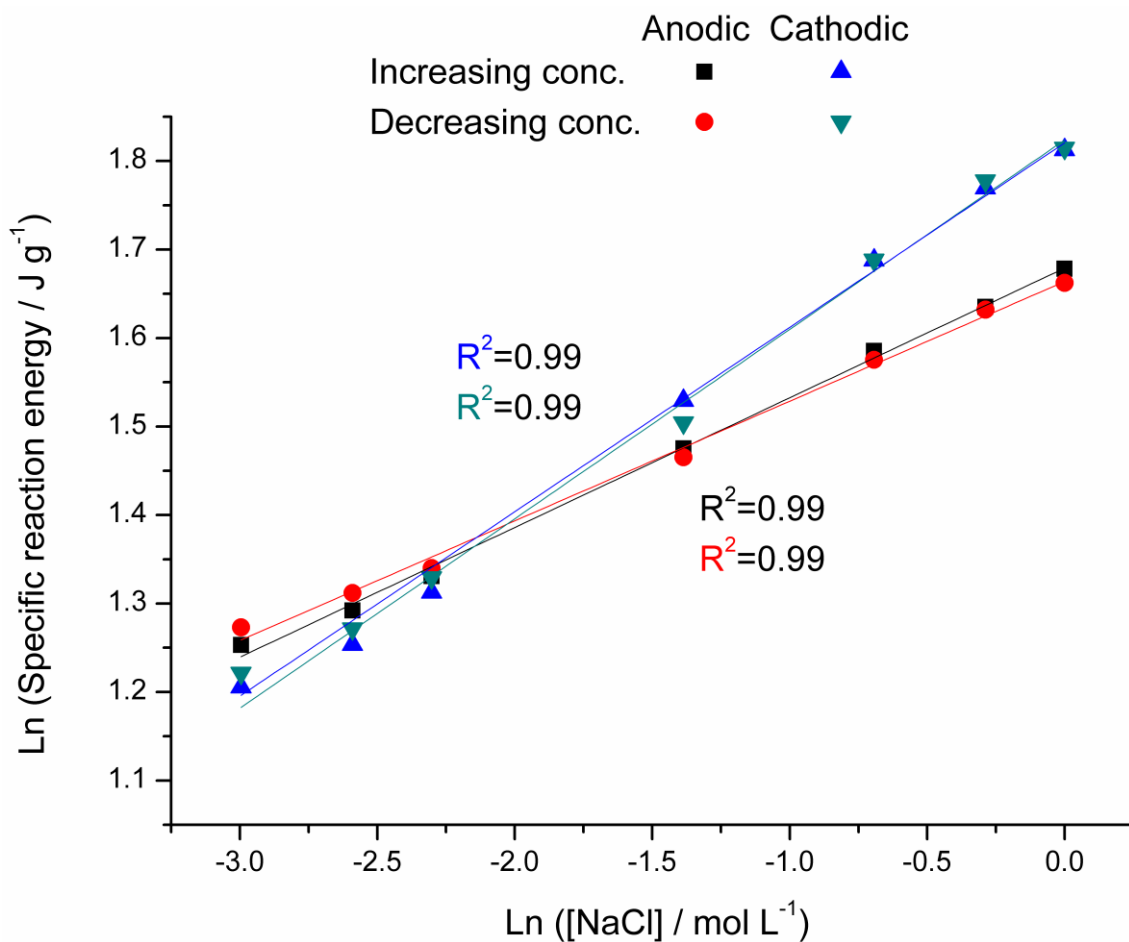


Figura 4.7. Variación bilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a barridos de potencial entre -0.35 y 0.25 V a 90 mV s^{-1} , para diferentes concentraciones de NaCl.

La **Figura 4.7** indica que, para experimentos de barridos de potencial la energía de reacción reversible disminuye al descender la concentración de electrolito, es decir, cuando la energía química disponible es menor. Una disminución paralela se

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

observaba para la carga de reacción (**Figura 4.2**). La energía consumida por la reacción responde a, y siente, la concentración de electrolito: la energía química del medio.

Queda demostrado que la reacción es autosensora de la energía química del medio, adaptando su energía a las condiciones energéticas del medio, como establecía el nuevo principio sensor.

IV.II.3.2 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial.

IV.II.3.2.1 Ecuación sensora.

Partiendo ahora de la ecuación general (4.1.21) obtenida para experimentos potencioestáticos, reagrupando términos y tomando logaritmos, se obtiene una dependencia bilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida por la película de polipirrol durante las diferentes reacciones electroquímicas con la concentración de electrolito:

$$\ln u(t) = n_4 + m_1 \ln[Cl^-] \quad (4.2.10)$$

Donde la pendiente (m_1) quedó anteriormente definida por la ecuación (4.2.2), mientras que la ordenada en el origen (n_4) es:

$$n_4 = \ln E + n_1 \quad (4.2.11)$$

Donde n_1 quedó definida por la ecuación (4.2.3).

La ecuación (4.2.10) cuantifica la influencia de la concentración del electrolito (la energía química del medio) en la energía consumida por unidad de masa del polímero seco y reducido durante su oxidación, o su reducción, potencioestática. Dicho de otra forma, cuantifica cómo responde la energía de la reacción a, o cómo siente, las variaciones de la energía química del medio. La ecuación (4.2.10) es la correspondiente ecuación sensora. Los experimentos han de hacerse a temperatura constantes, para potenciales e oxidación, tiempos de oxidación, potenciales de reducción y tiempos de reducción constantes. La ecuación es general y se cumple para cualquier tiempo de oxidación o reducción, siempre el mismo.

IV.II.3.2.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

La **Figura 4.8** muestra la evolución de las energías calculadas mediante la integración de las respuestas cronoamperométricas obtenidas experimentalmente (**Figura 3.7**): los resultados se ajustan a la ecuación sensora (4.2.10) para las distintas concentraciones del electrolito. Las pendientes (0.16 y 0.14 para la oxidación, 0.22 y 0.23 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método como la variación del orden de magnitud de la energía específica consumida (J g^{-1}) por cada variación del orden de magnitud de la concentración de electrolito (mol L^{-1}).

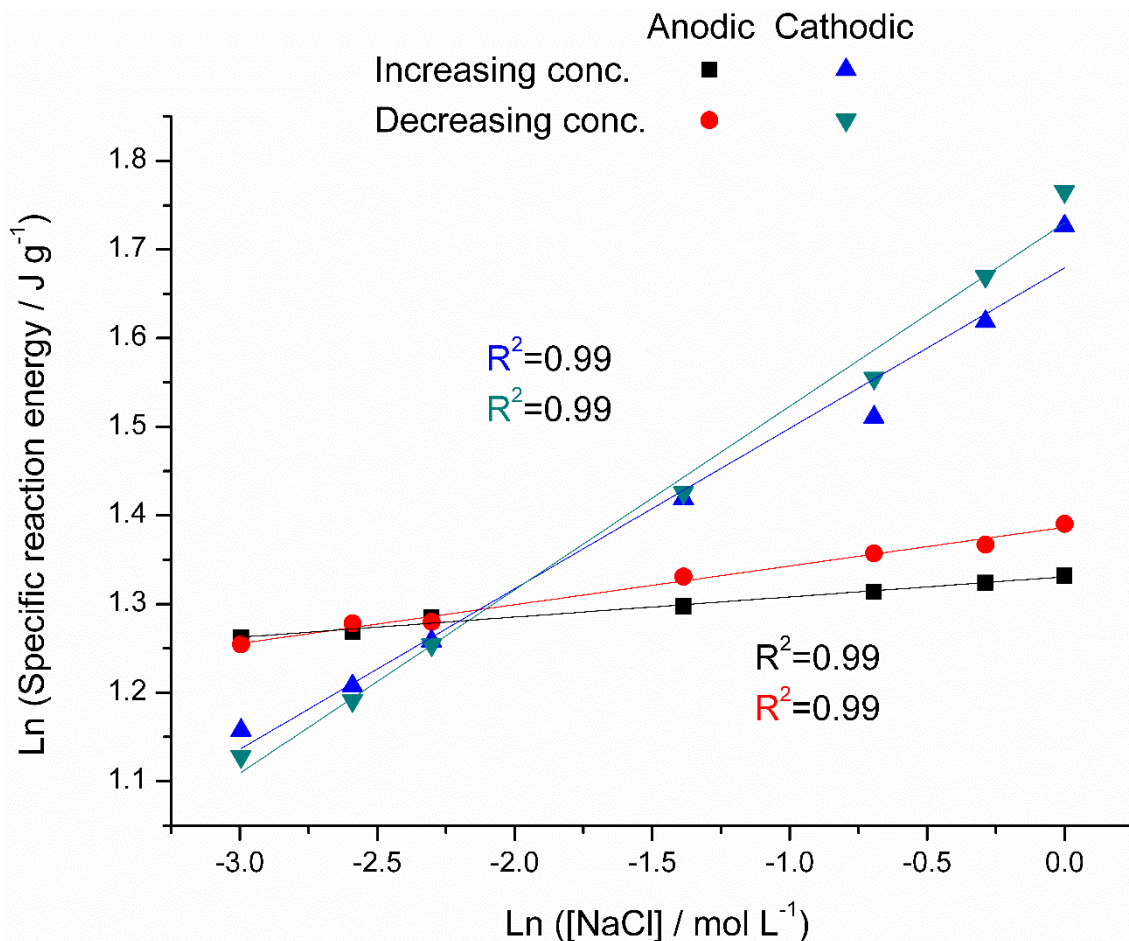


Figura 4.8. Variación bilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a saltos de potencial de ± 0.1 V durante 6 s, para diferentes concentraciones de NaCl.

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

La **Figura 4.8** indica que, para experimentos de ondas cuadradas de potencial, se produce una disminución de la energía de reacción al descender la concentración de electrolito, cuando la energía química disponible es menor, como ocurría con la carga en los experimentos de ondas cuadradas de potencial (**Figura 4.4**). La energía se reafirma como una magnitud sensora de la concentración de electrolito, indicando que la reacción es autosensora de la energía química del medio, adaptando su energía a las condiciones energéticas del medio, como establecía el nuevo principio sensor.

IV.II.3.3 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente.

IV.II.3.3.1 Ecuación sensora.

Por otra parte, partiendo de la ecuación general (4.1.23) desarrollada en la sección anterior para experimentos galvanostáticos, reagrupando términos obtenemos una ecuación de la recta de tipo semilogarítmica que relaciona la evolución de la energía específica en función de la concentración de electrolito:

$$u(t) = n_5 - m_5 \ln[Cl^-] \quad (4.2.12)$$

Donde la pendiente (m_5) y la ordenada en el origen (n_5) vienen definidas por las ecuaciones (4.2.13) y (4.2.14), respectivamente:

$$m_5 = \frac{RT}{(1-\alpha')F} \alpha i_a t \quad (4.2.13)$$

$$n_5 = i_a \left[E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1) \Delta E t \right] + i_a \frac{RT}{(1-\alpha')} \left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) + \frac{\beta}{i_a} (i_{at} - F [pPy^*]_{initial}) \right. \\ \left. \left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0} \right\} \quad (4.2.14)$$

La ecuación (4.2.12) es la correspondiente ecuación sensora, cuantificando la influencia de la concentración de electrolito en la energía consumida por unidad de masa del polímero seco y reducido durante su oxidación o reducción galvanostática. Esto concuerda con el nuevo principio sensor: la energía eléctrica consumida es un sensor de la energía química del medio.

IV.II.3.3.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

El cálculo de la energía consumida por los experimentos galvanostáticos se realiza a partir de la ecuación (4.1.22), calculándose mediante el producto de la intensidad constante aplicada (anódica o catódica) durante la onda cuadrada de corriente por el área bajo la curva de las respuestas cronopotenciométricas anódicas y catódicas. La **Figura 4.9** muestra dicha área para la respuesta cronopotenciométrica de la película de pPy/Pt para una concentración de electrolito de 0.1 M.

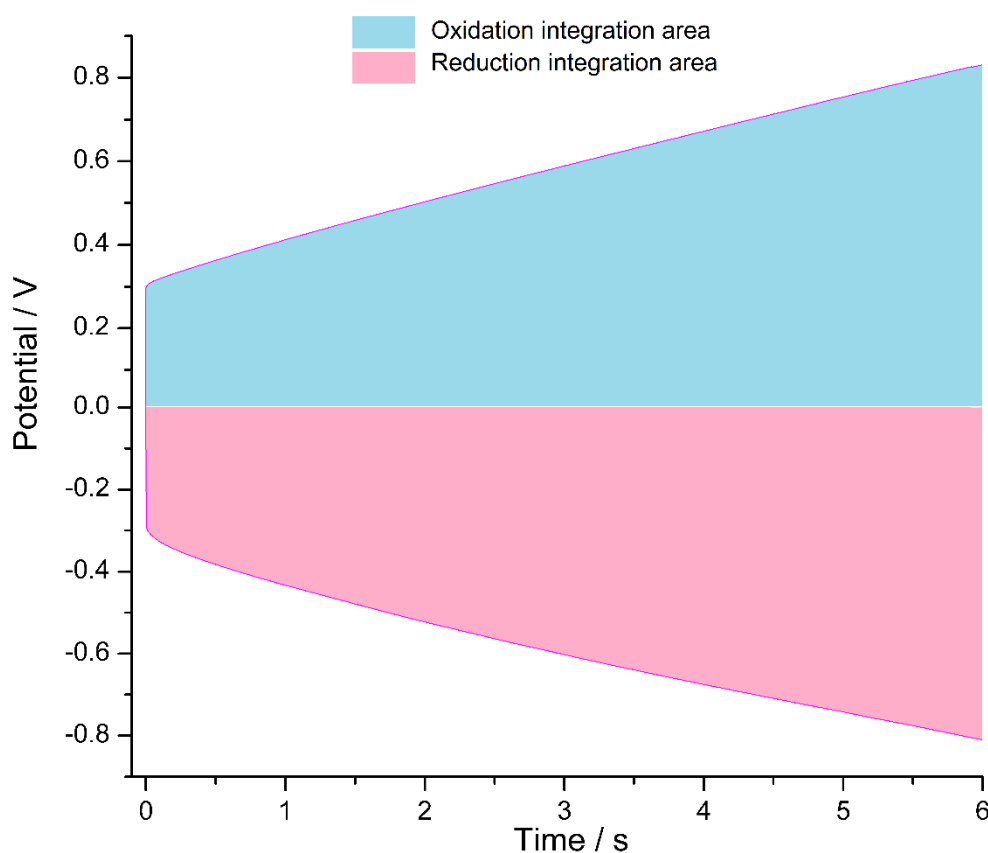


Figura 4.9. Integración gráfica de la ecuación (4.1.18) mostrando la evolución de la energía eléctrica consumida durante la oxidación (área azul) o la reducción (área rosada) del polipirrol sometido a una onda cuadrada de corriente de ± 1 mA en una disolución de NaCl 0.1 M.

La **Figura 4.10** muestra que las energías calculadas a partir de las respuestas cronopotenciométricas experimentales (**Figura 3.8**) se ajustan a la ecuación sensora (4.2.10) para el rango de concentraciones estudiadas. Las pendientes (-0.21 y -0.22 para la oxidación, -0.40 y -0.39 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método como la

IV.II Influencia de la concentración de electrolito

variación del orden de magnitud de la energía específica consumida (J g^{-1}) por cada variación del orden de magnitud de la concentración de electrolito (mol L^{-1}).

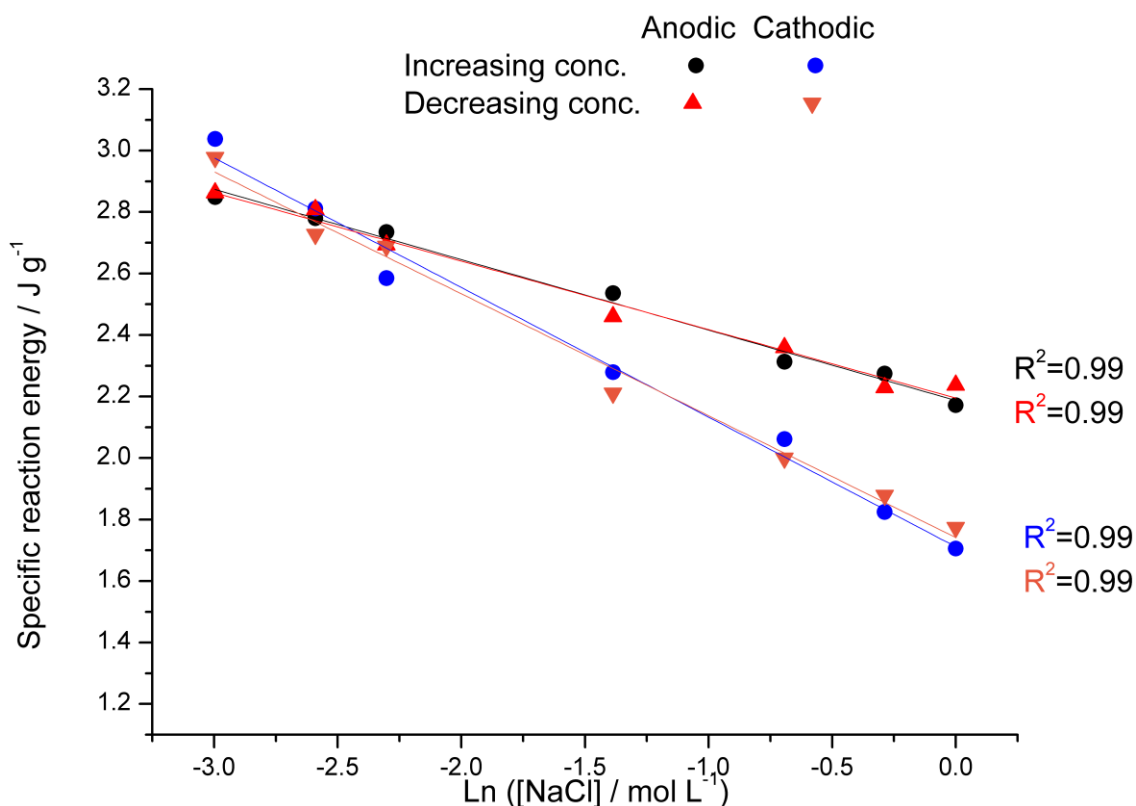


Figura 4.10. Variación semilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a saltos de corriente de ± 1 mA durante 6 s, para diferentes concentraciones de NaCl.

La **Figura 4.10** muestra un aumento de la energía conforme disminuye la concentración de electrolito, de la misma manera que ocurría con el potencial (**Figura 4.5**) para experimentos en los que la carga está controlada (ondas cuadradas de corriente). La energía se confirma de nuevo como magnitud sensora de la concentración de electrolito, indicando que la reacción es autosensora de la energía química del medio, adaptando su energía a las condiciones energéticas del medio, como establecía el nuevo principio sensor.

Es notable que en aquellos experimentos a potencial controlado (barridos de potencial y ondas cuadradas de potencial), en los cuáles se le indica al polímero que vaya desde un estado de oxidación a uno de reducción, y viceversa, pero sin forzar una carga constante, o lo que es lo mismo, una extensión constante, la energía disminuye conforme lo hace la concentración del medio (**Figuras 4.7 y 4.8**), siendo la energía

consumida por las reacciones electroquímicas del polímero un indicador directo de la energía química disponible en el medio, mostrando en cada momento la extensión máxima que puede alcanzar con la energía disponible del medio. En cambio, para aquellos experimentos realizados a carga constante (ondas cuadradas de corriente) en el que forzamos al polímero a mantener la misma extensión, la energía consumida aumenta conforme disminuye la concentración, indicando ese esfuerzo “extra” que debe hacer el polímero para llegar a la extensión deseada, que será mayor conforme la energía química disponible del medio disminuye (**Figura 4.10**).

Podemos concluir así que las reacciones electroquímicas del polipirrol son sensoras de la energía química del medio de reacción, reafirmando así el nuevo principio sensor: ante una perturbación de la energía del medio (cambios en la concentración de electrolito), el sistema responde adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes a las nuevas condiciones energéticas impuestas.

IV. III. Influencia de la temperatura.

En esta sección se discute la posibilidad de que las reacciones de oxidación o reducción de las películas de polipirrol sean autosensoras de las condiciones térmicas en que ocurren las reacciones. Se desarrollan las diferentes ecuaciones sensoras del entorno térmico, comenzando con la carga consumida como magnitud sensora, a continuación, el potencial y por último la energía eléctrica consumida para cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas. Se utilizarán los resultados experimentales obtenidos durante el estudio de la influencia de la temperatura (**Capítulo III. Sección III**) para validar dichas ecuaciones, valorando el grado de ajuste entre el modelo teórico y los resultados experimentales. Por último, se tratará de dar explicación en cada subapartado a los procesos que están ocurriendo en el polímero conductor, así como su analogía con los procesos biológicos.

IV.III.1 La carga de reacción reversible como magnitud sensora de las condiciones térmicas.

IV.III.1.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.9), reagrupando términos y tomando logaritmos, se obtiene una ecuación de la recta de tipo semilogarítmica que relaciona la variación del orden de magnitud de la carga específica consumida bajo condiciones de concentración de electrolito, presión y barrido de potencial constante con la temperatura:

$$\ln q_R = n_6 - m_6 T^{-1} \quad (4.3.1)$$

Donde la pendiente (m_6) y la ordenada en el origen (n_6) vienen definidas por las ecuaciones (4.3.2) y (4.3.3), respectivamente:

$$m_6 = \frac{Ea}{(1-\beta)R} \quad (4.3.2)$$

$$n_6 = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta)A[Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta} \quad (4.3.3)$$

La ecuación (4.3.1) es la nueva ecuación sensora, y describe el nuevo principio sensor relacionado con las reacciones electroquímicas que dan lugar a movimientos conformacionales (máquinas moleculares) de los reactivos dentro del material: la extensión de la reacción, medida mediante la carga consumida, es una función semilogarítmica de la temperatura de reacción. La ecuación es válida para cualquier experimento a potencial controlado, pudiendo utilizarse por tanto para experimentos tanto de barrido de potencial como de ondas cuadradas de potencial.

IV.III.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

De los resultados obtenidos por *voltamperometría cíclica*, calculando la carga reversible sobre las respuestas culovoltamétricas representadas en la **Figura 3.11b**, para comprobar el grado de ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico para el sensor térmico, con la carga como magnitud sensora.

Los resultados experimentales obtenidos, **Figura 4.11**, para temperaturas crecientes (representados por cuadrados negros) y decrecientes (representados por círculos rojos), se ajustan a la ecuación sensora (4.3.1) y confirman la validez del modelo teórico en el rango de temperaturas estudiadas para este material. Las pendientes (-1145 y -1154 para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método, como variación del orden de magnitud de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ($C g^{-1}$) por cada variación de la inversa de la temperatura (K^{-1}).

La influencia de la temperatura en la carga específica también se puede estudiar a partir de los resultados obtenidos durante la caracterización por *cronoamperometría mediante saltos de potencial*, obteniéndose así las cargas reversibles específicas consumidas a lo largo de una onda cuadrada de potencial para cada una de las temperaturas estudiadas mediante la integración de las respuestas cronoamperométricas representadas en las **Figuras 3.12**.

IV.III Influencia de la temperatura

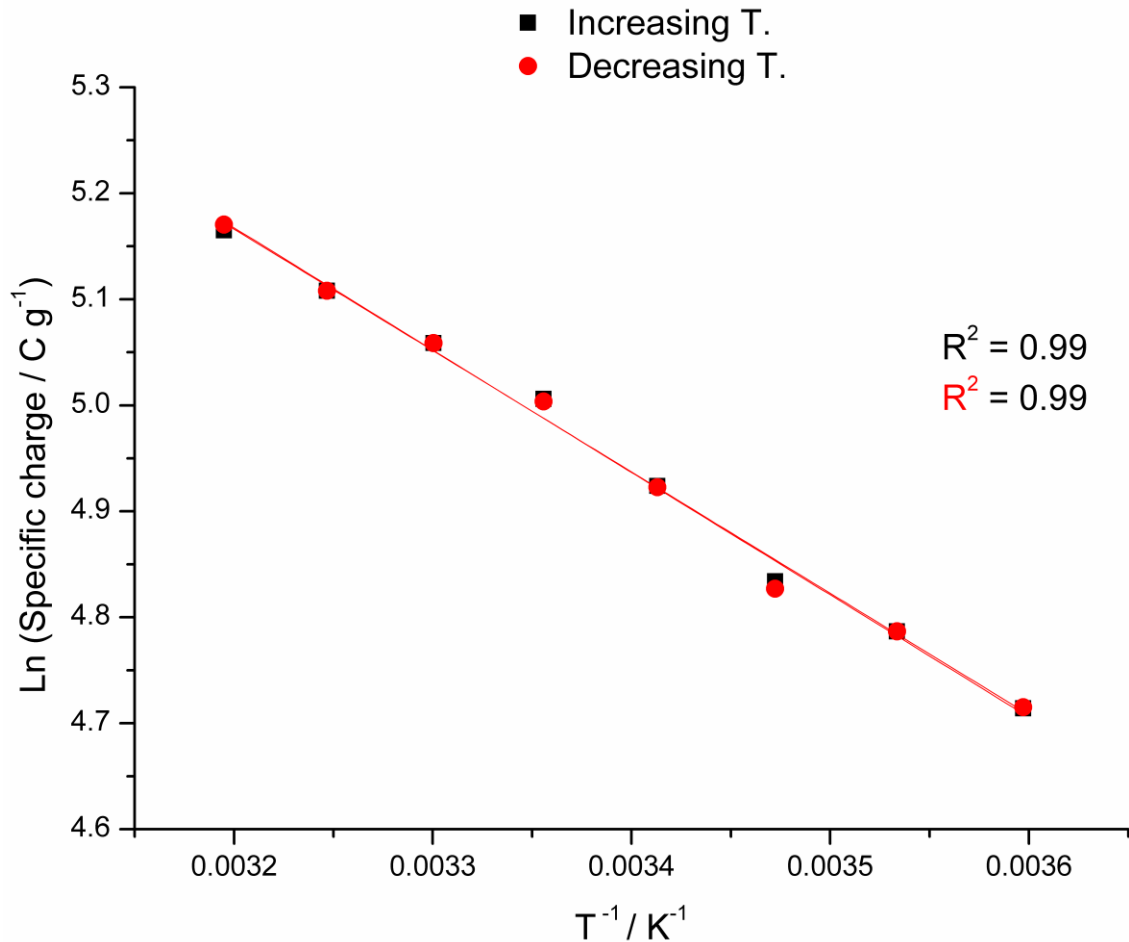


Figura 4.11. Variación semilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los culovoltogramas estacionarios presentados en la Figura 3.11b, con la temperatura.

Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la ecuación sensora (4.3.1) de nuevo y reafirman el modelo teórico, tal y como se observa en la **Figura 4.12** para temperaturas crecientes (representados por cuadrados negros) y decrecientes (representados por círculos rojos). Las pendientes (-1106 y -1081 para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método, como variación del orden de magnitud de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ($C g^{-1}$) con la inversa de la temperatura (K^{-1}).

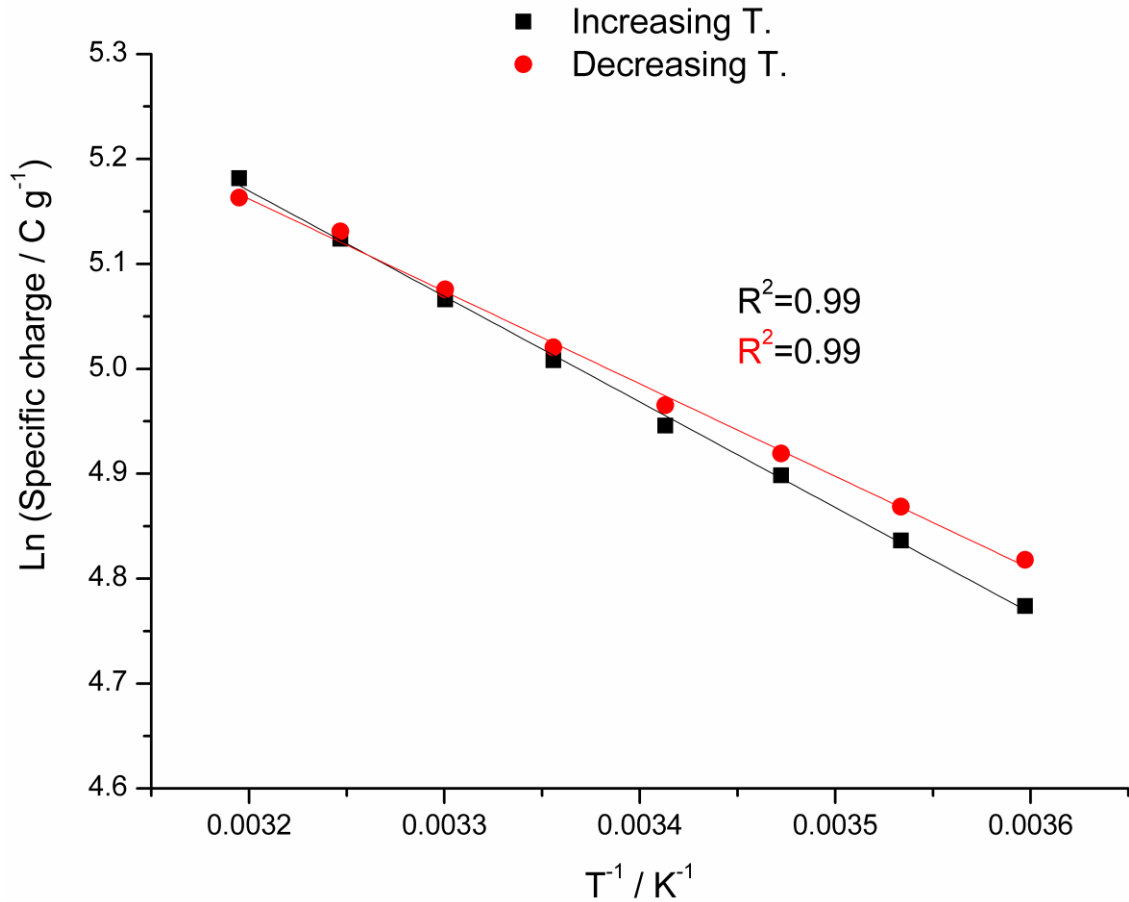


Figura 4.12. Variación semilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los cronoamperogramas estacionarios presentados en la Figuras 3.12a y 3.12b, con la temperatura.

La **Figura 4.12** indica que, a bajas temperaturas, cuando la energía térmica disponible es menor, las cargas consumidas por las reacciones durante una voltamperometría cíclica, o durante las ondas cuadradas de potencial, son bajas, aumentando al incrementarse la temperatura (al igual que en la **Figura 4.11**). Esto quiere decir que la extensión de las reacciones de oxidación/reducción aumenta con la temperatura: bajas temperaturas sólo permiten una convolución/deconvolución parcial de las cadenas poliméricas, lo que genera una menor cantidad de volumen libre dentro de la película, que sólo permitiría alojar una pequeña cantidad de aniones y moléculas de disolvente provenientes de la disolución, con el consiguiente consumo de una menor carga específica durante la oxidación llevando al material a un estado de oxidación mayor. Por el contrario, al aumentar la temperatura bajo condiciones eléctricas, químicas y mecánicas constantes, los movimientos conformacionales de las cadenas poliméricas son mayores, generando más volumen libre durante la oxidación,

IV.III Influencia de la temperatura

lo que permite el intercambio de un mayor número de contraiones y moléculas de disolvente por consumo de mayor carga específica. Todos estos resultados se han esquematizado en la **Figura 4.13**.

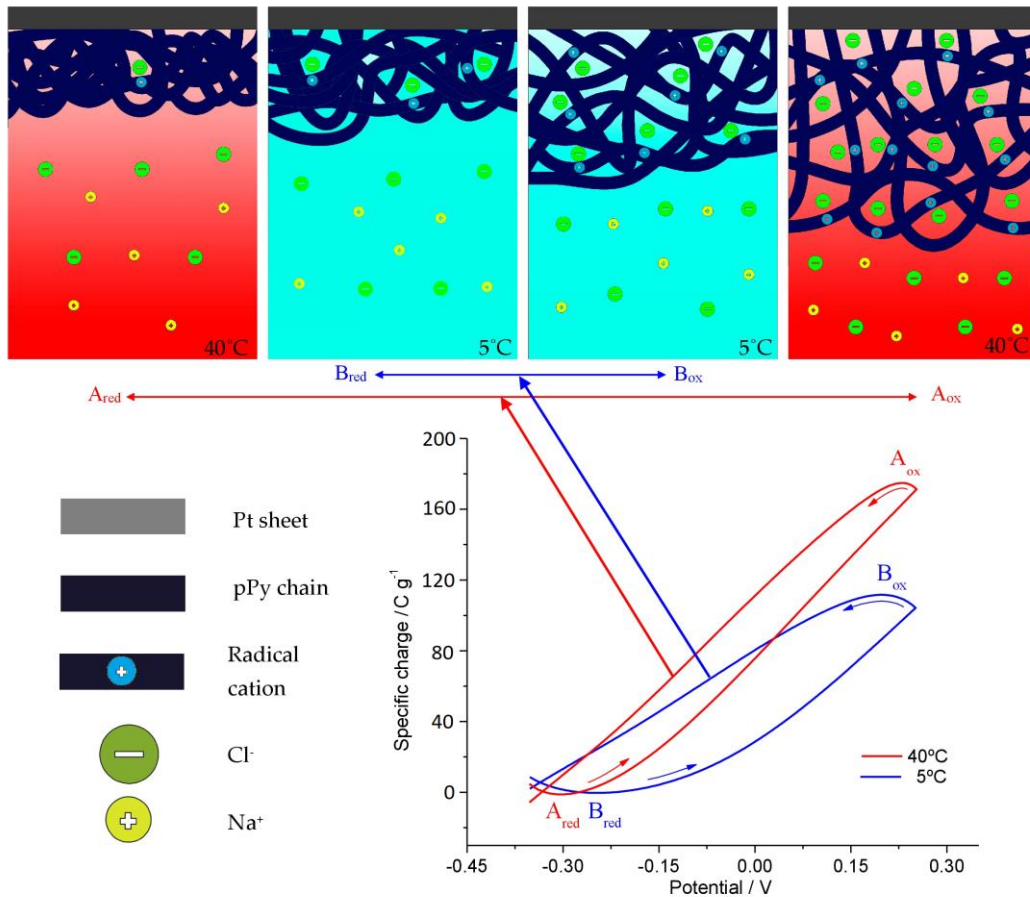


Figura 4.13. (Arriba) Esquema representativo de la extensión de los cambios estructurales (expansión/contracción) electroquímicamente inducidos por las reacciones de oxidación/reducción de la película de polipirrol, alcanzados durante los barridos de potencial para una temperatura de 40 °C (flechas rojas) y 5 °C (flechas azules). Los subíndices significan: ox, oxidado; red, reducido. (Abajo) Respuestas culovoltamétricas resultantes mostrando la amplitud de la carga reversible para una temperatura de 40 °C (línea roja) y 5 °C (línea azul).

Las **Figuras 4.11** y **4.12** confirman que para controles voltamperométricos o por ondas cuadradas de potencial la extensión de la reacción (la carga específica consumida) varía con la energía térmica del medio de reacción siguiendo la ecuación sensora (4.3.1). Una formulación alternativa de esta conclusión sería que la extensión de una reacción que impulsa la actuación cooperativa de motores moleculares electroquímicos responde, o siente, la temperatura (la energía térmica) del medio de reacción. La carga consumida por la reacción se confirma, de nuevo, como magnitud

sensora de las condiciones térmicas de trabajo. Visto desde una perspectiva biológica, explicaría la disminución de la extensión/contracción muscular en los animales ectotérmicos conforme la temperatura ambiental disminuye. Las reacciones musculares son sensoras de las condiciones térmicas del medio y responden variando su extensión. Esto sugiere que, ya sea en dispositivos artificiales o en funciones biológicas, las reacciones químicas y bioquímicas pueden sentir por sí mismas el entorno térmico durante su actuación.

IV.III.2 El potencial del material como magnitud sensora de las condiciones térmicas de reacción.

IV.III.2.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.12) desarrollada para experimentos galvanostáticos se obtiene una dependencia lineal de la evolución del potencial de la película de polipirrol durante la reacción con la temperatura:

$$E_n(t) = n_7 + m_7 T \tag{4.3.4}$$

Donde la pendiente (m_7) y la ordenada en el origen (n_7) vienen definidas por las ecuaciones (4.3.5) y (4.3.6), respectivamente:

$$m_7 = \frac{R}{(1-\alpha')F} \left\{ \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha \ln [Cl^-] - \beta \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - \ln k_{a0} \right\} \tag{4.3.5}$$

$$n_7 = E_0 + i_a Z + (n_e - 1) \Delta E \tag{4.3.6}$$

El término entre llaves de la ecuación (4.3.5) siempre resulta en un número negativo ^[166], por lo tanto, la pendiente de la gráfica resultante de representar el potencial frente a la temperatura será negativa. La ecuación (4.3.4) es la ecuación sensora, e indica que el potencial del material electrodo evoluciona a valores tanto menores cuanto mayor es la temperatura. Alternativamente, los potenciales del material después de un tiempo de reacción constante bajo flujo de corriente constante, disminuyen linealmente con el aumento de la temperatura de reacción.

IV.III Influencia de la temperatura

IV.III.2.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

La **Figura 4.14** muestra cómo, para el mismo tiempo de reacción, los potenciales obtenidos a partir de los resultados experimentales (**Figura 3.13**) siguen la ecuación (4.3.4) en el rango de temperaturas estudiado. Las pendientes (-0.0045 y -0.0042 para la oxidación, 0.0071 y 0.0075 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad como desplazamiento de la evolución del potencial del material (V) con la temperatura (K).

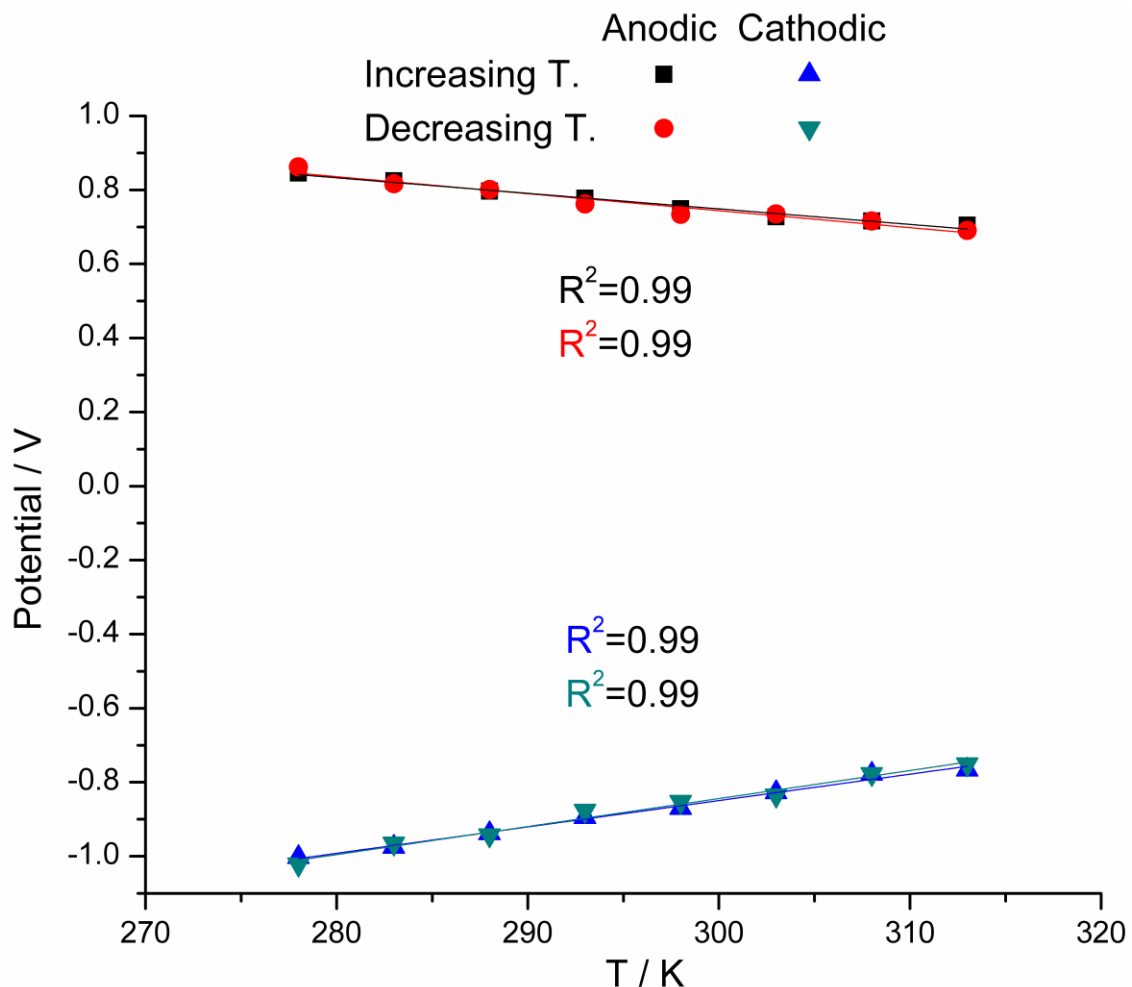


Figura 4.14. Variación lineal del potencial alcanzado tras 6 s durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los cronopotenciogramas anódicos y catódicos estacionarios presentados en las Figuras 3.13a y 3.13b, con la temperatura.

Se reafirma el carácter sensor del potencial, en este caso como magnitud sensora de la temperatura, siguiendo la ecuación (4.3.4). Se demuestra que la reacción es autosensora de la energía térmica del medio, adaptando su energía mediante el

desplazamiento del potencial, ya que la carga se mantiene constante en los experimentos de ondas cuadradas de corriente, de acuerdo con el nuevo principio sensor.

Desde el punto de vista biológico, los resultados describen el comportamiento de los músculos de los animales ectotérmicos conforme la temperatura ambiental varía. Así, para realizar el mismo movimiento (misma extensión/contracción), necesitará un esfuerzo superior (una mayor energía) conforme la temperatura disminuye, enviando una señal sensora al cerebro demandando esa mayor energía. Tal y como se discutía para la influencia de la concentración de electrolito, el origen de la señal sensora se encontraría en el desplazamiento del potencial electroquímico de las reacciones musculares.

IV.III.3 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones térmicas de reacción.

IV.III.3.1 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de barridos de potencial.

IV.III.3.1.1 Ecuación sensora.

A partir de la ecuación general (4.1.16) desarrollada para experimentos voltamperométricos se obtiene la variación de la energía específica consumida por la reacción bajo condiciones de concentración, presión y barrido de potencial constante con la temperatura:

$$\ln u(t) = n_8 - m_8 T^{-1} \tag{4.3.7}$$

Donde la pendiente (m_8) y la ordenada en el origen (n_8) vienen definidas por las ecuaciones (4.3.8) y (4.3.9), respectivamente:

$$m_8 = \frac{Ea}{R(1-\beta)} \tag{4.3.8}$$

$$n_8 = \ln \left[v \left(\frac{(1-\beta)A[Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1-\beta)t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2-\beta} \right] \tag{4.3.9}$$

IV.III Influencia de la temperatura

La ecuación (4.3.7) es la nueva ecuación sensora que define cómo la energía eléctrica específica consumida por el material sometido a barridos de potencial es función de las condiciones energéticas (térmicas) de reacción, siguiendo una tendencia semilogarítmica con la temperatura de trabajo.

IV.III.3.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica

La **Figura 4.15** muestra cómo la evolución de la energía eléctrica, calculada a partir de las respuestas culovoltamétricas obtenidas experimentalmente (**Figura 3.11b**) se ajusta a la ecuación sensora (4.2.12) para el rango de temperaturas estudiadas. Las pendientes (-343 y -347 para la oxidación, -1018 y -1021 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método como la variación del orden de magnitud de la energía específica consumida (J g^{-1}) con la inversa de la temperatura (K^{-1}).

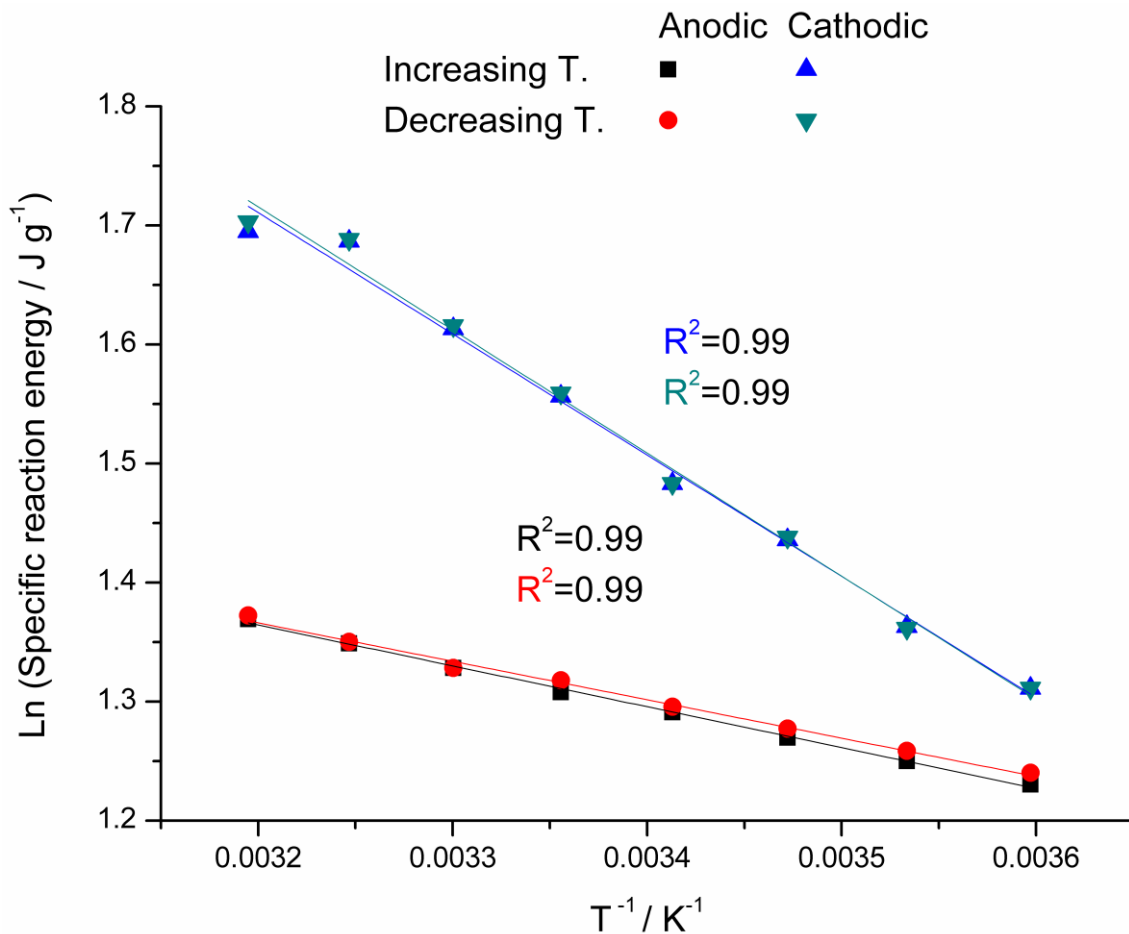


Figura 4.15. Variación semilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a barridos de potencial entre -0.35 y 0.25 V, para diferentes temperaturas.

En la **Figura 4.15** se observa la disminución de la energía con la temperatura, tal y como sucedía con la carga para experimentos por barridos de potencial (**Figura 4.11**). La energía se convierte en una magnitud sensora de la temperatura, como establecía el nuevo principio sensor, indicando que la reacción es autosensora de la energía térmica del medio, adaptando su energía a las condiciones energéticas del medio.

IV.III.3.2 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de potencial

IV.III.3.2.1 Ecuación sensora

Partiendo de la ecuación general (4.1.21) para experimentos potencioestáticos, agrupando constantes y tomando logaritmos, se obtiene una recta de tipo semilogarítmica que describe la evolución de la energía eléctrica específica consumida por la película de polipirrol durante las diferentes reacciones electroquímicas en función de la inversa de la temperatura:

$$\ln u(t) = n_9 - m_6 T^{-1} \quad (4.3.10)$$

Donde la pendiente (m_6) queda definida por la ecuación anterior (4.3.2), mientras que la ordenada en el origen (n_9) queda definida como:

$$n_9 = \ln E + n_6 \quad (4.3.11)$$

Donde n_6 queda definida anteriormente en la ecuación (4.3.3).

La ecuación (4.3.10) es la nueva ecuación sensora que define cómo la energía eléctrica específica consumida por el material sometido a ondas cuadradas de potencial es función de las condiciones energéticas (térmicas) de reacción, siguiendo una tendencia semilogarítmica con la temperatura de trabajo.

IV.III.3.2.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica

La **Figura 4.16** muestra la evolución de la energía eléctrica, calculada a partir del producto del potencial aplicado por la carga específica consumida durante una onda cuadrada de potencial, obtenidas experimentalmente, tal y como se explicó en la

IV.III Influencia de la temperatura

sección anterior, a partir de las respuestas cronoamperométricas (**Figura 3.11b**). Los resultados se ajustan a la ecuación sensora (4.2.12) para el rango de temperaturas estudiadas. Las pendientes (-594 y -589 para la oxidación, -963 y -969 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método como la variación del orden de magnitud de la energía específica consumida (J g^{-1}) con la inversa de la temperatura (K^{-1}).

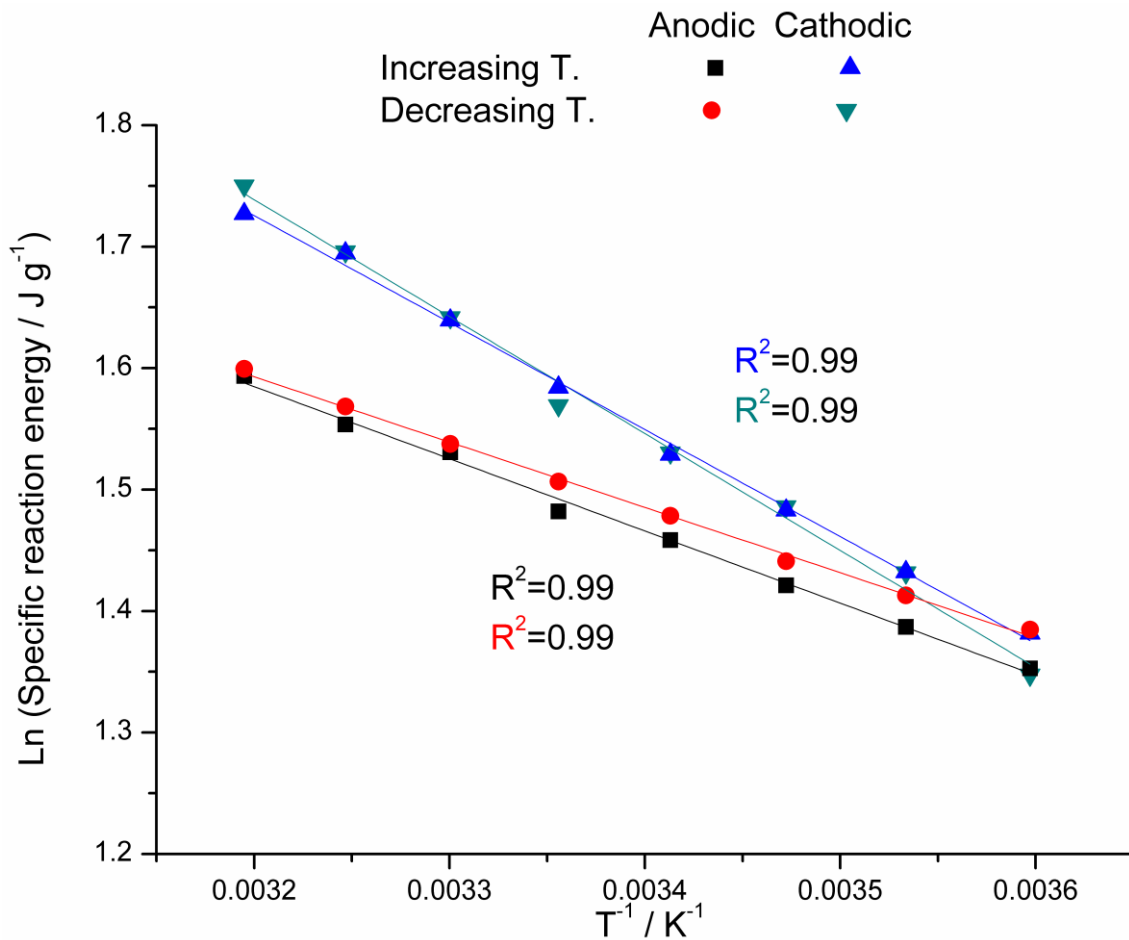


Figura 4.16. Variación semilogarítmica de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a saltos de potencial de ± 0.1 V durante 6 s, para diferentes temperaturas.

En la **Figura 4.16** se observa la disminución de la energía con la temperatura, tal y como sucedía con la carga para experimentos por ondas cuadradas de potencial (**Figura 4.12**). La energía se reafirma como una magnitud sensora de la temperatura, indicando que la reacción es autosensora de la energía térmica del medio, adaptando

su energía a las condiciones energéticas del medio, como establecía el nuevo principio sensor.

IV.III.3.3 Energía eléctrica consumida durante la aplicación de ondas cuadradas de corriente.

IV.III.3.3.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.23) desarrollada para experimentos galvanostáticos, agrupando constantes se obtiene una dependencia lineal entre la evolución de la energía específica y la temperatura:

$$u(t) = n_{10} + m_{10}T \quad (4.3.12)$$

Donde la pendiente (m_{10}) y la ordenada en el origen (n_{10}) vienen definidas por las ecuaciones (4.3.13) y (4.3.14), respectivamente:

$$m_{10} = \frac{Ri_a}{(1-\alpha')F} \left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{Fk_{a0}} \right) - \alpha t \ln [Cl^-] + \frac{\beta}{i_a} (i_{at} \rho - F [pPy^*]_{initial}) \right. \\ \left. \left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0} \right\} \quad (4.3.13)$$

$$n_{10} = i_a [E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1) \Delta E t] \quad (4.3.14)$$

La ecuación (4.3.12) es la ecuación sensora, definiendo la evolución de la energía eléctrica específica consumida por el material sometido a ondas cuadradas de corriente en función de las condiciones energéticas (térmicas) de reacción, siguiendo una tendencia lineal con la temperatura de trabajo.

IV.III.3.3.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica

La **Figura 4.17** muestra la evolución de la energía eléctrica, calculada a partir del producto de la integral de las respuestas cronopotenciométricas obtenidas experimentalmente (**Figura 3.13**) por la intensidad constante aplicada (anódica o catódica) durante la onda cuadrada de corriente. Los resultados experimentales

IV.III Influencia de la temperatura

obtenidos confirman la ecuación sensora (4.3.10) para el rango de temperaturas estudiadas. Las pendientes (-0.036 y -0.038 para la oxidación, -0.042 y -0.044 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método como la variación de la energía específica consumida (J g^{-1}) con la temperatura (K).

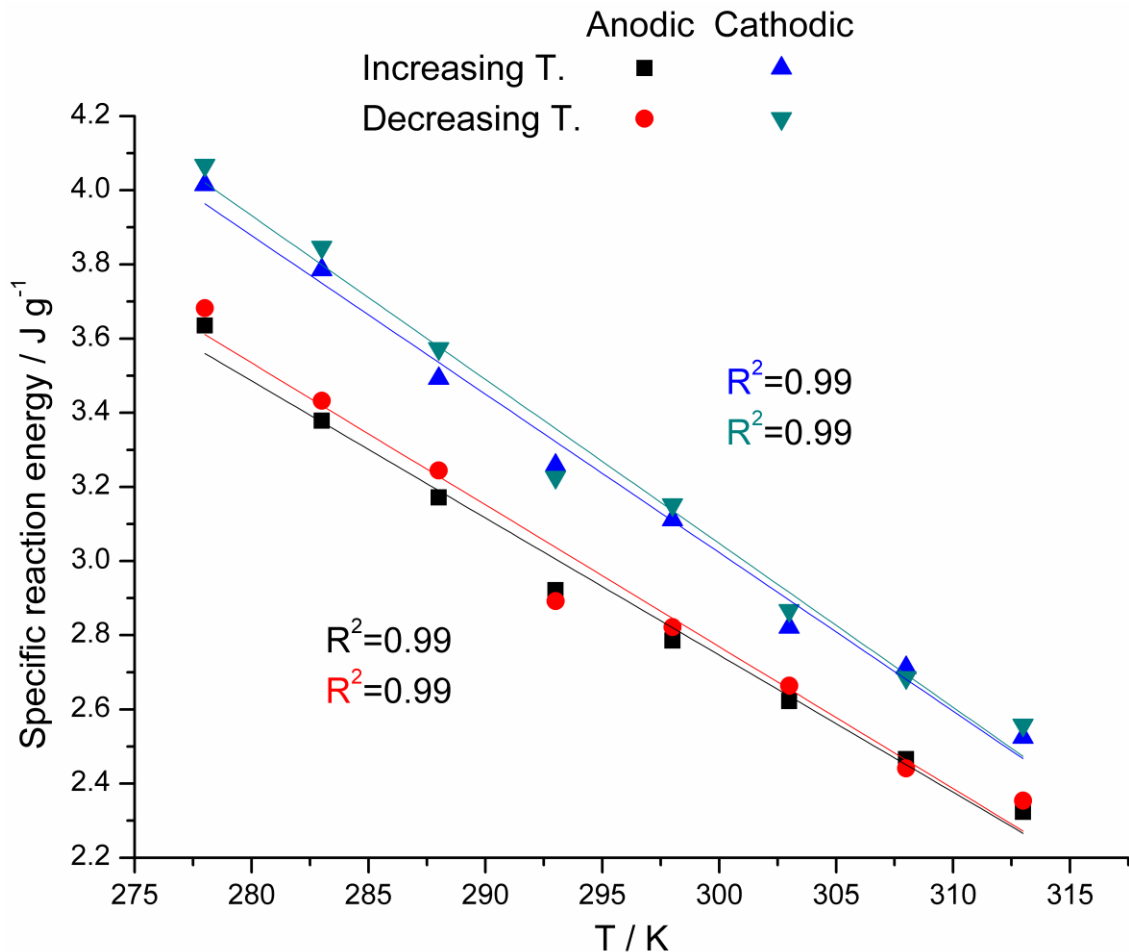


Figura 4.17. Variación lineal de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, sometidas a saltos de corriente de ± 1 mA durante 6 s, para diferentes temperaturas.

La **Figura 4.17** muestra el aumento de la energía al disminuir la temperatura, al igual que sucedía con el potencial (**Figura 4.14**) para experimentos en los que la carga está controlada (ondas cuadradas de corriente). La energía se muestra por tanto como magnitud sensora de la temperatura, como establecía el nuevo principio sensor, indicando que la reacción es autosensora de la energía térmica del medio, adaptando su energía a las condiciones energéticas del medio.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ocurría cuando se estudiaba la influencia de la concentración de electrolito, en los experimentos realizados a potencial controlado (barridos de potencial y ondas cuadradas de potencial), la energía consumida por la reacción disminuye conforme lo hace la temperatura (**Figuras 4.15 y 4.16**), siendo la energía consumida por las reacciones electroquímicas del polímero un sensor de la energía térmica disponible en el medio. Sin embargo, durante los experimentos en el que la carga se mantiene constante (ondas cuadradas de corriente), la energía eléctrica consumida debe aumentar conforme la temperatura disminuye (**Figura 4.17**), para compensar la carencia de energía térmica disponible en el medio.

Podemos concluir así que las reacciones electroquímicas del polipirrol son sensoras de la energía térmica del medio de reacción, reafirmando así el nuevo principio sensor: ante una perturbación de la energía del medio (cambios en la temperatura de trabajo), el sistema responde adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes, carga o potencial, a las nuevas condiciones energéticas impuestas.

IV. IV. Influencia de la velocidad de barrido.

Durante esta sección se discuten los resultados obtenidos durante la caracterización voltamperométrica de las películas de pPy/Pt a distintas velocidades de barrido, variable que controla el tiempo de aplicación de los sobrepotenciales de reacción al pPy. Se presentan las ecuaciones sensoras del entorno eléctrico comenzando con la influencia en la carga de reacción reversible, magnitud sensora, de la velocidad de barrido y de la frecuencia de ciclado, para continuar con la respuesta de la energía eléctrica consumida por las reacciones. Con los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la velocidad de barrido (**Capítulo II. Sección IV**) se valorará el grado de ajuste entre las ecuaciones teóricas y los resultados experimentales. Por último, se tratará de dar explicación en cada subapartado a los procesos que están ocurriendo en el polímero conductor, así como su analogía con los procesos biológicos.

IV.IV.1 La carga reversible como magnitud sensora de las condiciones eléctricas de reacción.

IV.IV.1.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación general (4.1.16) desarrollada en la primera sección de este capítulo, podemos redefinir el tiempo desde la velocidad de barrido v (mV s^{-1}), ($\Delta t = \Delta E/v$). Reagrupando y tomando logaritmos, se obtiene una dependencia bilogarítmica de la carga específica consumida (bajo condiciones químicas, térmicas y mecánicas constantes) con la velocidad de barrido:

$$\boxed{\ln q_R = n_{11} - m_{11} \ln v} \quad (4.4.1)$$

Donde la pendiente (m_{11}) y la ordenada en el origen (n_{11}) vienen definidas por las ecuaciones (4.4.2) y (4.4.3), respectivamente:

$$m_{11} = \frac{1}{1-\beta} \quad (4.4.2)$$

$$n_{11} = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta E}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta} \quad (4.4.3)$$

La ecuación (4.4.1) es la nueva ecuación sensora y describe el nuevo principio sensor relacionado con las reacciones electroquímicas que dan lugar a movimientos conformacionales (máquinas moleculares) de los reactivos dentro del material: la extensión de la reacción, medida mediante la carga consumida, es una función bilogarítmica de las condiciones energéticas (eléctricas a través de la velocidad de barrido) de reacción.

IV.IV.1.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

La **Figura 4.18** muestra cómo los resultados experimentales obtenidos de la **Figura 3.15b** se ajustan a la ecuación sensora (4.4.1). La pendiente (-0.41) representa la sensibilidad del método, como variación del orden de magnitud de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida (C g⁻¹) por cada variación del orden de magnitud de la velocidad de barrido (mV s⁻¹).

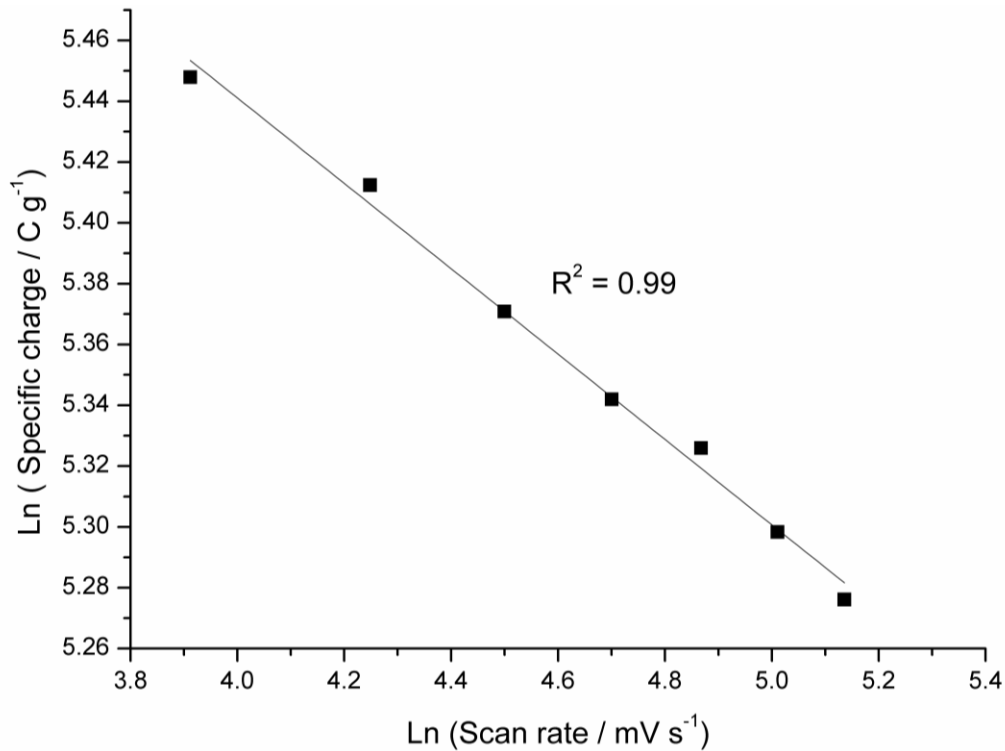


Figura 4.18. Variación bilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los culovoltogramas estacionarios presentados en la Figura 3.15b, con la velocidad de barrido.

IV.IV Influencia de la velocidad de barrido

La **Figura 4.18** muestra una disminución de la carga consumida por las reacciones reversibles conforme aumenta la velocidad de barrido, es decir, al disminuir el tiempo de aplicación de los potenciales de oxidación o de reducción del polímero. Atendiendo a la reacción (4.1.1), tiempos de reacción crecientes darán lugar a cambios conformacionales más profundos de las cadenas poliméricas, lo que provocará un aumento del volumen libre generado, o destruido, dentro de la película, lo que permitirá alojar, o expulsar, una mayor cantidad de iones y moléculas de disolvente: la película alcanzará estados de oxidación y de reducción mayores consumiendo mayores cargas redox. El resultado final será una extensión mayor de la reacción con el aumento del tiempo de aplicación, lo que puede para experimentos voltamperométricos corresponde a un descenso de la velocidad de barrido. Este aumento de esta carga consumida por la reacción conforme disminuye la velocidad de barrido observado en la **Figura 3.15b** se ha esquematizado en la **Figura 4.19**.

La carga consumida por la reacción es la magnitud sensora de la velocidad de barrido y la ecuación (4.4.1) es la ecuación sensora. Este hecho corrobora que la reacción siente su entorno eléctrico, adaptando la energía de reacción mediante la variación de carga en experimentos en los que se le solicita distintas energías por unidad de tiempo (distintas velocidades de barrido). Desde una perspectiva biológica, daría una explicación a cómo responde la extensión del músculo cuando el cerebro demanda diferentes velocidades del movimiento. Cuanto mayor es la velocidad de movimiento solicitada por el cerebro, la extensión de la contracción muscular disminuye, las reacciones musculares sienten y envían al cerebro la información de la velocidad de movimiento real y éste responde ordenando el incremento de la extensión del movimiento. Esto sugiere que todas aquellas reacciones químicas y bioquímicas responsables de la actuación del dispositivo, ya sea en dispositivos artificiales o en órgano biológicas, sentirán por sí mismas el entorno eléctrico durante su actuación.

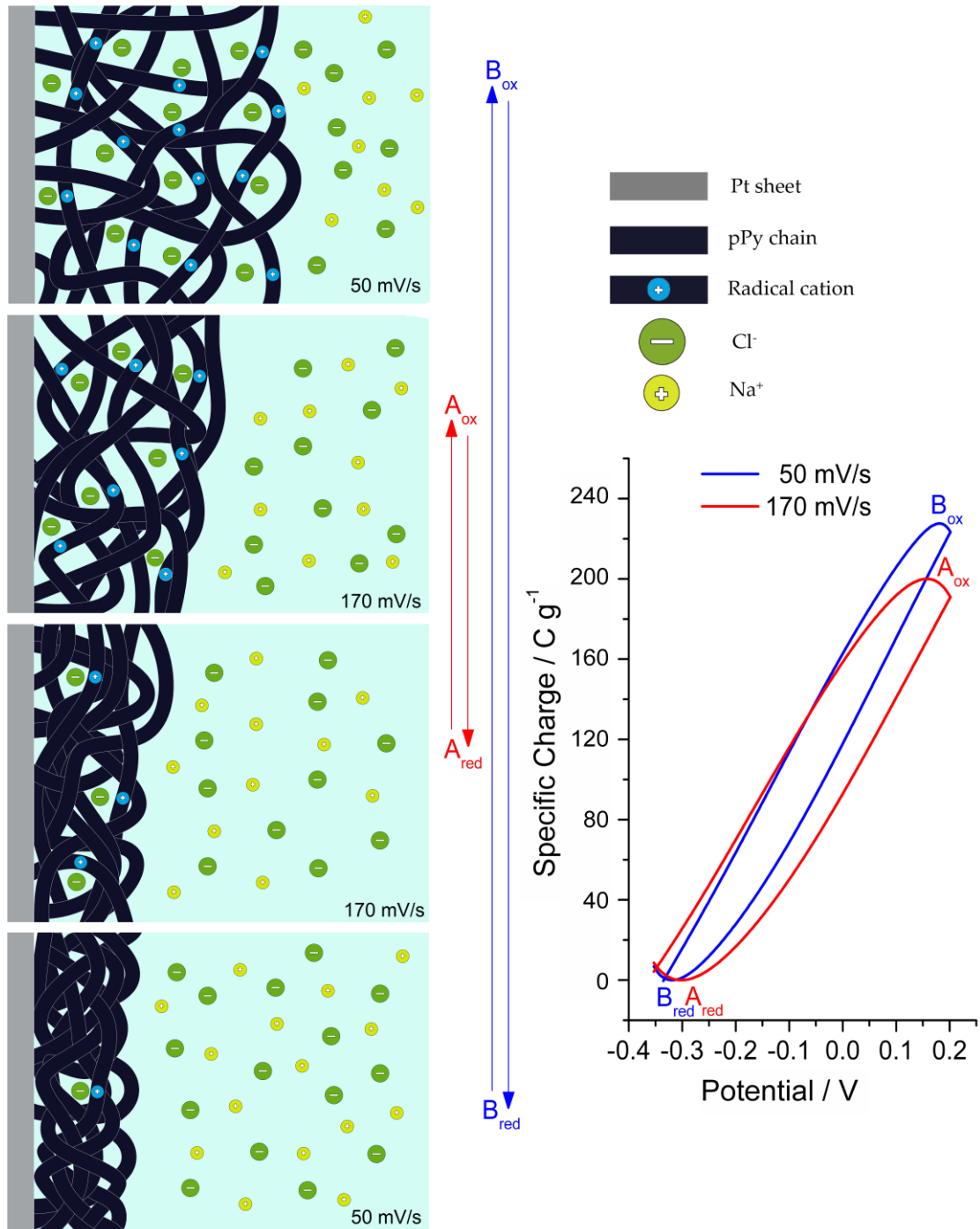


Figura 4.19. (Izquierda) Esquema representativo de la extensión de los cambios estructurales (expansión/contracción) electroquímicamente inducidos por las reacciones de oxidación/reducción de la película de polipirrol, alcanzados durante los barridos de potencial para una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} (flechas rojas) y 170 mV s^{-1} (flechas azules). Los subíndices significan: ox, oxidado; red, reducido. **(Derecha)** Respuestas culovoltamétricas resultantes mostrando la amplitud de la carga reversible para una concentración de electrolito de 50 mV s^{-1} (línea roja) y 170 mV s^{-1} (línea azul).

IV.IV.2 La energía eléctrica consumida como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción.

IV.IV.2.1 Ecuación sensora.

Partiendo de la ecuación (4.1.15) para experimentos voltamperométricos, representando ahora la respuesta cronoculométrica (**Figura 2.3d**), reagrupando términos e integrando, obtenemos una nueva relación lineal para la energía específica consumida por la reacción del polipirrol (bajo condiciones de concentración, presión y temperatura constante) con la velocidad de barrido:

$$\boxed{u(t) = m_{12}V} \quad (4.4.4)$$

Donde la pendiente (m_{12}) viene definida por la ecuación (4.4.5):

$$m_{12} = q_i(t_2 - t_1) \quad (4.4.5)$$

Donde t_1 y t_2 representa el tiempo considerado en una respuesta cronoculométrica y q_i es la carga específica consumida durante dichos tiempos de oxidación o reducción del polipirrol. La ecuación (4.4.4) es la nueva ecuación sensora, y describe el nuevo principio sensor relacionado con las reacciones electroquímicas que dan lugar a movimientos conformacionales (máquinas moleculares) de los reactivos dentro del material: la energía eléctrica, es una función de las condiciones energéticas (eléctricas a través de la velocidad de barrido) de reacción. El incremento lineal de la energía eléctrica consumida por la reacción con la velocidad de barrido experimental describe una situación interesante, teniendo en cuenta que la componente energética de la carga específica consumida sufre un descenso bilogarítmico (ecuación 4.4.1) al aumentar la velocidad de barrido (**Figura 4.18**).

IV.IV.2.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica.

La **Figura 4.20a** muestra la evolución de las energías consumidas, calculadas por integración de los cronoculogramas obtenidos a partir de las respuestas culovoltamétricas representadas en la **Figura 3.15b**. Los resultados se ajustan, en el rango de velocidades de barrido estudiadas, a la ecuación sensora (4.4.4). Las pendientes (0.053 para la oxidación, 0.060 para la reducción, para concentraciones crecientes y decrecientes, respectivamente) representan la sensibilidad del método

como la variación de la energía específica consumida (J g^{-1}) con la velocidad de barrido (mV s^{-1}).

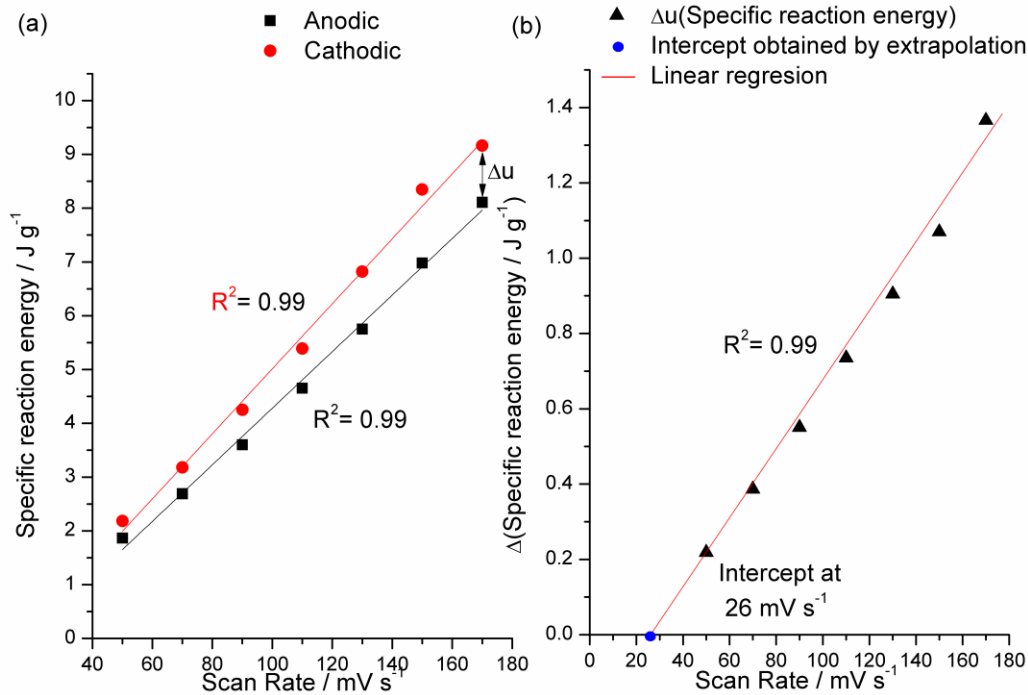


Figura 4.20. (a) Variación lineal de la energía eléctrica específica consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los culovoltogramas estacionarios presentados en las Figura 3.15b, con la velocidad de barrido. (b) Asimetría energética obtenida para cada velocidad de barrido en la Figura 4.20a.

La **Figura 4.20a** muestra un incremento de la energía eléctrica consumida por las reacciones de oxidación/reducción del polipirrol conforme aumenta la velocidad de barrido. La energía de reacción responde a la variación de la velocidad de barrido (tiempo de aplicación de un sobrepotencial), siguiendo la ecuación sensora (4.4.4). Desde un punto de vista biológico, este hecho reforzaría lo anteriormente explicado para la variación de la carga con la velocidad de barrido: cuando se demanda una mayor velocidad de movimiento, la extensión máxima posible del músculo es menor (menor carga consumida en nuestro modelo), pero la energía consumida para realizar ese movimiento y el esfuerzo realizado durante el movimiento, aún siendo de menor amplitud, es mayor.

Es notable que para la misma velocidad de barrido la energía consumida para reducir una unidad de masa de polipirrol es mayor que la necesaria para oxidarla. Este

hecho está relacionado a la histéresis de las respuestas culovoltamétricas (**Figura 3.15**), la cual fue atribuida a la inercia electroquímica de las reacciones de oxidación y reducción y a la entrada osmótica de disolvente que sigue al intercambio faradaico de aniones cloruro [78,167]. Esta asimetría energética aumenta con la velocidad de barrido, como se muestra en la **Figura 4.20b**, obteniéndose por extrapolación el valor de la velocidad de barrido en el cuál desaparecería, 26 mV s^{-1} , indicando que para menores velocidades de barrido el sistema sería reversible desde el punto de vista energético.

IV.IV.3 La carga eléctrica consumida como magnitud sensora de la frecuencia de la señal actuadora.

En la bibliografía muchos de dispositivos constituidos por polímeros, como los actuadores poliméricos (ya sean de tipo electromecánico o electroquimiomecánicos) se han estudiado a diferentes velocidades de barrido o mediante ondas cuadradas de potencial a diferentes frecuencias (ν , s^{-1}) [168,169]. Consecuentemente disponemos de muchos resultados experimentales y estamos interesados aquí en conocer la influencia de la frecuencia en la extensión de la reacción.

IV.IV.3.1 Ecuación sensora.

Siguiendo un desarrollo teórico similar al realizado en el apartado **2.1** de esta sección, podemos estudiar la influencia de la frecuencia del ciclo en la carga eléctrica consumida. Partiendo de la ecuación general (4.1.16) para experimentos voltamperométricos, podemos redefinir el tiempo en términos de frecuencia (ν , s^{-1} ; $t = 1/\nu$, s). Despejando esta nueva magnitud y tomando logaritmos, obtenemos una nueva relación bilogarítmica entre la frecuencia y la carga específica consumida por ciclo bajo condiciones de concentración, presión y temperatura constante:

$$\boxed{\ln q_R = n_{13} - m_{13} \ln \nu} \quad (4.4.6)$$

Donde la pendiente (m_{13}) y la ordenada en el origen (n_{13}) vienen definidas por las ecuaciones (4.4.7) y (4.4.8), respectivamente:

$$m_{13} = \frac{1}{1-\beta} \quad (4.4.7)$$

$$n_{13} = -\frac{\ln\left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}}[Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}}\right)}{1-\beta} \quad (4.4.8)$$

La ecuación (4.4.6) es la nueva ecuación sensora, cuantificando la respuesta bilogarítmica de la extensión de la reacción (definida por la carga consumida por la reacción) y la frecuencia.

IV.IV.3.2 Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a la descripción teórica

La **Figura 4.21** muestra que la evolución de las cargas de reacción voltamperométricas se ajustan a la ecuación sensora (4.4.6) para el rango de frecuencias estudiadas. La pendiente (-0.32) representa la sensibilidad del método como la variación del orden de magnitud de la energía específica consumida ($C g^{-1}$) con el orden de magnitud de la frecuencia (s^{-1}).

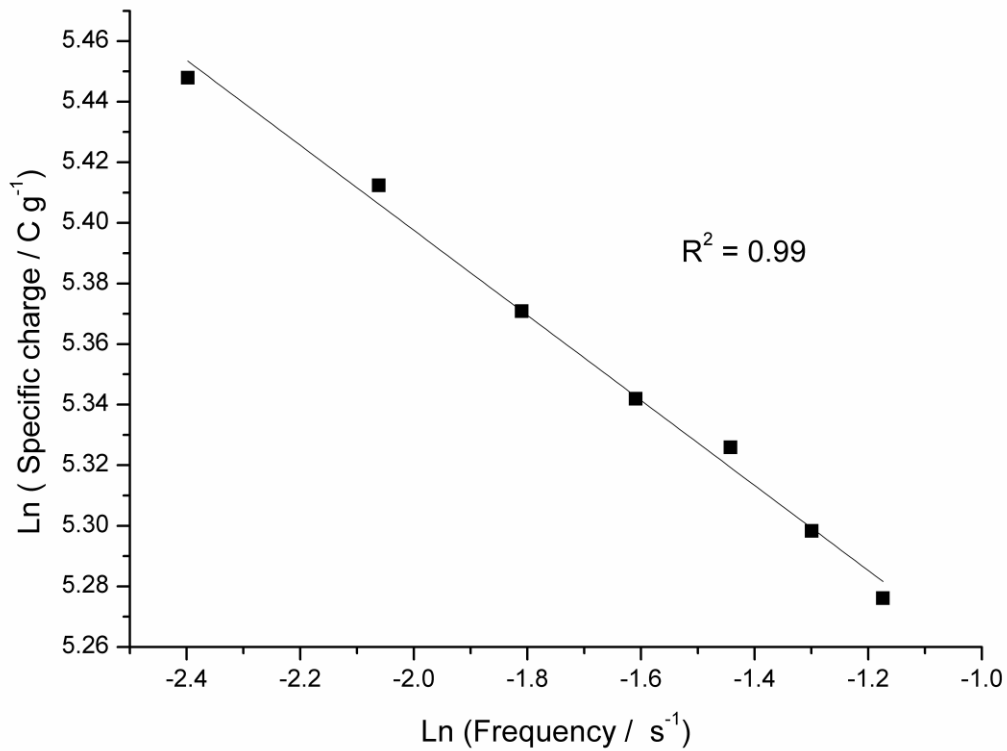


Figura 4.21. Variación bilogarítmica de la carga específica reversible consumida por las reacciones de oxidación/reducción de las películas de polipirrol, obtenida a partir de los culovoltogramas estacionarios presentados en la Figura 3.16b, con la frecuencia.

La **Figura 4.21** muestra una disminución de la carga de reacción (extensión de la reacción) al aumentar la frecuencia, siguiendo la ecuación sensora (4.4.6), de manera equivalente a la evolución de la carga con la velocidad de barrido (**Figura 4.19**). Este hecho reafirma a la carga como magnitud sensora de la frecuencia de la señal de potencial aplicada.

Podemos concluir que las reacciones electroquímicas del polipirrol son autosensoras de la energía eléctrica aplicada. Se reafirma otra vez el nuevo principio sensor: una perturbación de la energía aplicada (cambios en la frecuencia del sobrepotencial aplicado), el sistema responde adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes, a las nuevas condiciones energéticas impuestas.

IV. V. Perspectiva biológica

En la introducción presentamos a los polímeros conductores como geles densos que actúan como materiales modelo de la matriz intracelular en las células de los órganos en los seres vivos. En este capítulo se presentará la utilidad que pudieran tener los resultados alcanzados para comprender, o para establecer hipótesis de trabajo que ayuden a comprender, el funcionamiento de dichos órganos y cómo se generan las señales sensoras que informan al cerebro de las condiciones de su funcionamiento.

En la **Sección II** de este capítulo se concluyó que las reacciones reversibles y cooperativas de motores moleculares electroquímicos de polipirrol son *sensoras de la energía química del medio* de reacción (la concentración de electrolito en nuestro caso): para el mismo estímulo eléctrico aplicado, la extensión de la reacción, es menor cuanto menor es la energía química disponible del medio. Estos resultados podrían inspirar una explicación acerca del origen de la percepción de la fatiga muscular en los músculos naturales. Pasado un tiempo de trabajo disminuye la concentración disponible de ATP y oxígeno y el músculo dispone de menor energía química generando la sensación de fatiga muscular. La disminución de la concentración de ATP y oxígeno en el sarcómero nos hace sentir que para realizar el mismo trabajo es necesario un mayor esfuerzo. Resumiendo, para llevar a un dispositivo formado por motores moleculares químicos del mismo estado inicial al mismo estado final cada vez se consumirán energías tanto mayores cuanto menor sea la energía química (las concentraciones) de los reactivos en el medio.

Por otro lado, bajo condiciones de fatiga (baja concentración de reactivo) se produce un cambio en el potencial químico (actina y miosina) y electroquímico (ATP). Podemos establecer una nueva hipótesis de trabajo para el origen de las señales sensoras enviadas al cerebro por el músculo: las terminaciones nerviosas sienten, y general el correspondiente pulso nervioso (pulso de potencial), en todo momento la energía química del sarcómero. El cerebro tiene, en todo momento, información del estado de fatiga del músculo.

La capacidad de las reacciones de los motores moleculares de polipirrol para *sentir la temperatura de trabajo*, fue discutida en la **Sección III**. Al aumentar la

energía térmica del medio de reacción el sistema responde consumiendo menor energía eléctrica para moverse entre dos estados de reacción. Podemos traducir estas conclusiones a los motores moleculares químicos que constituyen los músculos naturales de animales de sangre fría: para producir una energía mecánica constante (caminar, correr, o digerir los alimentos), se consume menor energía muscular cuanto mayor es la temperatura ambiente. Por el contrario, a bajas temperaturas el esfuerzo requerido para producir la misma energía mecánica aumenta, requiriendo el consumo de mayores energías de musculares.

Los resultados obtenidos para las reacciones electroquímicas del polipirrol también podrían aportar alguna hipótesis de trabajo sobre el origen y la naturaleza de los sensores naturales que tienen los músculos de los animales ectotérmicos para detectar la temperatura de trabajo y enviar esta información al cerebro. Esta información tiene una gran importancia tanto sobre sus reacciones musculares como en su metabolismo ^[4-8]. En los experimentos galvanostáticos se vio cómo la reacción responde a la temperatura de trabajo modificando el potencial del material durante la reacción. De modo similar cualquier variación de la temperatura del cuerpo provoca el desplazamiento del potencial electroquímico en el sarcómero pudiendo ser detectado por las terminaciones nerviosas y generar el impulso que se envía al cerebro a través del sistema nervioso.

Las reacciones del polipirrol responden a velocidad de barrido o frecuencias más altas como se discutió en la **Sección IV** de este capítulo, son *sensoras de la demanda energética*. Podemos traducir estos resultados al mundo natural indicando que bajo la demanda de un movimiento muscular más rápido (análogo a una velocidad de barrido mayor), los cambios conformacionales y estructurales producidos a partir de la actuación cooperativa de las máquinas moleculares generan un movimiento con una amplitud menor (análogo a un consumo de carga eléctrica menor, **Figura 4.18**), consumiendo aun así mayores energías (**Figura 4.20**). Desde el punto de vista de la señal sensora, el incremento de la energía consumida requiere un incremento del potencial electroquímico en el sarcómero, lo que podría ser detectado por las terminaciones nerviosas, generando la señal sensora, como un pulso de potencial, enviándose de vuelta al cerebro.

Un resultado, no predicho por el desarrollo teórico, es la asimetría entre las energías consumidas por las reacciones de oxidación y reducción en todos los casos (Figuras 4.7, 4.8, 4.10, 4.15, 4.16, 4.17 y 4.20). Fueron explicados, desde la histéresis de las respuestas culovoltamétricas, por la asimetría de los cambios estructurales de oxidación-relajación conformacional y oxidación-expansión respecto a los de reducción-contracción y reducción-empaquetamiento conformacional acentuados por la asimetría de entrada/salida de disolvente para balance osmótico. Todo ello podría sugerir que una explicación cuantitativa para las diferentes funciones biológicas asimétricas es posible. Estas funciones asimétricas biológicas las originan siempre máquinas moleculares: la contracción muscular (la reacción ATP-actina-miosina es irreversible y los músculos sólo funcionan por contracción), el flujo de iones a través de los canales iónicos (sólo en una dirección y sólo un tipo de iones).

IV. VI. Perspectiva tecnológica

En la introducción vimos que las reacciones reversibles de películas de motores moleculares electroquímicos originan la variación reversible de la composición (relación polímero/contracción) del material. Con la composición la magnitud de cada una de las distintas propiedades del material (volumen, potencial, color, iones almacenados, iones liberados, conductividad iónica transversal, etc) cambia también de forma reversible ^[73]. El control de cada una de estas propiedades permite el desarrollo de dispositivos y productos que replican a las funciones biológicas. En esta sección se discuten los resultados obtenidos desde un punto de vista tecnológico orientado hacia la búsqueda de aplicaciones futuras mediante el desarrollo de cualquiera de los dispositivos que serán capaces de sentir, por sí mismos, las condiciones de trabajo.

Las reacciones electroquímicas del polipirrol sienten, como ha quedado demostrado, las condiciones energéticas de trabajo y, simultáneamente, desplazan el valor de cada una de las otras propiedades del material. Como consecuencia cualquiera de los dispositivos electroquímicos arriba mencionados será, simultáneamente, sensor de las condiciones químicas, térmicas, eléctricas o mecánicas de trabajo. Serán dispositivos en los que una reacción hace funcionar a dos funciones simultáneamente en el mismo dispositivo: un actuador y varios sensores. No existe ninguna analogía en el mundo tecnológico actual basado en la física del estado sólido: solo los músculos táctiles (actuadores-sensores) nos pueden servir de inspiración para desarrollar el resto de los dispositivos bifuncionales.

Siendo una propiedad general de la actuación cooperativa de las máquinas moleculares controladas electroquímicamente cualquier dispositivo electroquímico formados por películas poliméricas reactivas (músculos artificiales, baterías poliméricas, supercapacitadores, membranas y sistemas de liberación de fármacos inteligentes, interfaces neuronales, etc) tendrá la capacidad de sentir, mientras actúa, su entorno de trabajo ^[58,128,139,140].

La asimetría energética de las reacciones de oxidación/reducción y un mejor conocimiento de la influencia de las diferentes condiciones experimentales sobre esta

asimetría puede ser de gran interés tecnológico para la mejora de la eficiencia energética de los dispositivos.

Se abre así un nuevo umbral tecnológico hacia el desarrollo de dispositivos y herramientas multifuncionales, en los que una misma reacción química puede controlar dos, tres o cuatro funciones simultáneamente (actuadores-sensores, ventanas electrocrómicas-batería, actuadores-sensores-batería, etc). Los nuevos dispositivos y herramientas multifuncionales estarán un paso más allá de la tecnología actual, basados en física del estado sólido, en los que cada dispositivo controla una sola función. Por el momento esta multifuncionalidad solo ha sido probada y descrita teóricamente en músculos artificiales táctiles o músculos sensores ^[84,128,170,171].

Será necesaria una nueva generación de científicos, ingenieros y diseñadores robóticos con formación en biorreplicación, materiales reactivos, propiedades dependientes de las reacciones químicas y en cómo aplicarlas a la construcción de diferentes dispositivos y herramientas para que emerja una nueva generación de robots y herramientas zoomórficas y antropomórficas que conlleven un menor número de conexiones, siendo más sencillos de utilizar y fabricar a la vez que más útiles para la humanidad.

Capítulo V. Conclusiones

Del conjunto de resultados experimentales, su descripción, discusión y tratamiento teórico se han alcanzado las siguientes conclusiones.

- ✓ Se ha demostrado la alta reproducibilidad de la metodología experimental empleada durante la síntesis de las películas de polipirrol soportadas sobre electrodo de platino, corroborando que se empleó la misma masa de material con idéntica respuesta electroquímica durante las series experimentales.
- ✓ La carga consumida por las reacciones reversibles de oxidación/reducción de la película de polipirrol sometida a ciclos de potencial o a ondas cuadradas de potencial es una magnitud sensora de la concentración de electrolito, siguiendo en ambos casos la ecuación sensora 4.2.1. Las reacciones musculares son sensoras de las condiciones químicas del medio y responden variando su extensión.
- ✓ La evolución del potencial del polipirrol durante las reacciones electroquímicas, cuando es sometido a ondas cuadradas de corriente, responde a (siente) la concentración de electrolito y sus variaciones, siguiendo la ecuación sensora 4.2.4.
- ✓ La energía eléctrica consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol cuando es sometido a barridos de potencial, ondas cuadradas de potencial o a ondas cuadradas de corriente es una magnitud sensora de la concentración de electrolito, siguiendo respectivamente las ecuaciones sensoras 4.2.7, 4.2.10 y 4.2.12.
- ✓ La extensión de la reacción entendida como carga consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol cuando es sometido a barridos de potencial o a ondas cuadradas de potencial responde a (siente) la temperatura de reacción, siguiendo, en ambos casos, la ecuación sensora 4.3.1.
- ✓ La evolución del potencial del polipirrol durante sus reacciones electroquímicas, cuando es sometido a ondas cuadradas de corriente, es una magnitud sensora de la temperatura de reacción, siguiendo la ecuación sensora 4.3.4.
- ✓ La energía eléctrica consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol cuando es sometido a barridos de potencial, ondas cuadradas de potencial o a ondas cuadradas de corriente es una magnitud sensora de la temperatura, siguiendo respectivamente las ecuaciones 4.3.7, 4.3.10 y 4.3.12.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- ✓ La carga consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol (la extensión de la reacción) cuando es sometido a barridos de potencial es una magnitud sensora de la velocidad de barrido aplicada, siguiendo la ecuación sensora 4.4.1.
- ✓ La energía eléctrica consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol cuando es sometido a barridos de potencial es una magnitud sensora de la velocidad de barrido, siguiendo la ecuación sensora 4.4.4.
- ✓ La carga consumida por las reacciones electroquímicas del polipirrol (la extensión de la reacción) cuando es sometido a barridos de potencial es una magnitud sensora de la frecuencia del ciclo, siguiendo la ecuación sensora 4.4.6.
- ✓ Se ha confirmado en todos los casos la validez del nuevo principio sensor: *Los sistemas reactivos sujetos a perturbaciones energéticas responden adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes (carga y potencial), a las nuevas condiciones energéticas impuestas (químicas, térmicas y eléctricas)* aplicado a las reacciones electroquímicas del polipirrol en el rango de variables estudiadas (concentración de electrolito, temperatura y velocidad de barrido).
- ✓ De estas conclusiones se propone una nueva hipótesis para los sistemas biológicos: la capacidad sensora de los órganos en los seres vivos puede tener su origen en las mismas reacciones impulsoras de los motores moleculares químicos que generan su actuación, siendo el potencial químico o electroquímico durante la reacción el origen de la señal sensora (el pulso eléctrico) detectada por las terminaciones nerviosas y enviada al cerebro para informarle de las condiciones químicas, térmicas o mecánicas en las que trabaja el órgano.
- ✓ Se vislumbra un nuevo umbral tecnológico hacia el desarrollo de dispositivos y herramientas multifuncionales (motor-sensor, motor-batería, ventana-batería, dosificador inteligente-sensor, etc) con capacidad para sentir por sí mismas las condiciones de trabajo durante su actuación, sin necesidad de añadir dispositivos ni conexiones adicionales.

Referencias

- [1] A. Huxley, R. Simmons, *Nature* **1971**, 233, 533.
- [2] L. Ricotti, A. Mencias, *Biomedical Microdevices* **2012**, 14, 987.
- [3] J. R. Lackner, P. DiZio, In *Annual Review of Psychology*; Annual Reviews: Palo Alto, 2005; Vol. 56, pp. 115–147.
- [4] J. F. Gillooly, J. H. Brown, G. B. West, V. M. Savage, E. L. Charnov, *Science* **2001**, 293, 2248.
- [5] A. malan, T. L. Wilson, R. B. Reeves, *Respiration Physiology* **1976**, 28, 29.
- [6] R. Huey, J. Kingsolver, *Trends Ecol. Evol.* **1989**, 4, 131.
- [7] M. J. Angilletta, P. H. Niewiarowski, C. A. Navas, *J. Therm. Biol.* **2002**, 27, 249.
- [8] P. Hertz, R. Huey, R. Stevenson, *Am. Nat.* **1993**, 142, 796.
- [9] H. J. Green, *Journal of Sports Sciences* **1997**, 15, 247.
- [10] J. A. Ashton-Miller, E. M. Wojtys, L. J. Huston, D. Fry-Welch, *Knee Surg. Sports Traumatol. Arthrosc.* **2001**, 9, 128.
- [11] J. R. Lackner, P. DiZio, In *Annual Review of Psychology*; Annual Reviews: Palo Alto, 2005; Vol. 56, pp. 115–147.
- [12] S. Rossignol, R. J. Dubuc, J. P. Gossard, *Physiol. Rev.* **2006**, 86, 89.
- [13] G. Hickok, J. Houde, F. Rong, *Neuron* **2011**, 69, 407.
- [14] H. Iwamoto, *Sci Rep* **2017**, 7, 42272.
- [15] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. Darnell, **2000**.
- [16] M. A. Geeves, *Biopolymers* **2016**, 105, 483.
- [17] K. Okamoto, H. Ueda, T. Shimada, K. Tamura, T. Kato, M. Tasaka, M. T. Morita, I. Hara-Nishimura, *Nature plants* **2015**, 1, 15031.
- [18] A. Kakugo, S. Sugimoto, J. P. Gong, Y. Osada, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1124.
- [19] J.-F. Joanny, J. Prost, *HFSP J.* **2009**, 3, 94.
- [20] A. M. R. Kabir, A. Kakugo, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromol. Biosci.* **2011**, 11, 1314.
- [21] J. F. V. Vincent, *Proc Inst Mech Eng H* **2009**, 223, 919.
- [22] A. V. Srinivasan, G. K. Haritos, F. L. Hedberg, *Appl. Mech. Rev* **1991**, 44, 463.
- [23] Glossary of terms used in bioinorganic chemistry (IUPAC Recommendations 1997) : Pure and Applied Chemistry.
- [24] A. M.-D. Wan, S. Inal, T. Williams, K. Wang, P. Leleux, L. Estevez, E. P. Giannelis, C. Fischbach, G. G. Malliaras, D. Gourdon, *J. Mat. Chem. B* **2015**, 3, 5040.
- [25] Y. Pei, J. Travas-Sedjic, D. E. Williams, *Langmuir* **2012**, 28, 13241.
- [26] B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 141.
- [27] T. F. Otero, H. J. Grande, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, 134, 85.
- [28] Y. A. Ismail, J. G. Martinez, T. F. Otero, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, 719, 47.
- [29] Y. A. Ismail, J. G. Martinez, A. S. Al Harrasi, S. J. Kim, T. F. Otero, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2011**, 160, 1180.
- [30] T. F. Otero, In *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*; Sauvage, J.-P.; Gaspard, P., Eds.; 21th Solvay Conference on Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, 2011; pp. 443–452.
- [31] N. E. Jackson, B. M. Savoie, K. L. Kohlstedt, M. O. de la Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10475.
- [32] J. Laska, *J. Mol. Struct.* **2004**, 701, 13.

- [33] S. Hong, D. Marynick, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3591.
- [34] L. Gómez, J. J. Ruiz, L. Camacho, R. Rodríguez-Amaro, *Langmuir* **2005**, *21*, 369.
- [35] B. J. Cox, D. Baowan, W. Bacsa, J. M. Hill, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57515.
- [36] A. Karatrantos, R. J. Composto, K. I. Winey, N. Clarke, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9830.
- [37] J. G. Martinez, S. Aznar-Cervantes, A. Abel Lozano-Pérez, J. L. Cenis, T. F. Otero, *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 521.
- [38] R. D. Yamaletdinov, Y. V. Pershin, *Sci Rep* **2017**, *7*, 44630.
- [39] D. Zhao, L. Li, D. He, J. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *377*, 324.
- [40] Z. Xu, M. J. Buehler, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3869.
- [41] D. K. Samarakoon, X.-Q. Wang, *Nanoscale* **2011**, *3*, 192.
- [42] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724.
- [43] Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set. CRC Press **2007**.
- [44] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, S. J. Porter, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1985**, *314*, 3.
- [45] T. F. Otero, *Conducting Polymers: Bioinspired Intelligent Materials and Devices*; RSC Smart Materials; RSC, 2015.
- [46] F. Garnier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 513.
- [47] T. F. Otero, J. G. Martinez, J. Arias-Pardilla, *Electrochimica Acta* **2012**, *84*, 112.
- [48] T. F. Otero, *Polymer Reviews* **2013**, *53*, 311.
- [49] Polymer Synthesis: Theory and Practice - Fundamentals, | Dietrich Braun | Springer.
- [50] T. F. Otero, I. Boyano, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 868.
- [51] R. A. Khalkhali, *Russ J Electrochem* **2005**, *41*, 950.
- [52] A. F. Diaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmon, O. Fajardo, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *133*, 233.
- [53] High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers - ScienceDirect.
- [54] J. Carrasco, A. Figueras, T. F. Otero, E. Brillas, *Synthetic Metals* **1993**, *61*, 253.
- [55] T. F. Otero, M. V. Vázquez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 171.
- [56] E. Coronado, P. Delhaes, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1647.
- [57] T. F. Otero, P. Herrasti, P. Ocón, C. R. Alves, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1089.
- [58] T. F. Otero, M. T. Cortes, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, *96*, 152.
- [59] *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology* | M. Aldissi | Springer.
- [60] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* **2002**, *17*, 345.
- [61] N. Gupta, S. Sharma, I. A. Mir, D. Kumar, *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, *65*, 549.
- [62] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2206.
- [63] G. Alici, G. M. Spinks, J. D. Madden, Y. Wu, G. G. Wallace, *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* **2008**, *13*, 187.
- [64] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 329.
- [65] C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1227.
- [66] M. M. Barsan, M. E. Ghica, C. M. A. Brett, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *881*, 1.
- [67] K. Chen, W. Gao, S. Emaminejad, D. Kiriya, H. Ota, H. Y. Y. Nyein, K. Takei, A. Javey, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4397.
- [68] O. Kanoun, C. Mueller, A. Benchirouf, A. Sanli, T. N. Dinh, A. Al-Hamry, L. Bu, C. Gerlach, A. Bouhamed, *Sensors* **2014**, *14*, 10042.
- [69] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, Z. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 788.

- [70] T. F. Otero, M. T. Cortes, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 279.
- [71] T. F. Otero, J. J. Sanchez, J. G. Martinez, *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 5279.
- [72] T. F. Otero, J. J. Sanchez, J. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5279.
- [73] T. F. Otero, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 33 **1999**, 307.
- [74] T. F. Otero, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 681.
- [75] L. V. Conzuelo, J. Arias-Pardilla, J. V. Cauich-Rodríguez, M. A. Smit, T. F. Otero, *Sensors* **2010**, *10*, 2638.
- [76] T. F. Otero, J. G. Martinez, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 2069.
- [77] T. F. Otero, M. Alfaro, V. Martinez, M. A. Perez, J. G. Martinez, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3929.
- [78] T. F. Otero, *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 440.
- [79] T. F. Otero, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 33 **1999**, 307.
- [80] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1*, 26.
- [81] P. Ertbjerg, E. Puolanne, *Meat Science* **2017**, *132*, 139.
- [82] S. B. Lemke, F. Schnorrer, *Mechanisms of Development* **2017**, *144*, 92.
- [83] D. E. Rassier, *American Journal of Physiology - Cell Physiology* **2017**, *313*, C134.
- [84] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Progress in Polymer Science* **2015**, *44*, 62.
- [85] J. G. Martínez, T. Sugino, K. Asaka, T. F. Otero, *Chemphyschem* **2012**, *13*, 2108.
- [86] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 404.
- [87] T. F. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1718.
- [88] T. F. Otero, *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines* **2011**, 443.
- [89] Jennifer A Irvin, David J Irvin, John D Stenger-Smith, In *Conjugated Polymers; Handbook of Conducting Polymers*, Third Edition; CRC Press, 2006; pp. 1–29.
- [90] H. E. Katz, P. C. Searson, T. O. Poehler, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1561.
- [91] P. Gimenez, K. Mukai, K. Asaka, K. Hata, H. Oike, T. F. Otero, *Electrochimica Acta* **2012**, *60*, 177.
- [92] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1774.
- [93] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, *Prog. Nat. Sci.* **2008**, *18*, 777.
- [94] T. F. Otero, I. Cantero, *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 838.
- [95] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1.
- [96] K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, Y. J. Park, S. H. Chang, *J. Power Sources* **2002**, *103*, 305.
- [97] M. Hassan, K. R. Reddy, E. Haque, S. N. Faisal, S. Ghasemi, A. I. Minett, V. G. Gomes, *Composites Science and Technology* **2014**, *98*, 1.
- [98] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Haeupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438.
- [99] C. M. Amb, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Chem. Mat.* **2011**, *23*, 397.
- [100] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.
- [101] M. R. Abidian, D. H. Kim, D. C. Martin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 405.
- [102] C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, *24*, 1167.
- [103] J. Kost, R. Langer, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *46*, 125.
- [104] S. Goenka, V. Sant, S. Sant, *J. Control. Release* **2014**, *173*, 75.
- [105] M. Asplund, T. Nyberg, O. Inganas, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1374.
- [106] R. Green, M. R. Abidian, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7620.
- [107] M. J. Ariza, T. F. Otero, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *270*, 226.
- [108] M. J. Ariza, T. F. Otero, *Journal of Membrane Science* **2007**, *290*, 241.
- [109] C. Deslouis, T. E. Moustafid, M. M. Musiani, M. E. Orazem, V. Provost, B. Tribollet, *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 2087.

- [110] C. Ehrenbeck, K. Juttner, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 511.
- [111] S. Garaj, W. Hubbard, A. Reina, J. Kong, D. Branton, J. A. Golovchenko, *Nature* **2010**, *467*, 190.
- [112] M. Miculescu, V. K. Thakur, F. Miculescu, S. I. Voicu, *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27*, 844.
- [113] C. Dhand, M. Das, M. Datta, B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 2811.
- [114] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, R. H. Baughman, *Mater. Today* **2007**, *10*, 30.
- [115] T. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez, C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341*, 369.
- [116] Q. Pei, O. Inghanas, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 277.
- [117] G. Alici, B. Mui, C. Cook, *Sens. Actuator A-Phys.* **2006**, *126*, 396.
- [118] K. Asaka, K. Mukai, T. Sugino, H. Randriamahazaka, T. Fernandez Otero, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (eapad) 2013* **2013**, 8687, 86871U.
- [119] Y. Bar-Cohen, M. Rosenthal, C. Weaver, I. Polyakov, A. Zarrabi, P. Gise, F. Carpi, A. Mannini, D. De Rossi, F. Carpi, others, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008*; SPIE, 2008.
- [120] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. . Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, *284*, 1340.
- [121] F. Carpi, E. Smela, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*; 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2009.
- [122] M. S. Cho, H. J. Seo, J. D. Nam, H. . Choi, J. C. Koo, K. G. Song, Y. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *119*, 621.
- [123] J.-H. Jung, J.-H. Jeon, V. Sridhar, I.-K. Oh, *Carbon* **2011**, *49*, 1279.
- [124] L. Kong, W. Chen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1025.
- [125] J. Liang, Y. Huang, J. Oh, M. Kozlov, D. Sui, S. Fang, R. H. Baughman, Y. Ma, Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3778.
- [126] T. Otero, M. Cortes, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, *96*, 152.
- [127] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Progress in Polymer Science* **2015**, *44*, 62.
- [128] J. G. Martinez, T. F. Otero, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2014**, *195*, 365.
- [129] T. Otero, *Proceedings of Actuator* **2008**, *8*, 248.
- [130] Z. Tong, Y. Tian, H. Zhang, X. Li, J. Ji, H. Qu, N. Li, J. Zhao, Y. Li, *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 13.
- [131] D. Wei, M. R. J. Scherer, C. Bower, P. Andrew, T. Ryhänen, U. Steiner, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1857.
- [132] J. Wang, L. Zhang, L. Yu, Z. Jiao, H. Xie, X. W. (David) Lou, X. W. Sun, *Nature Communications* **2014**, *5*, ncomms5921.
- [133] E. Detsi, P. R. Onck, J. T. M. De Hosson, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 193101.
- [134] F. Vidal, C. Plesse, P.-H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, G. Palaprat, P. Verge, P. Yammine, J. Citerin, A. Kheddar, L. Sauques, C. Chevrot, D. Teyssie, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 313.
- [135] L. Valero, J. G. Martinez, T. F. Otero, *J Solid State Electrochem* **2015**, *19*, 2683.
- [136] Y. A. Ismail, J. G. Martínez, A. S. Al Harrasi, S. J. Kim, T. F. Otero, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *160*, 1180.
- [137] F. Garcia-Cordova, L. Valero, Y. A. Ismail, T. Fernandez Otero, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 17265.
- [138] P. E. Tibbetts, *The Quarterly Review of Biology* **2013**, *88*, 139.
- [139] T. F. Otero, J. J. Sanchez, J. G. Martinez, *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 5279.

- [140] J. G. Martinez, T. F. Otero, *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 9223.
- [141] J. G. Martinez, T. F. Otero, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2014**, 195, 365.
- [142] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 44, 62.
- [143] H. Goldie, *American Review of Tuberculosis and Pulmonary Diseases* **1947**, 56, 59.
- [144] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, 129, 115.
- [145] Wiley: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition - Allen J. Bard, Larry R. Faulkner.
- [146] P. J. Lingane, D. G. Peters, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1971**, 1, 587.
- [147] Cyclic Voltammetry (CV) | Protocol.
- [148] H. Grande, T. F. Otero, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7535.
- [149] Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, A69.
- [150] Y. Li, *Electrochimica Acta* **1997**, 42, 203.
- [151] Y. Li, R. Qian, *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1727.
- [152] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 1259.
- [153] T. F. Otero, M. Alfaro, V. Martinez, M. A. Perez, J. G. Martinez, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 3929.
- [154] T. F. Otero, S. Beaumont, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2017**, 253, 958.
- [155] H. Grande, T. F. Otero, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 7535.
- [156] J. G. Martinez, T. F. Otero, E. W. H. Jager, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**.
- [157] T. F. Otero, J. G. Martinez, M. Fuchiwaki, L. Valero, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1265.
- [158] J. G. Martinez, T. F. Otero, E. W. H. Jager, *Langmuir* **2014**, 30, 3894.
- [159] Q. Pei, O. Inganas, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6034.
- [160] Q. Pei, O. Inganas, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10507.
- [161] Q. Pei, O. Inganäs, *Synthetic Metals* **1993**, 57, 3730.
- [162] T. F. Otero, *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 3754.
- [163] J. P. Sauvage, *Accounts Chem. Res.* **1998**, 31, 611.
- [164] *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*; Sauvage, J. P.; Gaspard, P., Eds.; 21th Solvay Conference on Chemistry; John Wiley & Sons: Weinheim, 2011.
- [165] V. I. Dybkov, *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics : handbook. CERN Document Server* **2010**.
- [166] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 404.
- [167] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2014**, 199, 27.
- [168] R. Kiefer, J. G. Martinez, A. Kesküla, G. Anbarjafari, A. Aabloo, T. F. Otero, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 233, 328.
- [169] N. Aydemir, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, A. Kesküla, A.-L. Peikola, J. Parcell, M. Harjo, A. Aabloo, R. Kiefer, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 216, 24.
- [170] T. F. Otero, J. G. Martínez, *MRS Online Proceedings Library Archive* **2015**, 1717.
- [171] A. A. Entezami, B. Massoumi, *Iranian Polymer Journal (English Edition)* **2006**, 15, 13.

Anexo A. Parámetros experimentales

Etapa	Sub etapa	Técnica utilizada	Parámetros		
			Condiciones químicas	Condiciones térmicas	Condiciones electroquímicas
Generación de las películas de pPy/Pt	Síntesis	Electrodeposición galvanostática	Py 0.1 M KNO ₃ 0.1 M	20°C (Temperatura ambiente)	2 mA 70 s
	Control de síntesis	Voltamperometría cíclica	pPy/Pt NaCl 0.1 M	20°C (Temperatura ambiente)	-0.35 V a 0.25 V 90 mV s ⁻¹
Caracterización de las películas de pPy/Pt		Voltamperometría cíclica			-0.35 V a 0.25 V 90 mV s ⁻¹
	Influencia Química	Cronoamperometría mediante saltos de potencial	pPy/Pt NaCl: 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 M	20°C (Temperatura ambiente)	±0.1 V 6 s
		Cronopotenciometría mediante saltos de corriente			±1 mA 6 s
	Control	Voltamperometría cíclica	pPy/Pt NaCl 0.1 M		-0.35 V a 0.25 V 90 mV s ⁻¹
		Voltamperometría cíclica			-0.35 V a 0.25 V 90 mV s ⁻¹
	Influencia Térmica	Cronoamperometría mediante saltos de potencial	pPy/Pt NaCl 0.1 M	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C	±0.1 V 6 s
		Cronopotenciometría mediante saltos de corriente			±1 mA 6 s
	Control	Voltamperometría cíclica		20°C (Temperatura ambiente)	-0.35 V a 0.25 V 90 mV s ⁻¹
	Influencia Eléctrica	Voltamperometría cíclica	pPy/Pt NaCl 0.1 M	20°C (Temperatura ambiente)	-0.35 V a 0.20 V 50, 70, 90, 110, 130, 150 y 170 mV s ⁻¹
	Control	Voltamperometría cíclica			-0.35V a 0.2V 90 mV s ⁻¹

Anexo B. Lista de ecuaciones sensoras

#	Técnica electroquímica	Ecuaciones sensoras generales	Ref.
1	Barridos / Saltos de potencial	$q_R = \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}}$	4.1.9
2	Saltos de corriente	$E_n(t) = E_0 + i_a Z + (n_e - 1)\Delta E + \frac{RT}{(1-\alpha')F} \left\{ \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha \ln [Cl^-] - \beta \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - \ln k_{a0} \right\}$	4.1.12
3	Barridos de potencial	$u(t) = v \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1-\beta)t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2-\beta}$	4.1.16
4	Saltos de potencial	$u(t) = E \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}}$	4.1.21
5	Saltos de corriente	$u(t) = i_a [E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1)\Delta E t] + i_a \frac{RT}{(1-\alpha')F} \left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha t \ln [Cl^-] + \frac{\beta}{i_a} \left(i_a \rho t - F [pPy^*]_{initial} \right) \left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0} \right\}$	4.1.23
#	Técnica electroquímica	Ecuaciones sensoras de la concentración de electrolito	Ref.
6	Barridos / Saltos de potencial	$\ln q_R = n_1 + m_1 \ln [Cl^-]$	4.2.1
7	Saltos de corriente	$E_n(t) = n_2 - m_2 \ln [Cl^-]$	4.2.4
8	Barridos de potencial	$\ln u(t) = n_3 + m_3 \ln [Cl^-]$	4.2.7
9	Saltos de potencial	$\ln u(t) = n_4 + m_1 \ln [Cl^-]$	4.2.10
10	Saltos de corriente	$u(t) = n_5 - m_5 \ln [Cl^-]$	4.2.12
#	Técnica electroquímica	Ecuaciones sensoras de la temperatura	Ref.
11	Barridos / Saltos de potencial	$\ln q_R = n_6 - m_6 T^{-1}$	4.3.1

12	Salto de corriente	$E_n(t) = n_7 + m_7 T$	4.3.4
13	Barridos de potencial	$\ln u(t) = n_8 - m_8 T^{-1}$	4.3.7
14	Salto de potencial	$\ln u(t) = n_9 - m_9 T^{-1}$	4.3.10
15	Salto de corriente	$u(t) = n_{10} + m_{10} T$	4.3.12

#	Técnica electroquímica	Ecuaciones sensoras de la velocidad de barrido	Ref.
16	Barridos de potencial	$\ln q_R = n_{11} - m_{11} \ln v$	4.4.1
17		$u(t) = m_{12} v$	4.4.4
18		$\ln q_R = n_{13} - m_{13} \ln v$	4.4.6

Expresiones de las constantes

Pendientes	Ordenadas en el origen
$m_1 = \frac{\alpha}{1-\beta}$	$n_1 = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta}$
$m_2 = \frac{\alpha RT}{(1-\alpha') F}$	$n_2 = E_0 + i_a Z + (n_e - 1) \Delta E + \frac{RT}{(1-\alpha') F}$
$m_3 = \frac{\alpha}{1-\beta}$	$\left\{ \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \beta \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - \ln k_{a0} \right\}$
---	$n_3 = \ln \left[v \left(\frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E_a}{RT}} F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1-\beta) t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2-\beta} \right]$
	$n_4 = \ln E + n_1$
	$n_5 = i_a \left[E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1) \Delta E t \right] + i_a \frac{RT}{(1-\alpha')}$
$m_5 = \frac{RT}{(1-\alpha') F} \alpha i_a t$	$\left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) + \frac{\beta}{i_a} \left(i_{at} - F [pPy^*]_{initial} \right) \right\}$
	$\left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0}$
$m_6 = \frac{Ea}{(1-\beta) R}$	$n_6 = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta) A [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta}$

$$m_7 = \frac{R}{(1-\alpha')F} \left\{ \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha \ln [Cl^-] \right. \\ \left. - \beta \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - \ln k_{a0} \right\}$$

$$m_8 = \frac{Ea}{R(1-\beta)}$$

$$m_{10} = \frac{Ri_a}{(1-\alpha')F} \left\{ t \ln \left(\frac{i_a \rho}{F k_{a0}} \right) - \alpha t \ln [Cl^-] + \right. \\ \left. + \frac{\beta}{i_a} (i_a \rho - F [pPy^*]_{initial}) \right. \\ \left. \left\{ \ln \left([pPy^*]_{initial} - \frac{i_a \rho t}{F} \right) - 1 \right\} - t \ln k_{a0} \right\}$$

$$m_{11} = \frac{1}{1-\beta}$$

$$m_{12} = q_i(t_2 - t_1)$$

$$m_{13} = \frac{1}{1-\beta}$$

$$n_7 = E_0 + i_a Z + (n_e - 1) \Delta E$$

$$n_8 = \ln \left[v \left(\frac{(1-\beta)A[Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \frac{(1-\beta)t^{\frac{2-\beta}{1-\beta}}}{2-\beta} \right]$$

$$n_9 = \ln E + n_6$$

$$n_{10} = i_a [E_0 t + i_a Z t + (n_e - 1) \Delta E t]$$

$$n_{11} = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta} \Delta E}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta}$$

$$n_{13} = \frac{\ln \left(\frac{(1-\beta)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} [Cl^-]^\alpha F^{1-\beta}}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta}$$

Apéndice C. Indicio de calidad

Los resultados obtenidos durante esta tesis han dado lugar a la publicación de 5 artículos en revistas internacionales indexadas en el Journal Citations Reports®, así como a 3 comunicaciones en congresos.

Artículos en revistas indexadas:

Samuel Beaumont y Toribio F. Otero, **A Potentiostatic/Galvanostatic Study and Theoretical Description of Polypyrrole Film Electrodes: A Model of the Intracellular Matrix of Ectothermic Muscle Cells**, *ChemElectroChem* (ISI-JCR IF: 4.136, Q1 en electroquímica), año 2017, volumen 4, páginas 3091–3099, DOI: 10.1002/celec.201700915.

Samuel Beaumont y Toribio F. Otero, **Chemical sensors from the cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines of polypyrrole: potentiostatic study. Trying to replicate muscle's fatigue signals**, *Smart Materials and Structures*, (ISI-JCR IF: 2.909, Q1 en ciencia de materiales), año 2017, aceptado y en proceso de producción

Toribio F. Otero y Samuel Beaumont, **Chemical sensors from the cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines of polypyrrole: Voltammetric study**, *Sensors and Actuators B: Chemical* (ISI-JCR IF: 5.401, Q1 en química de materiales) año 2017, volumen 253, páginas 958–966, DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.185.

Toribio F. Otero y Samuel Beaumont, **The cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines senses the working temperature: voltammetric study**, *Electrochimica Acta* (ISI-JCR IF: 4.798, Q1 en electroquímica), año 2017, volumen 257, páginas 403–411, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.070.

Toribio F. Otero y Samuel Beaumont, **The cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines in polypyrrole films senses the imposed energetic conditions: Influence of the potential scan rate**, *Electrochimica Acta* (ISI-JCR IF: 4.798, Q1 en electroquímica), año 2017, aceptado y en proceso de producción, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.186.

Comunicaciones en congresos:

Samuel Beaumont y Toribio F.Otero, **Mimicking muscle fatigue sensing. The cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines senses the electrolyte concentration**, *7th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP), transducers & artificial muscles*, EuroEAP meeting, La Manga, año 2017, comunicación oral y póster.

Samuel Beaumont y Toribio F.Otero, **How muscles from cold-blooded animals work? The cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines from polypyrrole senses the temperature**, *7th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP), transducers & artificial muscles*, EuroEAP meeting, La Manga, año 2017, comunicación oral y póster.

Samuel Beaumont y Toribio F.Otero, **Biomimetic sensor. Polypyrrole redox voltammetric charge senses the electrolyte concentration**, *XXXVIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química y XIX Encontro Ibérico Electroquímica*, Vitoria, año 2017, comunicación oral.