

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
DE TELECOMUNICACIÓN



PROYECTO FIN DE CARRERA
Ingeniero de Telecomunicaciones

CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE UN
ACTUADOR-SENSOR POLIMÉRICO

Autor:

Juan José Sánchez Parra

Directores:

Juan Morales Sánchez
Toribio Fernández Otero

Departamento:

Tecnologías de la Información
y las Comunicaciones

Cartagena, Junio 2010

Resumen.

La vida que actualmente disfrutamos quizás no sería tal sin el descubrimiento de los materiales denominados polímeros, más comúnmente conocidos como plásticos. La mayoría de polímeros orgánicos que son producidos son excelentes aisladores eléctricos, pero los polímeros conductores, casi todos orgánicos, presentan enlaces deslocalizados que forman una estructura similar a la del silicio y presentan conductividad. Su investigación ha dado lugar a muchas aplicaciones recientes, como los diodos emisores de luz, numerosas pantallas de vídeo, las nuevas marcaciones de los productos en los supermercados, el procesamiento de las películas fotográficas, etc.

Durante este proyecto, conseguiremos un modelo teórico que sea capaz de describir, lo más fielmente posible, la evolución empírica del potencial eléctrico recogida de los dispositivos basados en estos nuevos materiales, en los procesos químicos de oxidación y reducción con flujos de corriente aplicada constantes.

Para ello, partiremos de dos ecuaciones clásicas de la electroquímica:

- La ecuación de velocidad de una reacción.
- La ecuación de Arrhenius.

Y mediante estas llegaremos en el tercer capítulo a dos ecuaciones que nos permitan simular los cambios en potencial eléctrico que experimentan estos dispositivos cuando son sometidos a una corriente constante (anódica y después catódica) y una serie de variables externas, como son temperatura, concentración de electrolito y esfuerzo mecánico.

Para la representación de estas dos ecuaciones, programaremos mediante MATLAB una interfaz que nos permita visualizar los resultados y discutirlos sin necesidad de modificar códigos.

En el quinto capítulo se analizan tanto el efecto de las variables como la fidelidad al modelo empírico de las representaciones. Constantaremos que el aporte de energía externo mediante un incremento en la temperatura hará disminuir el consumo de energía interno y por ende disminuir la subida de potencial experimentado, que la mayor presencia de electrolito y su conductividad facilitan también la reacción y que el flujo de corriente aplicado afecta directamente a la pendiente de los cronopotenciogramas y a la duración de estos por medio del consumo de carga oxidada.

Para finalizar los resultados prácticos, discutiremos el carácter sensor de estos dispositivos poliméricos con sus posibles utilidades y en el último capítulo hablaremos de los logros realizados, los aspectos que se han quedado por el camino y las posibles vías de trabajo futuro.

A Pilar, porque ya no puedo vivir sin ella.

Agradecimientos.

Aprovecho la oportunidad que me brinda este proyecto fin de carrera para mostrar mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido durante mi formación y durante la elaboración del mismo con su esfuerzo, apoyo y tiempo.

En primer lugar me gustaría agradecer el apoyo y asesoramiento brindado por el director de este proyecto, Juan Morales, por haberse mostrado tan abierto a la colaboración y por ayudarme tanto en el último tramo de la carrera.

Quiero agradecer al catedrático Toribio Fernández, director también de este proyecto, todo el tiempo, paciencia y esfuerzo altruista que ha compartido con un desconocido que llamó a su puerta. Personas como él mueven el mundo.

No me quiero olvidar de todos los compañeros que se han convertido en amigos durante todos estos años, y de los amigos de siempre. Es muy difícil nombrarlos a todos, así que dejo de vuestra mano el incluíros aquí. Gracias por los buenos ratos, la amistad que me concedisteis y los apuntes que hemos compartido en esta importante y larga etapa.

Gracias a mi familia, por haberme enseñado, guiado y traído a esta vida. Por el amor, la disciplina, la paciencia y el apoyo incondicional. Por todo lo que habéis trabajado para que pueda estudiar y a pesar de eso darme la oportunidad de tomar mis propias decisiones. Por inspirarme un espíritu combativo, aguantarme cuando me pongo tonto y corregirme si me equivoco. Os estaré agradecido de por vida.

Y a Pilar, que tantísimo ha hecho por mi en tan poco tiempo. No existen palabras suficientes para explicar todo lo que siento por ti. Gracias por levantarme cuando me caigo, por paliar la tristeza y por compartir la alegría. Por todos los soles que hemos sacrificado estudiando, por la visión de futuro que compartimos y por el sentido que aportas a mi vida. Nunca te podré llegar a compensar todo lo que me has dado.

A todos los citados,

MUCHAS GRACIAS.

Índice general

1. Introducción a los nuevos polímeros.	11
1.1. Definición básica de polímero	11
1.2. Los polímeros clásicos y sus propiedades.	11
1.2.1. Clasificación en base a propiedades físicas.	11
1.2.2. Propiedades eléctricas.	12
1.3. Los nuevos polímeros conductores	12
1.3.1. Un poco de historia... y de leyenda.	13
1.3.2. Métodos de síntesis de polímeros conductores.	13
1.3.3. La polimeración electroquímica.	14
1.3.4. El proceso redox en polímeros conductores.	15
1.3.5. Propiedades electroquímicas.	18
1.3.6. Potenciales aplicaciones.	19
1.3.7. Marco actual. El fin de la era de los metales.	22
1.3.8. Centros de desarrollo nacionales.	23
1.4. Procedimiento práctico.	25
2. Objetivos.	27
3. Desarrollo teórico	29
3.1. Los inicios: Velocidad de una reacción	29
3.1.1. Ecuación básica.	29
3.1.2. Velocidad de reacción redox.	30
3.2. La ecuación de Arrhenius	31
3.3. Entalpía libre de activación y sobrepotencial de reacción.	32
3.4. Ecuaciones de potencial.	33
3.4.1. Despejando el potencial anódico.	33
3.4.2. Despejando el potencial catódico.	34
3.5. Consumo de especies electroactivas.	36
3.5.1. Consumo de centros activos durante la oxidación.	36
3.5.2. El proceso de difusión.	36
3.5.3. Consumo de aniones por difusión durante la oxidación.	37
3.5.4. Consumo de polímero oxidado durante la reducción.	38
3.5.5. Generación de especies activas y contraiones durante la reducción.	38
3.6. Transferencia de carga eléctrica en n reacciones consecutivas.	40
3.7. Ecuaciones resultantes.	42
3.7.1. Potencial anódico a corriente aplicada constante.	42
3.7.2. Potencial catódico a corriente aplicada constante.	43
3.8. Representación del potencial eléctrico en función de la transferencia de carga eléctrica en n reacciones consecutivas.	44
3.9. Resultados esperados en el estudio posterior.	46
3.9.1. Resultados esperados durante la oxidación.	46
3.9.2. Resultados esperados durante la reducción.	46
3.10. Limitaciones del estudio teórico.	46

4.	Estructura de la aplicación.	49
4.1.	Razón de ser.	49
4.2.	Estructura básica de la aplicación.	49
4.3.	Estructura de las subrutinas.	51
4.4.	Requisitos y ejecución inicial de la aplicación.	52
4.5.	Interfaz de usuario.	53
4.6.	Limitaciones de la aplicación.	54
5.	Resultados prácticos y discusión.	57
5.1.	Resultados prácticos de referencia.	57
5.2.	Resultados prácticos obtenidos.	60
5.2.1.	Oxidación en condiciones estables por defecto.	61
5.2.2.	Reducción en condiciones estables por defecto.	63
5.2.3.	Influencia de la temperatura durante la oxidación.	65
5.2.4.	Influencia de la temperatura durante la reducción.	66
5.2.5.	Influencia de la concentración de electrolito durante la oxidación.	67
5.2.6.	Influencia de la concentración de electrolito durante la reducción.	68
5.2.7.	Influencia del flujo de corriente aplicado durante la oxidación.	69
5.2.8.	Influencia del flujo de corriente aplicado durante la reducción.	70
5.3.	El carácter sensor de la película polimérica.	71
5.3.1.	Sensor de temperatura.	72
5.3.2.	Sensor de concentración de electrolito.	72
5.3.3.	Sensibilidad a la densidad de corriente aplicada.	73
5.4.	Justificación y discusión de resultados.	73
6.	Conclusiones.	75
6.1.	La influencia de las variables de entorno.	75
6.1.1.	La temperatura.	75
6.1.2.	La densidad de corriente aplicada.	75
6.1.3.	La concentración de electrolito presente.	75
6.2.	El aporte de la transferencia de carga.	75
6.3.	Logros de este proyecto.	76
6.4.	Líneas de trabajo futuras.	76
7.	Bibliografía	77

1 Introducción a los nuevos polímeros.

1.1. Definición básica de polímero

La vida que actualmente disfrutamos quizás no sería tal sin el descubrimiento de los materiales denominados polímeros, más comúnmente conocidos como plásticos. Están presentes en los juguetes de nuestra infancia, en las bolsas de nuestras compras, en la botella de agua sobre la mesa, en casa, en el coche, en el trabajo y hasta protegiendo ese medicamento que tanta falta te hace. Sin duda, una de las revoluciones que trajo consigo el siglo XX.

Los polímeros se pueden definir como macromoléculas (generalmente orgánicas) nacidas de la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Los monómeros a su vez son moléculas de compuestos orgánicos, con bases de carbono, derivados generalmente de petróleo y otros compuestos naturales [27].

Muchos polímeros importantes y muy presentes, como el polietileno, son simplemente compuestos de carbono e hidrógeno. Otros contienen oxígeno (como los acrílicos), nitrógeno (nylon), flúor o silicio (las siliconas) [25].

El proceso de síntesis desde estos monómeros naturales hasta los polímeros artificiales se conoce como polimerización, y constituye el fenómeno en el que se basan novedosas tecnologías de construcción, estudios genéticos, almacenamiento de energía o este mismo proyecto fin de carrera.

Para finalizar este apartado inicial, se ha de comprender que es éste proceso de polimerización y sus variables físicas de entorno (temperatura, presión, concentración de reactivos, corrientes y potenciales eléctricos aplicados, tiempo...) las que finalmente marcarán las características físicas, químicas y eléctricas del material polimérico resultante ya que a su vez este proceso definirá el tipo de estructura molecular del polímero.

1.2. Los polímeros clásicos y sus propiedades.

Cómo hemos citado en el apartado anterior, las características que presentará el polímero vendrán definidas por la estructura molecular. Los tipos de estructuras que podemos encontrar son [25]:

1.2.1. Clasificación en base a propiedades físicas.

Atendiendo a sus propiedades físicas y otras características, los polímeros se clasifican en [25][21]:

- **Fibras:** polímeros orientados en una dirección determinada que tienen la capacidad de formar hilos muy resistentes. Es el caso del algodón y la seda.
- **Elastómeros:** son polímeros que tienen la propiedad de alargarse cuando se deforman por la acción de una fuerza y recuperar su forma una vez que la fuerza cesa. Es el caso de la goma natural, del neopreno y de los cauchos en general.
- **Plásticos:** polímeros con propiedades intermedias entre los dos anteriores.



Figura 1.1: Tipos de cadenas poliméricas

Los polímeros también pueden clasificarse según su comportamiento frente al calor en:

- **Termoplásticos:** pueden fundirse y moldearse sin alterar sus propiedades.
- **Termoestables:** sólo pueden moldearse inmediatamente después de su preparación.

O según su origen:

- **Naturales.** Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc.
- **Semisintéticos.** Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.
- **Sintéticos.** Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el cloruro de polivinilo (PVC), el polietileno, etc.

1.2.2. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas de los polímeros industriales están determinadas principalmente, por la naturaleza química del material (enlaces covalentes de mayor o menor polaridad) y son poco sensibles a la microestructura cristalina o amorfa del material, que afecta mucho más a las propiedades mecánicas [21].

Estos polímeros industriales en general son malos conductores eléctricos, por lo que se emplean masivamente en la industria eléctrica y electrónica como materiales aislantes. Históricamente, las baquelitas (resinas fenólicas) sustituyeron con ventaja a las porcelanas y el vidrio en el apantallaje de baja tensión; termoplásticos como el PVC y los PE, entre otros, se utilizan en la fabricación de cables eléctricos, llegando en la actualidad a tensiones de aplicación superiores a los 20 KV, y casi todas las carcasas de los equipos electrónicos se construyen en termoplásticos de magníficas propiedades mecánicas, además de eléctricas y de gran duración y resistencia al medio ambiente, como son, por ejemplo, las resinas ABS.

1.3. Los nuevos polímeros conductores

Los nuevos polímeros conductores son materiales cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad, es decir, la conductividad es una propiedad intrínseca del material. Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces *Carbono = Carbono* alternándose

con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina,...[15-18]

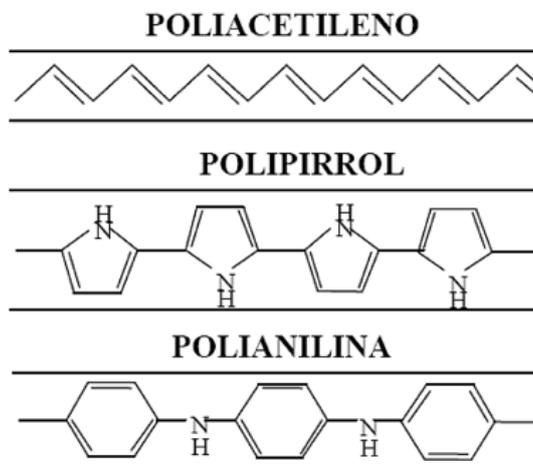


Figura 1.2: Ejemplos de polímeros conductores.

1.3.1. Un poco de historia... y de leyenda.

Los polímeros conductores, también llamados metales sintéticos, fueron descubiertos en los setenta y desde entonces han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica de termo-plásticos.

Estos polímeros conductores se elaboran mediante un procedimiento que fue el resultado de una afortunada equivocación. La historia se cuenta más o menos así [26]:

Un estudiante de Hideki Shirakawa estaba sintetizando un polímero conocido como poliacetileno a partir del acetileno. En lugar de obtener el polímero original, que tiene una apariencia de polvo oscuro y opaco, el estudiante obtuvo una película lustrosa, similar al aluminio pero, al mismo tiempo, plegadiza como el plástico que se utiliza en las envolturas de productos comerciales. Dicho producto presentaba, además, una conductividad inusualmente elevada. Al investigar el origen de estos sorprendentes cambios, resultó que tal sustancia había sido originada por un error. Durante el proceso de polimerización, el estudiante había agregado una cantidad mil veces superior del catalizador requerido en el protocolo de la síntesis. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero.

Por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores, particularmente del poliacetileno dopado con yodo, fue otorgado el Premio Nobel de química en el año 2000 a [17]:

- Alan J. Heeger. EEUU, Universidad de California, Santa Barbara.
- Alan G. MacDiarmid. EEUU y Nueva Zelanda, Universidad de Pensilvania.
- Hideki Shirakawa. Japón, Universidad de Tsukuba, Tokio.

1.3.2. Métodos de síntesis de polímeros conductores.

Los **métodos de síntesis** más habituales de polímeros conductores son [6]:

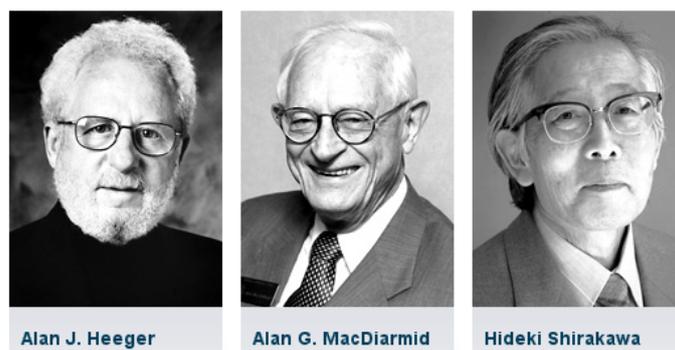


Figura 1.3: Premios Nobel de Química año 2000.

- **Por síntesis directa:** La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poli-acetileno.
- **Por oxidación química del monómero:** En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero. Se forma un precipitado negro de polipirrol.
- **Por oxidación electroquímica:** Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero. Constituye en método de síntesis que se utiliza en el caso estudiado y que se lleva a cabo el Laboratorio de Electroquímica y Materiales Inteligentes de la Universidad Politécnica de Cartagena.
- **Por oxidación en plasma:** La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- **A partir de precursores:** Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.
- **Otros métodos:** Pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc.

1.3.3. La polimerización electroquímica.

La electropolimerización es un proceso electroquímico que se produce cuando el flujo de una corriente anódica pasa a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero (pirrol, tiofeno, anilina, furano, etc.). Es un proceso rápido y da lugar a la generación de una película polimérica (plástico) sobre el ánodo, que es el electrodo positivo de una célula electrolítica y hacia donde se dirigen los iones negativos del electrolito [6].

Resulta ser un proceso sencillo de llevar a la práctica, ya que los requerimientos tecnológicos no son excesivamente restrictivos: solo con algunos monómeros es posible trabajar en soluciones acuosas con temperaturas y presiones ambientales. Quizás la condición más restrictiva de conseguir es el requerimiento de una atmósfera inerte si se desea producir películas para algunas aplicaciones específicas.

Las películas poliméricas así electrogeneradas, a diferencia de los polímeros clásicos, se van a caracterizar por las altas conductividades electrónicas (hasta 10^5 S.cm^{-1}) que presentan. Esta es una conductividad electrónica intrínseca a las cadenas poliméricas y supone una gran ventaja pues nos elimina el problema de buscar dopajes adecuados.

El mecanismo de la polimerización es complejo pues cuando se estudia el comportamiento electroquímico del monómero en diferentes disolventes, o empleando distintos electrolitos en el mismo disolvente, se llega a resultados dispares: obtención de productos no poliméricos, obtención de polímeros en disolución, o generación de películas poliméricas con diferentes propiedades, por ejemplo, la conductividad. Similar disposición de resultados es obtenida cuando se utilizan como electrodo diferentes materiales [6].

El proceso electroquímico se inicia con el flujo de una corriente anódica a través de un sistema formado por un monómero, un disolvente y un electrolito. Este se puede dividir en fases claramente diferenciadas:

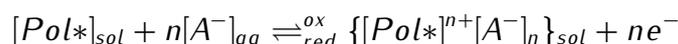
1. Formación de una capa de óxidos sobre el metal (a partir del agua empleada como disolvente, o del agua residual existente en el disolvente orgánico).
2. Oxidación del monómero sobre el metal, o el metal-capas de óxidos.
3. Oxidación del disolvente.
4. Oxidación del electrolito.

Si el proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización desde un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones (1) a (4) ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo. Aparece una nueva interfase metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución. Se producirán nuevas reacciones:

- Oxidación del polímero.
- Degradación del polímero.

1.3.4. El proceso redox en polímeros conductores.

Resumiendo el apartado anterior, la electropolimerización es el proceso de transformación del monómero en polímero mediante la aplicación de un flujo de corriente. Antes de seguir, resulta conveniente remarcar la diferencia que existe entre la electropolimerización y el proceso redox que estudiaremos a continuación. El primero constituye el proceso de generación de la película polimérica a estudiar, mientras que el segundo es el utilizado para evaluar el comportamiento de esta ante estímulos. Es posible caer en la confusión pues el proceso redox es estimulado tanto por cambios de potencial aplicado como, al igual que la electropolimerización, por la aplicación de flujos de corriente [6].



donde:

- $[Pol*]_{sol}$ representa los centros activos.
- $[A^-]_{aq}$ son los iones en el electrolito de la reacción.
- $[Pol*]^{n+}[A^-]_n\}_{sol}$ es el polímero oxidado.

- e^- las cargas que se desprenden durante la reacción.

En el proceso de oxidación, se produce una transferencia de electrones desde el polímero hasta el electrodo. De este modo, el polímero queda con cargas positivas distribuidas a lo largo de las cadenas que lo forman. Para mantener la electroneutralidad debe producirse la entrada de contraiones desde la disolución hasta los centros positivos, a través de la película, en un proceso conocido como dopado electroquímico.

El fenómeno es reversible: durante la reducción se transfieren electrones desde el electrodo hasta las cadenas de polímero, reduciendo las cargas positivas presentes en las cadenas poliméricas, y los aniones que formaban parte de la matriz polimérica son expulsados hacia la disolución, esto es así si consideramos que el polímero se encuentra dopado con un anión pequeño, por lo que durante un proceso redox se producirá únicamente un intercambio aniónico. Este intercambio no suele ser exclusivamente aniónico, aunque sí mayoritario, y por tanto, consideraremos que sólo existe entrada/salida de aniones. En caso de que el anión dopante sea de gran tamaño, el intercambio mayoritario será catiónico. A continuación presentaremos una explicación del comportamiento redox del PPy basándonos en un intercambio exclusivamente aniónico [6][15-18].

La presencia de cargas positivas a lo largo de las cadenas provoca su repulsión, lo que favorece la apertura de la estructura y la creación de canales y huecos. El hecho favorece la penetración de aniones procedentes de la disolución, que pueden ser muy voluminosos puesto que frecuentemente están solvatados. Esto trae consigo cambios en la conformación de las cadenas y, consecuentemente, aumento de volumen. El proceso no es instantáneo, por lo que se puede hablar de un proceso de relajación estructural, paralelo a los demás procesos de difusión de iones y transferencia de carga eléctrica. Entendemos como relajación aquel proceso en el que un polímero amorfo alcanza un estado de equilibrio termodinámico, tras haber sido sometido a algún tipo de perturbación, mediante cambios en la conformación de las cadenas que lo forman.

Durante el proceso de reducción o desdopado también tienen lugar fenómenos de relajación estructural, que no afectan a la cinética del proceso en la misma medida que durante el proceso de oxidación, y, por lo tanto, son más difíciles de observar en las respuestas electroquímicas. La razón es que la oxidación requiere de un aumento de volumen, con apertura de la estructura, que permita la entrada de contraiones al interior de la película. Por el contrario, durante la reducción se expulsan los contraiones hacia la disolución, lo cual no ofrece igual dificultad. Sólo después de completarse el proceso tendrán lugar movimientos moleculares de cierre de la estructura que no afectarán al proceso de reducción [6][15-18].

A temperatura y composición constantes, la fuerza impulsora de la relajación es la variación del potencial eléctrico, en forma de salto o barrido. La consecuencia más importante de la oxidación es un aumento considerable en la conductividad eléctrica de la película.

Durante estos procesos de reducción y oxidación podemos observar severos cambios en las propiedades de estos polímeros conductores. Uno de los comportamientos más interesantes, es su capacidad de cambiar entre estados conductores y aislantes (o semiconductores), mientras que todos los otros materiales se encuentran normalmente como conductores, semiconductores o aislantes sin la posibilidad de cambiar entre estos estados.

En la siguiente tabla se representan las distintas propiedades que cambian, con la composición, durante los estados oxidados y reducidos [6]:

Polímero neutro	Propiedad	Polímero oxidado
Descargado	Almacenamiento de carga	Cargado
Color A	Electrocromismo	Color B
Volumen 1	Electroquimiomecánico	Volumen 2
Soluble	Electrodisolución	Insoluble
Compacto	Electroporosidad	Poroso

Uno de los cambios más útiles y atractivos es el cambio de volumen que este material puede experimentar. La oxidación/reducción de una película provoca un aumento/descenso, respectivamente, del volumen debido a la apertura de la red polimérica para dejar entrar a los contraiones solvatados, durante la oxidación; o su cierre, al ser expulsados, durante la reducción. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y el espesor. Como el proceso es reversible se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico de los procesos redox en el polímero. Esta es una propiedad electroquimiomecánica: una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico [16].

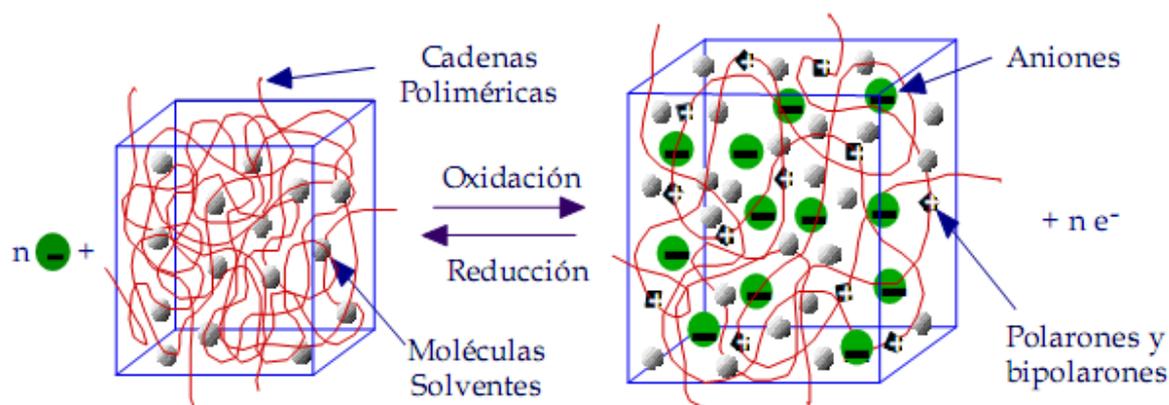


Figura 1.4: Esquema representativo de los estados reducidos (izquierda) y oxidados (derecha) donde se puede apreciar el cambio volumétrico y el intercambio de aniones con el medio.

T.F. Otero y colaboradores utilizaron la bicapa (polipirrol / cinta adhesiva) para estudiar el mecanismo de cambio de volumen del polipirrol bajo estimulación electroquímica. Ellos desarrollaron un modelo que explica el cambio de volumen en los polímeros conductores teniendo en cuenta las variaciones conformacionales en las cadenas, estimuladas por la reacción electroquímica, y las repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas cargadas. De acuerdo con este modelo, cuando un polímero como el polipirrol es sometido a un proceso de oxidación, tiene lugar una pérdida de electrones en la cadena polimérica con la formación de radicales cationes (polarones) y dicaciones (dipolarones). Esto da lugar a una estimulación de los movimientos de relajación conformacional de las cadenas poliméricas (por cambio en la distribución de los dobles enlaces en las cadenas y repulsión entre las nuevas cargas positivas) con generación de volumen libre. Al oxidarse el polímero y por tanto abrirse la estructura, tiene lugar un intercambio de contra-iones (aniones) entre el polímero y la solución con el fin de mantener la electroneutralidad de la película. Estas cinéticas están bajo control de la relajación conformacional polimérica mientras la estructura polimérica compacta se relaja, después de la relajación inicial la oxidación continúa bajo control de difusión de los contraiones, y moléculas de disolvente, en la película desde la solución: el polímero se expande. Si reducimos el polímero el proceso se invierte, al expulsar contra-iones y disolvente hacia la disolución durante la reducción electroquímica [18].

1.3.5. Propiedades electroquímicas.

Todas las propiedades electroquímicas se basan en la facilidad de los polímeros conductores para ser oxidados de forma progresiva, desde el estado neutro, en un medio electrolítico. La manera más sencilla de llevar a cabo el proceso es aplicando una corriente. El estado oxidado es un compuesto no estequiométrico cuya composición en peso del contraión varía entre cero y el 50%. El grado de oxidación alcanzado está relacionado con la carga consumida por lo que se puede conseguir cualquier grado intermedio sin más que detener la corriente al llegar a la carga correspondiente [6][15-18].

Electrocromismo: La mayor parte de los polímeros conductores, en forma de películas finas y uniformes, son transparentes a la luz. El paso de la corriente provoca la reacción, que genera, o destruye, enlaces químicos capaces de absorber luz (cromóforos) ultravioleta, visible e infrarroja. La concentración de los cromóforos, y con ellos el color y la cantidad de luz transmitida por el material, cambia de forma controlada, continua y reversible con la intensidad y sentido de la corriente. Una vez conseguidos el color y la cantidad de luz transmitida se mantienen al interrumpir el paso de corriente y desconectar el dispositivo.

Propiedades electro-químio-mecánicas: Suponen el cambio continuo y reversible del volumen del material con el grado de oxidación, por la entrada/salida de iones durante el proceso de dopado/desdopado. Este hecho fue observado por Murray y Bourgmayer en 1982. Okabayashi estudió el cambio de volumen durante de dopado de la polianilina, obteniendo un aumento del 120%, aplicación muy interesante en el campo de los músculos artificiales. Otros estudios similares se realizaron con el polipirrol.

Capacidad de almacenamiento de carga: El paso de la forma neutra a la oxidada supone el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de las cadenas poliméricas. La transición del estado neutro al reducido implica el almacenamiento de cargas negativas en las cadenas. Los polímeros conductores se presentan como materiales adecuados para construir baterías totalmente poliméricas. Conocida la masa de una película polimérica, se somete a un barrido de potencial en un medio electrolítico entre dos límites definidos. Por integración de la rama anódica se obtiene la carga almacenada en el polímero. Por integración de la rama catódica se obtiene la carga recuperada. Si los límites fueron elegidos en el intervalo de comportamiento redox reversible, ambas cargas serán iguales. En cociente entre la carga y la masa de la película del polímero nos da la capacidad de almacenamiento ($C\Delta g^{-1}$).

La carga/descarga puede ser efectuada, así mismo, mediante ondas cuadradas de potencial o de corriente.

Los polímeros conductores presentan la particularidad, respecto a los electrodos sólidos de las baterías clásicas, de que toda la masa es electroactiva y simultánea e instantáneamente participa en los procesos. La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis. Realizando ciclos continuos de carga/descarga se llegan a 10.000 ciclos con un descenso de un 20% en la capacidad de carga. Si recordamos que las películas delgadas son electrocromáticas, son autoindicadoras del estado de carga o descarga a través del cambio de color.

Electroporosidad: En su forma neutra existe una elevada atracción entre las moléculas de polímero, lo que origina una estructura de cadenas (conformaciones) compactas con poros intermoleculares de muy bajo diámetro medio. Al irse oxidando van apareciendo repulsiones entre cargas positivas emergentes en cadenas vecinas. Ello provoca el progresivo incremento del volumen entre cadenas abriéndose poros entre las mismas de diámetro creciente. Al aplicar un gradiente de potencial en la membrana, los iones fluyen a su través. El flujo será mayor cuanto más oxidada, por tanto más abierta,

esté la estructura; disminuyendo, al reducirla.

Transducción electrón/ión o electrón/transducción química: Existe una relación entre los electrones inyectados o extraídos del polímero y el número de aniones, o cationes, monovalentes intercambiados entre el material y la disolución. La reacción es adecuada, tanto para el almacenamiento de iones en el material, como para su liberación bajo control infinitesimal de la corriente. Las sustancias almacenadas pueden ser de interés químico, farmacológico, agrícola, biológico, neurológico... El material actúa como una glándula artificial.

Propiedades electrocatalíticas: En este campo, Dong y Ding, en el año 1988, compararon el comportamiento electroquímico del ferrocianuro potásico trabajando con un electrodo de platino y con un electrodo recubierto con un film de polipirrol.

Estos autores encontraron un aumento en la reversibilidad del proceso en el segundo caso, hecho que atribuyeron a la mayor rugosidad del film polimérico (que implica más superficie específica), a su carga positiva (interacciones electrostáticas) y la permeabilidad del film. Adscribieron la rápida transferencia de electrones en el proceso redox, a los centros activos del film polimérico que actúan como mediadores de la reacción.

Electrodisolución: Algunos polímeros generados sobre el electrodo en un proceso de oxidación pueden volver a disolverse como oligómeros (polímeros de cadenas cortas) en el mismo medio en un proceso de reducción. Estudios realizados por Brillas, Carrasco, Otero y col. con el 2,5-di-(2-tienl)-pirrol, muestran que este polímero conductor se comporta como un metal orgánico.

Inhibición de la corrosión: Sathiyarayanan y col. estudiaron en medio ácido la inhibición de la corrosión del hierro utilizando polietoxianilina y poli(o-metoxianilina) disueltas en etanol. Este efecto se siguió por el método Tafel, impedancia farádica y pérdida de masa. Asimismo, Haase y Beck consideraron la capacidad de inhibición de la corrosión de polipirroles N-sustituídos electrodepositados sobre hierro, encontrando factores negativos como la porosidad y las propiedades oxidantes del polímero dopado.

1.3.6. Potenciales aplicaciones.

Las propiedades indicadas han permitido proyectar distintas aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores, describimos algunas de ellas a continuación [4-15].

Electrodos poliméricos en baterías recargables, atendiendo a la capacidad de polímeros conductores, como el polipirrol, de ser dopados y desdopados de forma reversible por métodos electroquímicos.



Figura 1.5: Batería polimérica real desarrollada por Tayhas Palmore en la Universidad de Brown.

Recubrimientos protectores antiestáticos. El efecto perjudicial de la electricidad estática sobre componentes electrónicos, producida generalmente por rozamiento con el material envasado, se puede evitar utilizando un polímero conductor, aprovechando así también su propiedad de almacenamiento de carga. De esta forma la carga queda retenida en el propio material del envase.

Dispositivos electrocrómicos, empleados en ventanas inteligentes, pantallas planas, dispositivos de visualización, espejos adaptables y filtros ópticos.

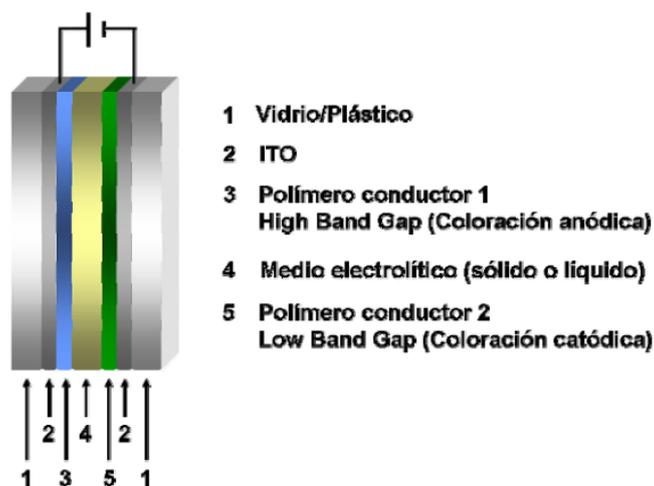


Figura 1.6: Esquema de un dispositivo electrocrómico dual. El dispositivo está formado por siete capas. Dos de ellas sirven de sustrato para los dos electrodos conductores transparentes (ITO: óxido de indio y estaño). Sobre uno de los electrodos se deposita un material electrocrómico (polímero 1), y sobre el opuesto se deposita otro material (polímero 2) con comportamiento óptico complementario al primero. El dispositivo se completa mediante un medio electrolítico (sólido ó líquido) capaz de proporcionar contacto iónico entre los dos electrodos.

Membranas y materiales adaptables.

Músculos artificiales, que consisten en un sistema de tricapa, dos capas poliméricas adheridas a una cinta no conductora y flexible que experimenta un movimiento orientado al aplicar una corriente

eléctrica.

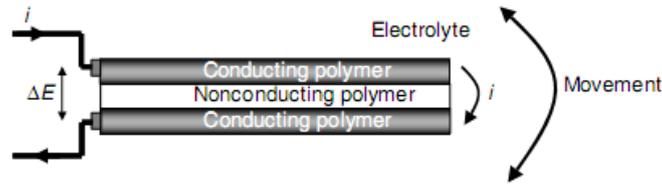


Figura 1.7: Montaje típico del músculo artificial desarrollado por T.F.Otero mediante un dispositivo tricapa (polímero conductor-aislante-polímero conductor.)

Sensores y nervios, basados en enlazar un enzima específico sobre el film polimérico depositado sobre el electrodo.

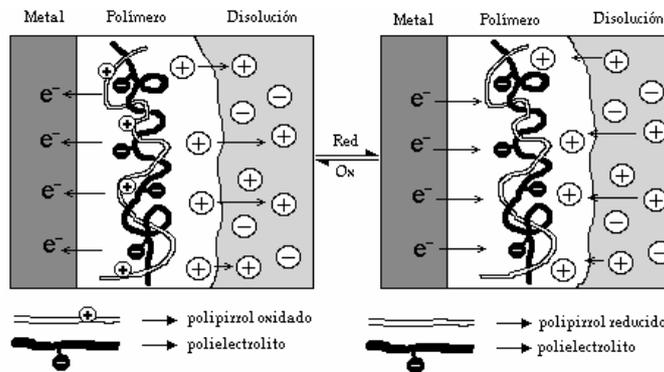


Figura 1.8: Intercambio de cargas en un nervio artificial.

Microcomputación: En ciertas circunstancias los polímeros conductores presentan propiedades semiconductoras, lo que los hace muy interesantes en el desarrollo de la electrónica molecular. En el futuro será posible construir transistores y otros componentes electrónicos a partir de una sola molécula. Dichos elementos son los principales constituyentes de las computadoras, por lo tanto, al disminuir considerablemente las distancias de recorrido de los electrones en cada cálculo, la velocidad de procesamiento de información podría incrementarse espectacularmente. Asimismo, el tamaño de las computadoras podría reducirse mucho más todavía.

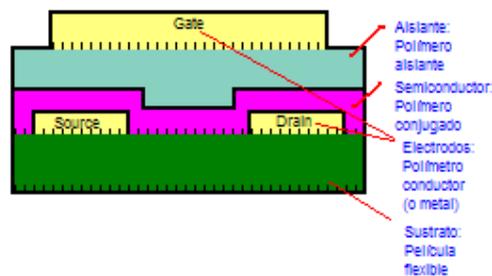


Figura 1.9: Esquema de transistor FET orgánico.

Etiquetas RFID.

Otra área de mayor aplicación para transistores orgánicos y poliméricos son los dispositivos de identificación por radiofrecuencia (Etiquetas RFID). Se espera que estos dispositivos puedan ser usados para identificación de productos, tal como actualmente se usan los códigos de barras. La gran barrera para alcanzar esto es el gran costo de los identificadores basados en Si, aunque están cayendo estos costos, no aseguran ser lo suficientemente bajos como para asegurar una producción a gran escala. Esta problemática presenta una oportunidad para el uso de sistemas basados en transistores orgánicos o poliméricos.

Otros: electrodos modificados, supercondensadores, electrolitografía, electrofotografía, y electroreografía.

Las aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores están limitadas por la baja procesabilidad y estabilidad de estos materiales. Se puede mejorar su procesabilidad trabajando con polímeros fusibles o bien con polímeros solubles. Como los polímeros conductores se descomponen térmicamente, la única alternativa válida es obtener materiales solubles.

Las propiedades relacionadas y controladas por la reacción electroquímica del proceso redox tiene lugar en materiales blandos y húmedos, cuya composición recuerda la de los órganos de los seres vivos: agua, iones y moléculas poliméricas, similares a las proteínas, los ácidos nucleicos o los enzimas de las células vivas. Cada propiedad está relacionada con una o varias funciones, que también parecerían inspiradas por los órganos biológicos [16]:

Propiedad	Acción	Órgano evocado
Electro-químio-mecánica	Cambio de volumen	Músculos
Electrocromismo	Cambio de color	Pieles miméticas
Almacenamiento de carga	Generación de corriente	Órganos eléctricos
Electroporosidad	Flujo iónico transversal	Membranas
Almacenamiento de fármacos	Dosificación farmacológica	Glándulas
Transducción ión/electrón	Cambio de potencial electródico	Bio-sensores
Transducción electrón/neurotransmisor	Canal iónico/potencial de acción	Interfase/Nervio artificial

1.3.7. Marco actual. El fin de la era de los metales.

Hasta los años 60 "materiales de ingeniería" era sinónimo de "metales", pero desde esa época hasta nuestros días todo ha cambiado. La velocidad de desarrollo de las nuevas aleaciones metálicas es más bien baja, la demanda de acero y de hierro fundido ha caído. Las industrias de polímeros y materiales compuestos crecen rápidamente, al igual que las proyecciones de desarrollo de las nuevas cerámicas.

Las tecnologías modernas asociadas a la producción industrial contemporánea, demandan un desarrollo de productos cuya realización está vinculada al uso de materiales con propiedades muy bien determinadas y a la selección de procedimientos mejor adaptados al éxito económico de los productos. Las nuevas líneas generales de producción, tienden a conformar materiales más fiables, ligeros y resistentes con una economía de recursos óptima, todo esto enmarcado dentro del actual "marco ecológico". Entre éstas líneas está el desarrollo de:

- Aleaciones metálicas resistentes a altas temperaturas.
- Metales amorfos.

- Cerámicas técnicas.
- Polímeros especiales.
- Materiales compuestos.

Todos estos constituyen los llamados Nuevos Materiales, los cuales conciernen a los materiales que resultan de un control óptimo de su microestructura o de la combinación de diversos materiales. Estos nuevos materiales exigen un intenso desarrollo de los métodos de análisis tanto macroscópicos como microscópicos de las propiedades mecánicas, físicas, químicas y tecnológicas; así como de los procedimientos para alterar o modificar dichas propiedades. Además la tendencia del desarrollo actual tiene en consideración: el costo de fabricación tanto económico como ambiental, la utilización y la disposición final del producto en función de su posible reciclaje, degradación o eliminación. Las regulaciones internacionales sobre el destino final y el proceso de fabricación del material cada vez son más respetuosas del medio ambiente.

En este marco se encuentra la Ciencia de Polímeros, que se inició con el s XX, y la cual ha alcanzado una extraordinaria importancia, dando lugar a una nueva familia de materiales sin los cuales el mundo actual tendría ciertamente un aspecto muy diferente.

Pero el s XX también ha sido la era de los semiconductores y la microelectrónica. Pues bien, la superposición de ambas áreas, polímeros y microelectrónica, será uno de los soportes básicos sobre los que se asiente la tecnología más avanzada del siglo XXI ya que la electrónica molecular está en la base de todas ellas.

Con los polímeros conductores se ha abierto la posibilidad de producir componentes electrónicos formados por moléculas orgánicas individuales, lo que permitirá no sólo la reducción del tamaño de los ordenadores y otros sistemas electrónicos, sino también aumentar la velocidad de transmisión de la información.

1.3.8. Centros de desarrollo nacionales.

En este apartado citaré a modo testimonial algunos de los centros de investigación nacionales que están dedicando sus fondos, tiempo y esfuerzo en estudios similares a estos. Es curioso ver que, aunque existe un amplio número de universidades en este país, parece ser que las más cercanas al mar son las más dedicadas a esta actividad.

Laboratorio de Electroquímica, Materiales y Dispositivos Inteligentes de la UPCT.

Sus líneas de investigación y trabajo diario son [26]:

- Electropolimerización de polímeros conductores.
- Propiedades electroquímicas de polímeros conductores.
 - Electrochromismo.
 - Almacenamiento de carga.
 - Electroquimiomecánicas.
 - Transductoras.
 - Electroporosas.
- Aplicaciones electroquímicas de polímeros conductores:

- Ventanas inteligentes.
- Actuadores y músculos artificiales (mini y microrrobótica).
- Sensores (lengua y narices artificiales).
- Baterías orgánicas.
- Membranas inteligentes.

CIDETEC (Centro de Tecnologías Electroquímicas).

Creado en 1997 como una Fundación sin ánimo de lucro, con una vocación de servicio tanto a los Sectores Industriales relacionados con la electroquímica como a la Administración y a la Sociedad en general, centrandó su actividad principal en el campo de la investigación aplicada, desarrollando su experiencia y conocimiento en tres campos de actividad:

- Energía.
- Tratamientos Superficiales.
- Nuevos Materiales.

Grupo de Investigación de Electroquímica Teórica y Aplicada de la Universidad de Murcia.

El Grupo de Investigación de Electroquímica Teórica y Aplicada de la Universidad de Murcia está dedicado desde su formación al estudio de aspectos fundamentales de la Electroquímica, siendo sus principales líneas de trabajo las siguientes:

- Resolución analítica de ecuaciones diferenciales difusivas y cinético-difusivas para diferentes geometrías de electrodo y condiciones de contorno.
- Estudio de procesos de transferencia de carga con diferentes técnicas electroquímicas y diseño de nuevas técnicas.
- Estudio del comportamiento electroquímico de monocapas.

El Grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros (G.E.P.E.) Universidad de Alicante.

Fue creado en el año 1994, está adscrito al Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante y pertenece al Instituto Universitario de Materiales de Alicante (I.U.M.A.). Este Grupo de Investigación fue creado con la finalidad de estudiar desde un punto de vista fundamental la reactividad electroquímica de especies contaminantes presentes en aguas, la evaluación de la electrocatálisis de nuevos materiales, y la generación y estudio electroquímico de polímeros conductores, en sus aspectos básicos y aplicados como electrocatalizadores. Dentro de estos ámbitos de actuación se desarrollan diversas líneas de investigación en el campo de la Electroquímica Fundamental y la Electroquímica Aplicada. Fruto de esta labor desde el año de su creación han sido publicados más de 70 artículos en revistas de Electroquímica, Química Física y Ciencia de Materiales, 5 capítulos de libro y más de 30 contribuciones a Congresos de la especialidad. Además se ha finalizado hasta la actualidad cinco Tesis de Doctorado, cinco Tesis de Licenciatura y cuatro Memorias defendidas para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados.

Y para no extender demasiado este último apartado y no resultar redundante, sólo enumeraré algunas más:

- Grupo de Electroquímica y Espectroscopia de la Universidad Complutense de Madrid.

- CSIC. Materials Science Institute.
- Grupo de Materiales Metálicos y Polímeros Conductores. Universidad de Barcelona.
- Grupo de Cinética Electroódica e Instrumentación. Universidad de Sevilla.
- Química Industrial e Ingeniería Electroquímica. Química Industrial e Ingeniería Electroquímica.
- Electroquímica Aplicada. Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna.

1.4. Procedimiento práctico.

El procedimiento llevado a cabo para este proyecto ha sido:

- Búsqueda de bibliografía.
- Comprensión y selección.
- Selección de ecuaciones básicas.
- Desarrollo de estas.
- Búsqueda de constantes y parámetros válidos.
- Búsqueda de resultados contrastados.
- Programación de las subrutinas.
- Simulación de estas y reajustes.
- Programación de interfaz GUI.
- Redactado de memoria.

2 Objetivos.

El objetivo principal de este proyecto es conseguir un modelo teórico que sea capaz de describir, lo más fielmente posible, el comportamiento empírico recogido de los dispositivos basados en estos nuevos polímeros conductores.

Para ello, partiremos de dos ecuaciones clásicas:

- La ecuación de velocidad de una reacción.
- La ecuación de Arrhenius.

Y mediante estas llegaremos a un desarrollo que nos permita simular los cambios en potencial que experimentan estos dispositivos cuando son sometidos a una corriente constante y una serie de variables externas, de las que hablaremos un poco más adelante.

Tras este estudio teórico, el siguiente paso será implementar un modelo virtual, en el cual podamos ser capaces de simular y estimular cambios en las variables de interés. Para ello, desarrollaremos en MATLAB una serie de programas capaces de ejecutar en un eje temporal las ecuaciones obtenidas en los estudios teóricos previos. Con el objetivo de construir una herramienta con fines experimentales y didácticos, incluiremos una sencilla interfaz GUI, de manera que cualquier usuario más o menos experimentado esté capacitado para trabajar con esta.

El aspecto a tratar más importante de este proyecto es la inclusión de una serie de variables externas a estudiar. Como hemos descrito en el capítulo anterior, la novedad de estos dispositivos radica en la posibilidad de implementar las capacidades sensoras y motoras en un mismo elemento. En el estudio teórico que realizaremos y en las ulteriores pruebas, haremos hincapié en la influencia de las variables:

- Corriente aplicada al dispositivo.
- Temperatura.
- Concentración de reactivos.
- Trabajo realizado, tanto físico como químico.
- Tiempo de simulación.

Las cuales arrojarán unos resultados que deberán encajar con el modelo real y ser perfectamente justificables mediante teorías sencillas y clásicas. Estos datos serán modelados en curvas potencial-tiempo que describirán el esfuerzo que realizará el sistema sometido a una corriente constante, también conocido como método galvanostáticos.

Finalmente redactaremos unas conclusiones basadas en estos datos y para terminar incluiremos una reflexión sobre la futura evolución de estos estudios.

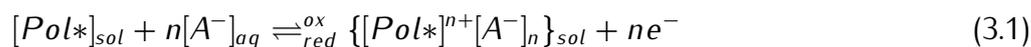
3 Desarrollo teórico

En desarrollos anteriores se ha simulado, mediante un desarrollo químico-físico, las respuestas cronoamperométricas y voltamperométricas de los polímeros conductores al ser sometidos a saltos de potencial o barridos, respectivamente, en un medio electrolítico.

La mayor parte de los dispositivos electroquímicos funcionan a corriente constante. Nuestro objetivo es, por lo tanto, poder determinar la evolución del potencial en dispositivos electroquímicos construidos con polímeros conductores, al ser oxidados o reducidos mediante paso de corrientes anódicas o catódicas constantes. Esa evolución será función de las condiciones de trabajo: concentraciones, temperatura, presión...

3.1. Los inicios: Velocidad de una reacción

Todos los dispositivos electroquímicos constituidos con polímeros conductores se basan en propiedades que cambian durante el desarrollo de la reacción [6]:



3.1.1. Ecuación básica.

Para comenzar nuestro desarrollo teórico, enunciaremos la velocidad de reacción genérica para estas reacciones [5]:

$$r = \frac{i}{F \cdot V} = k \cdot C(x, t) \quad (3.2)$$

Donde:

- r es la velocidad de reacción ($mol \cdot s^{-1}$).
- i representa la densidad de corriente (A).
- V es el volumen de la película, que se puede calcular como $\text{Área} \cdot \text{Espesor}_{\text{película}}$ o dividiendo su masa entre su densidad, ambos valores conocidos.
- C(x,t) es la variación de reactivos en función del tiempo y de la posición.
- k es el coeficiente cinético de la velocidad de reacción.

Como nuestro objetivo es describir a nivel teórico cómo se comporta el sistema y cuál es la evolución de su potencial eléctrico bajo un flujo de corriente constante, despejaremos esta en la ecuación.

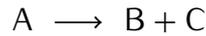
$$i = F \cdot V \cdot k \cdot C(x, t) \quad (3.3)$$

Cómo veremos más adelante, el término referente al potencial que buscamos lo extraeremos de la ecuación de Arrhenius, por lo que en primera aproximación, podemos equiparar esta ecuación a la ley de Ohm[7]:

$$Intensidad = \frac{Voltaje}{Resistencia} \quad (3.4)$$

3.1.2. Velocidad de reacción redox.

La velocidad de formación del producto es igual a la velocidad de desaparición del reactivo. De este modo, la ley de la rapidez se puede escribir de la siguiente forma para una reacción genérica [25]:



$$r = -\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial c_C}{\partial t} \quad (3.5)$$

donde c_A , c_B y c_C representan la concentración de reactivos y producto de la reacción genérica.

Si aplicamos esta norma a nuestro caso en el proceso de oxidación, y fijándonos en la reacción (3.1) tendremos que [3]:

$$r = -\frac{d[Pol*]_{sol}}{dt} = -n \cdot \frac{d[A^-]_{dis}}{dt} = +\frac{\{d[Pol*]^{n+}[A^-]_n\}}{dt} = k_{ox} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol*]^b \quad (3.6)$$

Obteniendo la ecuación simple:

$$\boxed{r = k_{ox} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol*]^b} \quad (3.7)$$

donde a y b son sus órdenes de reacción respecto al electrolito y al polímero respectivamente. k_{ox} es el coeficiente cinético de oxidación.

Si aplicamos el mismo razonamiento en el proceso de reducción:

$$r = -\frac{\{d[Pol*]^{n+}[A^-]_n^c\}_{sol}}{dt} = \frac{d[Pol*]_{sol}}{dt} = n \cdot \frac{d[A^-]_{dis}}{dt} = k_{red} \cdot [Pol*]^{n+}[A^-]_n^c = -k_{red} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol*]^b \quad (3.8)$$

$$\boxed{r = k_{red} \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c} \quad (3.9)$$

donde k_{red} , al igual que durante la oxidación, es el coeficiente cinético de la reducción y c el orden de reacción.

Esta ecuación cinética no es práctica para nuestros fines por lo que en apartados posteriores buscaremos una forma de sustituir la concentración de carga oxidada por las concentraciones de electrolito y centros activos.

A partir de ahora, las variables correspondientes al proceso de oxidación las designaremos como **anódicas** (de la oxidación en el ánodo) o con el subíndice a, y las correspondientes al proceso de reducción con el término de **catódicas** o con el subíndice ca (de la reducción en el cátodo).

3.2. La ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción. Este estudio de las velocidades de reacción se denomina **cinética química**.

Una vez revelado este detalle, intentaremos extraer el término del potencial de la ecuación de velocidad de Arrhenius [2]:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

Donde:

- A es el **factor pre-exponencial**.
- R es la constante universal de los gases (8.314 J/K·mol).
- T es la temperatura en grados Kelvin (K°)

La energía de activación (E_a) en química y biología es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar la reacción. Esta suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada.

Podemos interpretar esta energía de activación cómo el cambio en la energía estándar interna [1]:

$$E_a \approx \Delta E \quad (3.11)$$

En palabras sencillas la entalpía es el contenido de calor de una sustancia, así que esta se puede definir como la suma de la energía interna de la sustancia y el producto de su presión multiplicado por su volumen [1].

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV \Leftrightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta PV \quad (3.12)$$

Tenemos que la ecuación de Arrhenius se nos queda como:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \approx A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \approx A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - \Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.13)$$

Una vez desarrollado el término de la energía de activación, factorizaremos el factor pre-exponencial A como [1]:

$$A = A' \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (3.14)$$

Donde:

- A' es el coeficiente de actividad de los reactivos.
- ΔS es la Entropía de activación. La entropía puede interpretarse como una medida del desorden del sistema. Una entropía de activación positiva indica que el estado activado está menos ordenado o tienes más grados de libertad que los reactivos.

Introduciendo estos desgloses en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - \Delta PV}{R \cdot T}\right) = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - \Delta PV}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{T \cdot \Delta S}{R}\right) \quad (3.15)$$

$$k = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.16)$$

Llegados a este punto, debemos añadir a nuestro estudio la ecuación de Gibbs [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.17)$$

ΔG simboliza la energía libre estándar de activación. Sustituyendo de nuevo:

$$k = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.18)$$

Se denomina energía libre de activación a la cantidad de energía en calorías que se requiere para llevar todas las moléculas de un mol de una sustancia, a una temperatura dada, al estado reactivo.

Finalmente hemos obtenido una expresión de la velocidad de reacción donde interviene temperatura, coeficientes de los reactivos e incluso el trabajo que se realizará. El término ΔPV puede ser visto como trabajo ya que:

$$\Delta PV = \Delta\left(\frac{F}{l^2} \cdot l^3\right) = \Delta W \quad (3.19)$$

En resumen, tenemos que:

$$i = F \cdot V \cdot C(x, t) \cdot k$$

y

$$k = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right)$$

La velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración de las moléculas en estado de transición. La velocidad de una reacción química puede acelerarse, subiendo la temperatura (la cual aumenta el movimiento térmico y la energía, aumentando así el número de moléculas en este estado de transición) o mediante un catalizador, el cual actúa haciendo bajar la energía de activación.

3.3. Entalpía libre de activación y sobrepotencial de reacción.

Una vez llegados a este punto del estudio, tenemos que comenzar desarrollos independientes para los procesos de reducción y oxidación, a los que nos referiremos como catódicos y anódicos respectivamente.

La entalpía libre de activación anteriormente descrita se puede descomponer en una contribución química y otra eléctrica, de donde extraeremos el potencial buscado. Esta entalpía presentará dos formas distintas referidas a los procesos catódicos y anódicos respectivamente [2]:

$$\Delta G_c = \Delta G_{c0} - \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_c \Rightarrow \text{Caso catódico} \quad (3.20)$$

$$\Delta G_a = \Delta G_{a0} - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_a \Rightarrow \text{Caso anódico} \quad (3.21)$$

Donde:

- ΔG_{a0} y ΔG_{c0} designan las energías libres de activación a potencial cero.
- α es el factor de transferencia/simetría.
- η está referido al sobrepotencial de reacción.

El sobrepotencial de reacción se puede definir [7]:

$$\boxed{\eta = (E - E_0)} \quad (3.22)$$

Donde E_0 es el potencial en condiciones estándar.

Significado del término ΔG_0

- La condición de equilibrio es $\Delta G_0 = 0$
- La condición de espontaneidad es $\Delta G_0 < 0$
- El proceso será no espontáneo cuando $\Delta G_0 > 0$

Como es lógico, nuestra reacción es no espontánea, por lo que la energía libre de activación a potencial cero será positiva.

3.4. Ecuaciones de potencial.

3.4.1. Despejando el potencial anódico.

De apartados anteriores, la velocidad de reacción durante la oxidación será (3.7):

$$r = \frac{i}{F \cdot V} = k_a \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b$$

Como la condición impuesta es que la corriente aplicada es constante, despejaremos la densidad de corriente de esta expresión [7].

$$i = F \cdot V \cdot k_a \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b \quad (3.23)$$

A continuación, realizaremos el camino inverso al realizado en el punto 3.2, partiendo de la entalpía libre de activación hacia la ecuación de corriente despejada [2]:

$$\Delta G_a = \Delta G_{a0} - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0) \Rightarrow \text{Caso anódico}$$

La ecuación de velocidad de Arrhenius quedará:

$$k_a = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{a0} - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.24)$$

Separamos la aportación química,

$$k_a = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{a0}}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.25)$$

y reagrupamos términos para obtener una expresión más simple:

$$k_a = k_{a0} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.26)$$

donde el término k_{a0} se denominará **constante de velocidad estándar** y tendrá una fuerte dependencia con la temperatura ya que:

$$k_{a0} = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{a0}}{R \cdot T}\right) \quad (3.27)$$

Esta relación resultará lógica pues es conocido que la velocidad de las reacciones químicas es más alta a mayores temperaturas pues hay más moléculas con la energía necesaria para sobrepasar el estado de transición.

Siguiendo nuestro desarrollo en dirección inversa, anidaremos estas expresiones dentro de la corriente anódica:

$$i_a = F \cdot V \cdot k_{a0} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.28)$$

y para mantener el desarrollo lo más sencillo posible, supondremos que el sistema no encuentra obstáculos destacables, por lo que evitaremos el término ΔPV . En caso de necesidad, resulta relativamente sencillo reposicionar el término dentro de la ecuación resultante.

$$i_a = F \cdot V \cdot k_{a0} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \quad (3.29)$$

En esta expresión están relacionadas todas las variables experimentales: potencial eléctrico, flujo de corriente, temperatura y concentración de reactivos. Despejaremos el potencial de reacción que buscábamos desde un inicio:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_a}{F \cdot V \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b \cdot k_{a0}}\right) \quad (3.30)$$

y separemos los términos referentes a la concentración de reactivos, donde a posteriori irá incluida la componente temporal del sistema:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \left[\ln\left(\frac{i_a}{F \cdot V}\right) - a \ln[A^-] - b \ln[Pol^*] - \ln k_{a0} \right] \quad (3.31)$$

3.4.2. Despejando el potencial catódico.

El desarrollo para averiguar el potencial catódico será homólogo del que acabamos de realizar, si bien en este caso hablaremos de corrientes y potenciales en términos absolutos, ya que según la nomenclatura europea, estos parámetros tendrán valores negativos. Partimos de la velocidad de reacción durante la reducción tomando en cuenta los productos (3.9):

$$r = \frac{i}{F \cdot V} = k_c \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c$$

Como la condición impuesta es que la corriente aplicada es constante, despejaremos la densidad de corriente de esta expresión.

$$i = F \cdot V \cdot k_c \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c \quad (3.32)$$

A continuación, realizaremos el camino inverso al realizado, partiendo de la entalpía libre de activación hacia la ecuación de corriente original [2]:

$$\Delta G_c = \Delta G_{c0} - \alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0) \Rightarrow \text{Caso catódico}$$

La ecuación de velocidad de Arrhenius quedará tal que:

$$k_c = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{c0} - \alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.33)$$

Separamos la aportación química,

$$k_c = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{c0}}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.34)$$

y reagrupamos términos para obtener una expresión más simple:

$$k_c = k_{c0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.35)$$

donde el término k_{c0} se denominará constante de velocidad estándar y tendrá una fuerte dependencia con la temperatura ya que:

$$k_{c0} = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{c0}}{R \cdot T}\right) \quad (3.36)$$

Esta relación resultará lógica pues es conocido que la velocidad de las reacciones químicas es más alta a mayores temperaturas pues hay más moléculas con la energía necesaria para sobrepasar el estado de transición [25].

Siguiendo nuestro desarrollo en dirección inversa a la original, anidaremos estas expresiones dentro de la corriente catódica:

$$i_c = F \cdot V \cdot k_{c0} \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta PV}{R \cdot T}\right) \quad (3.37)$$

y para mantener el desarrollo lo más sencillo posible, supondremos de momento que el sistema no encuentra obstáculos destacables, por lo no tendremos en cuenta el término ΔPV . En caso de necesidad, resulta relativamente sencillo reposicionar el término dentro de la ecuación resultante.

$$i_c = F \cdot V \cdot k_{c0} \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_0)}{R \cdot T}\right) \quad (3.38)$$

En esta ecuación aparecen también las variables que nos interesan: potencial eléctrico, flujo de corriente, temperatura y concentración de reactivos; basta con despejar el potencial de reacción que andábamos buscando desde un inicio:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_c}{F \cdot V \cdot [(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c \cdot k_{c0}}\right) \quad (3.39)$$

separemos los términos referentes a la concentración de reactivos

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \left[\ln\left(\frac{i_c}{F \cdot V}\right) - c \ln[(Pol)^{n+}(A^-)_n] - \ln k_{c0} \right] \quad (3.40)$$

3.5. Consumo de especies electroactivas.

Durante los fenómenos de oxidación/reducción se producen tres procesos paralelos: relajación estructural del polímero, difusión de los iones (hacia dentro o fuera respectivamente) y transferencia de carga eléctrica. Al ser estos tres procesos paralelos, será el más lento de ellos el que limite la velocidad global. A continuación, introduciremos en la ecuación de potencial anódico (3.31) el consumo de especies electroactivas, primero el de la carga de oxidación o centros activos y después el consumo de electrolito, que trataremos mediante la citada difusión.

3.5.1. Consumo de centros activos durante la oxidación.

$[Pol^*]$, como se ha definido anteriormente es la concentración de centros activos en la película (mol/l), es decir, la concentración de puntos de la cadena polimérica donde se van a almacenar las cargas positivas generadas tras el proceso de oxidación. Esta concentración puede ser obtenida desde la carga consumida en la oxidación y el volumen de la película [11].

$$[Pol^*] = \frac{Q}{F \cdot Volumen} = \frac{Q \cdot \rho}{F \cdot masa} = \frac{i \cdot t \cdot \rho}{F \cdot masa} = \frac{i \cdot t}{F \cdot V} \quad (3.41)$$

$$[Pol^*] = [Pol^*]_{Inicial} - [Pol^*]_{Consumida} = [Pol^*]_{Inicial} - \frac{i \cdot t \cdot \rho}{F \cdot masa} = [Pol^*]_{Inicial} - \frac{i \cdot t}{F \cdot V} \quad (3.42)$$

Finalmente:

$$\boxed{[Pol^*] = [Pol^*]_{Inicial} - \frac{i \cdot t}{F \cdot V}} \quad (3.43)$$

3.5.2. El proceso de difusión.

La difusión es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente, aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disolvente.

Normalmente los procesos de difusión están sujetos a la Ley de Fick. La membrana permeable puede permitir el paso de partículas y disolvente siempre a favor del gradiente de concentración. La difusión, proceso que no requiere aporte energético, es frecuente como forma de intercambio celular.

Para una mejor comprensión del concepto, se presenta el gráfico inferior [25]:

Aunque la definición más estricta dice que la difusión es irreversible, lo cierto es que se refiere a difusiones en reacciones no estimuladas. Para casos en que el proceso redox es estimulado por una corriente constante como el nuestro, la difusión es un proceso cuasireversible. Para facilitar un modelo aproximado, asumiremos que los procesos de oxidación/reducción de las películas poliméricas es un proceso totalmente reversible.

El coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión, aunque en primera instancia se ha decidido dejar como valor constante, ya que genera demasiada inestabilidad, se ha demostrado que está definido como parámetro dependiente de la temperatura y de la energía de activación del material. Esta relación se puede modelar teóricamente como [22]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.44)$$

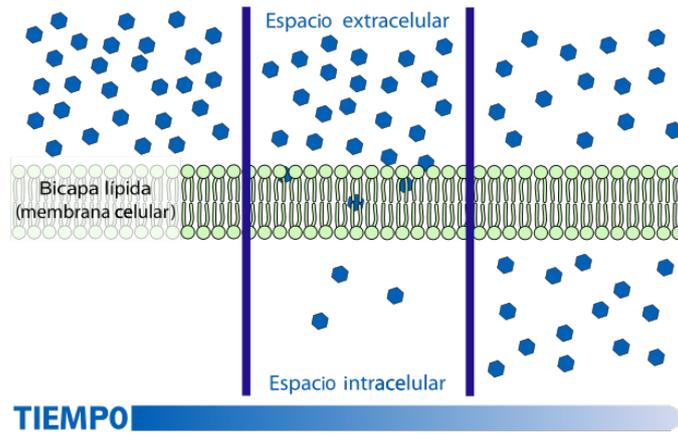


Figura 3.1: Difusión a través de una membrana. La diferencia de concentración en los lados de la barrera propicia la aparición de un gradiente en esta a lo largo del eje temporal.

donde D_0 es el coeficiente de difusión inicial (m^2s^{-1}), E_a la energía de activación y T la temperatura ($^{\circ}C$). También es posible modelarla empíricamente por medio de [12]:

$$D = \frac{h^2}{2}(0,07398 + 0,0000265 \cdot E) \tag{3.45}$$

donde E representa el potencial experimentado y h el espesor de la película polimérica.

Así pues, este coeficiente D se va a hacer más pequeño conforme aumenta la energía de activación, lo que dificulta la difusión de aniones y aumenta con el aumento de temperatura.

3.5.3. Consumo de aniones por difusión durante la oxidación.

Una vez explicado el concepto del transporte de materia por difusión, realizaremos un el desarrollo referido al consumo de electrolito basándonos en la segunda ley de Fick que relaciona la concentración (C) con el tiempo (t) a través de una capa en la dirección x [1]:

$$\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \tag{3.46}$$

La resolución detallada de esta ecuación se encuentra en la bibliografía [1]. En un resumen breve, transformamos la ecuación al dominio Laplaciano y asumimos que nos encontramos en la superficie de la película (que hace de electrodo) haciendo $x = 0$. Una vez desecha esta transformada:

$$[A^-] = [A^-]_{Inicial} - [A^-]_{Consumido} \tag{3.47}$$

$$[A^-] = [A^-]_{Inicial} - \frac{2 \cdot i}{S \cdot F} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.48}$$

donde:

- $[A^-]_{Inicial}$ es la concentración inicial de electrolito en M/l.
- i es la densidad de corriente aplicada (A).
- S es el área del dispositivo (m^2).

- t es el tiempo en segundos.
- D es el coeficiente de difusión (m^2s^{-1}).

3.5.4. Consumo de polímero oxidado durante la reducción.

Durante la reducción, el proceso de consumo de especies es análogo al que se produce con los centros activos $[Pol^*]$ durante la oxidación.

$$[(Pol)^{n+}(A^-)_n] = \frac{Q}{F \cdot Volumen} = \frac{Q \cdot \rho}{F \cdot masa} = \frac{i \cdot t \cdot \rho}{F \cdot masa} \quad (3.49)$$

$$[(Pol)^{n+}(A^-)_n] = [(Pol)^{n+}(A^-)_n]_{Inicial} - [(Pol)^{n+}(A^-)_n]_{Consumido} = [Pol^*]_{Inicial} - \frac{i \cdot t \cdot \rho}{F \cdot masa} \quad (3.50)$$

Este desarrollo no es aplicable a nuestro trabajo, pues no incluye el estudio del efecto de la concentración de electrolito durante la reducción. Para compensar esto, elaboramos a continuación una teoría alternativa que será la que apliquemos finalmente a nuestro programa.

3.5.5. Generación de especies activas y contraiones durante la reducción.

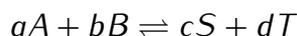
Con el fin de facilitar la inclusión del término de difusión y de la concentración inicial de electrolito dentro del desarrollo asociado a la reducción, debemos buscar la manera de incluir las concentraciones de los productos del proceso de reducción.

La nueva ecuación de velocidad.

A continuación justificaremos el desarrollo y los cambios que vamos a realizar mediante el concepto de equilibrio químico [25].

En muchas reacciones químicas, cuando los reactivos se mezclan en un recipiente de reacción, la totalidad de los reactivos no se convierten en los productos. Después de un tiempo, las reacciones opuestas pueden alcanzar iguales velocidades de reacción, alcanzando un equilibrio dinámico en el que la relación entre los reactivos y productos será fija. Esto se denomina equilibrio químico.

Para que una reacción, tal como



pueda estar en equilibrio, las velocidades de reacción directa e inversa tienen que ser iguales. En esta ecuación química, con flechas apuntando en ambas direcciones para indicar el equilibrio, A y B son las especies químicas que reaccionan S y T son las especies productos, a , b , c y d son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y los productos. La posición de equilibrio de la reacción se dice que está muy desplazada a la derecha, si, en el equilibrio, casi todos los reactivos se ha utilizado y, a la izquierda, si solamente se forma algo de producto a partir de los reactivos.

Guldberg and Waage (1865), basándose en las ideas de Berthollet, propusieron la ley de acción de masas [25]:

$$\text{Velocidad de la reacción directa} = k_+ A^a B^b$$

$$\text{Velocidad de la reacción inversa} = k_- S^c T^d$$

donde A, B, S y T son masas activas y k_+ and k_- son las constantes de velocidad. Cuando las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales:

$$k_+[A]^a[B]^b = k_-[S]^c[T]^d \quad (3.51)$$

donde $[A],[B]$ representan la concentración de reactivos en el medio junto con sus coeficientes de reacción y $[C],[D]$ la concentración de productos. La relación entre las constantes de velocidad será también una constante, conocida ahora como constante de equilibrio.

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[S]^c[T]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3.52)$$

Aplicando estos enunciados a nuestro estudio, tendremos que:

$$K = \frac{k_a}{k_c} = \frac{[A^-]^a \cdot [Pol^*]^b}{[(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c} \quad (3.53)$$

De donde despejando la concentración de centros oxidados en la película oxidada:

$$[(Pol)^{n+}(A^-)_n]^c = \frac{k_c}{k_a} \cdot [A^-]^a \cdot [Pol^*]^b \quad (3.54)$$

Donde hemos conseguido una ecuación donde se relaciona la generación de productos, reactivos y las dos constantes cinéticas. Retomando la ecuación (564) y sustituyendo en ella la aparición de reactivos tendremos finalmente, asumiendo que $c=1$ (orden de la reacción) correspondiente a la descomposición de:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{i_c}{F \cdot V} \right) + a \ln[A^-] + b \ln[Pol^*] - \ln k_{c0} \right] \quad (3.55)$$

Donde tendremos que hacer una excepción a la hora de tratar las especies iniciales presentes. En desarrollos anteriores, estas se han incluido junto con el crecimiento de electrolito, pero en esta situación se impone por lógica matemática incluirla apartada y con signo contrario:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{i_c}{F \cdot V} \right) + a \ln[A^-] - a \ln[A^-]_{inicial} + b \ln[Pol^*] - \ln k_{c0} \right] \quad (3.56)$$

Generación de especies activas y contraiones.

Una vez hallada la nueva ecuación del potencial en función de las variables experimentales, las ecuaciones de generación de especies son inmediatas. Basta con saber que las corrientes catódicas tienen carácter negativo en la nomenclatura europea.

La aparición de centros activos quedará:

$$[Pol^*] = \frac{i \cdot t}{F \cdot V} \quad (3.57)$$

Y el crecimiento de la concentración de electrolito:

$$[A^-] = \frac{2 \cdot i}{S \cdot F} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.58)$$

3.6. Transferencia de carga eléctrica en n reacciones consecutivas.

Si representásemos a continuación los resultados obtenidos simulando las ecuaciones que tenemos hasta ahora, y dejando constantes los parámetros α y n (0.5 y 1 respectivamente), conseguiríamos respuestas como esta:

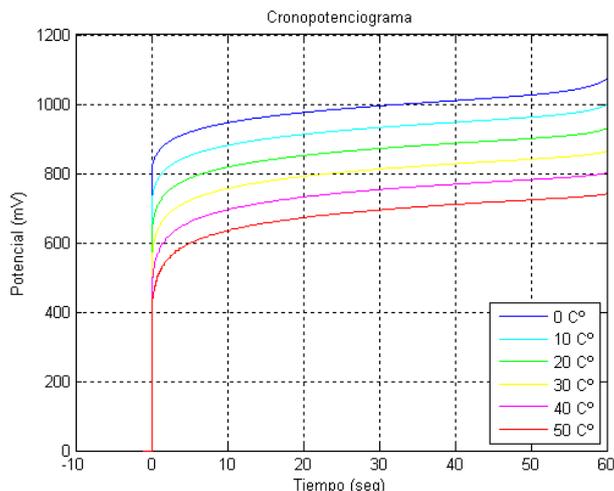


Figura 3.2: Hipotética simulación a varias temperaturas y con coeficiente de difusión en función de la evolución del potencial según la ecuación (3.44). Condiciones iniciales: $[A^-]$: 1M/l, i :10mA y temperaturas dentro del rango 0-50°C.

Aunque en un inicio se vislumbra la forma de las gráficas que buscamos, y las cuales se podrán apreciar en el capítulo quinto de este proyecto, no se pueden considerar correctas. A simple vista se distingue que éstas no alcanzan valores de potencial típicos y las pendientes de sus respuestas dejan mucho que desear. Esto se debe a que no se ha tenido en cuenta la influencia de la transferencia de cargas en el proceso global, que transcurre paralela a la difusión de iones anteriormente vista. La ausencia de esta componente causa que la respuesta de nuestro sistema sea similar a la de una batería común, entregando un potencial constante en el tiempo.

En realidad, si imaginamos la película como un compuesto formado por cadenas poliméricas ideales y todas de igual longitud, veremos que las estas van perdiendo electrones de forma consecutiva y a energías crecientes. A un potencial E_1 las cadenas perderían un primer electrón alcanzando un equilibrio con la especie oxidada (P^+A^-). Al potencial E_2 ($E_2 > E_1$), estas cadenas poliméricas pierden un segundo electrón, alcanzando con él un segundo equilibrio.

Para alcanzar la oxidación total del material cada cadena perderá n electrones a través de n equilibrios consecutivos que requieren potenciales de equilibrio crecientes: $E_n > E_{n-1} > \dots E_3 > E_2 > E_1$. Para cada uno de estos equilibrios el potencial está relacionado con las concentraciones de sus reactivos y sus productos por medio de la ecuación de Nernst:

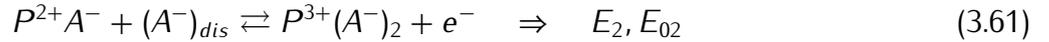
$$E_i = E_{0i} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[P^{n+}(A^-)_n]}{[[P^{n-1}(A^-)_{n-1}][A^-]} \quad (3.59)$$

Descompondremos, por tanto, la reacción (3.1) en n equilibrios consecutivos:

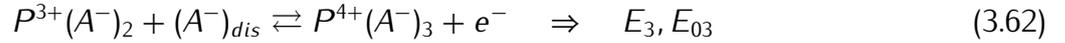
Para $n=1$:



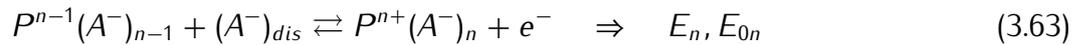
Para n=2:



Para n=3:



Para n:



Aunque estos potenciales se sumen consecutivamente, no se van a dar simultáneamente, sino consecutivamente bajo un flujo de corriente constante i , una temperatura T una concentración inicial de reactivos. El E_n generalizado será, por ejemplo, para el proceso anódico:

$$E_n = E_{0n} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left[\ln \left(\frac{i_a}{F \cdot V} \right) - a \ln[A^-] - b \ln[Pol^*] - \ln k_{a0} \right] \quad (3.64)$$

El tiempo que durará cada estado estará relacionado con la carga consumida durante la oxidación (Q_{ox}) y con n número de estados. Puesto que en cada uno de los n estados de equilibrio por los que transcurre la oxidación supone de la pérdida de un electrón por parte de cada cadena polimérica, si en la oxidación de esta se consume una carga Q_{ox} , al pasar por cada uno de los estados de equilibrio se consumirá la carga Q_{ox}/n . Esta carga procede de la corriente constante (i) que estamos pasando t requerirá que fluya un tiempo t , tal que:

$$i \cdot t = \frac{Q_{ox}}{n} \quad (3.65)$$

El tiempo transcurrido para pasar por cada estado n se puede expresar como:

$$t_{permanencia} = \frac{Q_{oxidación}}{n \cdot i} \quad (3.66)$$

donde $Q_{oxidación}$ representa la carga total de oxidación que se va a consumir, n el número de estados e i la corriente aplicada.

Para mejor comprensión exponemos este ejemplo con los dos primeros estados:

Desde $t = 0$ hasta $t = \frac{Q_{oxidación}}{n \cdot i}$:

$$E_{Total} = E_1 \quad ; (E_2, E_3 \dots E_n = 0) \quad \text{donde} \quad E_1 = E_{01} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[P^+(A^-)_n]}{[P][A^-]} \quad (3.67)$$

Desde $t = \frac{Q_{oxidación}}{n \cdot i}$ hasta $t = 2 \frac{Q_{oxidación}}{n \cdot i}$:

$$E_{Total} = E_2 \quad ; (E_1, E_3 \dots E_n = 0) \quad \text{donde} \quad E_2 = E_{02} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[P^{2+}(A^-)_n]}{[P^+A^-][A^-]} \quad (3.68)$$

De (3.67) despejamos

$$\ln[P^+A^-] = \frac{F}{R \cdot T}(E_1 - E_{01}) + \ln[P][A^-] \quad (3.69)$$

y sustituyendo en (3.68):

$$E_2 = E_{02} + E_1 - E_{01} + \ln \frac{[P^{2+}(A^-)_n]}{[P^+A^-][A^-]} = \ln E_1 + \Delta E_0 \frac{[P^{2+}(A^-)_n]}{[P^+A^-][A^-]} \quad (3.70)$$

En este punto, cada E_n presentará su E_{0n} característico. Para facilitar la labor, vamos a suponer que el salto entre potenciales estándar será homogéneo, de manera:

$$E_2 = E_1 + (E_{02} - E_{01}) = E_1 + (\Delta E_0)_1 \quad \text{donde} \quad \Delta E_0 = E_{02} - E_{01} \quad (3.71)$$

Asumiendo iguales los ΔE_0 entre saltos:

$$E_3 = E_2 + \Delta E = E_1 + 2\Delta E \quad (3.72)$$

de tal manera que

$$\boxed{E_n = E_{n-1} + \Delta E = E_1 + (n - 1)\Delta E} \quad (3.73)$$

Donde el parámetro ΔE representará el salto entre potenciales estándar de dos estados de equilibrio consecutivos, y corresponde al salto de potencial que experimentará la gráfica durante la simulación. Este valor no tendrá un valor fijado teóricamente, sino que nos servirá para un refinado ajuste de las gráficas resultantes a la realidad.

3.7. Ecuaciones resultantes.

En este apartado, obtendremos las ecuaciones finales para los procesos de oxidación y reducción uniendo los resultados de los desarrollos anteriores.

3.7.1. Potencial anódico a corriente aplicada constante.

Tomando como base el potencial anódico de la ecuación (3.31), y añadiendo: la constante de velocidad estándar (3.27), el consumo de centros activos (3.43), el consumo de electrolito por difusión (3.48) y la transferencia de carga eléctrica (3.73), tendremos una expresión final para el potencial anódico durante la oxidación tal que:

$$\boxed{E = E_0 + (n - 1)\Delta E + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left[\ln \left(\frac{i_a}{F \cdot V} \right) - a \ln[A^-] - b \ln[Pol^*] - \ln k_{a0} \right]} \quad (3.74)$$

donde los parámetros influyentes son:

- E_0 es el potencial en condiciones estándar.
- n es el número de estados de equilibrio por el que pasaremos.
- ΔE es el salto de potencial entre dos estados de equilibrio consecutivos.
- T es la temperatura ($^{\circ}C$) en el sistema.
- i_a es la corriente anódica constante que aplicaremos (A).
- $[A^-]$ es la concentración de electrolito en M/l .

- $[Pol^*]$ es la concentración de centros activos en M/l .
- k_{a0} es la constante de velocidad estándar.

La influencia de la temperatura está contenida dentro de la constante de velocidad estándar k_{a0} ya que su influencia será mayor que la T contenida dentro de la expresión general(3.31). Esta estará modelada por:

$$k_{a0} = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{a0}}{R \cdot T}\right)$$

La variable referida al tiempo (t) está contenida dentro tanto dentro del consumo de centros activos como dentro de la concentración de electrolito:

$$[A^-] = [A^-]_{inicial} - \frac{2 \cdot i}{S \cdot F} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$[Pol^*] = [Pol^*]_{inicial} - \frac{i \cdot t}{F \cdot V}$$

y como podemos observar, también ahí estará contenida la corriente anódica constante utilizada.

Sustituyendo estas tres ecuaciones dentro de (3.74) es posible obtener una ecuación única, pero dada que esta resulta muy extensa y difícil de simplificar (aparecen diferencias dentro de los logaritmos y exponentes de bases distintas) se ha decidido explicar el modelo mediante 4 ecuaciones más sencillas de analizar.

3.7.2. Potencial catódico a corriente aplicada constante.

Tomando como base el potencial catódico de la ecuación (3.40), y añadiendo: la constante de velocidad estándar (3.36), la generación de centros activos (3.57), la generación de electrolito (3.58) y la transferencia de carga eléctrica (3.73), tendremos una expresión final para el potencial catódico durante la reducción tal que:

$$E = E_0 + (n - 1)\Delta E + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left[\ln\left(\frac{i_c}{F \cdot V}\right) + a \ln[A^-] - a \ln[A^-]_{inicial} + b \ln[Pol^*] - \ln k_{c0} \right] \quad (3.75)$$

donde los parámetros influyentes son:

- E_0 es el potencial en condiciones estándar.
- n es el número de estados de equilibrio por el que pasaremos.
- ΔE es el salto de potencial entre dos estados de equilibrio consecutivos.
- T es la temperatura ($^{\circ}C$) en el sistema.
- i_c es la corriente catódica constante que aplicaremos (A).
- $[A^-]$ es la concentración de electrolito en M/l .
- $[Pol^*]$ es la concentración de centros activos en M/l .
- k_{c0} es la constante de velocidad estándar.

La influencia de la temperatura está contenida dentro de la constante de velocidad estándar k_{a0} ya que su influencia será mayor que la T contenida dentro de la expresión general(3.40). Esta estará modelada por:

$$k_{c0} = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{c0}}{R \cdot T}\right)$$

La variable referida al tiempo (t) está contenida dentro tanto dentro del consumo de centros activos como dentro de la concentración de electrolito:

$$[A^-] = \frac{2 \cdot i}{S \cdot F} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$[Pol^*] = \frac{i \cdot t}{F \cdot V}$$

y como podemos observar, también ahí estará contenida la corriente anódica constante utilizada.

Al igual que el apartado anódico anterior, sustituyendo estas tres ecuaciones dentro de (3.75) es posible obtener una ecuación única, pero dada que esta resulta muy extensa y difícil de simplificar (aparecen diferencias dentro de los logaritmos y exponentes de bases distintas) se ha decidido explicar el modelo mediante cuatro ecuaciones más sencillas de analizar.

3.8. Representación del potencial eléctrico en función de la transferencia de carga eléctrica en n reacciones consecutivas.

A continuación representaremos la ecuación general para la oxidación de la película realizando una representación de (3.74) para cuatro estados de equilibrio consecutivos:

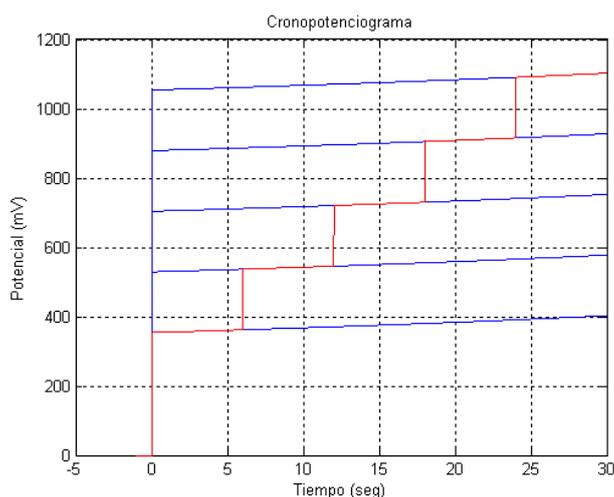


Figura 3.3: Simulación de la ecuación (3.74) para una oxidación que transcurre a través de cuatro estados de equilibrio. $T:25^{\circ}C$, $i:10mA$, $[A^-]:1M/L$.

La gráfica resultante muestra una pendiente en escalones consecutivos, que podemos ir refinando incrementando el número de estados de equilibrio. La suave pendiente que hemos visto anteriormente ha desaparecido debido a que a partir de ahora, y para evitar realimentación, hemos sustituido la

ecuación del coeficiente de difusión (3.40) por un coeficiente de difusión fijo sacado de la bibliografía [12].

Para ocho estados de equilibrio tendremos:

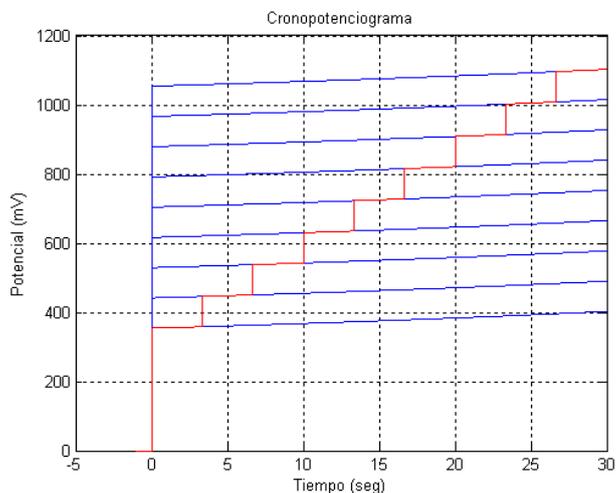


Figura 3.4: Simulación de la ecuación (3.74) para una oxidación que transcurre a través de ocho estados de equilibrio. T:25°C, i:10mA, [A⁻]:1M/L.

de tal manera que si aumentamos el número de equilibrios intermedios lo suficiente, obtenemos un resultado tal que:

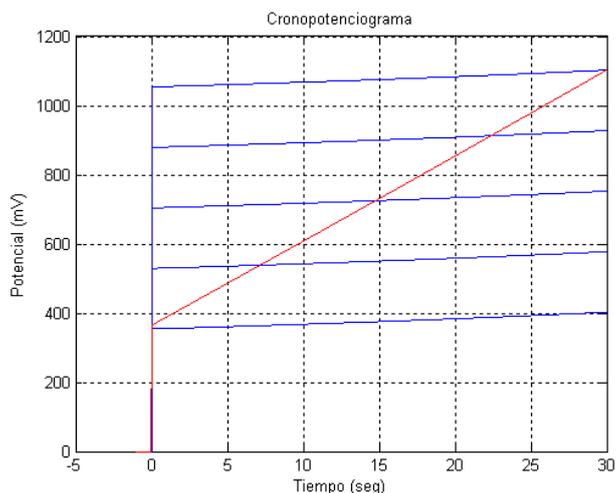


Figura 3.5: Simulación de la ecuación (3.74) para una oxidación que transcurre a través de mil estados de equilibrio. T:25°C, i:10mA, [A⁻]:1M/L.

Este desarrollo para n pasos nos ha servido para dos fines: eliminar parámetros de nuestras ecuaciones (3.31) y (3.40) (z y n), con lo que conseguimos simplificar y siempre es positivo, y obtener un parámetro ajustable para refinar el comportamiento de nuestras gráficas finales.

3.9. Resultados esperados en el estudio posterior.

Antes de representar las ecuaciones finales de la evolución del potencial a corriente constante (3.74) y (3.75), vamos a realizar suposiciones de lo que ocurrirá en cada escenario posterior analizando estas. Las estimaciones se realizarán únicamente basándonos en los términos matemáticos.

Cuando analicemos las distintas situaciones hablaremos por igual de energía o de potencial. Esto no es debido a un error sino a que la energía consumida está relacionada con el potencial experimentado por medio de:

$$\text{Energía} = \int E \cdot i dt \Rightarrow \text{Energía} = \cdot i \int E dt \quad (3.76)$$

Por lo que decir "aumenta la energía consumida" será lo mismo que "aumenta la subida de potencial experimentado", ya que al ser la corriente constante, la relación es directa.

3.9.1. Resultados esperados durante la oxidación.

Siguiendo las expresiones finales del apartado 3.7.1 referentes al proceso anódico, podremos esperar que ante cambios en la temperatura, concentración de electrolito y corriente constante aplicada :

- Cuando aumente la temperatura, aumentará la constante de velocidad de la reacción k_{a0} (3.27), facilitando esta y por lo tanto, la energía consumida será menor.
- Cuando aumente la concentración inicial de cualquiera de los reactivos, entrará en acción el signo negativo que antecede al logaritmo que las contiene y el potencial resultante será menor.
- En el caso de aplicar una densidad de corriente mayor, el proceso de consumo de especies se acelerará y por ende, llegaremos a los valores de potencial esperados en un transcurso de tiempo menor.

3.9.2. Resultados esperados durante la reducción.

Siguiendo las expresiones finales del apartado 3.7.2 referentes al proceso catódico, podremos esperar que ante cambios en la temperatura, concentración de electrolito y corriente constante aplicada los cambios que aparezcan sean iguales que en el proceso de oxidación siempre y cuando se interpreten los valores de potencial y corriente aplicada en términos absolutos, ya que la nomenclatura europea establece que estos sean negativos para los procesos anódicos.

3.10. Limitaciones del estudio teórico.

Durante el proceso redox del dispositivo se producen tres procesos paralelos, de los cuales, el más lento es el que marca la velocidad global del sistema. Como hemos enunciado anteriormente, estos procesos corresponden a una relajación estructural, una difusión de iones y una transferencia de carga eléctrica.

Durante este proyecto, se ha trabajado con las componentes difusionales y de transferencia de carga, dejando al margen de momento la componente estructural del polímero. Esto se ha hecho con el mero fin de conseguir un modelo aproximado lo más sencillo posible. Pero esta simplicidad tiene un coste.

El resultado de obviar la componente correspondiente a la relajación estructural y fijar un coeficiente de difusión constante es que los resultados no son fieles al cien por cien con la realidad. Si bien el noventa por ciento de la evolución que se obtenga será perfectamente válida para su uso en posteriores aplicaciones, se debe tener cierto margen de seguridad con estos, sobre todo con los correspondientes a las etapas iniciales y finales, donde el efecto de esta componente estructural se hace más patente. Esta limitación es apreciable, por ejemplo, durante el inicio de la oxidación, donde desaparece la suave pendiente exponencial y se transforma en un abrupto vértice. Estas limitaciones desaparecerán una vez incluidas las componentes conformacionales y obtendremos un modelo completo.

4 Estructura de la aplicación.

4.1. Razón de ser.

Tras el anterior capítulo, en el que hemos desarrollado la teoría existente sobre reacciones redox en polímeros hasta un límite prudencialmente estable, llega el momento de darle un sentido más práctico a este proyecto. Para este fin nos ayudaremos de la informática y de su más potente herramienta: la programación.

A la hora de elegir soporte para esta misión, hemos confiado de manera indudable en la potente suite MATLAB, vista con anterioridad en otras asignaturas y prácticas de la carrera. MATLAB (abreviatura de MATrix LABoratory, "laboratorio de matrices") es un software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado (IDE) con un lenguaje de programación propio (lenguaje M)[24].

Entre sus prestaciones básicas se hallan: la manipulación de matrices, la representación de datos y funciones, la implementación de algoritmos, la creación de interfaces de usuario (GUI) y la comunicación con programas en otros lenguajes y con otros dispositivos hardware. Es un software muy utilizado en universidades y centros de investigación y desarrollo. Por último cabe destacar el gran soporte técnico que este ofrece y las abundantes actualizaciones que aparecen...

4.2. Estructura básica de la aplicación.

La aplicación se ha dividido en nueve subprogramas (archivos **.m*) y un archivo donde se almacena el aspecto más estético de la aplicación (archivo **.fig*). De estos nueve subprogramas, el usuario final sólo ejecutará en primer lugar *simulador.m*, como explicaremos en un apartado posterior, de manera que aparezca por pantalla la interfaz diseñada expresamente para ello.

En función de los parámetros introducidos en la interfaz, esta llamará al subprograma más adecuado para el cálculo del cronopotenciograma correspondiente:

- *OxidacionT.m* realizará el proceso de oxidación de la película polimérica durante el tiempo indicado junto con las demás variables, en función de un rango de temperaturas indicado por el usuario. Se aconseja mantener esta en el rango de los 0-50°C.
- *OxidacionC.m* realizará a su vez el proceso de oxidación de la película polimérica durante el tiempo indicado junto con las demás variables, en función de un rango de concentraciones iniciales de electrolito indicado por el usuario. Los valores más usuales para esta concentración se sitúan entre 0.001M y 1M.
- *OxidacionI.m* realizará, como su nombre indica, el proceso de oxidación de la película polimérica en función del rango de corrientes constantes aplicadas a la película polimérica. Los valores más usuales admisibles para esta corriente se sitúan entre 5mA y 1A.
- *Oxidación.m* efectuará un proceso de oxidación simple, sin variables cambiantes y con las asignaciones que le indique el usuario en el cuadro de condiciones iniciales.

- El resto de subprogramas existentes se estructuran de forma idéntica, solo que sustituyendo el proceso de oxidación por la correspondiente reducción.

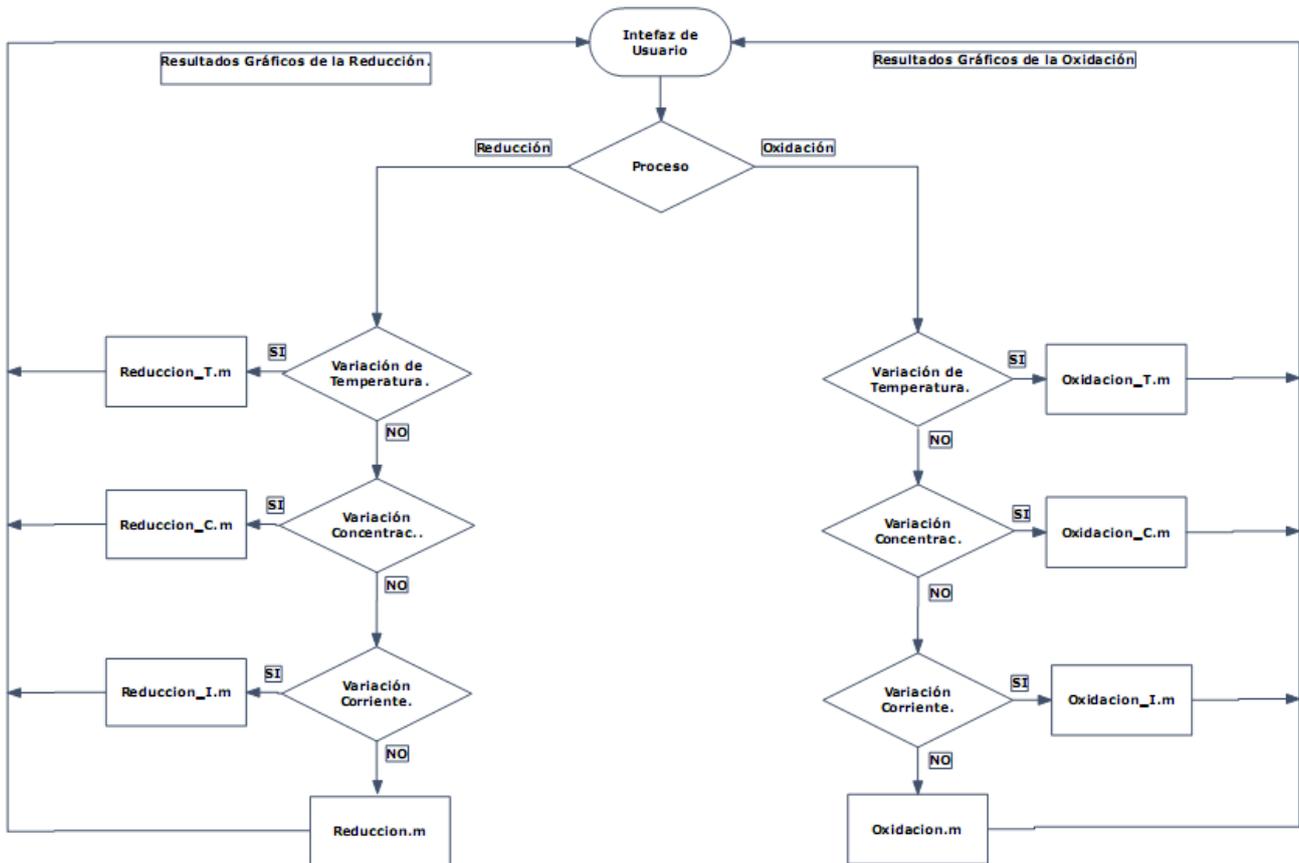


Figura 4.1: Diagrama de flujo de la aplicación.

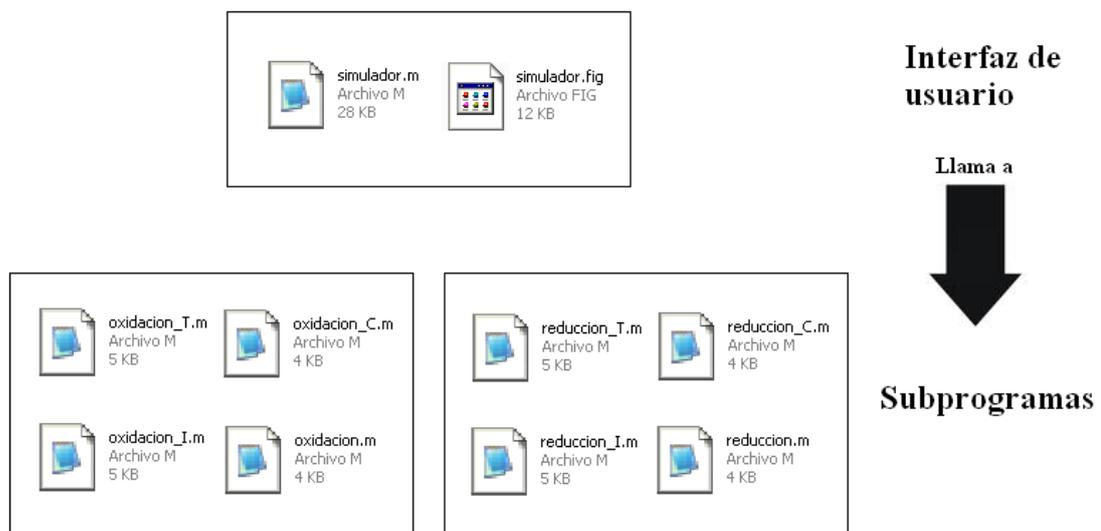


Figura 4.2: Archivos necesarios de la aplicación.

4.3. Estructura de las subrutinas.

En este apartado se expone, en un sencillo pseudocódigo, la estructura de las subrutinas programadas en MATLAB. Puesto que todos estos programas van a trabajar con las mismas fórmulas, constantes y algunas variables, hemos programado una estructura, a modo de esqueleto, donde con pocas modificaciones seamos capaces de reproducir los diferentes escenarios que queremos estudiar.

Esta estructura general se puede describir mediante este modelo:

```
LLAMADA A SUBPROGRAMA.
-----
Constantes necesarias .
-----
Parámetros internos estándar de la película polimérica.
Redefinibles en caso necesario.
-----
Parámetros iniciales introducidos por el usuario:
Conversión de dimensiones, cálculo de parámetros derivados...
-----
Array de colores para gráficas.
-----
Bucle FOR(1) (algoritmo recursivo) con el parámetro
que buscamos estudiar (Temperatura, concentración inicial de
electrolito o corriente aplicada)

    - > Variables dependientes del parámetro a estudiar.

    - > Bucle FOR(2) simula el paso del tiempo(t).

        - > Actualización del coeficiente de difusión.
        - > Consumo de electrolito  $C_{[A-]}(t)$ .
        - > Consumo de centros activos  $C_{[Pol*]}(t)$ .
        - > Cálculo del potencial E(t).
        - > Condicionante IF para estabilidad.

    - > END FOR (2)

    - > Tratamiento de datos resultantes.
    - > Imprimir por pantalla PLOT.
    - > Leyendas y accesorios adicionales.

END FOR(1)
-----
FIN DEL SUBPROGRAMA
```

4.4. Requisitos y ejecución inicial de la aplicación.

Para ser capaz de poner en funcionamiento esta aplicación, se recomienda un equipo mínimo con procesador PentiumIV y 256Mbytes de memoria RAM o equivalente. Sería posible que funcionase en equipos de menores prestaciones, aunque quizás resultaría demasiado tedioso. El software necesario básico se reduce a una versión de MATLAB R2007b, como la utilizada en este proyecto o superior.

Una vez disponible el equipo necesario, la ejecución de la aplicación es sencilla: basta con ejecutar la interfaz principal de MATLAB, seleccionar como WORKSPACE la carpeta contenedora del proyecto (disponible en este CD) y escribir en la cadena de comandos `simulador.m`. Inmediatamente después aparecerá la pantalla con la interfaz de usuario de este proyecto.

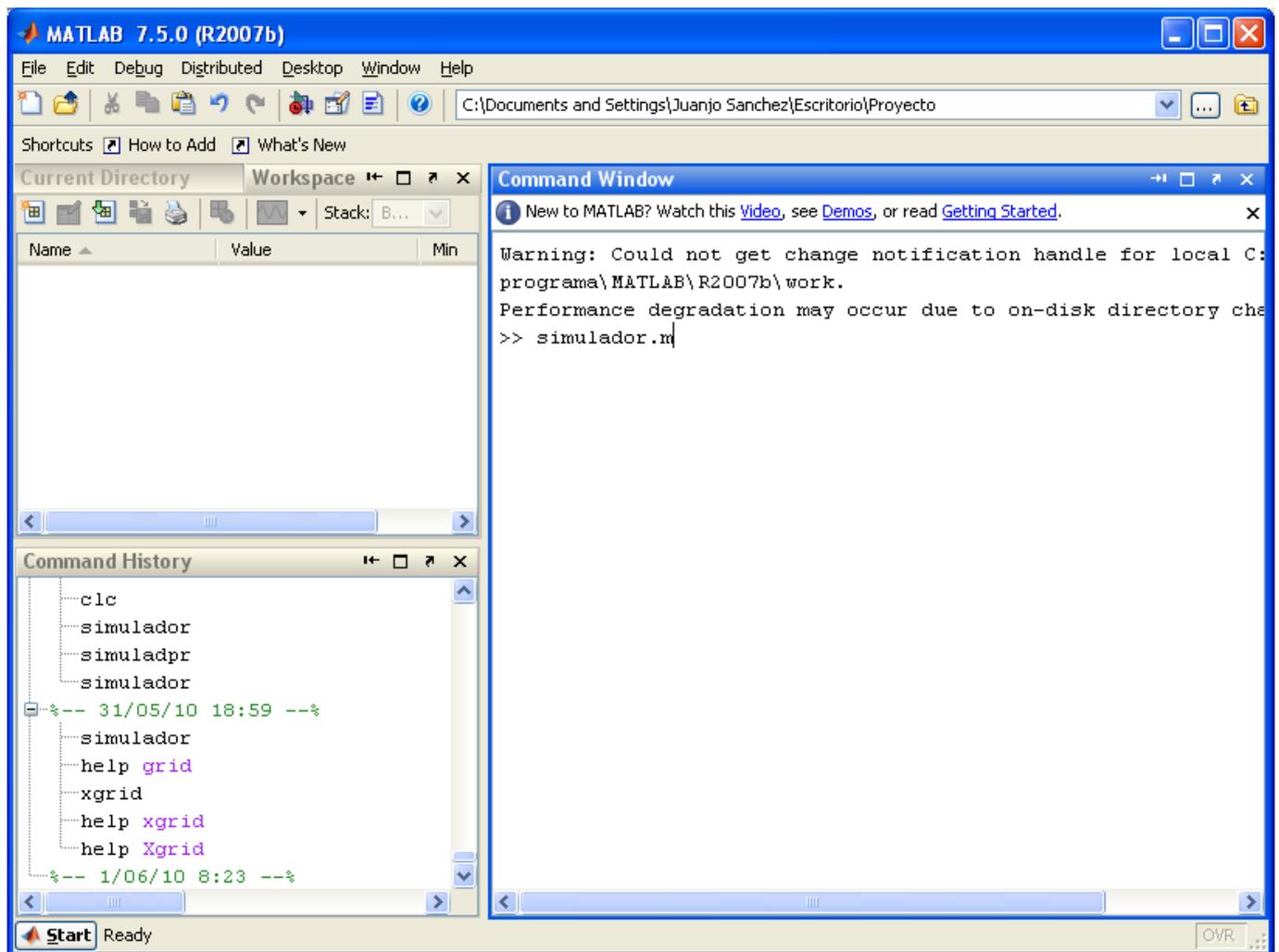


Figura 4.3: Interfaz de comandos típica de matlab. Podemos observar que en la casilla superior está ya configurado el WORKSPACE en la carpeta donde trabajamos y en la línea de comandos, la llamada a la interfaz de usuario de este proyecto.

4.5. Interfaz de usuario.

La interfaz posee una variada lista de parámetros configurables por el usuario para acondicionar el escenario hipotético a simular. A continuación, se relatan todos ellos con detalle:

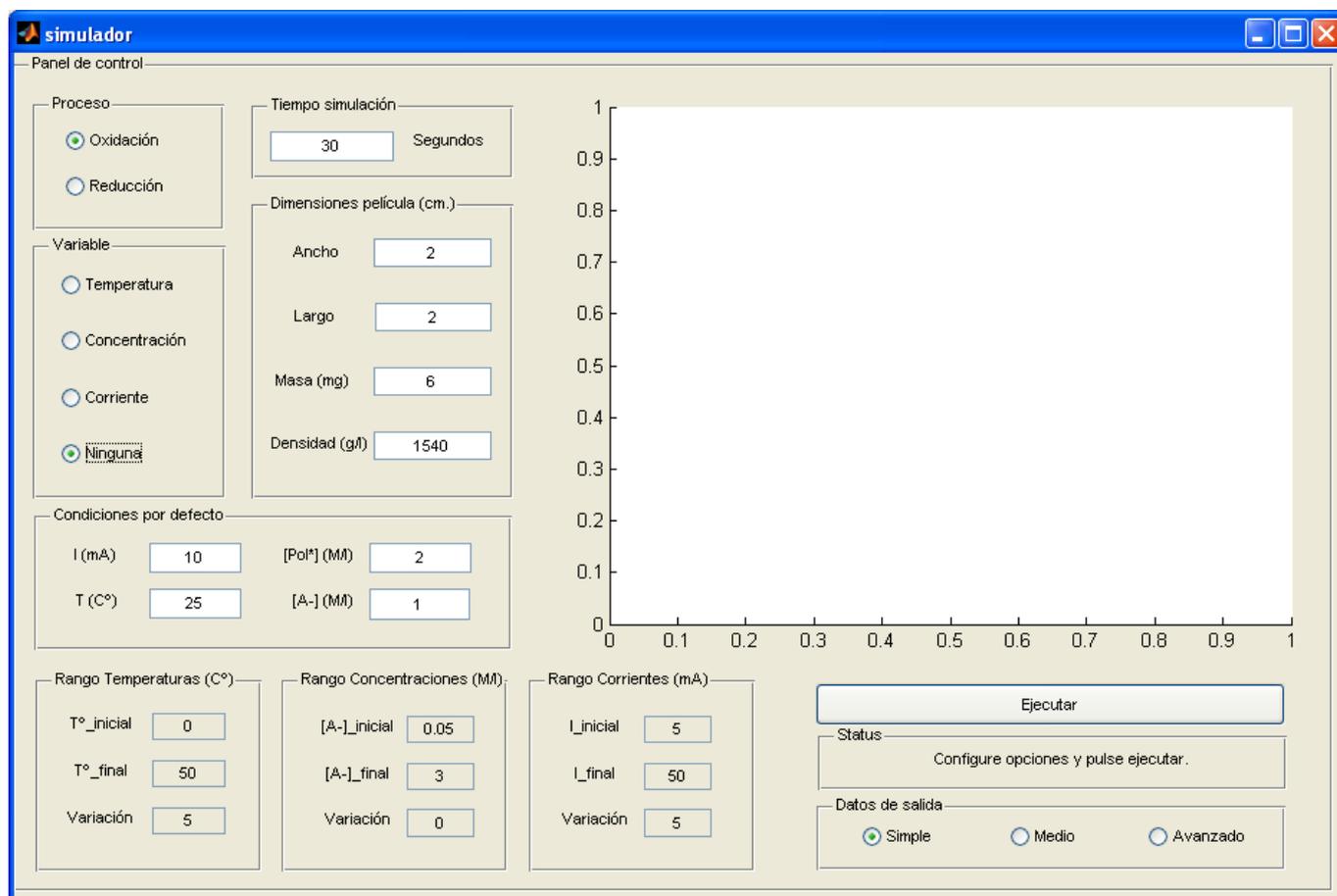


Figura 4.4: Interfaz de usuario antes de ejecución configurado para que solo tome en cuenta las condiciones iniciales que establezca el usuario. Al no haber parámetro recursivo a estudiar, la ejecución es más liviana. Se recomienda este modo para estudios específicos de variables como densidad, masa de la película o dimensiones de esta

Empezando por la esquina superior izquierda, podemos encontrar el primer recuadro que nos dará a elegir entre los procesos de oxidación o reducción.

A la derecha de este encontraremos dos secciones donde debemos configurar nuestras preferencias, o dejar las asignadas por defecto:

- Tiempo de simulación (en segundos).
- Dimensiones de la película polimérica (en cm.): Ancho y largo.
- Masa de la película (en gramos).
- Densidad de la película (en gramos por litro).

En la esquina superior derecha se encuentra la ventana correspondiente a la impresión de datos, donde el comando PLOT nos visualizará los resultados de las subrutinas.

La parte central de la interfaz alberga el apartado correspondiente a los datos iniciales para la simulación. No siempre estos datos serán utilizados, por ejemplo: si hacemos un estudio para diferentes temperaturas, el dato inicial correspondiente a esta no será necesario. A fin de simplificar y ahorrar problemas al futuro usuario, es la misma interfaz la que inhabilita el dato innecesario automáticamente mediante un cambio en su textura, de manera que es fácilmente deducible que ese cambio no se tendrá en cuenta. Entre estos datos podemos encontrar:

- Corriente aplicada (en miliamperios).
- Temperatura inicial (en grados centígrados).
- Concentración inicial de película (en Mol/l).
- Concentración inicial de electrolito (en Mol/l).

Para finalizar esta descripción, enumeraremos los últimos sectores inferiores, correspondientes a los parámetros a estudiar. Como anteriormente se explicó, estos se habilitarán conforme sean necesarios para el estudio. Podemos encontrar:

- Rango de temperaturas a estudiar (en grados centígrados).
- Concentración inicial de electrolito (en Mol/l).
- Corriente aplicada (en miliamperios).

Los valores que se establecen por defecto se consideran más que suficientes para estudiar la caracterización del dispositivo. Ahora bien, queda a disposición del futuro usuario realizar los cambios que este considere pertinente. Siempre que se tomen en cuenta las limitaciones que a continuación se relatan.

4.6. Limitaciones de la aplicación.

Antes de poner en funcionamiento la aplicación, se ha de tener en cuenta que estamos trabajando con un sistema complejo de ecuaciones, las cuales a veces pueden arrojar resultados inesperados o inestables e incluso saturar el procesador del equipo.

El autor de este trabajo ha procurado ser humilde en todo el desarrollo, mantener lo más simple y ordenadamente posible las ecuaciones y agilizar la carga de procesado en la medida de lo posible. Ahora bien, se ha de constatar que el programa posee dos bucles FOR anidados, con variables retroalimentadas, ecuaciones exponenciales y logarítmicas. Este conglomerado de relaciones resulta ser extremadamente sensible a datos atípicos o truncamiento brusco de decimales, lo cual puede provocar: subidas excesivas de potencial, inestabilidad en este, estancamiento del programa o desbordamiento de procesado.

A continuación se relata una serie de situaciones en las que el programa puede dar fallo, y sus posibles soluciones:

- Es posible simular hasta 13 valores simultáneamente de cada variable, en caso de superar este número, el programa lanzará una advertencia y cancelará el proceso.
- No es conveniente realizar pruebas de más de 4 minutos (240 segundos). No se ha limitado el valor del tiempo pensando en que la capacidad de procesado de los equipos irá subiendo. En caso de bloqueo, pulsar las teclas *control + c* en la consola MATLAB y reiniciar el programa.

- La corriente aplicada (en miliamperios), no debe sobrepasar el valor de un amperio. En caso de hacerlo, es posible que los resultados no sean los esperados. Basta con cambiar por un valor razonable esta y ejecutar de nuevo.
- En caso de otro posible error en el resultado, se recomienda comprobar el funcionamiento con los datos por defectos establecidos.
- Si el programa MATLAB anuncia un fallo de variables, comprobar que los datos metidos por la interfaz sean correctos. Caracteres como letras, signos o comandos no funcionarán como es debido y pueden generar inestabilidades.
- Si se produce un fallo que bloquee el equipo, se recomienda reiniciar este y una reinstalación de los archivos originales.

5 Resultados prácticos y discusión.

5.1. Resultados prácticos de referencia.

Realizar un modelo teórico para un proceso redox de una película polimérica concreta es algo complejo pues muchos son los factores a tener en cuenta. Para ajustar y analizar todo lo desarrollado nos vamos a remitir principalmente a dos referentes existentes en la bibliografía:

Tesis doctoral: Músculos artificiales tricapa: Caracterización y diseño de dispositivos. Maria Teresa Cortés Montañez. UPV (2006)[4].

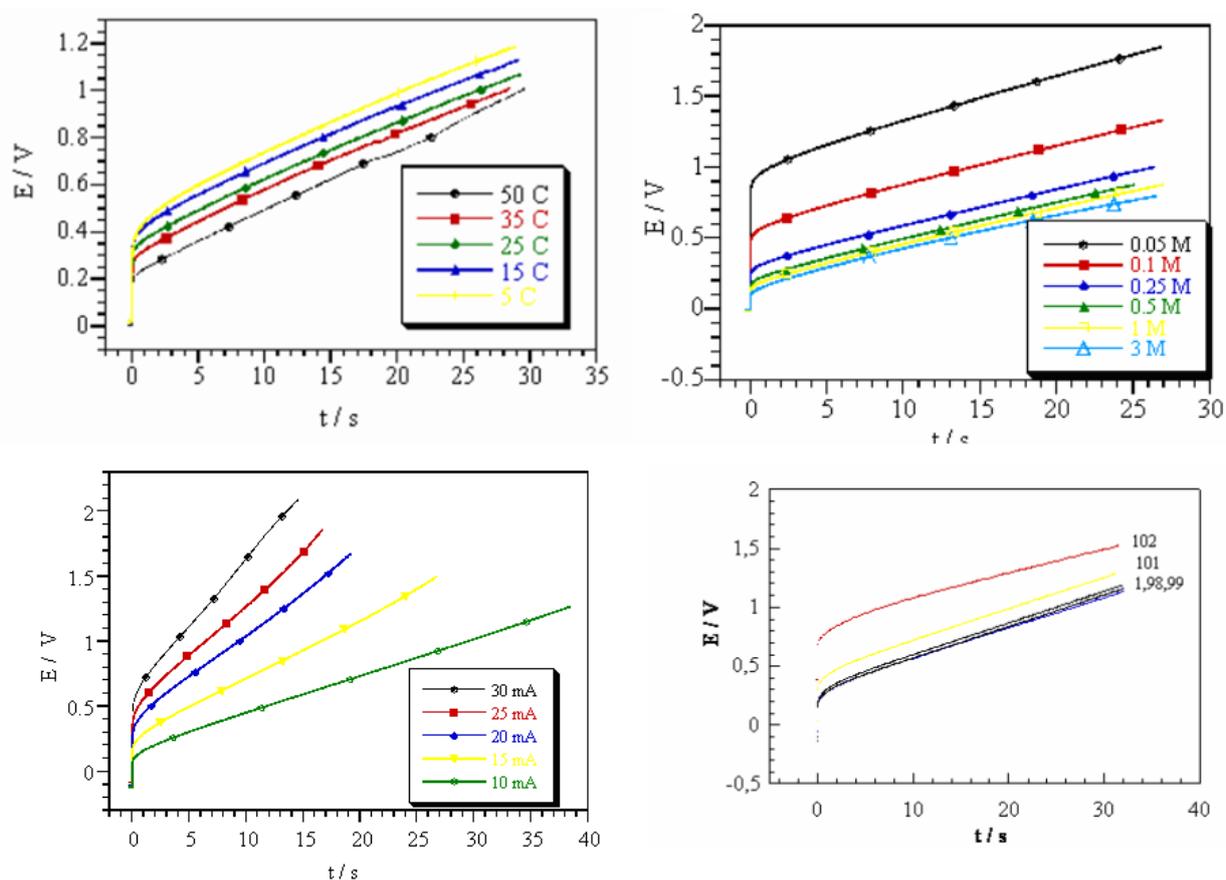


Figura 5.1: . Cronopotenciogramas registrados para una tricapa en un recorrido de 90 grados, al ser sometida a (a)disolución de LiClO_4 1M y a diferentes temperaturas (5, 15, 25, 35 y 50 °C) (b) disoluciones acuosas de LiClO_4 de diferentes concentraciones (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 3 M) bajo condiciones galvanostáticas (10 mA.)(c) diferentes corrientes anódicas en disolución acuosa de LiClO_4 1M. (d)Cronopotenciogramas correspondientes a un movimiento de 90 de una tricapa modificada, en disolución acuosa de LiClO_4 1M y con una densidad de corriente de 10 mA . El movimiento fue repetido durante ciclos de 180 hasta que en el ciclo 102 se formó una grieta en la tricapa que evitó el paso de la corriente eléctrica aplicada.

En estos resultados empíricos podemos ver que se cumplen las predicciones realizadas en el apartado 3.9 sobre las fórmulas obtenidas en el 3.7. Estos resultados se basan en el estudio de dispositivos tricapa vistos en el punto 1.3.6 figura 1.7, es decir, capa polimérica que se oxida, capa de aislante y una última capa polimérica que se reduce simultáneamente. Estos dispositivos son también comúnmente denominados músculos artificiales ya que realizan tareas similares.

Para contrastar estos resultados de referencia también disponemos de otro proyecto que también utiliza dispositivos tricapa:

PFC: Caracterización electroquímica y mecánica de músculos artificiales basados en polímeros conductores. Francisco José Martínez Velasco. UPCT[15].

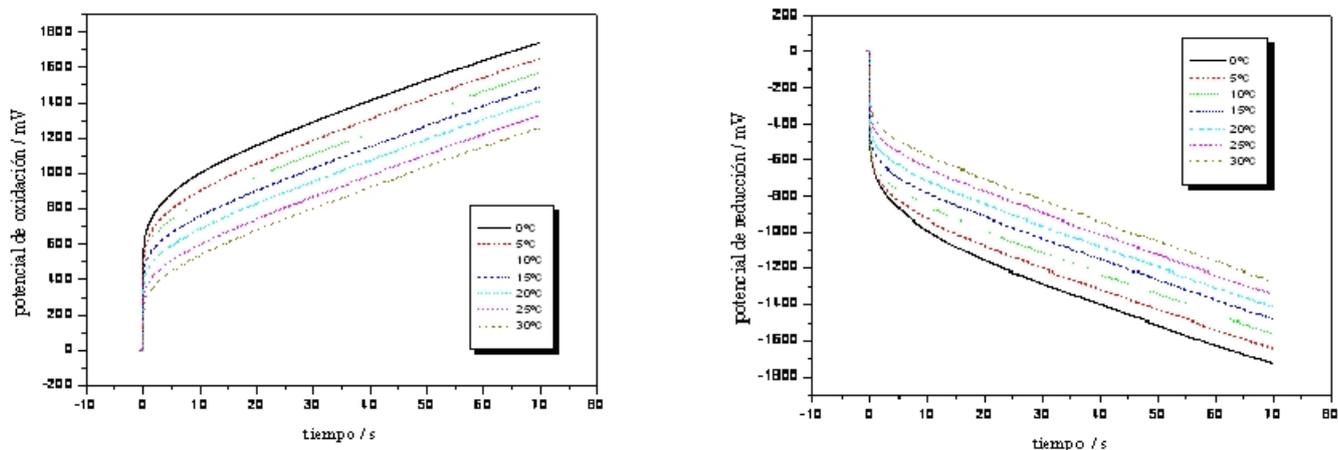


Figura 5.2: . Respuesta del potencial del dispositivo compuesto al aplicarle una densidad de corriente continua de 5 mA durante un tiempo de 70 segundos, en una disolución de electrolito 1M para diferentes temperaturas: 0°C, 5°C, 10°C,15°C, 20°C, 25°C y 30°. B. Respuesta de potencial para una densidad de corriente de -5 mA.

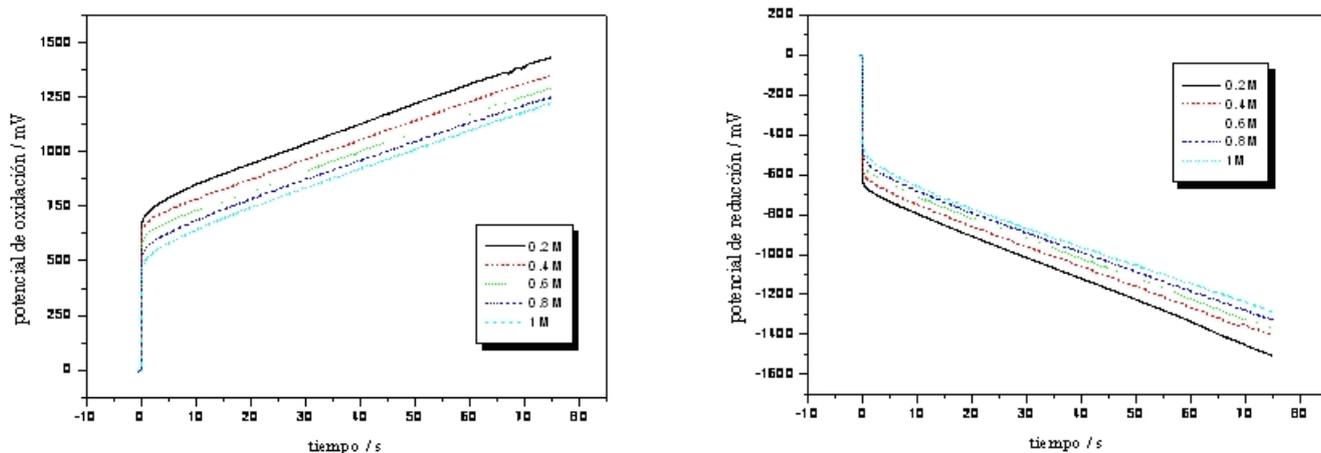


Figura 5.3: Respuesta del potencial del dispositivo doble al aplicarle una densidad de corriente continua de 5 mA durante un tiempo de 75 segundos, para diferentes concentraciones de electrolito: 0.2M, 0.4M, 0.6M 0.8M y 1M. B. Respuesta de potencial para una densidad de corriente de -5 mA.

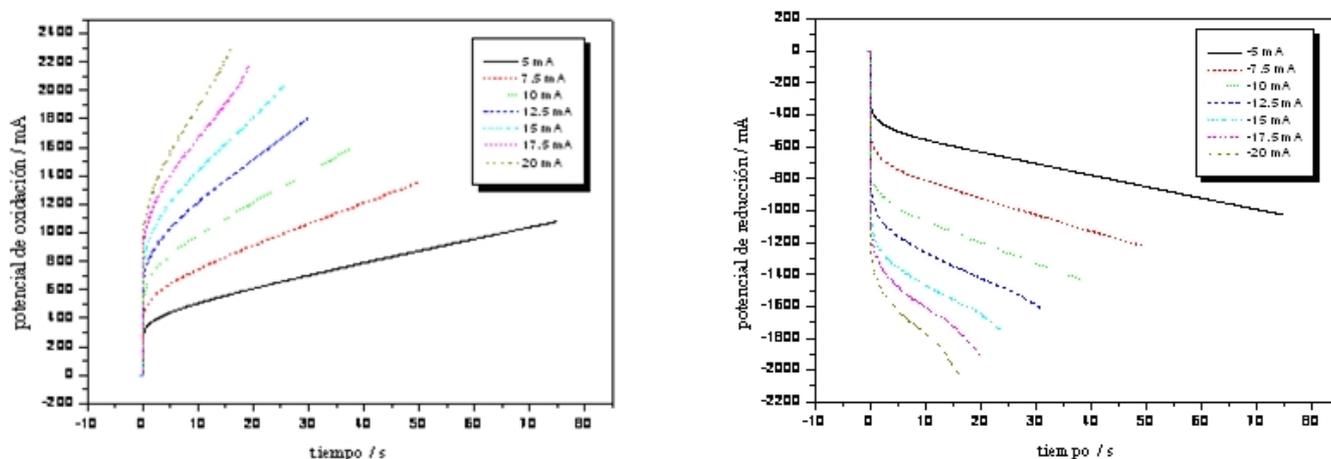


Figura 5.4: Respuesta cronopotenciométrica del dispositivo sumergido en una disolución acuosa de LiClO_4 1M, el dispositivo tiene un área de $11,8 \pm 0,6 \text{ cm}^2$. A. Respuesta de oxidación, es decir, durante la apertura del dispositivo para diferente densidades de corriente que van desde 5 mA hasta 20 mA. La distancia recorrida por el dispositivo ha sido del 17 de la longitud inicial del dispositivo. B. Respuesta de reducción, o de cierre del dispositivo.

Los resultados de estas gráficas, experimentadas para el doble de tiempo, resultan similares entre si comparamos los primeros treinta segundos con las gráficas de la figura 5.1. De esta manera, aunque tomemos cómo valores de referencia principales los datos de la tesis doctoral, el comportamiento buscado estará también referidas a estas gráficas.

5.2. Resultados prácticos obtenidos.

A continuación se exponen las gráficas teóricas obtenidas mediante representación de las ecuaciones descritas para los procesos de oxidación y reducción de la película polimérica (apartados 3.7.1 y 3.7.2 respectivamente). En ellas, veremos el efecto que las variables de temperatura, concentración de electrolito y corriente aplicada revierten sobre el potencial que esta experimenta.

Las constantes que emplearemos en las representaciones y simulaciones teóricas serán:

- Masa de la película polimérica: 6 miligramos.
- Densidad de esta: 1540 gramos/litro.
- Dimensiones de la película: $2 \times 2 = 4 \text{ cm}^2$.
- Corriente por defecto: 10 mA.
- Temperatura por defecto: 25 °C (t.ambiente).
- Concentración de centros activos durante la oxidación [Pol^*]: 2 Mol/litro.
- Concentración de centros activos durante la reducción [Pol^*]: 0 Mol/litro.
- Concentración de electrolito [A^-]: 1 Mol/litro.
- Número de estados de equilibrio consecutivos n : 3000.

El tiempo de simulación será variable según el interés de este, pero lo más común será estudiar intervalos de 30 segundos, ya que este es el necesario para consumir la carga de oxidación completa (que también está relacionado con la corriente pues $Q_{ox} = i \cdot t$) y es el utilizado en los estudios que tomaremos como referencia.

5.2.1. Oxidación en condiciones estables por defecto.

Para una primera aproximación, realizaremos la oxidación de la película polimérica en las condiciones por defecto indicados en el apartado 5.2 mediante la aplicación de una corriente anódica (positiva) constante.

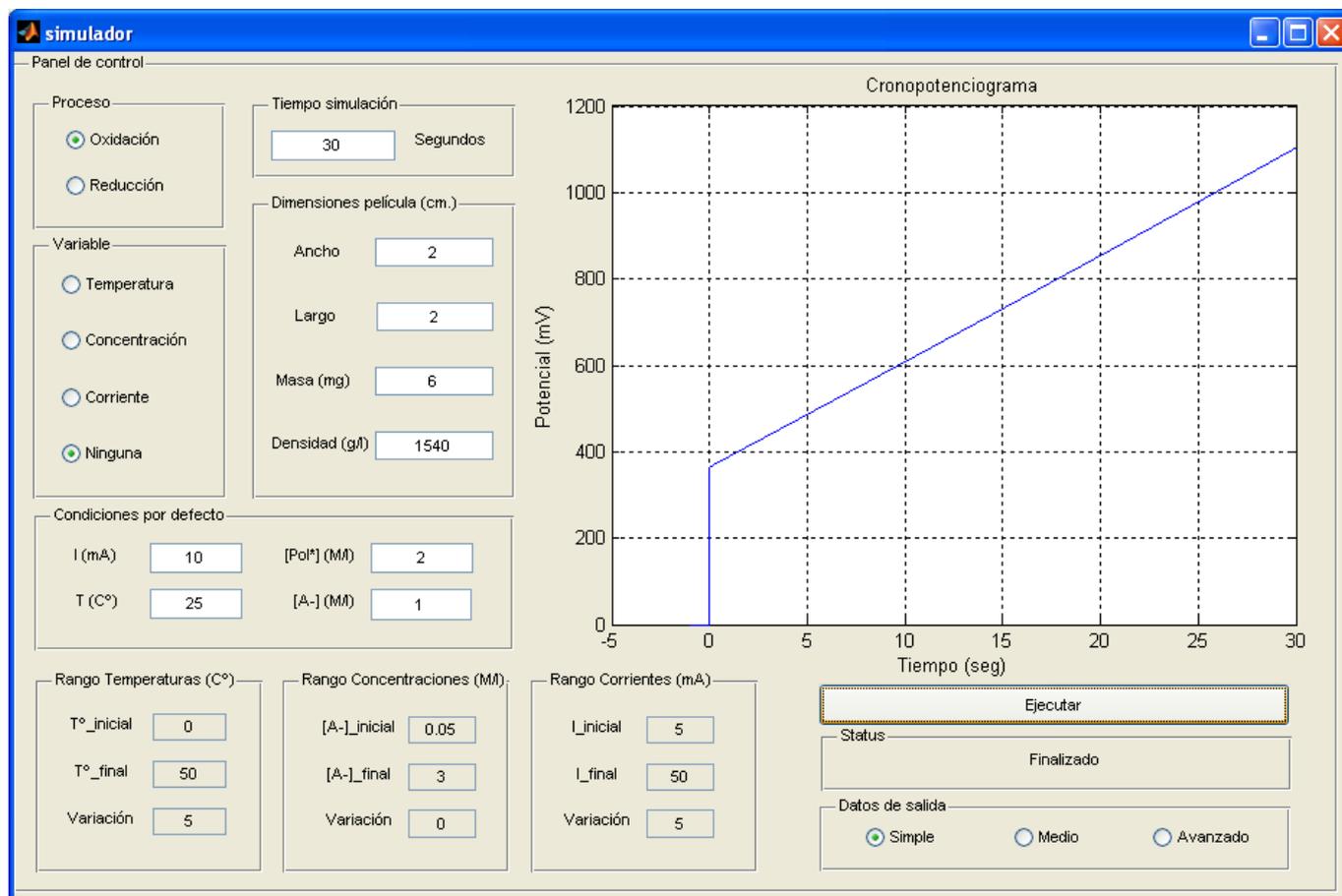


Figura 5.5: Evolución del potencial de oxidación durante un estudio simple en condiciones iniciales por defecto (T:25°C, i:10mA, [A⁻]:1M/l).

En esta captura de pantalla hemos incluido, cómo excepción, el aspecto integrado que presenta la aplicación. Sin embargo, está no será la tónica habitual. A partir de ahora, sólo incluiremos la gráfica final con el resultado obtenido.

En la gráfica podemos apreciar que no aparece la curva de comportamiento logarítmico inicial que aparece en los estudios de referencia. Esto se debe a que en el modelo no se ha tenido en cuenta la relajación estructural inicial que aparece al someter el sistema a un cambio en las condiciones de contorno. A su vez, se ha decidido que el coeficiente de difusión permanezca constante, lo que también influye en la forma inicial de esta gráfica. Este comportamiento estaría correspondido con la acción fisicoquímica que transcurre:

- Inicialmente nos encontramos con una película polimérica reducida muy compactada y con una difusión del electrolito muy baja en su interior. Por ello, el potencial anódico sube muy rápidamente, de manera que se ejerce un esfuerzo químico-mecánico en la red de cadenas poliméricas.
- Una vez que la red polimérica se ha abierto, la difusión de electrolito, y por lo tanto aniones,

se realiza de una forma más progresiva. Si una de las concentraciones de reactivos se agotara, este potencial se dispararía hacia el infinito. Como se verá en la siguiente figura:

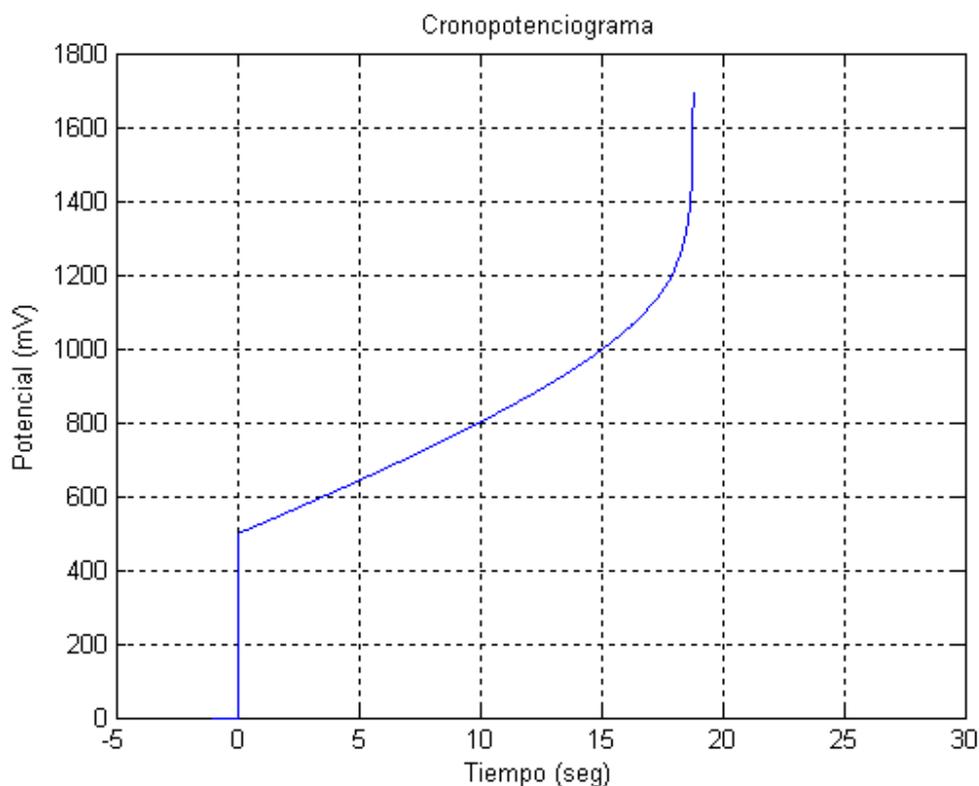


Figura 5.6: Evolución del potencial de oxidación durante un estudio simple con una concentración de centros activos $0,5\text{Mol/l}$. ($T:25^{\circ}\text{C}$, $i:10\text{mA}$, $[A^-]:1\text{M/l}$). Como podemos apreciar, en torno al segundo 19, los centros activos de la película polimérica se han agotado. Al aparecer el cero en el denominador de la ecuación, el potencial anódico se va hacia infinito.

Como hemos podido apreciar en algunas de gráficas de otros laboratorios, la subida del potencial no es perpendicular al final pues es difícil que una especie reactiva se agote del todo debido a los gradientes de concentración químicos. Pero en el modelo teórico es más sencillo de obtener ya que no están incluidos la totalidad de los procesos que aparecen en la realidad (cierre parcial de la estructura, intercambio catiónico...).

5.2.2. Reducción en condiciones estables por defecto.

Una vez estudiado el proceso de la oxidación, comenzaremos con su antagónico: la reducción. A modo de aclaración, recordaremos que durante el proceso de reducción, también denominado catódico, tanto las densidades de corriente aplicadas como las evoluciones de potencial obtenidas poseerán signo negativo según la nomenclatura europea.

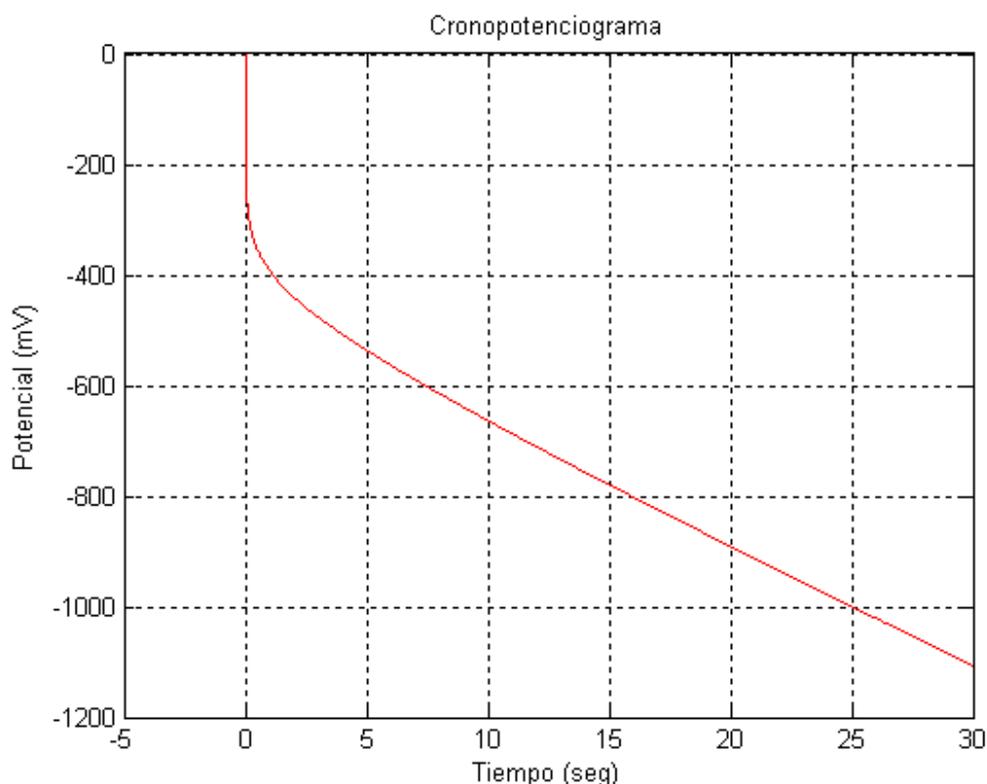


Figura 5.7: Evolución del potencial de reducción durante un estudio simple en condiciones iniciales por defecto (T:25°C, i:10mA, [A⁻]:1M/l).

Como primera observación, nos fijaremos en la curva progresiva que describe el potencial. Esta se ajusta al modelo real, aunque esta esté causada por motivos distintos. La curva inicial se produce en la realidad debido al cambio brusco en las condiciones de contorno y a la adaptación conformacional del sistema a esta, pero en nuestro modelo se produce por razones matemáticas, ya que la concentración de centros activos parte de un valor ínfimo (desde cero, pero con un pequeño añadido para que el algoritmo no se sature desde el inicio), lo que genera en el logaritmo esta curva más suave que vemos.

Evaluando el proceso de reducción a nivel práctico constatamos una de las deficiencias que se presenta en nuestro estudio teórico: no se produce agotamiento de las especies reactivas. Si bien es cierto que en los experimentos reales el agotamiento de las especies reactivas durante la reducción (o sea, la carga previamente oxidada) resulta dificultoso de encontrar, la ventaja principal en este aspecto de un estudio teórico radicaba en la aparición de este fenómeno. La razón por la que este no aparece en inmediata: la especie que se iba a agotar era la concentración de polímero oxidado; dado que esta la hemos sustituido por el crecimiento de los productos en pos de evaluar el efecto de la presencia de electrolito en el medio, el efecto de agotamiento ha sido obviado.

Otro fenómeno interesante que podemos observar en la realidad y en el modelo es que, a niveles

absolutos, el potencial catódico resultante es ligeramente mayor que durante la oxidación. Matemáticamente, este efecto es achacable a la evolución del coeficiente de difusión durante la reducción pues este dificulta el tránsito de moléculas (aniones) del interior de la película al medio soluble, para lo que es necesario aplicar un mayor esfuerzo energético. De los apartados anteriores ya hemos aprendido que este esfuerzo habitualmente se traduce en un aumento del potencial generado en términos absolutos.

A nivel fisicoquímico, este coeficiente de difusión puede ser justificable por medio del cierre que experimenta la red polimérica del material. Al replegarse, dificultaría este tránsito provocando los efectos antes descritos. Por último cabe destacar que finalizar completamente el proceso de reducción es muy costoso, y requiere de la aplicación de grandes corrientes catódicas para que todo el complejo quede reducido y convenientemente compactado.

Con el fin de facilitar la influencia de las variables en los procesos redox, este potencial de reducción ha sido ajustado para que sea similar al aparecido durante la oxidación. Tampoco sería razonable haber aumentado este hasta valores 100% reales puesto que estos son fruto de la resistencia estructural del material, aspecto que por simplicidad no hemos tenido en cuenta durante el desarrollo teórico.

La presencia de un mínimo de especies de producto es estrictamente necesaria para el correcto funcionamiento de la aplicación durante la reducción, ya que si esta es totalmente nula, los logaritmos de las concentraciones de producto en la ecuación de potencial serán nulos, y MATLAB los convertirá en infinito. Para solventar esto, la concentración inicial de centros activos parte desde un valor del orden de micras, que no afectará al correcto funcionamiento pues es compensado desde el primer momento y evita que el algoritmo se quede estancado en un valor infinito.

5.2.3. Influencia de la temperatura durante la oxidación.

Para evaluar los siguientes apartados referidos a la influencia de las distintas variables, nos apoyaremos en las ecuaciones obtenidas para el proceso anódico y catódico en el punto 3.7 del capítulo teórico. Como pauta general, primero analizaremos la evolución anódica y posteriormente la catódica.

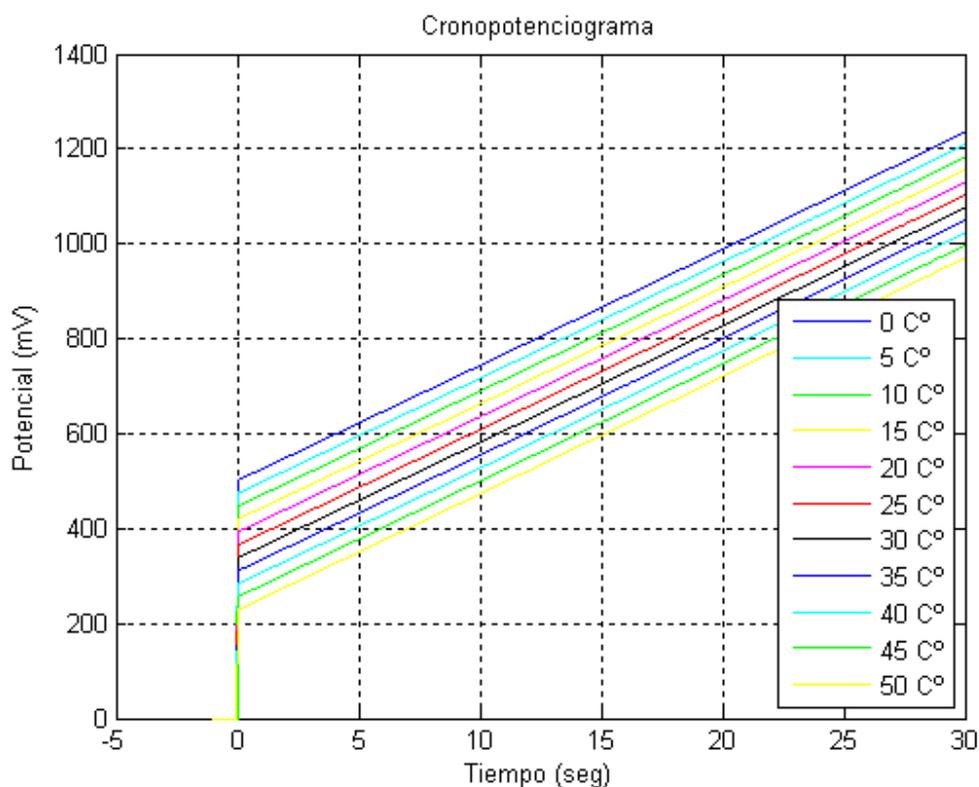


Figura 5.8: Evolución del potencial de oxidación durante un estudio a distintas temperaturas ambientales. (i :10mA, $[A^-]$:1M/l).

Contemplando a priori la ecuación que describe la evolución del potencial anódico (3.74), podríamos llegar a la precipitada conclusión de que temperaturas más elevadas implicarían mayor esfuerzo electroquímico. Sin embargo, la influencia de la temperatura es mayor en la constante de velocidad estándar (3.27).

Esta constante k_{0a} goza de una relación directa con la temperatura, de manera que mientras más alta sea esta, más rápida será esta constante y por ende menos energía requerirá la reacción para ser llevada a cabo.

En términos prácticos es fácil de comprender qué es lo que ocurre: la diferencia de temperatura aporta a la reacción parte de la energía que esta necesita para su realización. Es un concepto parecido a la fotosíntesis que aparece en el reino vegetal, el cual se beneficia de la energía térmica solar para sintetizar el alimento. Resumiendo, la presencia de una mayor temperatura facilita el proceso de oxidación y por lo tanto el potencial anódico que aparece es menor.

5.2.4. Influencia de la temperatura durante la reducción.

El efecto de la temperatura sobre el potencial catódico es idéntico en tendencia al proceso catódico. Esta tendencia a disminuir se corresponde con que ambas utilizan una constante de velocidad k_0 (3.36 para el caso catódico) de similar constitución: una función exponencial con razón negativa y temperatura en el denominador. A su vez, cumple la máxima anteriormente mencionada que enuncia que un aporte en temperatura se corresponde con un aporte energético, y al existir este, ya no es necesario generar un aumento en términos absolutos del potencial catódico.

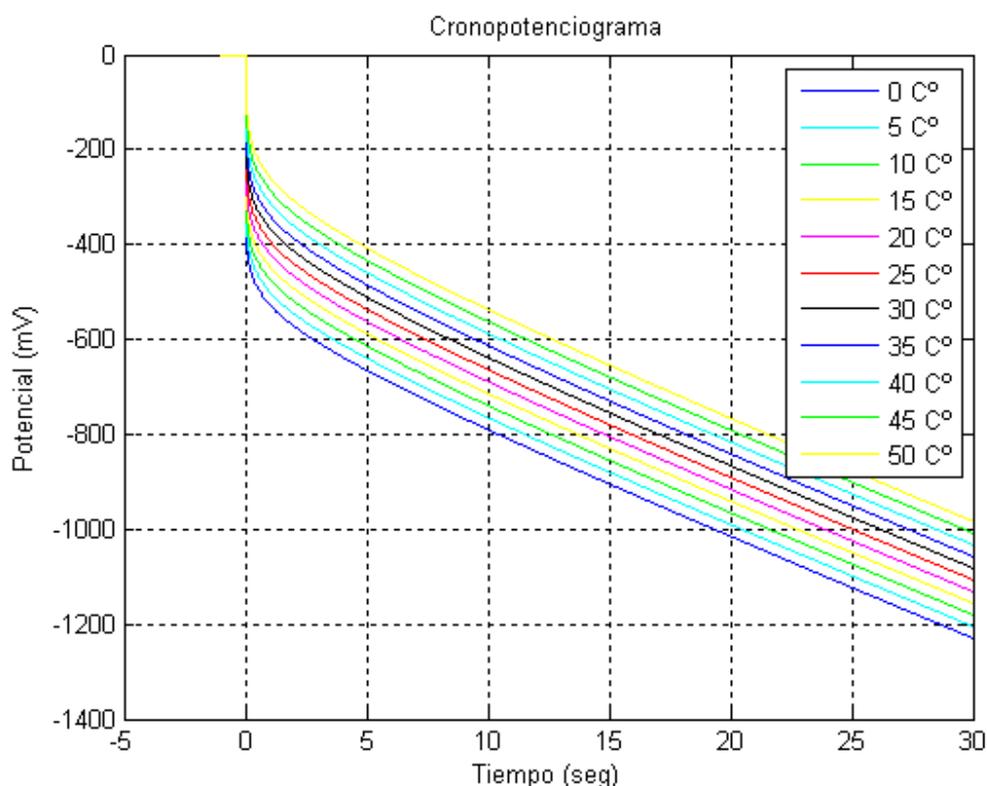


Figura 5.9: Evolución del potencial de reducción durante un estudio a distintas temperaturas. (i :10mA, $[A^-]$:1M/l).

5.2.5. Influencia de la concentración de electrolito durante la oxidación.

El proceso de oxidación frente a cambios en la concentración de electrolito se rige conforme a la ecuaciones (3.74), (3.43) y (3.48) presentes en los apartados 3.7.1, 3.5.1 y 3.5.2. Puesto que la evolución del electrolito se sitúa dentro de una función logarítmica con signo negativo es fácil deducir que el potencial anódico presentará menores valores durante el proceso conforme se incrementan las concentraciones de electrolito.

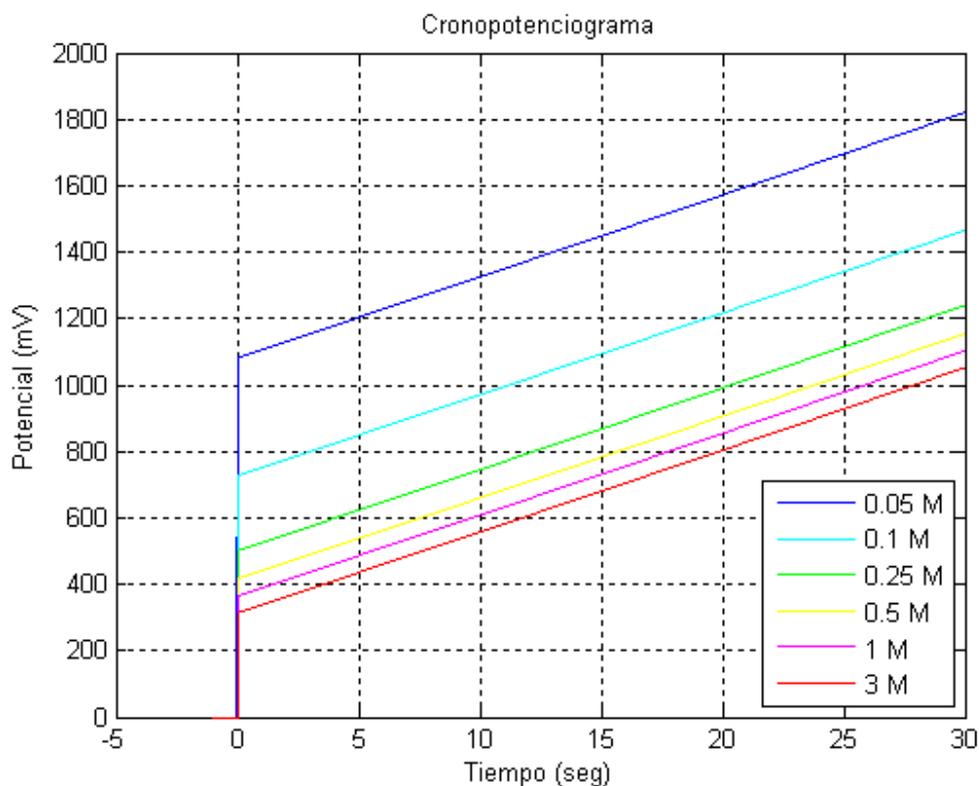


Figura 5.10: Evolución del potencial de oxidación durante un estudio a distintas concentraciones iniciales de electrolito. (T:25°C, i:10mA).

Situándonos un nivel más químico, hay que visualizar que un aumento de concentración significa un aumento del número de aniones en el medio electrolítico. A su vez, un aumento en el número de estos conlleva más colisiones de moléculas durante el proceso, aumentando las probabilidades de una colisión eficiente. Este fenómeno provoca que la reacción sea más eficiente a nivel energético, y requiera menos energía para ser llevada a cabo.

5.2.6. Influencia de la concentración de electrolito durante la reducción.

El estudio de la reducción frente a varias concentraciones de electrolito han resultado personalmente polémicas. Realizando un razonamiento lógico primitivo, la presencia de moléculas de carga negativa en la solución que cubre el sistema debería provocar que este fuera más despacio, y como consecuencia, que requiriera experimentar un mayor potencial catódico. Esto sería debido a que estos aniones presentes en la solución entorpecerían la salida de otros aniones sitios dentro de la película polimérica gracias al proceso previo de oxidación. Observando las gráficas del apartado de referencia (figura 5.3), constatamos sorprendidos que no es así.

Si realizamos la simulación de nuestra ecuación (3.75) a varias concentraciones de electrolito, asistimos a la confirmación de los resultados antecedentes:

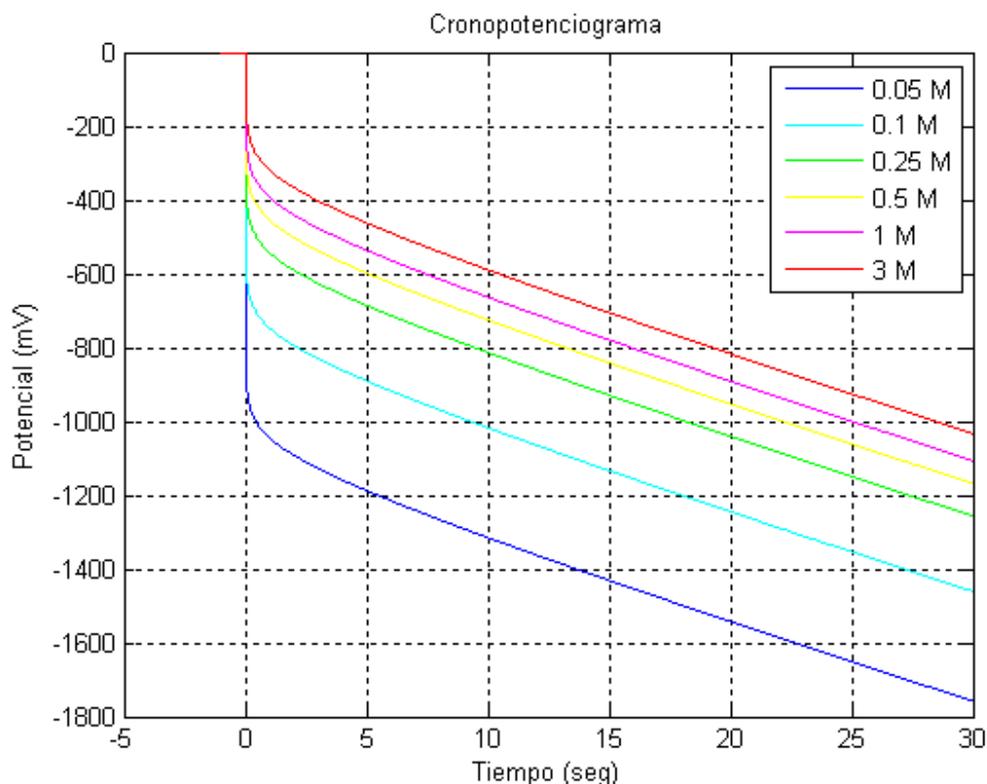


Figura 5.11: Evolución del potencial de reducción durante un estudio a distintas concentraciones iniciales de electrolito. (T:25°C, i:10mA).

¿Qué ha sucedido?

Las conclusiones precipitadas erróneas han sido fruto de un error de base. La presencia de aniones con cargas negativas no dificulta el tránsito sino que, al igual que en un cable de cobre repleto de cargas negativas, estas contribuyen a la presencia de una mayor conductividad. Esta conductividad facilita a la reacción el tránsito de cargas desde el dispositivo al medio, de manera que el proceso resulta menos dificultoso, más rápido y por ende, más eficiente en términos energéticos.

5.2.7. Influencia del flujo de corriente aplicado durante la oxidación.

Para evaluar el efecto de la densidad de corriente aplicada manteniendo la concentración de centros activos a $2M/l$, así podemos comparar directamente los trabajos de referencia en el apartado 5.1. Debemos aclarar que las gráficas de referencia han eliminado las partes donde se consumen todos los centros activos, por lo que no aparecen las subidas hacia infinito que sí presentan las obtenidas teóricamente pues MATLAB las representa sin problema.

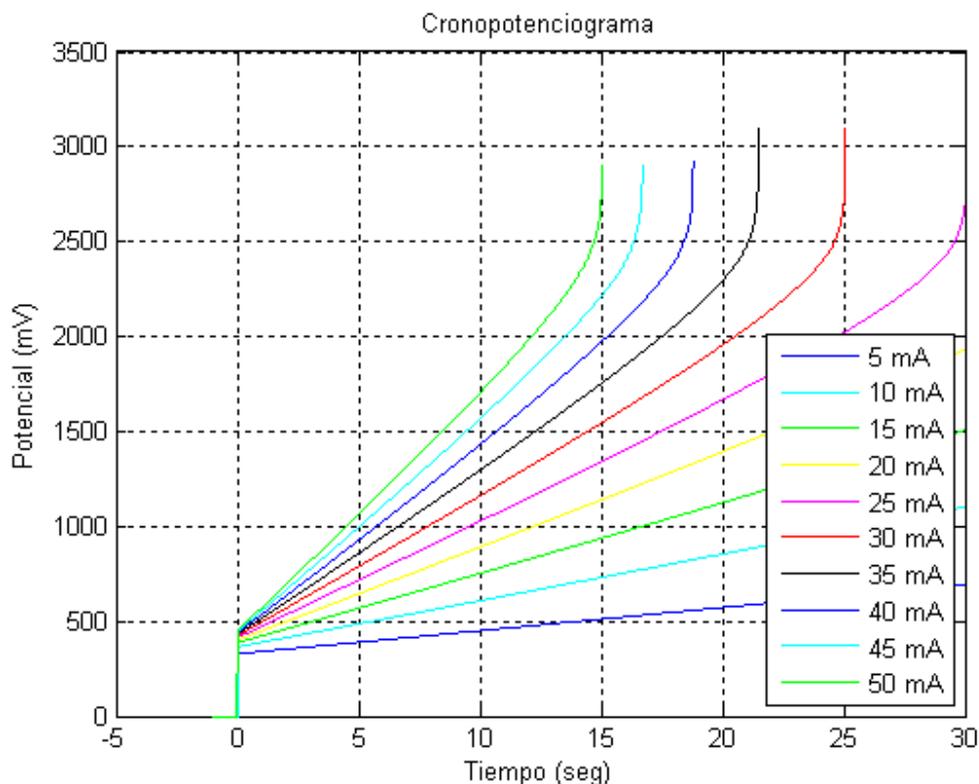


Figura 5.12: Evolución del potencial de oxidación durante un estudio a distintas densidades de corriente aplicadas. (T:25°C, $[A^-]:1M/l$).

El efecto de esta corriente se rige por el consumo de especies reactivas vistos en las ecuaciones (3.57) y (3.58) que también incluimos a continuación:

$$[Pol^*] = [Pol^*]_{Inicial} - \frac{i \cdot t}{F \cdot V}$$

$$[A^-] = [A^-]_{Inicial} - \frac{2 \cdot i}{S \cdot F} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Las pendientes de las gráficas de potencial serán mayores a mayores corrientes aplicadas mientras que el tiempo de consumo de las especies será menor. Por otro lado, existe una manera más clásica de interpretar este fenómeno y que además será extrapolable a otros procesos químicos. Volviendo a la ecuación básica de la velocidad de reacción (3.2):

$$r = \frac{i}{F \cdot V} = k \cdot C(x, t)$$

podemos llegar a la conclusión de que, por norma general, una mayor densidad de corriente implica mayor velocidad y un acortamiento sustancial en el tiempo de procesado.

5.2.8. Influencia del flujo de corriente aplicado durante la reducción.

Cambiando al plano del proceso catódico, podemos aplicar el mismo razonamiento lógico que acabamos de argumentar. Aunque con signos negativos, ya que hablamos de un proceso catódico, cuanto mayores sean las densidades de corriente aplicadas al dispositivo durante la reducción, más rápido será este y antes alcanzaremos los valores de potencial buscados, ya que más rápido será el consumo de especies reactivas y como consecuencia, la generación de productos.

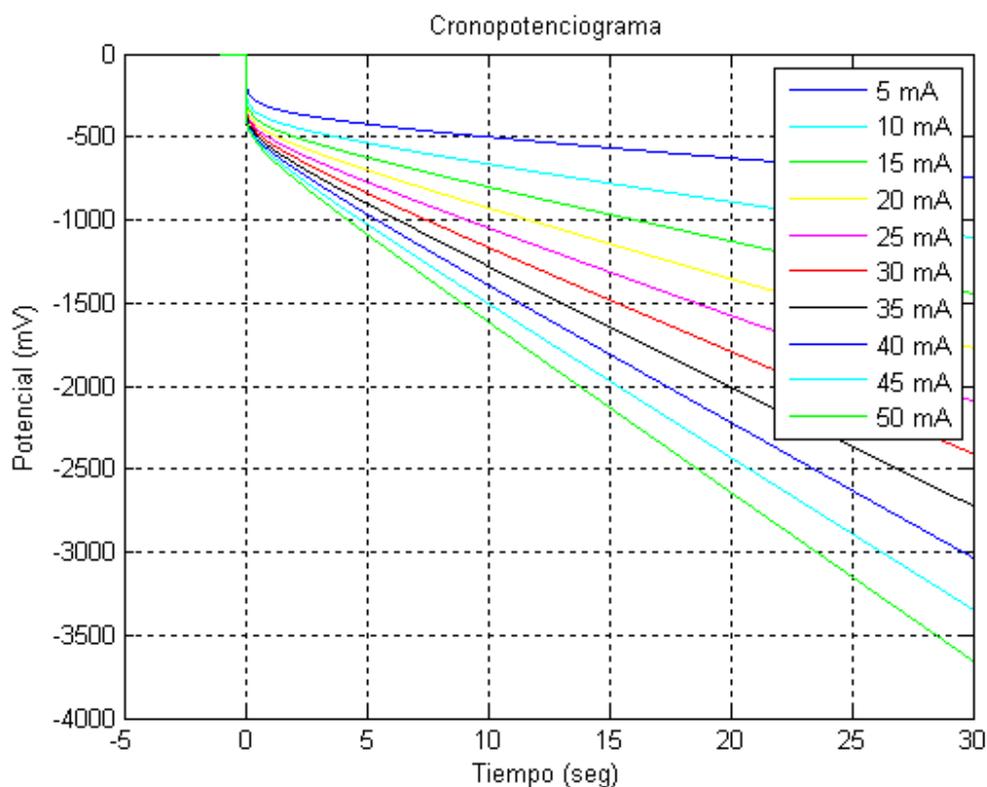


Figura 5.13: Evolución del potencial de reducción durante un estudio a distintas temperaturas. (T:25°C, [A⁻]:1M/l).

Y aquí es donde se vuelve hacer patente una carencia de nuestro desarrollo teórico: no existe agotamiento de especies durante la reducción. Esto conlleva que no exista el disparo de potencial catódico hacia infinito que la gráfica correspondiente a la oxidación si experimentaba. Esto podría ser resuelto calculando en paralelo el consumo de la carga previamente oxidada y truncando el proceso en el momento que esta se agotara. Puesto que la gráfica obtenida resultaría artificialmente abrupta, se ha decidido no incluir la idea y considerar una carga oxidada tan grande como tiempo se emplee para su reducción.

5.3. El carácter sensor de la película polimérica.

Vistos los resultados expuestos hasta ahora, se puede entender el gran interés que despiertan estos dispositivos como sensores. Como relatamos en el capítulo introductorio, los dispositivos tricapa fabricados con estos materiales son capaces de aunar actividades motoras y sensoras, abriendo un nuevo campo de posibilidades técnicas al integrar los hasta ahora dispositivos independientes en uno solo. Con ello conseguiremos artefactos técnicamente más sencillos, más fiables (menos componentes) y más ecológicos, ya que estos materiales son aptos para el reciclaje.

Cómo referencia para evaluar este comportamiento, utilizaremos las gráficas obtenidas por T.F.Otero y aparecidas en publicaciones de gran reputación científica.[7]

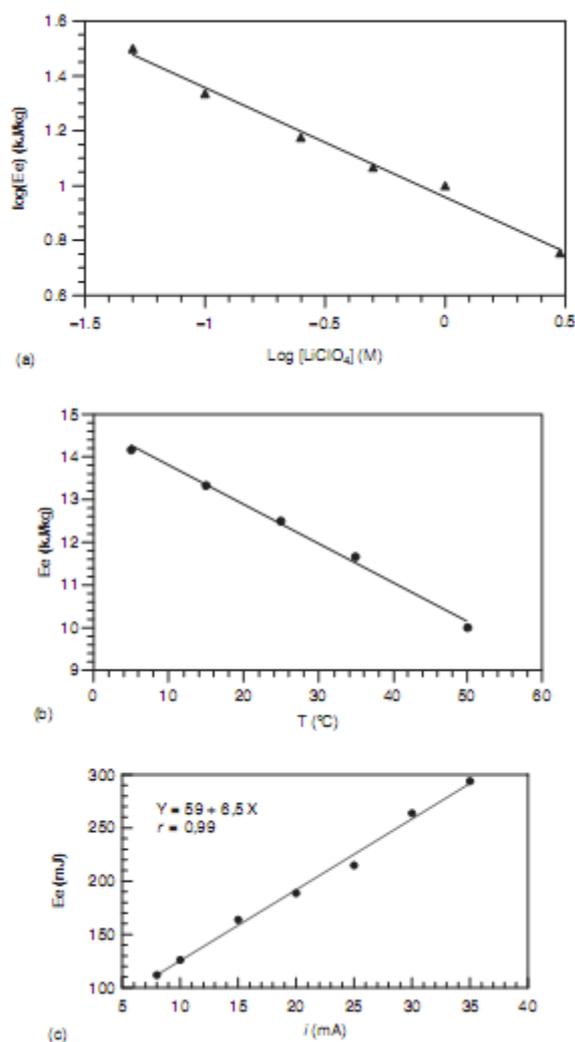


Figura 5.14: Cronopotenciogramas obtenidos cuando un dispositivo tricapa(2x1,5cm² ,12mg PPy) describe un movimiento de 90° en (a) disoluciones con concentraciones de $LiClO_4$ (3,1,0.5,0.25,0.1, y 0.05M)bajo una corriente constante de 10mA,(b)en 0.1 M $LiClO_4$ a diferentes temperaturas:5°C,15°C,25°C,35°C,y 45°C,(c) y bajo diferentes corrientes:5,10,15,20,25, y 30 mA.

Estas nos indican cual es la tendencia, aunque están referidas a la energía consumida, calculada a través de la integración del producto potencial-corriente durante el tiempo. En nuestro caso vamos a utilizar, ya que es más adecuado para sensores, el valor de potencial eléctrico.

5.3.1. Sensor de temperatura.

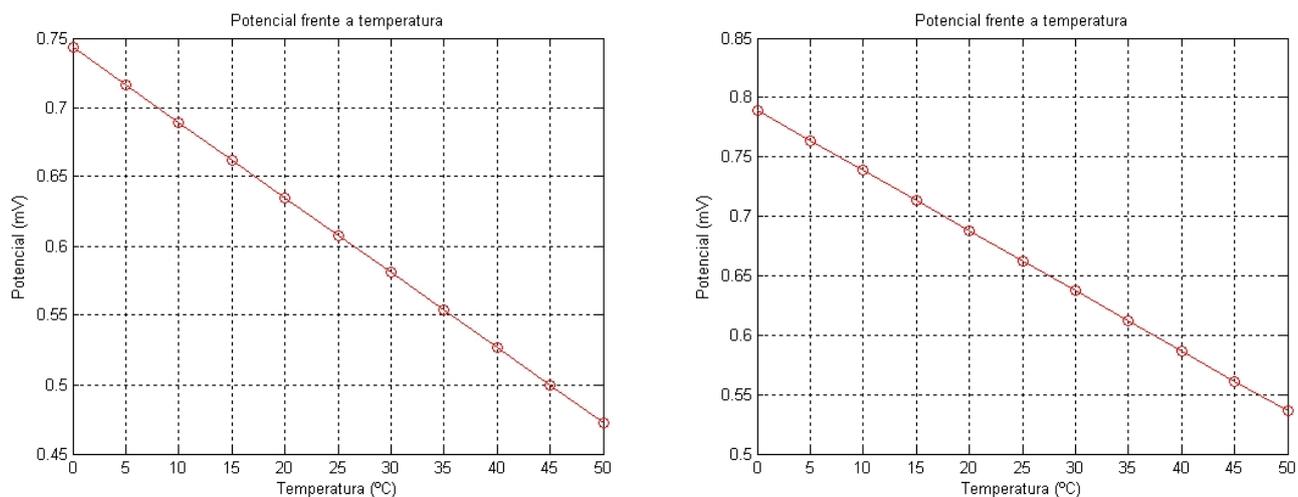


Figura 5.15: Potencial de oxidación (izquierda) y reducción (derecha) de la película polimérica en el segundo 10 frente a la escala de temperatura contrastada. (i :10mA, $[A^-]$:1M/l)

En la gráfica superior podemos apreciar la relación resultante de contrastar los potenciales obtenidos en un momento determinado con la temperatura presente en cada situación. Esta proporcionalidad resulta ser claramente lineal con una pendiente claramente definida, lo que facilita extraordinariamente el llevar a cabo una experiencia práctica.

5.3.2. Sensor de concentración de electrolito.

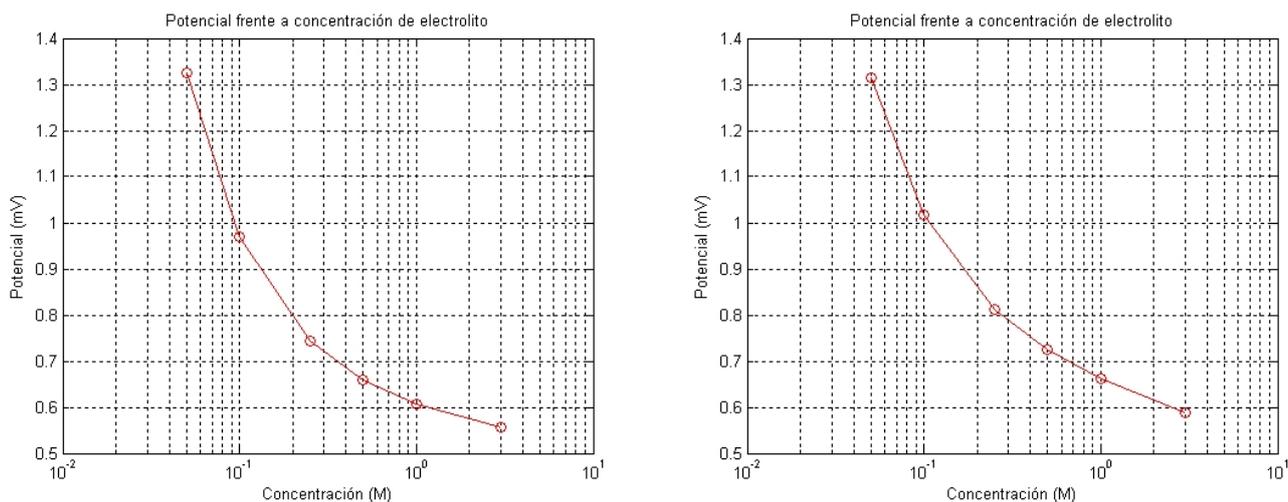


Figura 5.16: Potencial de oxidación (izquierda) y reducción (derecha) de la película polimérica en el segundo 10 frente a la escala de concentraciones iniciales de electrolito. (T:25°C, i :10mA).

Como podemos contemplar, la relación con la concentración de electrolito es muy similar en los procesos anódicos y catódicos. Aunque la proporcionalidad que se establece no es lineal, sí que es

muy sensible a valores muy bajos de esta concentración, lo que es a la vez distinto respecto otros sensores sensibles por defecto a grandes cambios y sustancialmente útil a la hora de llevar estos resultados a la práctica. Solo cabe recordar por enésima vez, que a mayor concentración del electrolito presente, mayor es la conductividad y menor la resistencia que la película ejerce a la reacción redox.

5.3.3. Sensibilidad a la densidad de corriente aplicada.

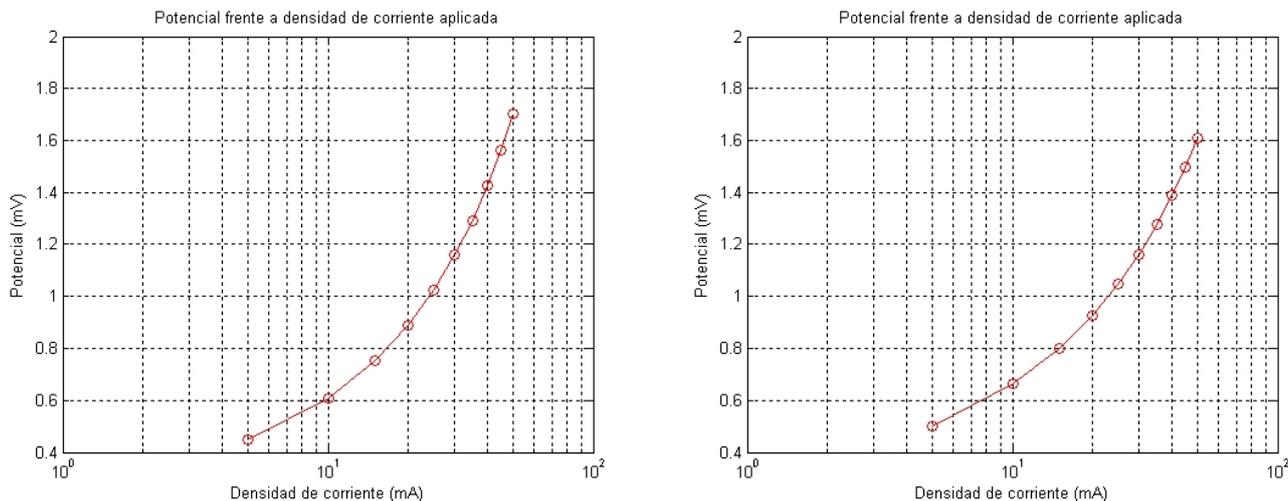


Figura 5.17: Potencial de oxidación (izquierda) y reducción (derecha) de la película polimérica en el segundo 10 frente a la escala de corriente constante aplicada. (T:25°C, $[A^-]$:1M/l).

Por último, comentar en un par de líneas la sensibilidad del dispositivo a la corriente aplicada, que como podemos ver, resulta un poco más proporcional. La sensibilidad a esta corriente tiene gran repercusión a la hora de transformar estos resultados a dispositivos sensores-actuadores simultáneos, ya que a la vez de poder realizar un hipotético movimiento rápido, también aceleran la obtención de medidas sensoras. Como resultado se podrían obtener dispositivos de rápida respuesta a estímulos, por ejemplo, nervios artificiales que detecten contusiones.

5.4. Justificación y discusión de resultados.

He de reconocer que los resultados obtenidos del proceso son un poco más satisfactorios que se esperaba, pues la complejidad del proceso real es abrumadora. El proceso redox de estos materiales arrastran parámetros muy sensibles a variables externas y datos atípicos, además de ser difícilmente sustituibles por constantes. Esto puede causar la aparición de los resultados distorsionados no deseados.

Por otro lado, cada compuesto polimérico posee decenas de parámetros que lo definen a nivel físico-químico: viscosidad, porosidad, rugosidad, potenciales y tiempos de precompactación, energías de activación, coeficientes de difusión, constantes cinéticas, etc. Esto es un factor que determina el alto grado de dificultad y lastra el posible rápido desarrollo de aplicaciones.

A pesar de todo esto, como se ha podido comprobar en estos resultados, resulta posible manejar un sistema de ecuaciones básico que sea capaz de anticiparse a las posibles respuestas que un experimento empírico pueda proporcionar, con el ahorro en equipo, materias primas y tiempo que ello

conlleva a la hora del estudio. Sin embargo, es requisito indispensable seguir trabajando día a día pues todo este trabajo es sólo el primer paso en un largo camino de desarrollo.

6 Conclusiones.

Las conclusiones finales de este proyecto estarán estructuradas en tres vertientes. La primera, más técnica, tratará brevemente las conclusiones finales de los resultados prácticos de este proyecto. La segunda, más personal, tratará de los logros obtenidos durante la elaboración de este proyecto. Por último, se relatan posibles líneas de desarrollo futuras.

6.1. La influencia de las variables de entorno.

6.1.1. La temperatura.

Los resultados obtenidos de los estudios a varias temperaturas eran ya conocidos y concluyentes. A mayor temperatura, más fácil es la reacción y menor el consumo de energía que esta requerirá (en realidad, esta energía será aportada por la variable calórica). Este comportamiento queda descrito por medio de la ecuación (3.27).

6.1.2. La densidad de corriente aplicada.

El escenario descrito para la temperatura es también aplicable a la densidad de corriente aplicada: resultados conocidos y contrastados. La razón también es sencilla: a mayor corriente, mayor consumo de especies reactivas. Si bien los resultados obtenidos se han quedado cortos en cuanto a valores de potencial se refiere, hecho atribuible a la no inclusión de otras variables dependientes, si que la tendencia simulada ha coincidido correctamente con la tendencia empírica.

6.1.3. La concentración de electrolito presente.

Una conclusión importante de este proyecto está referida a la aportación del electrolito al sistema. El consumo de este (ecuación 3.48) durante el proceso anódico, comparado con el consumo de centros activos, resulta sustancialmente menor. Sin embargo, la influencia que presenta es bastante mayor. Este fenómeno se debe a la conductividad que este electrolito aporta a la película polimérica, incrementando esta cuanto mayor sea su concentración y a la vez, facilitando el transcurso de las reacciones redox y la transferencia de cargas. Como consecuencia, los potenciales experimentados en valor absoluto serán menores cuanto mayor sea la concentración de este.

6.2. El aporte de la transferencia de carga.

El aporte de la transferencia de carga constituye una de las novedades incluidas en el modelo. Sin la inclusión de esta, las simulaciones obtenidas no serían más que un proceso electródico común, como el que acontece en las ya conocidas baterías.

Si bien el tratamiento de esta componente ha sido simplificado en las ecuaciones (3.74) y (3.75), la inclusión del parámetro ajustable ΔE ha supuesto una gran ventaja a la hora del ajuste de las gráficas deseadas.

6.3. Logros de este proyecto.

El logro principal de este proyecto ha sido el desarrollo de las expresiones finales de los apartados 3.7.1 y 3.7.2, que son capaces de representar la evolución de los potenciales anódicos y catódicos respectivamente durante la aplicación de un flujo de corriente constante, teniendo en cuenta la variación de condiciones de contorno como la temperatura, la concentración de electrolito, el tiempo y la misma corriente aplicada.

El logro secundario es el programa elaborado en MATLAB capaz de representar estas ecuaciones (3.74) y (3.75) para las condiciones anteriormente descritas y configurables por el usuario final. Esta herramienta supone un ahorro de tiempo considerable en posteriores desarrollos empíricos.

También he considerado como logro la colaboración entre dos departamentos tan distintos como son Tecnologías de la Información y las Comunicaciones y Tecnologías de la Edificación. La apertura de estos a la coelaboración de proyectos abre vías de trabajo e investigación interesantes y útiles.

6.4. Líneas de trabajo futuras.

Este proyecto deja abierta una puerta de continuidad a su desarrollo. Como muestra dejo indicadas varias líneas de trabajo destacables:

En el apartado teórico 3.2 de este proyecto, hemos evitado el uso del término ΔPV . La utilización y desarrollo de este puede constituir la inclusión del término trabajo en el modelo teórico. Como posible utilidad, este podría representar la respuesta de los dispositivos ante la aparición de un obstáculo mecánico. Esta utilidad resultaría muy interesante pues podría suponer la elaboración de sensores-motores con sensibilidad táctil.

Durante el mismo desarrollo teórico también hemos evitado la influencia de la estructura física interna del dispositivo, también denominada modelo de relajación. Aunque esta sólo afecte al inicio de la oxidación y al final de la reducción, posibilita la elaboración de un modelo más completo y funcional.

El desarrollo de la transferencia de carga también deja espacio a interesantes aplicaciones. Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 del tercer capítulo de este trabajo abren la posibilidad de utilizar estos dispositivos como baterías inteligentes. Si considerásemos cada línea de potencial paralela como el potencial que entregaría una batería según su estado de carga, podríamos ser capaces, mediante una única medición, de la evolución del estado de esta: cuanta carga almacena, cuanto tiempo de carga o recarga le resta, cuantos ciclos de carga/descarga lleva realizados... Unas utilidades más que interesantes dentro del marco actual de las energías renovables.

Por último, citar que este estudio también será útil a la hora de la elaboración de futuros sensores, músculos artificiales y otros dispositivos citados en el capítulo introductorio[6].

7 Bibliografía

- [1] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Editorial John Wiley and Sons, INC. 1980.
- [2] José M Costa. *Fundamentos de electródica : cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Alhambra , 1981
- [3] Javier Padilla Martínez. Tesis: *Caracterización y optimización electroquímica de dispositivos electrocrómicos duales basados en polímeros conductores*. UPCT, 2006.
- [4] M.T. Cortes, *Músculos artificiales de tricapa: Características y diseño de dispositivos*, Tesis doctoral Universidad del País Vasco, Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, España, 2002
- [5] Antonio Aldaz Riera. *Electroquímica 2ªEd.* UNED, 2001.
- [6] T.F. Otero. *Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003.
- [7] T.F. Otero. *Artificial Muscles*. Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim (Editor), 1986.
- [8] T.F. Otero, J. Rodríguez, *Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology*, edited by Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 179, 1992.
- [9] T.F. Otero, J.Rodríguez, C.Santamaría, *Materials Research Society Symp. Proc.* 1994, 330, 333.
- [10] T.F. Otero, *Electrochemical devices based on conducting polymers*", *Polymer Sensors and Actuators*, edited by Y. Osada, D. De Rossi, Springer-Verlag, Lausanne, 1998.
- [11] T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez and C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992), p. 369.
- [12] T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.* 101 (1997), p. 3688. T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.* 101 (1997), p. 8525. | T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.* 102 (1998), p. 7535.
- [13] T. F. Otero, J. Rodríguez, *Journal of. Electroanalytical Chemistry*, 379 (1994) 513.]
- [14] T.F. Otero, J. Rodríguez, *Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology*, edited by Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 179, 1992.
- [15] Francisco José Martínez Velasco. PFC: *Caracterización electroquímica y mecánica de músculos artificiales basados en polímeros conductores*.UPCT,2005.
- [16] María Inés Roca García. PFC: *Efecto del anión en la cinética de relajación en polímeros conductores*. UPCT,2009.
- [17] Mercedes Alfaro Conesa. PFC: *Efecto del disolvente en la cinética de relajación de polímeros conductores*. UPCT, 2009.
- [18] María Angeles Pérez Muñoz. PFC: *Efecto de la carga del anión en la cinética de relajación de los polímeros conductores*. UPCT, 2009.

-
- [19] Inzelt, György. Conducting polymers : a new era in electrochemistry. Springer, 2008.
- [20] Fred J. Davis. Polymer Chemistry, A Practical Approach. Oxford University Press, 2004.
- [21] D. R. Askeland. Ciencia E Ingeniería De Los Materiales. THOMSON 3ed.1998.
- [22] Peter Atkins. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1978.
- [23] Ira N. Levine. FisicoQuímica 4º Edición. McGraw-Hill, 1996.
- [24] Amos Gilat, Programe en MATLAB con ejemplos prácticos. Ediciones Reverte, 2006.
- [25] Wikipedia: <http://www.wikipedia.org>
- [26] Web del Grupo de Electroquímica de la UPCT: <http://www.upct.es/~equimica/laboratorio/>
- [27] Google: <http://www.google.com/>