



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
MATERIALES POLIMÉRICOS  
COMPUESTOS CON PROPIEDADES  
ELCTROACTIVAS PARA APLICACIONES  
DE BIOINGENIERÍA**

AUTOR: ANNA ESTEVE LÓPEZ

TUTOR: ROSER SABATER I SERRA

COTUTOR: JOSÉ MOLINA MATEO

**Curso Académico: 2018-19**



## ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO 1: MEMORIA DESCRIPTIVA .....	1
1. OBJETIVO .....	5
2. MOTIVACIÓN .....	5
3. JUSTIFICACIÓN .....	6
4. INTRODUCCIÓN .....	7
4.1. Ingeniería Tisular .....	7
4.2. Matriz Extracelular .....	8
4.3. Células Madre .....	9
4.4. Andamios Celulares Artificiales (“Scaffold”) .....	10
4.5. Los Biomateriales .....	10
4.6. Degradación de los Materiales Poliméricos .....	11
4.7. Polímeros Hidrofílicos e Hidrofóbicos .....	12
4.8. Biocompatibilidad .....	12
4.9. Polímeros Electroactivas .....	13
4.10. Biomateriales Utilizados .....	14
5. PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	17
5.1. Materiales .....	17
5.2. Procedimiento Experimental .....	19
5.3. Técnicas de Caracterización .....	26
6. RESULTADOS .....	29
6.1. Termogavimetría (TGA) .....	33
6.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	36
6.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR) .....	42
6.4. Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM) .....	45
6.5. Espectroscopía Dieléctrica (DRS) .....	50
7. CONCLUSIÓN .....	53
8. BIBLIOGRAFÍA .....	54
DOCUMENTO 2: PLIEGO DE CONDICIONES .....	57
1. ALCANCE DEL PROYECTO .....	61
2. CONDICIONES GENERALES .....	61
2.1. Condiciones Económicas .....	61
2.2. Condiciones Legales .....	61
3. PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	62
3.1. Especificaciones Técnicas de los Equipos .....	62
3.2. Especificaciones Técnicas de los Materiales .....	66
3.3. Condiciones de Ejecución .....	72
4. GESTIÓN DE RESIDUOS .....	73
DOCUMENTO 3: PRESUPUESTO .....	75
1. PRESUPUESTO DESCOMPUESTO .....	79
2. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN .....	85



## Resumen:

El TFG consiste en desarrollar y caracterizar sustratos poliméricos compuestos con propiedades electroactivas para su aplicación en el campo de la ingeniería tisular. En una primera etapa se sintetizan nanopartículas de polipirrol, un polímero con propiedades electroactivas. En segundo lugar, se sintetizan una serie de soportes bidimensionales biodegradables a partir de un polímero hidrófilo, polivinilpirrolidona, y otro hidrófobo, ácido poliláctico, ambos biocompatibles y biodegradables. El ratio entre ambos biopolímeros permitirá la modulación de la hidrofiliidad y las propiedades de los sustratos. Posteriormente, se introducirán distintos porcentajes de las nanopartículas conductoras de polipirrol sintetizadas para dotar al *composite* de propiedades electroactivas. Estos tipos de materiales, con variación de sus propiedades de hidrofiliidad y conductividad pueden ser utilizados como sustratos celulares en aplicaciones de medicina regenerativa, particularmente, en la regeneración de tejidos con células electrorreceptoras (células neuronales, células cardíacas y células del sistema musculoesquelético).

Tras la preparación de los materiales, se realiza su caracterización físico-química mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (FTIR), termogravimetría (TGA) y espectroscopía dieléctrica (DRS). El estudio morfológico de la superficie de los materiales se realiza mediante microscopía electrónica (FE-SEM).



## Resum:

El TFG consisteix en desenvolupar i caracteritzar substrats polimèrics compostos amb propietats electroactives per a la seua aplicació en el camp de l'enginyeria tissular. A la primera etapa es sintetitzen nanopartícules de polipirrol, un polímer amb propietats electroactives. En segon lloc, es sintetitzen una serie de suports bidimensionals biodegradables a partir d'un polímer hidròfil, polivinilpirrolidona, y altre hidròfob, àcid polilàctic, ambdós biocompatibles i biodegradables. La ràtio entre els dos biopolímers permetrà la modulació de la hidrofilitat i les propietats dels substrats. Posteriorment, s'introduiran diferents percentatges de les nanopartícules conductives de polipirrol sintetitzades per a dotar al *composite* de propietats eletroactives. Este tipus de material, amb variació de les seues propietats de hidrofilitat i conductivitat pot ser utilitzat com a substrats cel·lulars en aplicacions de medicina regenerativa, concretament, en la regeneració de teixits amb cèl·lules electrorreceptores (cèl·lules neuronals, cèl·lules cardíques i cèl·lules del sistema musculoesquelètic).

Després de la preparació dels materials, es realitza la seua caracterització fisicoquímica mijançant calorimetria diferencial d'escaneig (DSC), espectroscòpia infrarroja (FTIR), termogavimetria (TGA) i espectroscòpia dielèctrica (DRS). L'estudi morfològic de la superfície dels materials es realitza mijançant microscòpia electrònica (FE-SEM).



## Summary:

The project consists of developing and characterizing composite polymeric substrates with electroactive properties for their application in the field of tissue engineering. In a first stage, polypyrrole nanoparticles, a polymer with electroactive properties, is synthesized. Secondly, a series of biodegradable two-dimensional supports are synthesized from a hydrophilic polymer, polyvinylpyrrolidone, and another hydrophobic, polylactic acid, both biocompatible and biodegradable. The ratio between these biopolymers will allow the modulation of the hydrophilicity and the properties of the substrates. Subsequently, different percentages of the polypyrrole conductive nanoparticles synthesized will be introduced to provide the composite with electroactive properties. This type of materials, with variation of their properties of hydrophilicity and conductivity can be used as cellular substrates in regenerative medicine applications, particularly in the regeneration of tissues with electroreceptor cells (neuronal cells, cardiac cells and cells of the musculoskeletal system).

After the preparation of the materials, its physical-chemical characterization is carried out by differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and dielectric spectroscopy (DRS). The morphological study of the surface of the materials is made by electron microscope (FE-SEM).



**DOCUMENTO 1:**

**MEMORIA  
DESCRIPTIVA**



## ÍNDICE MEMORIA DESCRIPTIVA

1. OBJETIVO .....	5
2. MOTIVACIÓN.....	5
3. JUSTIFICACIÓN.....	6
4. INTRODUCCIÓN .....	7
4.1. Ingeniería Tisular .....	7
4.2. Matriz Extracelular .....	8
4.3. Células Madre.....	9
4.4. Andamios Celulares Artificiales (“Scaffold”) .....	10
4.5. Los Biomateriales .....	10
4.6. Degradación de los Materiales Poliméricos .....	11
4.7. Polímeros Hidrofílicos e Hidrofóbicos .....	12
4.8. Biocompatibilidad .....	12
4.9. Polímeros Electroactivos .....	13
4.10. Biomateriales Utilizados.....	14
5. PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	17
5.1. Materiales .....	17
5.2. Procedimiento Experimental.....	19
5.3. Técnicas de Caracterización .....	26
6. RESULTADOS .....	33
6.1. Termogravimetría (TGA).....	33
6.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	36
6.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	42
6.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).....	45
6.5. Espectroscopía Dieléctrica (DRS).....	50
7. CONCLUSIÓN .....	53
8. BIBLIOGRAFÍA .....	54



## 1. OBJETIVO

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es el desarrollo y caracterización de sustratos celulares a partir de materiales poliméricos compuestos con propiedades electroactivas para aplicaciones de ingeniería tisular. Para conseguir el objetivo, el proyecto se plantea a partir de las siguientes etapas:

- Sintetizar soportes bidimensionales en diferentes proporciones a partir de un polímero hidrófilo y uno hidrófobo, polivinilpirrolidona y ácido poliláctico respectivamente, ambos biodegradables.
- Polimerizar nanopartículas de un polímero electroactivo (polipirrol).
- Sintetizar soportes bidimensionales para su utilización como sustratos celulares a partir de una matriz polimérica biodegradable y la inclusión de nanopartículas electroactivas.
- Caracterizar física y químicamente los soportes celulares y las partículas electroactivas sintetizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (FTIR), termogravimetría (TGA) y espectroscopia dieléctrica (DRS).
- Estudiar morfológicamente los soportes bidimensionales y las nanopartículas mediante microscopia electrónica de barrido (FE-SEM).

Estos sustratos celulares con propiedades electroactivas presentan un gran potencial para aplicaciones de medicina regenerativa. A partir de la variación de sus propiedades de hidrofiliidad y conductividad, pueden ser utilizados como sustratos celulares en aplicaciones de ingeniería tisular, particularmente, en la regeneración de tejidos formados por células electro receptivas, como células óseas, musculares, neuronales y cardíacas.

## 2. MOTIVACIÓN

Las principales motivaciones para la realización de este proyecto son:

- Elaborar el Trabajo de fin de grado para la obtención del título como graduada en ingeniería química y proseguir mi formación en el desarrollo de un sistema de materiales dentro del entorno de un proyecto encuadrado en aplicaciones de medicina regenerativa, que en un futuro puede ayudar a personas con problemas de salud. Aplicar y ampliar conocimientos de distintas asignaturas que se estudian durante el grado como ciencias de materiales, química, química orgánica, termodinámica, sistemas eléctricos y electrónicos...
- Seguir aprendiendo y aumentar la experiencia de trabajar en un laboratorio gracias a la ayuda de los profesionales que trabajan en él. Conocer nuevas materias como la ingeniería tisular, la biología... y nuevas técnicas de caracterización.
- Ser capaz de tomar decisiones durante este proyecto y aprender a buscar información en artículos, libros...

Debido al crecimiento que está experimentando la medicina regenerativa y la ingeniería tisular hay muchas técnicas de síntesis y aplicaciones nuevas, por lo tanto, existe una necesidad en el estudio

de materiales. En este proyecto se estudian los biopolímeros, polivinipirrolidona y ácido poliláctico, uno de ellos hidrofílico y otro hidrófobo, con distintas propiedades. Por ello, se quiere analizar las propiedades que estos tienen cuando se sintetizan sustratos bidimensionales en distintas proporciones de ambos materiales. También es importante la síntesis de un polímero electroconductor, ya que, existe la necesidad de crear microentornos celulares biomiméticos para estimular la respuesta celular de células electroreceptivas.

Todo este estudio experimental es parte de un desarrollo que se está llevando a cabo en el “Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular” (CBIT) de la Universidad Politècnica de València. Me satisface haber ayudado y haberme beneficiado de la experiencia de trabajar con buenos profesionales consiguiendo aprender muchas cosas nuevas y formas de trabajo en un laboratorio experimental redondeando mi formación como ingeniera química.

### 3. JUSTIFICACIÓN

El interés principal de este proyecto es aportar esta pequeña contribución a las actividades que se realizan en el CBIT para avanzar en el campo de la ingeniería tisular y en un futuro poder mejorar la salud de personas que lo necesiten. Realizando también este Trabajo final de grado de manera que se consiga aprender y aplicar los conocimientos adquiridos durante los estudios de grado.

La elección de estos biopolímeros comienza por las ventajas que aporta el mezclar un hidrófilo con uno hidrófobo, y que estos sean biodegradables y biocompatibles. En cuanto a la elección del disolvente y la síntesis del polímero electroactivo se ha realizado tras búsquedas bibliográficas en las que se han barajado distintas opciones, tanto desde el punto de vista técnico como económico.

## 4. INTRODUCCIÓN

### 4.1. Ingeniería Tisular

Durante los últimos 50 años uno de los éxitos de la investigación sobre la medicina ha sido restaurar o mejorar la función de algunos órganos y tejidos deteriorados. Se han curado muchos pacientes gracias a los trasplantes de órganos y tejidos extraídos de donantes, actualmente estas técnicas han empezado a sustituirse por la ingeniería de tejidos. [1]

Existen distintas posibilidades de trasplantes para sustituir tejidos u órganos dañados como se indica en la Figura 4. 1. El autotrasplante consiste en sustituir tejidos u órganos deteriorados utilizando tejidos del mismo paciente, el alotrasplante cuando el donante es un ser vivo de la misma especie y, en cambio, el xenotrasplante es cuando el donante es un ser vivo de diferente especie al receptor. Otro camino a considerar es el uso de la ingeniería tisular que regenera o repara tejidos usando implantes o prótesis de distintos biomateriales, células y las células madre, que regeneran el tejido una vez se diferencian en las células específicas de la zona donde existe el deterioro. [2]

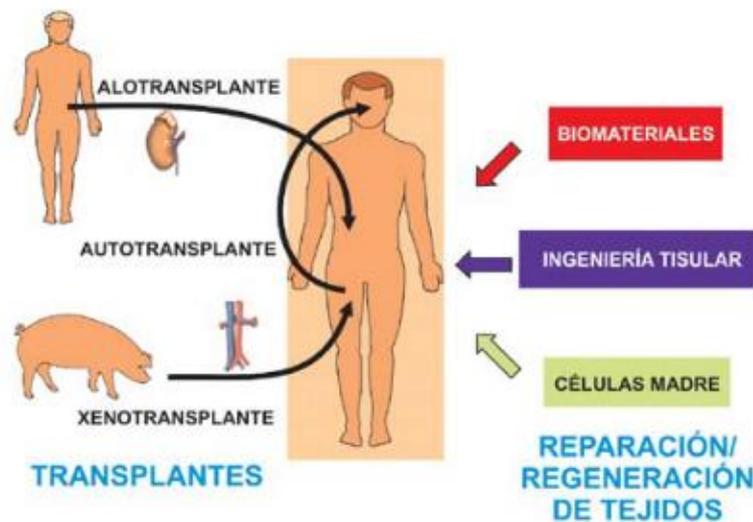


Figura 4. 1. Diferentes medios para la sustitución de un órgano o tejido dañado.

La ingeniería tisular puede definirse como el área científica interdisciplinar cuyo fundamento esencial es el uso de células vivas, manipulación del entorno extracelular, creación de sustitutos biológicos y su implantación en el cuerpo. Con el objetivo de reemplazar, reparar o mejorar un órgano o tejido. Esta disciplina médica se basa fundamentalmente en los conocimientos sobre las células madre, su capacidad de convertirse en otros tejidos y el uso de biomateriales para la generación de entornos celulares artificiales biomiméticos. [3]

Abarca muchas ciencias: la medicina, la biología, la ingeniería, la ciencia de los materiales, la química, la física... Todas estas, se unen para diseñar un ambiente celular artificial basado en biomateriales, ya que, las células son estimuladas e interaccionan con el microambiente que las

rodea. El objetivo final es la estimulación de la regeneración del tejido dañado y la formación de tejido sano.

Actualmente, uno de los problemas más graves de salud para un ser humano es la pérdida funcional, total o parcial de un tejido. La solución para estos problemas son los trasplantes o la cirugía reconstructiva, pero la trasplantología se ve condicionada por la baja cantidad de donantes. Por ello, se lleva a cabo la investigación en ingeniería tisular, para así lograr reconstrucciones de órganos y tejidos sin tener que depender de las donaciones para poder tratar a estos pacientes. [4]

En las últimas décadas, se ha avanzado en la investigación de este campo gracias a los nuevos conocimientos sobre las células madre. Esta rama de la medicina involucra procedimientos de reparación, reemplazo o regeneración de células, tejidos u órganos para remediar una función dañada por defectos congénitos, un traumatismo y envejecimiento.

Gracias a estas investigaciones, a partir de un fragmento de tejido se puede reparar la funcionalidad total o parcial de los tejidos u órganos dañados, por ejemplo, cultivos de piel, músculo, cartílago, hueso, tejido nervioso, tejido glandular, córnea... Para construir un tejido es importante disponer de las células que constituyen el tejido y el sustrato sobre el que se desarrollan. Cuando un tejido entero se daña es posible aislar, cultivar y amplificar células sanas en el laboratorio, y luego ser trasplantadas a las zonas donde se encuentra el tejido deteriorado. Con un trozo pequeño de tejido se puede cultivar suficiente piel como para recubrir el cuerpo de un paciente con graves quemaduras. Aunque para obtener un tejido *in vitro* es mejor disponer de un número elevado de células y para poder trasplantarlo, es necesario construir una matriz extracelular para que las células tengan una disposición tridimensional y así poder realizar sus funciones. [1]

En ingeniería tisular, las matrices son desarrolladas para que actúen como soporte celular, a partir de microentornos tridimensionales artificiales, fomentando la proliferación y la diferenciación de las células que formarán el nuevo tejido regenerado. Existen muchas estrategias para producir construcciones híbridas que pueden ser implantadas en pacientes. [5] Su objetivo principal es regenerar tejidos o reemplazar órganos deteriorados, combinando un “*scaffold*” o andamio celular basado en biomateriales, células y moléculas bioactivas.

## 4.2. Matriz Extracelular

La matriz extracelular es el entorno óptimo que la naturaleza ha ido desarrollando para mantener el equilibrio y la estabilidad interna en los distintos sistemas biológicos y para el desarrollo de la ingeniería tisular. Se ha investigado mucho para imitar la matriz extracelular y así, poder desarrollar y controlar el crecimiento y la diferenciación celular en aplicaciones de medicina regenerativa. [5]

La matriz extracelular juega un rol importante en la actividad celular. Existe una hipótesis que establece que las biomoléculas mantienen la información biológica, por ello, son imprescindibles para dirigir y estimular la respuesta celular. El desarrollo *in vivo* de las células, así como su diferenciación y multiplicación, dependen de las interacciones con esta matriz extracelular y de diferentes estímulos procedentes de las células y sus productos. También aporta propiedades

mecánicas a los tejidos, permite la adhesión de las células para formar tejidos, mantiene la forma celular, etc.

Esta matriz está formada por moléculas, proteínas y carbohidratos los cuales son sintetizados y secretados por las propias células. La cantidad, composición y disposición depende del tipo de tejido. Hay algunos como el conectivo que disponen de mucha cantidad de matriz extracelular y, en cambio, el epitelial o el nervioso tienen muy poca matriz. Las principales macromoléculas que la componen son: elastina, colágeno, proteoglicanos, glucosaminoglicanos y glucoproteínas, estas se encuentran en un medio acuoso junto a iones y moléculas de menor tamaño.

### 4.3. Células Madre

Una célula madre es aquella capaz de dividirse y diferenciarse en distintos tipos de células especializadas, tanto morfológica como funcionalmente (Figura 4. 2). [4] Las investigaciones sobre las células madre y sus posibilidades terapéuticas han sido las causantes de una revolución para la medicina regenerativa.

Las células madre mesenquimáticas son células estromales no hematopoyéticas que se consiguen aislándolas de la médula ósea o de otros tejidos conectivos teniendo mucha importancia por su gran funcionalidad en terapias celulares. Sin embargo, la fuente más valiosa para estas células es el tejido del cordón umbilical. Sus tres propiedades son la autorrenovación, la capacidad de diferenciarse en otros tipos de células como el tejido conjuntivo, cartílago o hueso, y la proliferación.

El proceso comienza con la construcción de un andamio celular artificial que proporcione un soporte, que puede estar hecho desde proteínas hasta plásticos y una vez creados se pueden introducir células y factores de crecimiento permitiendo que el tejido se autoensamble.

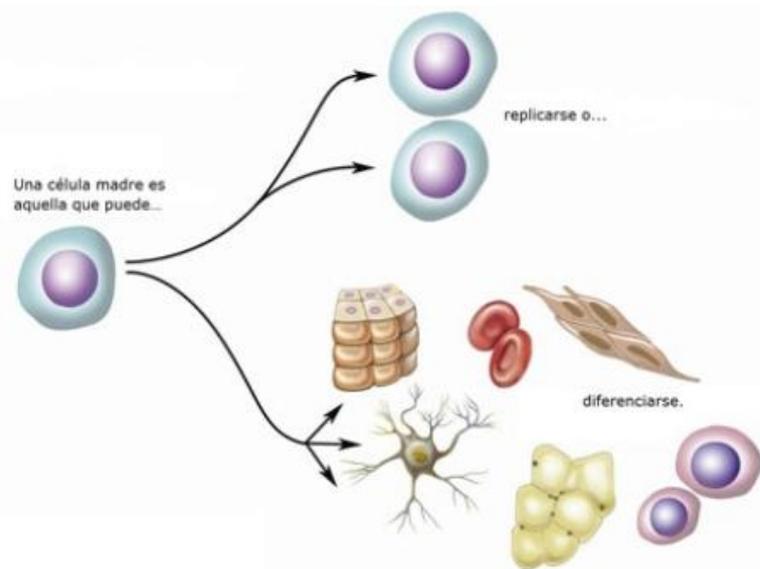


Figura 4. 2. Las células madre pueden diferenciarse o dividirse para su replicación.

#### 4.4. Andamios Celulares Artificiales (“Scaffold”)

Como ya se ha explicado anteriormente, la ingeniería tisular tiene el objetivo de regenerar tejidos o reemplazar órganos deteriorados, esto se consigue combinando un “*scaffold*” o andamio celular, células y moléculas bioactivas.

Estos andamios artificiales permiten la migración y adhesión celular, la difusión de nutrientes, de factores de crecimiento y de factores expresados en el entorno celular. Son estructuras capaces de desarrollar distintas funciones simultáneamente y ejercer las funciones mecánicas necesarias para el buen funcionamiento celular. Para mejorar la adhesión y ajustarlos a las células se les añaden aditivos. Cuando el andamio celular está hecho de un material biodegradable, el proceso de curación (regeneración tisular) debe ser proporcional a la degradación de éste hasta su desaparición total cuando se haya formado el nuevo tejido.

Son importantes tanto las estructuras externas como las internas de los andamios celulares y el biomaterial del cual está hecho, ya que, tiene que tratarse de un material biocompatible. La forma externa dependerá de la estructura y la porosidad del mismo, según las necesidades, a mayor porosidad existirá mayor interconectividad, por lo tanto, mayor invasión y migración celular, y mayor transporte de nutrientes y proliferación celular.

#### 4.5. Los Biomateriales

Entre 1950 y 1975 se empezaron a determinar las características no tóxicas y respuesta inflamatoria de los biomateriales para implantes, se hicieron estudios sobre el rechazo por la presencia de un implante y se introdujo la palabra biocompatibilidad. De 1975 a 2000 se profundizaron las investigaciones en las técnicas de biología molecular para conocer más sobre las interacciones entre el tejido y el biomaterial. [2]

Existen distintos materiales para llevar a cabo esta red porosa tridimensional (“*scaffolds*”) como metales, cerámicos, vidrios, acero y otras aleaciones metálicas, polímeros, tejidos biológicos modificados... Como dependiendo del lugar donde van a ser implantados se necesita una función u otra, la elección del tipo de biomaterial dependerá de donde va a ser implantado, no es lo mismo una cirugía cardiovascular que una ortopédica. Uno de los materiales más importantes en esta disciplina son los polímeros biodegradables. Son polímeros basados en macromoléculas biológicas en el que, el entorno biológico está preparado para reconocer y tratar metabólicamente, imitando las matrices extracelulares. Estos polímeros deben evitar la inflamación crónica y el rechazo inmunológico. [5] [2]

Los biomateriales pueden ser naturales, híbridos o sintéticos, están diseñados para actuar interfacialmente con sistemas biológicos a fin de tratar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano. Deben tener las características de biocompatibilidad, no tener toxicidad ni ser carcinógenos, biodegradabilidad, porosidad, inmunogenicidad, adhesión celular, y que la resistencia, las propiedades mecánicas, las características superficiales, el tiempo de fatiga y el peso sean los adecuados. [2]

En el caso particular de los materiales poliméricos, se pueden clasificar según el tiempo que deben mantener su funcionalidad cuando se aplican como implantes. Un primer grupo son los permanentes, aquellos que sustituyen tejidos u órganos destruidos por una enfermedad o traumatismo. El segundo grupo es para los biomateriales degradables de aplicación temporal, cuando es necesario esa función durante un tiempo limitado mientras que el organismo desarrolle mecanismos de curación y regeneración tisular para reparar lo dañado. Es muy importante que la biodegradabilidad mediante hidrólisis sea a tasas cercanas a la formación del nuevo tejido. [6]

Entre los biomateriales más utilizados en aplicaciones de ingeniería tisular, destacan los hidrogeles por sus buenas características de biocompatibilidad y unas propiedades físicas similares a los tejidos vivos. El hidrogel es una estructura polimérica que forma una red tridimensional de cadenas flexibles, los polímeros están entrecruzados de manera que se hinchan por un líquido. Son hidrófilos, blandos y elásticos, y gracias a su gran capacidad de absorción aumentan mucho su volumen en presencia de agua, pero manteniendo su forma. En estado deshidratado, llamado xerogel, son cristalinos.

Este tipo de materiales permiten la fabricación de estructuras tridimensionales porosas que permiten el paso de nutrientes, insolubles y biocompatibles, porque absorben grandes cantidades de agua creando un microambiente parecido a la matriz extracelular. Entre las aplicaciones de este tipo de materiales, destaca la generación de cartílago articular [7], tejido nervioso, piel, etc.

Los hidrogeles se activan enzimáticamente intercediendo en la migración celular, siendo una interesante estrategia para la imitación de la matriz extracelular. Estimulan el crecimiento celular a través de la degradación proteolítica de la matriz, mediante la acción de las metaloproteinasas.[5]

#### **4.6. Degradación de los Materiales Poliméricos**

En los últimos años, se han desarrollado nuevos biopolímeros degradables e hidrogeles para formar ligandos moleculares con grupos celulares específicos. En particular, existen polímeros sintéticos bioabsorbibles que se degradan por reacciones dentro del cuerpo humano, los productos de estas reacciones no son tóxicos y son eliminados o metabolizados por el organismo. Estos materiales son muy importantes para la ingeniería tisular porque ofrecen la posibilidad de ayudar en la regeneración de tejidos naturales, degradándose cuando el nuevo tejido se ha formado y permaneciendo un intervalo limitado de tiempo en el entorno biológico. De esta forma pueden limitarse problemas asociados a infecciones como ocurre a veces en los implantes permanentes tras tiempos prolongados después de la implantación. [8]

El proceso de degradación de los polímeros involucra varias reacciones químicas: hidrólisis de poliamidas y poliésteres, oxidación-reducción, descarboxilación y reducción de dobles enlaces, y las que implican la colaboración de radicales libres. Estas reacciones, con procesos catalizados enzimáticamente, degradan el polímero mediante un mecanismo de rotura al azar o por despolimerización de las cadenas que los constituyen. Este proceso de biodegradación sobrelleva la hidrólisis del material, la actividad de fagocitos, de macrófagos y la actividad de destrucción de células que responden a cuerpos extraños. [2]

#### 4.7. Polímeros Hidrofilicos e Hidrofóbicos

Esta propiedad de los polímeros se debe tener en cuenta porque existen estudios que han demostrado que existe un equilibrio entre la hidrofiliidad y la hidrofobicidad de los polímeros para mejorar la biocompatibilidad. La selección de polímeros para matrices o soportes requiere características específicas de peso molecular, adherencia y solubilidad dependiendo del lugar donde será implantado, las funciones que debe realizar... Por ejemplo, los polímeros de alto peso molecular no pueden cruzar la barrera hematoencefálica y no se pueden reabsorber. Los materiales hidrofílicos y anfifílicos con propiedades bioadhesivas son mejores para aplicaciones oftalmológicas y ginecológicas porque así promueven interacciones específicas entre la superficie del material y las células. Los polímeros para uso ocular deben ser acuosos o solubles en lípidos y tener buena capacidad de formación de gel o película para una estabilidad mecánica apropiada. Además, los materiales hidrofílicos tienen un módulo elástico más bajo que los hidrofóbicos, por lo tanto, combinando ambos en distintas proporciones se pueden conseguir distintas propiedades para diferentes aplicaciones.

Por lo tanto, la característica de hidrofiliidad e hidrofobicidad es muy importante para la preparación de implantes en la medicina regenerativa. La elección del material no sólo se basa en propiedades físicas y químicas, también tiene en cuenta la caracterización bioquímica seguida de pruebas preclínicas. Un material puede ser entrecruzado para volverse insoluble si se requiere, por ejemplo, los geles de alcohol de polivinilo que al ser entrecruzados pueden mejorar su tiempo de retención, la estabilidad mecánica y la permeabilidad. [9]

#### 4.8. Biocompatibilidad

La biocompatibilidad de los polímeros está relacionada con la reacción con entornos biológicos, en particular a la reacción con la sangre y tejidos en el entorno *in vivo*. La biocompatibilidad es la tolerancia del material, su bioestabilidad a corto y largo plazo, el mantenimiento de su estructura químico-física y sus propiedades en el ambiente durante el tiempo de estancia en el cuerpo. [2]

Si el cuerpo donde es implantado el polímero da una respuesta, ésta suele ser desfavorable, provocando un rechazo. Para aplicaciones de contacto con la sangre, esta biocompatibilidad está determinada por las interacciones específicas de la sangre y sus componentes. En cambio, para las aplicaciones que no involucran la sangre, como en la odontología, la biocompatibilidad dependerá de los tejidos envolventes. Un material puede ser compatible en ciertas aplicaciones, pero incompatible en otras. Las características interfaciales del material son muy significativas para sólidos impermeables porque la superficie del material está en contacto inmediato con el medio. Las respuestas biológicas están determinadas por las interacciones celulares y proteicas, pero para los órganos bioartificiales que implican inmunoislamiento celular, están determinadas por las interacciones entre el huésped y el injerto, ya que, se puede evitar que el trasplante interactúe con el organismo y su sistema inmunológico. Para asegurar esta biocompatibilidad tiene que superar muchos ensayos clínicos como simulaciones biomecánicas, modelos *in vitro*, ensayos toxicológicos... [9]

## 4.9. Polímeros Electroactivos

Desde la década de los 90 se han ido obteniendo nuevos polímeros que responden a estímulos eléctricos, conocidos como EAP (electroactive polymers) o músculos artificiales, por su comportamiento parecido a los músculos de los animales.

Existen campos eléctricos constantes en el espacio extracelular en animales y plantas, y los potenciales de acción dinámicos para la comunicación celular. Estos campos han sido usados para la estimulación y en el registro de señales, como el caso de los marcapasos y los electrodiagramas, respectivamente. La migración, el crecimiento y la división celular se llevan a cabo con campos eléctricos y gradientes iónicos. Por ello, los biopolímeros electroactivos tienen una gran importancia en la medicina regenerativa. Estos materiales conductores deben soportar la existencia de estos campos sin calentamiento excesivo y pérdida de energía, y que puedan conseguir procesos eléctricos y electroquímicos cerca del tejido biológico sin reacciones secundarias. La aplicación de potenciales ha sido probada en tejidos bajo condiciones *in vitro* para el sistema nervioso, hueso, cartílago y músculo, el epitelio de la córnea y células del tejido endotelial, entre otras aplicaciones. [10]

Los tejidos del sistema nervioso desarrollan campos eléctricos que mantienen gradientes iónicos que son usados para la transmisión de señales nerviosas. La presencia de heridas origina gradientes de campo eléctrico adicionales que ayudan a curar estas heridas favoreciendo el cierre de membranas. Esto efectuó la investigación de campos eléctricos externos para ayudar a la curación consiguiendo menores efectos secundarios en la formación de las cicatrices. [10] [11]

Los polímeros conductivos son una propuesta interesante para la aplicación neuronal. El cerebro está formado por millones de células, las neuronas, las cuales, son procesadores de información con un canal de entrada (dendritas), un órgano de cómputo (soma) y un canal de salida (axón), como se ve en la Figura 4. 3.

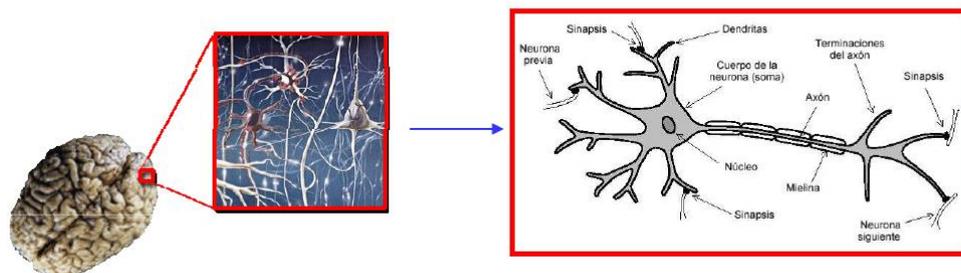


Figura 4. 3. Partes de una neurona.

Actualmente, son muchos los estudios que se centran en reparar el sistema nervioso central o regenerar el axón por medio de trasplantes celulares. Los biomateriales para una prótesis neuronal deben tener los siguientes aspectos: biocompatibilidad, electroactividad en un medio iónico, existencia de rango amplio de potencial para que al reaccionar no den lugar a productos tóxicos como la generación de radicales libres, además debe permitir la adhesión y proliferación de células estables a largo plazo evitando daño celular o retracción de las dendritas.

Los implantes en el sistema nervioso llevados a cabo hasta el momento han sido sensores y electrodos de estimulación, que han contribuido al tratamiento funcional de trastornos neurológicos como el Parkinson o dolores neuropáticos mediante la aplicación de pulsos cortos. [12]

En el caso de la traumatología también son muy buena opción los polímeros electroactivos, diferentes estudios han demostrado que estos polímeros tienen efectos positivos en diferenciación osteogénica. [11] [7] Los defectos en los huesos son causados por traumatismos, deformaciones de desarrollo, infecciones o extirpaciones de tumores.

Los sustitutos biológicos hacen uso de tres metodologías: los biomateriales, los factores de crecimiento y los cultivos celulares. Pueden hacer uso de los tres o solo emplear una para recuperar la funcionalidad. En la sustitución ósea lo más importante es el biomaterial, puesto que los huesos son los elementos estructurales del cuerpo humano y la función del implante será determinado por las propiedades mecánicas del biomaterial. [13]

Los implantes óseos deben resistir cargas mecánicas dependiendo del lugar donde se deben reemplazar. El estudio en este tipo de implantes debe centrarse en las propiedades mecánicas como el porcentaje de elongación, el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción, a la fatiga, a la fractura... intentando imitar al tejido óseo que va a sustituir.

Existen muchas investigaciones centradas en dispositivos y biomateriales para la asistencia circulatoria. Las bombas para la circulación tienen características mecánicas, existen programas con polímeros electroactivos para bombas de desplazamiento sanguíneo, son polímeros que en presencia de campos eléctricos se deforman, por ahora parece que el diseño de estas bombas protésicas sanguíneas tienen un comportamiento más parecido al del corazón natural.[14] El avance en la medicina regenerativa es muy importante para los pacientes con disfunción cardíaca progresiva, ya que, el infarto agudo de miocardio provoca una irreversible pérdida de células musculares cardíacas y la formación de una cicatriz no contráctil, por ello, se deben de desarrollar terapias que reconstruyan el tejido afectado y renueven la capacidad contráctil. [15]

#### **4.10. Biomateriales Utilizados**

Para este proyecto se ha usado principalmente el ácido poliláctico (PLLA) y la polivinilpirrolidona (PVP), ambos son polímeros sintéticos biocompatibles. El PLLA es un polímero hidrófobo mientras que el PVP es hidrófilo, absorbe mucha agua y es mucho más frágil. Por ello, al combinarlos en distintas proporciones se pueden obtener distintas propiedades según se requiera.

**4.10.1 Ácido poliláctico** Los polímeros derivados del ácido láctico tienen una gran importancia en las aplicaciones médicas por su biocompatibilidad y degradabilidad. El PLA es un polímero sintético termoplástico de la familia de los poliésteres alifáticos con estructura mostrada en la Figura 4. 4, para conseguir ciertas propiedades mecánicas y de degradación, debe exhibir un amplio espectro de propiedades físicas manteniendo su degradabilidad. [16]

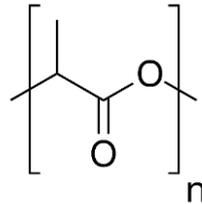


Figura 4. 4. Estructura molecular del ácido poliláctico.

Su cristalinidad está comprendida entre un 0% y un 40% en forma de copolímeros u homopolímeros lineales o ramificados, la temperatura de procesamiento ( $T_g$ ) puede ajustarse entre 60 y 125°C dependiendo de la proporción en la que estén los isómeros D y L en el polímero. El PLA puede tener una mucha o poca dureza, puede ser muy flexible, es muy resistente al rayado y el desgaste. La biorreabsorción se lleva a cabo por hidrólisis química empezando por una pérdida de peso molecular y seguida por una pérdida de masa, con descomposición en monómeros y fagocitosis por los macrófagos. Después de la solubilización, se degrada por lactatos y piruvatos, eliminándose en forma de dióxido de carbono principalmente por vía respiratoria.

Existen muchos caminos para mejorar las propiedades del PLLA. Se han llevado a cabo muchos esfuerzos para conseguir su copolimerización, por ejemplo, con el ácido poliglicólico para controlar la degradación cambiando la composición de ambos. Se han realizado muchos estudios combinando el PLLA con otros polímeros porque las mezclas son relativamente sencillas y más económicas que la síntesis de los copolímeros. En cuanto a la degradación del PLLA, este puede hidrolizarse fácilmente a ácido láctico mediante una reacción hidrolítica como se muestra en la Figura 4. 5.

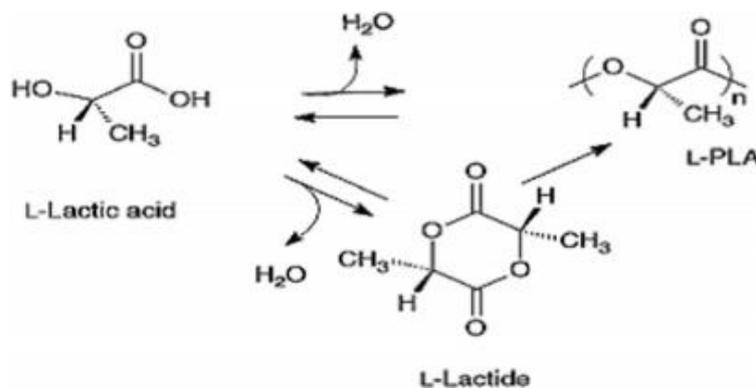


Figura 4. 5. Rutas de degradación del ácido poliláctico.

Los grupos carboxílicos terminales actúan catalíticamente para la degradación del polímero, esta degradación se lleva cabo de manera heterogénea siendo más rápida dentro de la estructura molecular que en la superficie. La autocatálisis tiene más influencia en el interior porque la degradación tiende a aumentar el número de extremos de la cadena de ácido carboxílico, estos son los catalizadores que provocan la hidrólisis del éster, y porque los oligómeros solubles más cercanos a la superficie pueden lixiviarse mientras que los que están en el núcleo permanecen atrapados. En disoluciones acuosas, la degradación procede a través de la hendidura aleatoria del enlace éster que se controla mediante los parámetros de constante de velocidad, cantidad de agua absorbida, coeficiente de difusión de los fragmentos de cadena dentro del polímero y solubilidad de los productos resultantes. La degradación hidrolítica del polímero sólido puede proceder de dos maneras distintas: un mecanismo es el de las reacciones superficiales o heterogéneas y otro de reacciones de erosión masivas u homogéneas. El primer tipo generalmente procede mucho más rápido que el otro por las razones expuestas anteriormente. [17]

**4.10.2. Polivilpirridona** Con estructura molecular visible en la Figura 4. 6. también se usa generalmente para la biomedicina, la bioquímica, la alimentación, la industria textil... porque se trata de un material con propiedades solubles, no tóxicas y con una elevada Tg. Por ello, las mezclas del PVP con otros polímeros también han sido protagonistas de diversos estudios, la combinación del PVP y el PLLA se espera que mejore la hidrofiliidad y las propiedades mecánicas. [16] El monómero vinilpirrolidona es carcinógeno y muy tóxico, pero en cambio su polímero es inocuo, a mediados del siglo XX se empleó como expansor de plasma sanguíneo cuando había déficit. Actualmente, se usa como aglutinante en comprimidos farmacéuticos, eliminándose del cuerpo sin que interactúe con él.

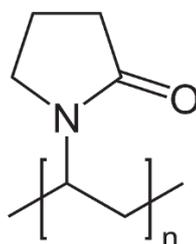


Figura 4. 6. Estructura molecular del polivinilpirridona.

**4.10.3. Polipirrol** En este trabajo experimental se ha polimerizado el polipirrol (PPY), el primer polímero conductor descubierto, se observa su estructura molecular en la Figura 4. 7. Se trata de un material que se ha demostrado en muchos estudios su biocompatibilidad. [18]

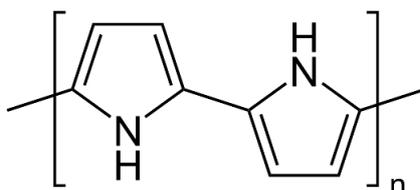


Figura 4. 7. Estructura molecular del polipirrol.

Este polímero electroactivo tiene una alta conductividad y estabilidad en estados oxidados, su reacción de oxidación es más sencilla que para otros polímeros electroactivos, es más soluble en agua y su coste es menor. Puede sintetizarse tanto de forma electroquímica como química, pudiendo ajustar sus propiedades en función de los materiales empleados para su síntesis. Se trata asimismo de un material muy versátil, con aplicaciones en los campos de baterías, biosensores, sensores de gas, condensadores y recubrimientos para evitar la corrosión. Los revestimientos de PPY tienen mucha estabilidad térmica con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas siendo muy estables. [19]

Otro polímero empleado para la síntesis de las partículas de polipirrol (PPY) es el alcohol de polivinilo (PVA), el cual, es uno de los polímeros pioneros en la preparación de matrices para la regeneración ósea porque presenta bajos niveles de toxicidad, flexibilidad, es hidrofílico, soluble en compuestos biológicos, alta adhesión en moléculas bioactivas, etc.

## 5. PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 5.1. Materiales

A continuación, se indican la serie de materiales que se han utilizado para conseguir el objetivo de este proyecto.

*5.1.1. Ácido poliláctico (PLLA)* Su fórmula química es  $(C_6H_4O_2)_x$ , es un polímero hidrófobo, a 250°C comienza su descomposición y tiene una densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup> (NatureWorks, referencia: 4042D). Sus propiedades relacionadas con la medicina regenerativa han sido expuestas en el apartado de la introducción, el PLLA es el compuesto principal de los soportes celulares 2D (films) que se han preparado en este proyecto.

*5.1.2. Polivinilpirrolidona* También conocido como polydone, povidone o PVP con un peso molecular de 10000 g/mol (Sigma-Aldrich, ref: PVP10). Su fórmula química es  $(C_6H_9NO)_x$ , su punto de fusión es 150°C, su PH en una disolución al 5% en agua está comprendido entre 3 y 7. Sus propiedades relacionadas con la medicina regenerativa también han sido expuestas en el apartado de la introducción.

*5.1.3. Diclorometano o cloruro de metileno (DCM)* Es empleado como disolvente para hacer los films de PVP y PLLA. Su fórmula molecular es  $CH_2Cl_2$ , con un peso molecular de 84.93 g/mol (Sigma-Aldrich, ref: 270997). Otras características importantes son: su punto de fusión a -97°C, la temperatura de ebullición a 40°C y la tasa de evaporación del 71%. El DCM es un disolvente muy usado industrialmente, en laboratorios, en limpiezas de pintura... por su rápida evaporación. La mitad de este disolvente es eliminado del aire en 53-127 días. No es soluble en agua, pero se puede encontrar en agua en cantidades muy pequeñas. Al emitirse al medio ambiente, puede dañar a la flora y la fauna.

**5.1.4. Cloruro de hierro (III)** En este experimento se usa para sintetizar las partículas de polipirrol (Sigma-Aldrich, ref: 157740). Es una sal de color marrón anaranjado, su fórmula química es  $\text{FeCl}_3$  con un peso molecular de 162.2 g/mol. Se encuentra en estado sólido porque tiene un punto de fusión de 304°C. La densidad relativa es 2.8 g/cm<sup>3</sup>. Es soluble en agua reaccionando muy exotérmicamente, resultando una solución ácida y muy corrosiva. Principalmente se usa como coagulante de aguas residuales para su tratamiento y en la industria electrónica para el grabado químico de placas de circuito impreso.

**5.1.5. Pirrol** También llamado AzoleDinyleniminelmidole, esta sustancia es fundamental para sintetizar las partículas de polipirrol (Sigma-Aldrich, ref: 131709). Es un compuesto orgánico aromático y heterocíclico, con una muy baja basicidad. Su fórmula química es  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , es un líquido de color marrón oscuro con peso molecular de 67.09 g/mol y soluble en agua. Su punto de fusión es a -23°C, el punto de ebullición es a 131°C y el punto de inflamación a copa cerrada es de 36°C.

**5.1.5. Polipirrol(PPY)** Estas partículas de polipirrol comerciales nos sirven para comparar con las que se sintetizan (Sigma-Aldrich, ref: 577030). Estas tienen una conductividad de 10-50 S/cm, son insolubles en el agua y su fórmula química es  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ .

**5.1.6. Agua** Se usa para sintetizar las partículas de pirrol, como disolvente para realizar el film de PVP y para lavar el material. Es un compuesto químico inorgánico, inocuo, incoloro... es fundamental para todas las funciones de nuestro organismo. El agua tiene buenas capacidades como solvente y termorregulador por tener un calor específico elevado, una constante alta dieléctrica y un grado de vaporización elevado. Su densidad es 1 g/cm<sup>3</sup>, su peso molecular de 18.015 g/mol, la temperatura de fusión de 0°C y de ebullición a 100°C.

**5.1.7. Alcohol de polivinilo (PVA)** También llamado poly (vinyl alcohol) (PVOH) con un rango de peso molecular de 13000 hasta 23000 g/mol (Sigma-Aldrich, ref: 348406). Es una sustancia sólida con un punto de fusión de 200°C, es incoloro y tiene una forma cristalina. Su densidad es de 1.269 g/cm<sup>3</sup>. Se usa para muchas aplicaciones industriales por tener una excelente capacidad de adsorción de sustancias polares, ser soluble en agua, biodegradable, no ser tóxico, tener una alta resistencia y ser muy flexible.

**5.1.8. Nitrógeno líquido** Para este proyecto experimental se ha utilizado para cortar las muestras criogénicamente y poder ver su interior en el FE-SEM y para condensar los gases y evitar estropear la bomba del desecador (Carburos metálicos). Es un líquido diatómico inoloro e incoloro. No es tóxico, aunque en estado gaseoso es un gas inerte y la exposición a grandes cantidades de este gas podría desplazar el oxígeno y provocar asfixia. El nitrógeno se encontraba en estado líquido, consigue alcanzarlo al estar a una temperatura menor a la de ebullición (-195.8°C a 1 atm), lo que permite conseguir temperaturas muy bajas para conseguir la condensación de los gases y el corte criogénico.

**5.1.9. Acetona** En este trabajo se usa para la limpieza del material. Es un líquido hidrofílico volátil y muy inflamable (Scharlau, ref:AC0306025P\_ES). Su masa molecular es de 58.08 g/mol. Su punto de fusión y ebullición son -95°C y 56°C, respectivamente.

**5.1.10. Etanol** El etanol es empleado para realizar el último lavado de las partículas de PPY y para la limpieza del material. Es un líquido incoloro muy volátil y altamente inflamable. Es soluble en agua y en muchos otros disolventes (Scharlau, ref: ET0002\_ES). Tiene un peso molecular de 18.015 g/mol, una densidad de 0.789 g/mol, su temperatura de fusión es -114°C y la de ebullición es 78.3°C.

## 5.2. Procedimiento Experimental

**5.2.1. Preparación partículas polipirrol (PPY)** Las partículas de polipirrol se van a realizar con las siguientes proporciones PVA 1.25%wt, la concentración de pirrol a 0.1 M y la relación molar entre tricloruro de hierro y pirrol de 2.3. El peso molecular del PVA que se dispone está comprendido entre 13000 y 23000 g/mol, el pirrol tiene una calidad de reactivo del 98% y el FeCl<sub>3</sub> del 97%.

La elección de esas proporciones se ha basado en los artículos de H. Yoon et al. [20] y S. Kim et al. [21], en el primer artículo para un peso molecular de PVA de 13000 g/mol emplea distintos porcentajes en peso de PVA desde 1.25 hasta 7.5, resultando un diámetro más grandes las de 1.25% en peso. También estudia los distintos tamaños en función de la relación molar entre tricloruro de hierro y pirrol desde 2.3 hasta 6.9 obteniendo esferas más grandes para la relación mayor. El otro artículo también estudia las diferentes proporciones de PVA y la concentración de pirrol, obteniendo las mismas conclusiones y que, a más concentración de monómero más grandes son las partículas. Como el pirrol se trata de un monómero caro se ha decidido usar la concentración molar menor, la de 0.1M, la relación molar de 2.3 y 1.25% en peso de PVA sobre agua.

Al ser 1.25% en peso de PVA, se disuelve 1.25 gramos de PVA en 100 gramos de agua destilada, se asume 1 g/ml de densidad de esta. Al partir de 100 ml de agua destilada, sabiendo que el peso molecular del pirrol es de 67.09 g/mol:

$$M = \frac{\text{masa}}{PM \cdot V} \rightarrow 0.1 \frac{\text{mol}}{L} = \frac{\text{masa}}{67.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.1L} \rightarrow \text{masa de pirrol } 0.6709 \text{ gramos}$$

Como la densidad del pirrol es 0.967g/ml  $\rightarrow 0.6709 \text{ gramos} \cdot \frac{1\text{ml}}{0.967\text{g}} = 0.694 \text{ ml de pirrol}$

$$\frac{[FeCl_3]}{[\text{pyrrole}]} = 2.3 \rightarrow \frac{[FeCl_3]}{0.1M} = 2.3 \rightarrow [FeCl_3] = 0.23M$$

$$0.23 \frac{\text{mol}}{L} = \frac{\text{masa}}{162.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.1L} = 3.73 \text{ gramos de } FeCl_3$$

Se empieza disolviendo el PVA en agua en un frasco de pyrex de 250 ml de capacidad y se introduce en un horno a 80-90 °C durante 72h hasta que se observa su homogeneidad, se añade el cloruro de hierro (III) y se agita durante una hora a 400 rpm, a temperatura ambiente. La disolución cambia a color naranja como se observa en la Figura 5. 1. Por último, se añade el pirrol y se polimeriza a temperatura ambiente durante 4 h a 400 rpm de agitación, la disolución se vuelve negra como se visualiza en la Figura 5. 2.



Figura 5. 1. Preparación de las partículas de PPY, después de añadir el cloruro de hierro (III).



Figura 5. 2. Preparación de las partículas de PPY, después de añadir el pirrol.

### Mecanismo de polimerización del polipirrol

Es difícil investigar el proceso de polimerización del polipirrol etapa por etapa, ya que, la polimerización ocurre rápidamente. Es fácil de preparar por técnicas electroquímicas y químicas, cambiando el anión dopante que se introduce en la síntesis se puede cambiar la carga superficial del mismo. Se ha estudiado la síntesis con el oxidante de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , en este trabajo se procede a polimerizar usando el  $\text{FeCl}_3$  como oxidante en una disolución acuosa. La tasa de polimerización del PPY está determinada por la velocidad de reacción inicial de la transferencia de electrones. En la Figura 5. 3 se pueden observar las reacciones de polimerización. [22]

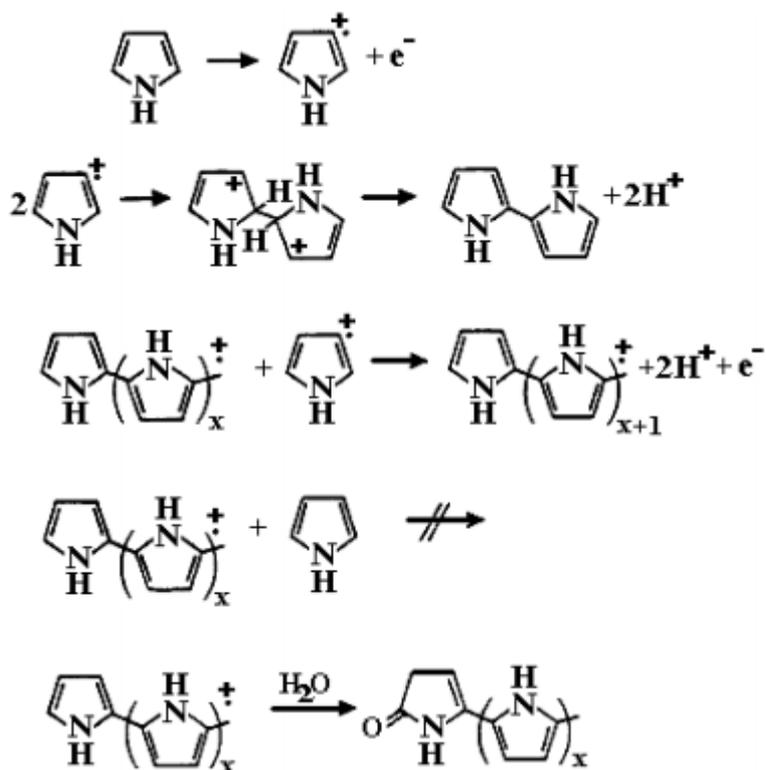
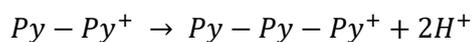
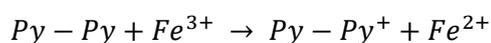
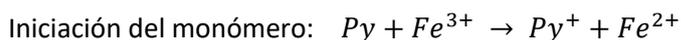


Figura 5. 3. Polimerización química del polipirrol.

Para la síntesis con  $\text{FeCl}_3$ , sabiendo que Py es el pirrol:



Tras la polimerización, se introduce parte de esta mezcla en tubos cónicos para centrifuga Falcon de 50 ml para centrifugar la disolución. Tras 40 minutos a 5000 rpm (Figura 5. 4) las partículas de PPY precipitan. Se elimina el resto de la disolución y se realizan tres lavados con agua destilada y uno con etanol, mezclando de nuevo las nanopartículas con agua/etanol y volviendo a centrifugarlas a 5000 rpm durante 40 minutos.



Figura 5. 4. Centrifuga con las revoluciones y los minutos para un lavado de las partículas.

El último lavado se hace con etanol porque después estas partículas se introducen en una disolución con DCM, que es inmisible con agua. Se ha usado el etanol como disolvente común para conseguir que estas partículas puedan dispersarse en la disolución de DCM que se utiliza para la síntesis de la matriz polimérica cargada con partículas de polímero conductor y la preparación de los films PVP/PLLA/PPY.

Para analizar el polvo PPY se dispersan las partículas en etanol y se vierten sobre una placa Petri, para que se evapore el etanol. Al sacar el polvo pegado en la placa se aprecia que es un polvo muy volátil.

**5.2.2. Preparación films** Se preparan cinco films de polivilpolipirrolidona (PVP) y ácido poliláctico (PLLA) en diferentes proporciones: 100%PVP/0%PLLA, 70%PVP/30%PLLA, 50%PVP/50%PLLA, 30%PVP/70%PLLA y 0%PVP/100%PLLA mediante la técnica denominada “*solvent casting*” o evaporación de solvente.

Para ello es necesario elegir un disolvente común a ambos compuestos como el diclorometano (DCM) [23]. Para preparar un soporte 2D se vierten 20 gramos de disolución en una placa Petri para que se evapore el disolvente, como el DCM se evapora muy rápido hay veces que el film no tiene una estructura homogénea, por ello, se preparan 50 g de cada disolución por si se debe repetir.

Se empieza preparando 150 gramos de disolución de PVP y 150 gramos de disolución de PLLA en un frasco de laboratorio de vidrio borosilicatado pyrex de 250 ml que se tapa con un tapón de polipropileno y se envuelve con parafilm para que no se evapore el disolvente. Se prepara una disolución de 5% en peso respecto al disolvente, partiendo de 7.5 g de cada polímero y 150 g de

DCM. Se coloca un imán en el interior y se deposita el bote sobre un agitador magnético, como se observa en la Figura 5. 5, durante 24 horas para asegurar la completa disolución de los polímeros.

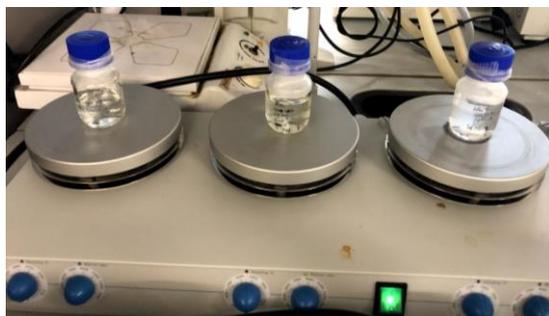


Figura 5. 5. Tres frascos de pyrex en agitación envueltos con Parafilm.

Tras la completa disolución de los polímeros, se preparan las tres mezclas de ambas disoluciones en frascos de vidrio borosilicatado pyrex de 50 ml de capacidad. A continuación, se muestra la TABLA 1, donde aparecen las cantidades necesarias de cada una de las disoluciones para la preparación de las mezclas.

TABLA 1. Masa necesaria para preparar 50 g de cada una de las mezclas.

Porcentaje de mezcla	Masa de disolución de PVP (g)	Masa de disolución de PLLA (g)
<b>70PVP/30PLLA</b>	35	15
<b>50PVP/50PLLA</b>	25	25
<b>30PVP/70PLLA</b>	15	35

En el caso del sustrato de PVP al ser muy frágil y al evaporar muy rápido el DCM, no se consigue extraer un film. Por ello, se usa como disolvente agua Mili-Q. Se sigue el mismo procedimiento indicado anteriormente: en un bote de vidrio de 50 ml se pesan 2.5 gramos de PVP y 50 ml de agua Mili-Q y se agita durante 24h para su completa disolución.

Una vez preparadas las cinco disoluciones y tras 24h de agitación, se vierten 20 g en placas Petri de 8 cm de diámetro y se tapan con papel de aluminio como puede observarse en la Figura 5. 6.



Figura 5. 6. Dos placas Petri con la disolución, una cubierta con papel de aluminio.

En el caso del PVP, disuelto en H<sub>2</sub>O, se usa una placa Petri de teflón PTFE para que se pueda extraer mejor tras la evaporación del solvente. Estas placas Petri se dejan bajo una campana de gases a temperatura ambiente para que se evapore el disolvente. En el caso del DCM, en 12 horas se ha evaporado el disolvente y se puede extraer el film, pero para el caso del agua se demora alrededor de 72 horas.

Se ha comprobado que para obtener films con mejores características en cuanto a homogeneidad y manipulación y más fáciles de extraer es mejor que se evaporen con papel de aluminio con agujeros que con la tapa de la placa Petri, de forma que la evaporación del solvente es más lenta. En la Figura 5. 7. se muestra el aspecto de los films preparados en función del ratio de los dos polímeros.



Figura 5. 7. De izquierda a derecha film de 100PVP, 70PVP/30PLLA, 50PVP/50PLLA, 30PVP/70PLLA y 100PLLA.

**5.2.3. Preparación films con polipirrol** Después de obtener los cinco films de PVP y PLLA, se ha observado que el film 30PVP/70PLLA es el que mejor características presenta desde el punto de vista de flexibilidad y manipulación, como puede percibirse en la Figura 5. 7, por lo que este ratio es el elegido como matriz polimérica en la serie films cargados con distintos porcentajes de partículas de PPY.

Se preparan cuatro films de 30PVP/70PLLA con un 5%, 10%, 15% y un 20% de PPY respecto al peso de los polímeros. Primero se prepara la mezcla de la misma manera que en el apartado anterior, en la TABLA 2 se muestran los pasos y las cantidades necesarias.

TABLA 2. Pasos para la preparación de la mezcla 30PVP/70PLLA al 5% en peso de DCM para elaborar los films con polipirrol.

<b>Primer paso:</b> Preparación de dos disoluciones	5 g de PVP en 100 g de DCM (frasco de 100ml)	Agitación 400rpm24h
	9 g de PLLA en 180 g de DCM (frasco de 250ml)	
<b>Segundo paso:</b> Mezcla de las dos disoluciones del paso anterior en un frasco de 250 ml	75 g de la disolución de PVP + 175 g de la disolución de PLLA	Agitación 400rpm24h

Una vez preparada la mezcla se añade el polipirrol, a continuación, en la TABLA 3 se muestran las cantidades de polipirrol para cada porcentaje.

TABLA 3. Cantidades de PPY para preparar los films de polipirrol.

Disolución	Cantidad de disolución de 30PVP/70PLLA al 5% en peso de DCM	Cantidad de PPY	Agitación
30PVP/70PLLA 5%PPY	50 g (frasco de 50 ml)	0.125 g	24h 400 rpm
30PVP/70PLLA 10%PPY	50 g (frasco de 50 ml)	0.250g	24h 400 rpm
30PVP/70PLLA 15%PPY	50 g (frasco de 50 ml)	0.375 g	24h 400 rpm
30PVP/70PLLA 20%PPY	50 g (frasco de 50 ml)	0.500 g	24h 400 rpm

Una vez homogéneas, se vierten 20 gramos de cada una de ellas en placas Petri de 8 cm de diámetro, se tapan con papel de aluminio y en 12 horas el disolvente se evapora pudiendo extraer los cuatro films (Figura 5. 8) **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Los films con 15% y 20% de PPY cuestan más de obtener y se observa que son menos homogéneos.



Figura 5. 8. Una serie de films de 30PVP/70PLLA con partículas de PPY de izquierda a derecha 20%, 15%, 10% y 5% de PPY.

Se prepara también un film con 5% de PPY comercial (Sigma-Aldrich) para compararlo con las técnicas de caracterización, se siguen los mismos pasos que los explicados anteriormente.

**5.2.4. Preparación films para caracterización** Una vez obtenidos los films es importante introducirlos en un desecador con una bomba de vacío a temperatura ambiente para eliminar los restos de solvente que puedan haber quedado y evitar que se humedezcan, ya que, el PVP es hidrofílico y si absorbe mucha agua puede alterar los resultados de caracterización. Para evitar que los vapores del solvente lleguen al motor de la bomba de vacío y produzcan una avería es necesario condensar los vapores mediante N<sub>2</sub> líquido antes de encender la bomba en un tubo condensador. Lo mejor para conseguir eliminar los restos de disolvente y de humedad es hacer periodos de una hora con la bomba en marcha y una hora apagada, sin romper el vacío.

Debe dejarse 48 horas en este desecador (el montaje puede observarse en la Figura 5. 9) y posteriormente se pueden guardar las muestras en un desecador de plástico con gel de sílice y en vacío para evitar la hidratación de los films.

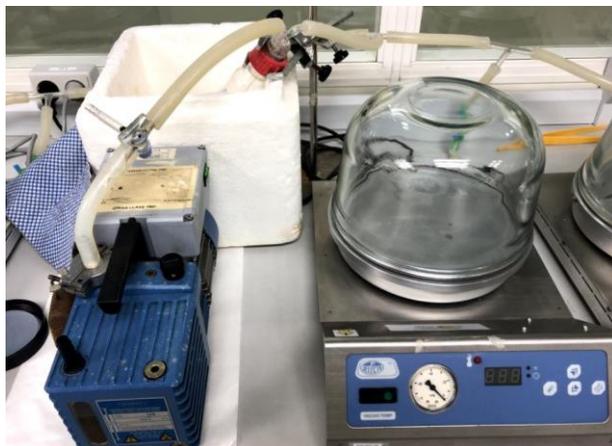


Figura 5. 9. Desecador con una bomba de vacío y tubo condensador.

### 5.3. Técnicas de Caracterización

**5.3.1. Termogavimetría (TGA)** Se trata de un método de análisis de muestras orgánicas, inorgánicas y sintéticas en la que se registra la ganancia o pérdida de masa en función de la temperatura. Las medidas dan información sobre fenómenos físicos, como cambios de fase, absorción, adsorción y desorción. [24] En la Figura 5. 10 se puede observar el equipo de TGA que dispone el CBIT.

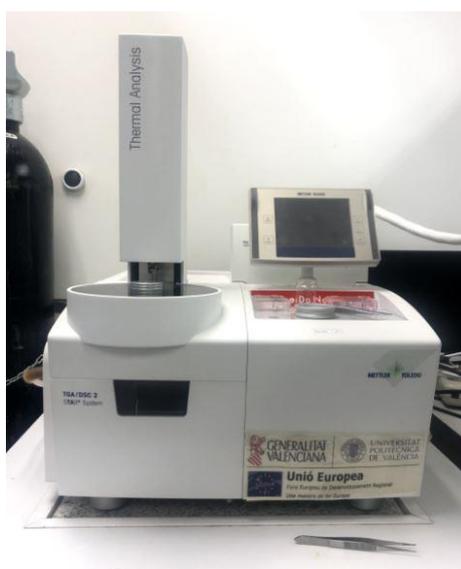


Figura 5. 10. Equipo de termogavimetría del CBIT.

Uno de los usos de este aparato es el análisis termogravimétrico dinámico, que es el que se va a emplear para caracterizar las muestras. Se trata de someter los materiales a una velocidad de calentamiento constante para un rango de temperatura concreto. Así se evalúa la estabilidad térmica de un material, si éste es térmicamente estable no se observará ningún cambio importante en la masa. Por lo tanto, el TGA proporciona la temperatura de uso del material porque muestra la temperatura de degradación cuando hay un cambio significativo en la masa. Este instrumento es muy utilizado para analizar materiales cerámicos y poliméricos. Los polímeros, que son los materiales de este trabajo suelen fundirse o degradarse antes de los 200°C, pero hay otros más estables que soportan los 300°C e incluso los 500°C en gases inertes.

#### Preparación de las muestras para TGA

Para TGA es importante tener las muestras guardadas con vacío al menos un día antes de su caracterización para evitar su hidratación.

Las muestras se introducen en crisoles de platino, los cuales deben limpiarse antes de ser usados. Por ello, con un mechero de gas y unas pinzas se queman los crisoles uno por uno para eliminar los restos de material y se sumergen en ácido acético o acetona, se tapan y se colocan en un baño con ultrasonidos durante 15 minutos. Después se vuelven a quemar los crisoles y una vez limpios se introducen en el equipo para que este los pese sin muestra. Una vez el equipo ha obtenido la masa de cada crisol vacío, se introducen las muestras, de unos 4 a 6 mg, colocando un crisol adicional vacío para obtener una medida de referencia sin material (blanco).

En el caso de las partículas de PPY, al ser un polvo muy volátil se introducen las nanopartículas y un poco de etanol, y se deja evaporar durante una hora, para asegurar que el polvo se queda pegado en las paredes del crisol.

#### El programa empleado en TGA

Para la medida de las muestras preparadas en el presente TFG, se han utilizado crisoles de platino de 70 µl. Se programa una isoterma de un minuto a 30°C y se añade una rampa hasta alcanzar los 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La medida se realiza bajo una atmósfera inerte de nitrógeno programando el caudal a 50 ml/min.

Los datos obtenidos tras el análisis del equipo son las temperaturas frente a las masas y la primera derivada de esta medida.

**5.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)** Se trata de una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es sometida a ciclos isotérmicos o a una tasa de calentamiento o enfriamiento constante en un determinado intervalo de temperatura. [25]

A partir de esta técnica se pueden determinar parámetros termofísicos como las capacidades caloríficas en función de la temperatura, transiciones de estado y cambios de fase.

Todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía pueden ser medidos por el DSC; las más importantes son: medida de la capacidad calorífica aparente,

determinación de temperaturas como transición vítrea, cristalización, transformaciones poliméricas, fusión, ebullición, sublimación, isomerización, descomposición...

El equipo utilizado para la medida (Figura 5. 11) dispone de dos cápsulas: una contiene la muestra a analizar y la otra está vacía para que sirva de referencia. Se usan dos calefactores, uno para cada cápsula, que gracias a un sistema de control corrige si existen diferencias de temperaturas al producirse un proceso exotérmico o endotérmico aportando más o menos calor a la muestra de referencia.[26] Por ejemplo, si la muestra experimenta un proceso exotérmico como la cristalización, la muestra no requerirá tanto aporte de calor como para la de referencia. El equipo es capaz de medir la cantidad de calor absorbido o desprendido en todas las transiciones.



Figura 5. 11. Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del CBIT.

#### Preparación de las muestras para DSC

Para medir con DSC se emplean crisoles de aluminio de alta pureza de 30  $\mu$ l para conseguir la máxima conductividad térmica y así lograr la temperatura programada fácilmente. Con una balanza de precisión se pesa y se anota la masa de la tapa y el crisol de aluminio por separado, después se tara el crisol, se añade la muestra, con una masa de 4 a 7 mg y se anota la masa. Con una prensa se consigue tapar herméticamente el crisol y se pesa junto con el aluminio restante que queda al prensarlo. Se compara el peso obtenido con el de la suma de todos los pesos medidos anteriormente para asegurar que no se ha perdido masa de la muestra durante la preparación.

#### El programa empleado en DSC

El método usado para medir las muestras consta de siete etapas:

1. Enfriar desde los 30°C hasta 0°C sin importar la velocidad de enfriamiento.
2. Isotherma a 0°C durante 5 minutos, así se consigue estabilizar la temperatura.
3. Calentar desde 0°C hasta los 200°C a una velocidad de 20°C/min. Esta curva muestra en qué estado están las muestras después de su síntesis y funde la fase cristalina, en caso de haberla.
4. Mantener 10 minutos a 200°C para estabilizar la temperatura, finalizar la fase de fusión y borrar la historia térmica.

5. Enfriar desde 200°C a 0°C a 20°C/min. Para analizar los procesos de transición vítrea y la posible cristalización.
6. Isotherma a 0°C durante 5 minutos para estabilizar la temperatura.
7. Calentar de 0°C hasta 200°C a 20°C/min, para obtener la transición vítrea durante el calentamiento y en el caso de que haya cristalizado en el enfriamiento se observa la fusión de los cristales.

Al terminar el programa se enfría hasta temperatura ambiente, en este equipo también es necesario medir un blanco (capsula vacía). A partir de esta medida se obtendrá la línea base de la medida final.

**5.3.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)** La espectroscopía FTIR tiene una amplia variedad de posibilidades de uso para análisis de laboratorio, control de calidad, etc. Con este equipo (Figura 5. 12) se pueden identificar los grupos funcionales de muchos compuestos como los orgánicos y los polímeros.

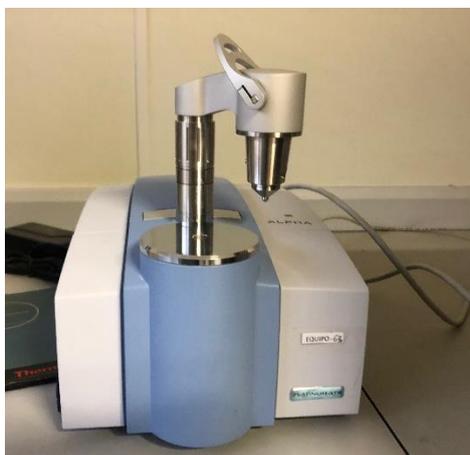


Figura 5. 12. Equipo FTIR (CBIT).

FTIR significa infrarrojos por transformada de Fourier, uno de los mejores métodos de la espectroscopía de infrarrojos. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de esta es absorbida por la muestra y otra la atraviesa, o sea, la transmite. Esta señal, denominada la “huella”, es un espectro molecular de la muestra y es captada por el detector. EL equipo absorbe la onda infrarroja de acuerdo con los enlaces químicos y estructurales de las moléculas. Cada grupo de átomos tiene una huella espectral distinta, de esta manera se puede conocer de qué está compuesto el material analizado.[27]

#### Preparación de las muestras para FTIR

Este equipo no requiere ninguna preparación previa, sólo se debe limpiar el cristal y el cabezal con un papel húmedo antes de cada medida. Al bajar el cabezal una vez puesta la muestra sobre el cristal hay que comprobar que el punto rojo quede en el centro del círculo, en caso contrario hay que regularlo hasta conseguirlo.

### El programa empleado en FTIR

En el programa se selecciona que mida la transmitancia, una medida cualitativa. Primero se mide una señal referencia sin bajar el cabezal y después las muestras una por una. Se obtiene una gráfica de longitud de onda frente a la transmitancia.

**5.3.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)** Las siglas provienen de “Field Emission Scanning Electron Microscope” (Figura 5. 13.). Es un microscopio electrónico de barrido que obtiene las imágenes correspondientes a la emisión de los electrones secundarios o retrodispersados tras la interacción de un haz de electrones con la muestra. Este haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y. FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, permitiendo trabajar a bajos potenciales (entre 0.02 a 5kV).



Figura 5. 13. Equipo FE-SEM instalado en el Servicio de Microscopía de la UPV.

Para medir en este microscopio electrónico es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, estos se aceleran en una columna del propio equipo aplicando una diferencia de potencial. Los electrones salen del cañón y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva para que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible para conseguir una mejor resolución. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra. La energía que pierden los electrones al “chocar” contra la muestra puede hacer que otros salgan despedidos, estos son los electrones secundarios, que son con los que se consigue la imagen.[28]

### Preparación de las muestras para FE-SEM

Las muestras se colocan sobre un soporte que se introduce en la cámara del microscopio, sobre él se pega una cinta conductiva adhesiva de carbón donde se colocan las muestras. Para observar las partículas de PPY sólo hay que depositarlas sobre esta cinta. Para las muestras 2D (films) se preparan dos muestras de cada uno de los materiales a analizar. Se analiza la superficie de la muestra y la sección transversal, la cual, se obtiene mediante un corte criogénico (sumergiendo la muestra en nitrógeno líquido y realizando una fractura).

Una vez preparadas y colocadas sobre el soporte, se realiza un recubrimiento de platino para conseguir que la superficie de la muestra sea conductora. Tras este proceso, las muestras se encuentran preparadas para introducirlas en FE-SEM. En la figura pueden observarse las muestras tras el proceso de preparación (Figura 5. 14).



Figura 5. 14. Muestras preparadas para el equipo FE-SEM.

#### Parámetros de medida en FE-SEM

Para observar con el microscopio las partículas de PPY se programa 1.5kV de EHT y de ESB 500V, se amplía y enfoca para obtener una buena imagen de las partículas en general y otra para poder hacer una aproximación del diámetro de estas. Como las partículas comerciales (Sigma-Aldrich) tienen distintos diámetros a las sinterizadas las imágenes se obtienen a distintas magnitudes. PPY sintetizadas: 10k y 100k aumentos y PPY comerciales: 5k y 20k aumentos.

En cuanto a los films, se quiere una imagen superficial a una escala de 1000 aumentos y dos imágenes del interior gracias al corte criogénico a 250 y 5000 aumentos con un voltaje de 2kV de EHT y 500V ESB. Los films electro conductivos a 1000 y 10000 aumentos para poder distinguir las partículas dispersadas.

**5.3.5. Espectroscopía dieléctrica (DRS)** La conductividad de los materiales sintetizados tras la incorporación de las nanopartículas electroactivas se han medido mediante un equipo de espectroscopía dieléctrica. (Figura 5. 15). El equipo proporciona los valores de la constante dieléctrica y tangente de pérdidas. Este dispositivo emplea el método de placa paralela, el material a medir se sitúa entre dos electrodos para formar un condensador.



Figura 5. 15. Dispositivo de prueba para material dieléctrico del departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV.

#### Preparación de las muestras para espectroscopía dieléctrica

Para medir la conductividad del material es importante que las muestras hayan estado en vacío previamente, ya que, si las muestras absorben mucha agua, como es el caso del PVP, alterara los resultados debido a la alta conductividad del agua.

El soporte bidimensional tiene que ser más grande que un círculo de 5 mm de diámetro, ya que, el electrodo escogido para la medida es de ese tamaño. Los films se introducen entre los dos electrodos y se ajustan para asegurar que queden paralelos.

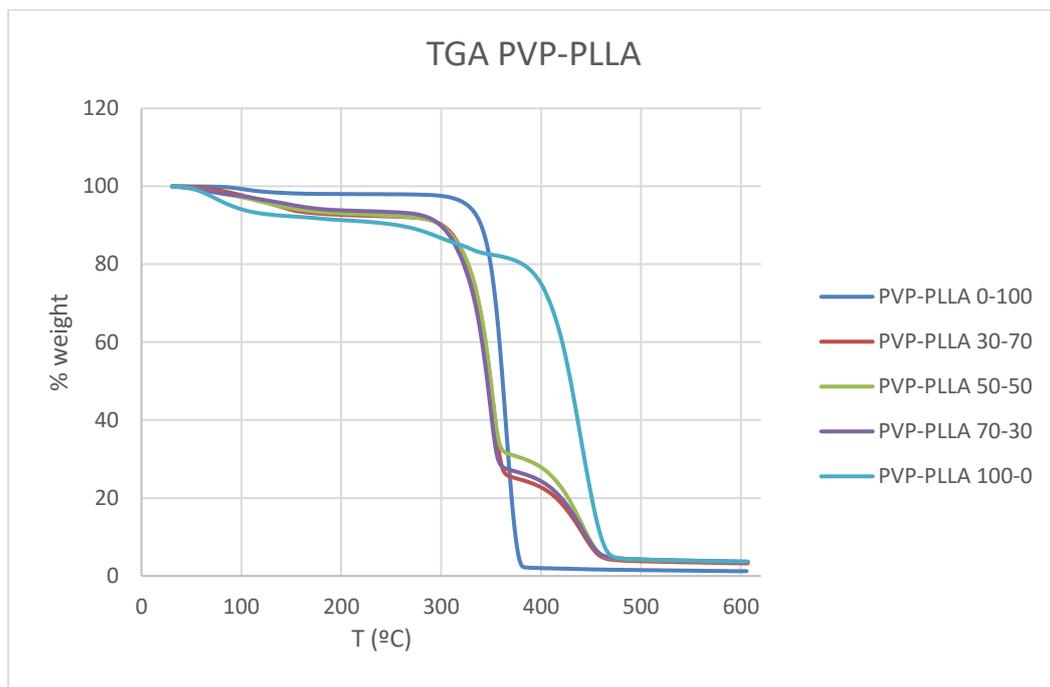
#### Programa empleado en el dispositivo de material dieléctrico

El equipo se programa a 1V para obtener un circuito equivalente del material desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas; en este caso se ha elegido como circuito equivalente un circuito en serie formado por una resistencia y un condensador (Cs/Rs). Se han realizado un total de 10 medidas, las cuales, se van mostrando en pantalla. Se va cambiando el valor de la frecuencia empezando por 20 Hz hasta 20 KHz, eligiendo valores intermedios. Cada muestra se mide dos veces en zonas distintas para comprobar la homogeneidad de la muestra. El valor obtenido en la medida es la media aritmética de ambas medidas.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. Termogravimetría (TGA)

Estos son los resultados obtenidos con el equipo de termogravimetría para las muestras con distintas proporciones de PVP y PLLA. La Gráfica 1 representa el porcentaje de peso, siendo 100% el peso a 30°C, frente a la temperatura.



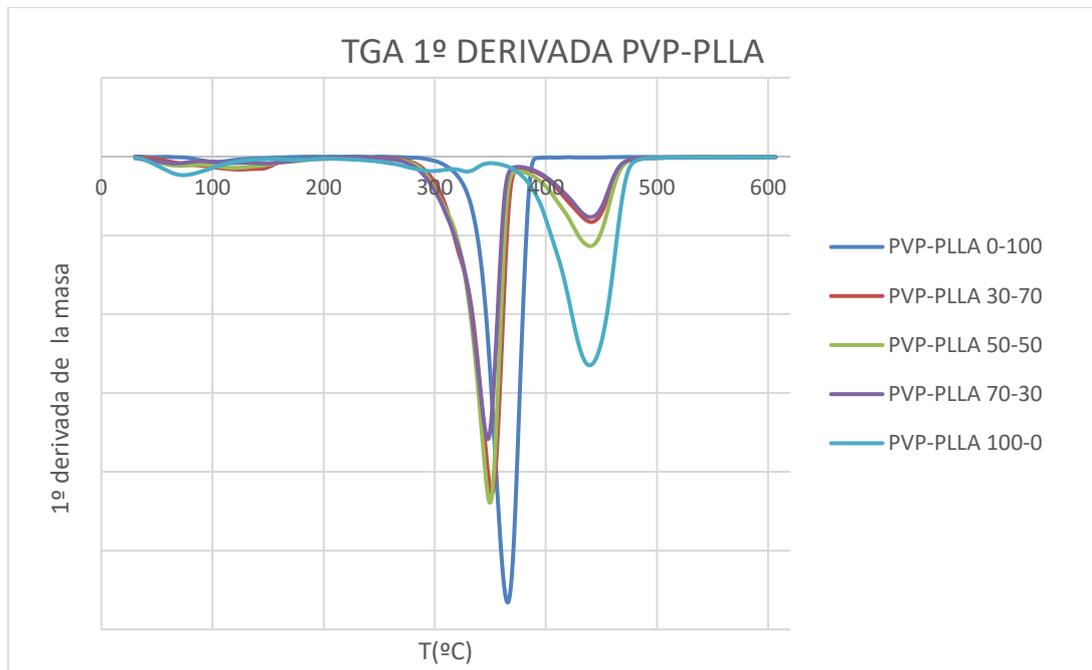
Gráfica 1. Representación de los datos obtenidos por termogravimetría para los films de PVP-PLLA, temperatura frente al porcentaje de peso.

En primer lugar, se observa una pérdida de peso sobre los 100°C, asociada a la evaporación del agua retenida (humedad). El film con más pérdida de agua es el compuesto hidrofílico, PVP, que absorbe mucha agua (incluso del ambiente).

El soporte de PLLA pierde masa de manera abrupta a los 300°C; en cambio, el film de PVP sobre los 300°C se degrada parcialmente y finalmente se acaba de degradar a partir de los 400°C. El comportamiento de ambos soportes es el esperado y coherente con los resultados obtenidos en artículos como D. Doganay et al [29].

En las mezclas se observan dos fases asociadas a cada uno de los materiales por separado, ya que, empiezan a degradarse a menos temperatura que el PLLA porque a esos grados se degrada el PVP. A partir de los 300°C tienen una gran pérdida de masa como se comporta el PLLA y en la segunda fase de degradación del PVP se observa como las mezclas tienen una pérdida de peso menos abrupta.

La Gráfica 2 representa la primera derivada del peso frente a la temperatura, los picos indican la temperatura de degradación del material.

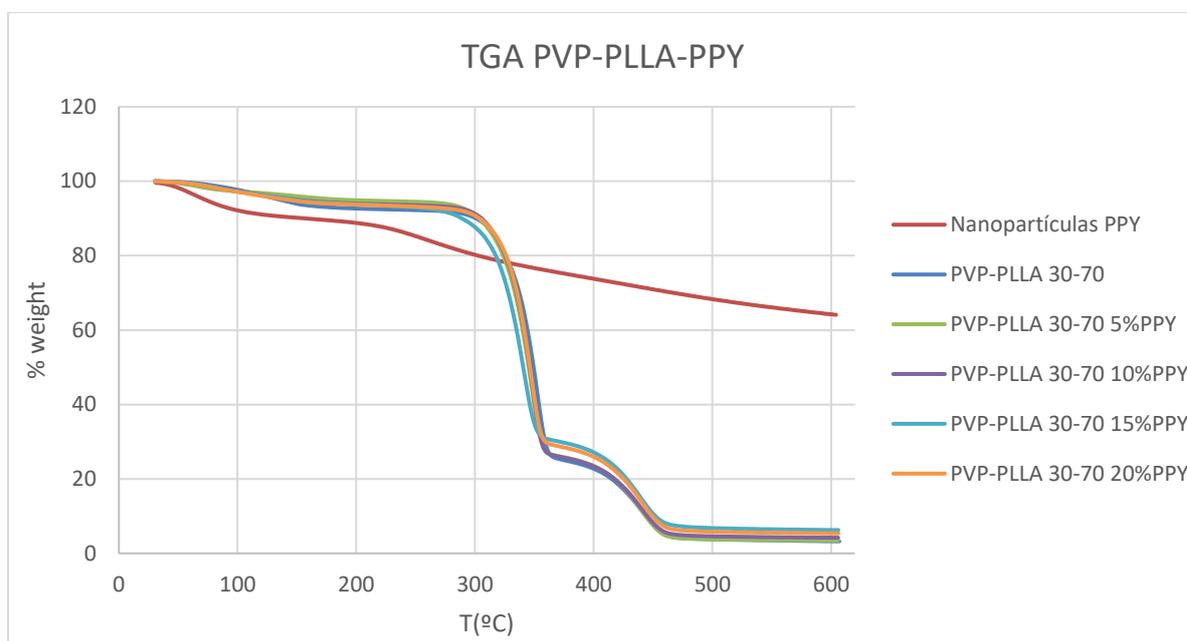


Gráfica 2. Representación de los datos obtenidos por termogravimetría, temperatura frente a la derivada del porcentaje de peso.

Por lo tanto, la temperatura de degradación del PLLA se obtiene a los 363°C y el PVP a 432°C, las mezclas presentan dos picos. El primer pico para las mezclas es a 347°C que no coincide exactamente con el pico observado en la muestra de PLLA porque antes de esta temperatura puede observarse el comienzo de la degradación del PVP. El segundo pico, más pronunciado, coincide para todas las mezclas con la degradación del PVP, ya que, a los 432°C el PLLA se ha degradado completamente.

A pesar de tener diferentes porcentajes de polímero en las mezclas no se aprecia un comportamiento proporcional a estas, por tanto, puede concluirse que los materiales presentan características de los dos.

Los resultados obtenidos con las matrices PVP-PLLA con distintos porcentajes de las nanopartículas de PPY sintetizadas puede observarse en las Gráfica 3 y Gráfica 4.

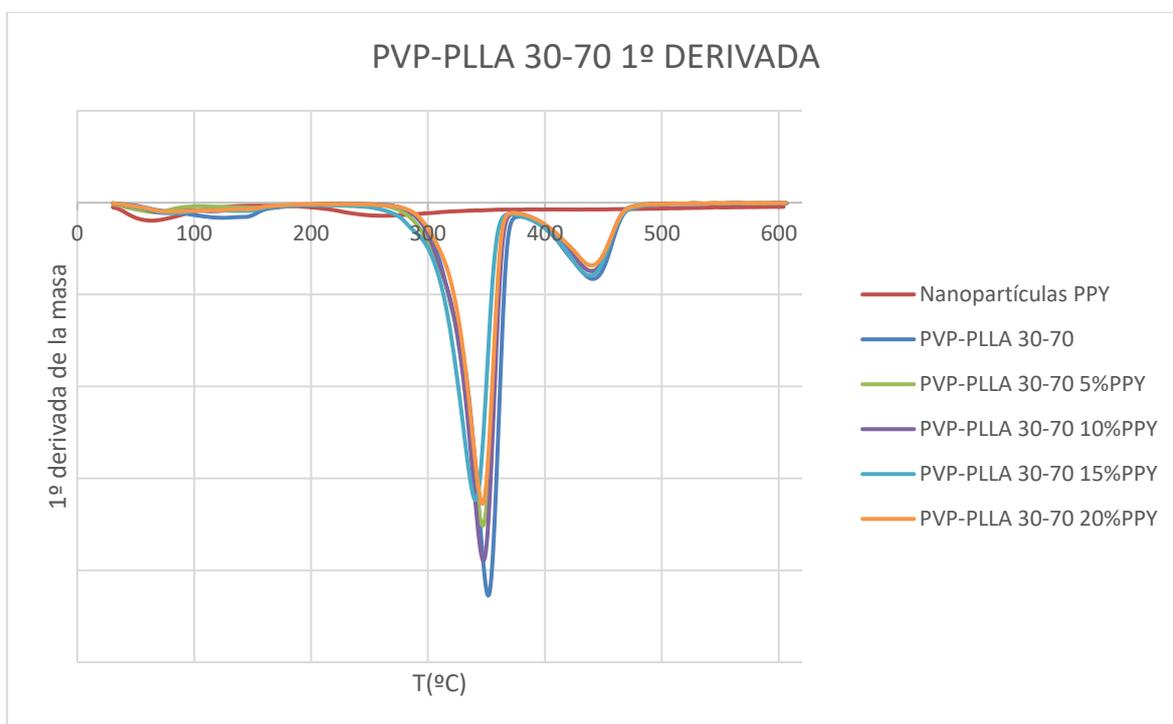


**Gráfica 3. Resultados de termogavimetría para los films PVP-PLLA 30-70 con distintos porcentajes de PPY y para las nanopartículas sintetizadas de PPY.**

En la Gráfica 3 se observa que las nanopartículas de PPY sintetizadas no acaban de degradarse a los 600°C manteniendo más del 60% de su masa, comparando con artículos publicados en revistas científicas, se observa que se comporta de manera muy similar a éstos como en el artículo de M. F. Ghadim et al. [30]

No se aprecian muchas diferencias entre los films con distintas proporciones de PPY, incluyendo el film sin partículas electroactivas. No obstante, en los soportes con más porcentaje de polipirrol (15% y 20%) se aprecia una desviación respecto al resto. A temperaturas inferiores a los 300°C presentan más pérdida de masa y a partir de los 350°C se aprecia menos pérdida de esta, por este motivo, se encuentra cierta relación con la curva de las nanopartículas de PPY.

La Gráfica 4 presenta la primera derivada del peso frente a la temperatura, como ya se ha indicado anteriormente, los picos indican la temperatura de degradación del material.



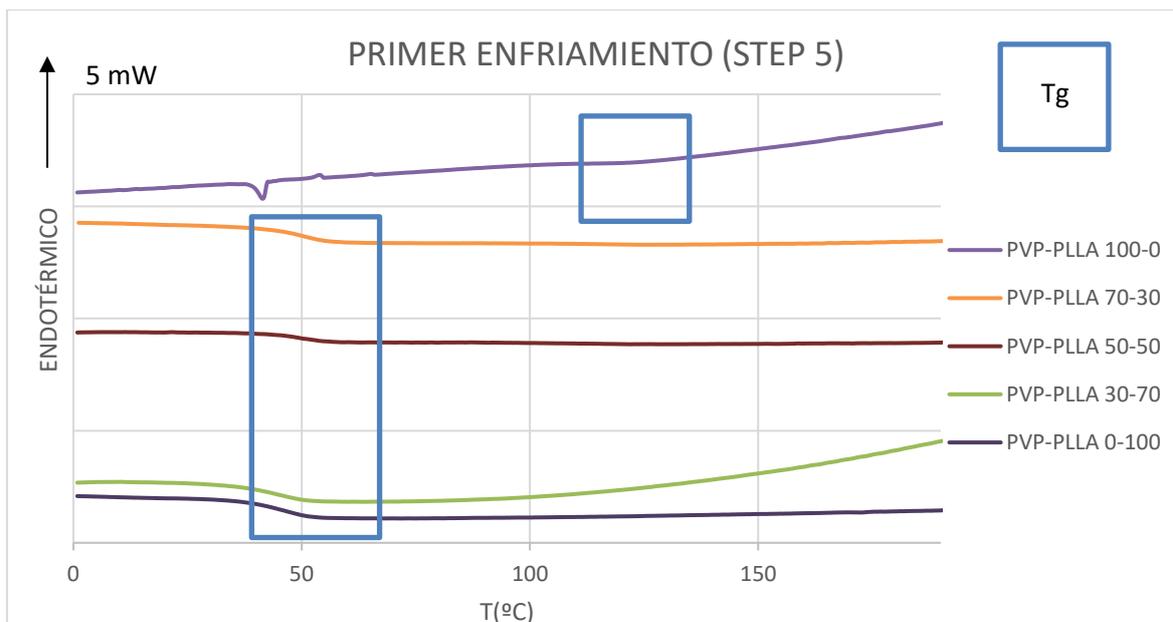
Gráfica 4. Resultados de termogavimetría para los films PVP-PLLA 30-70 con distintos porcentajes de PPY y para las nanopartículas de PPY, temperatura frente a la primera derivada del peso.

En la gráfica superior se observan ligeros cambios en la temperatura donde están situados los picos, el primer pico corresponde a 347°C para el film sin PPY, con un ligero desplazamiento hacia bajas temperaturas (alrededor de tres grados) para los soportes con nanopartículas de PPY. El segundo pico puede observarse a 432°C. Este proceso corresponde a la degradación de PVP y puede observarse que es común a todos los soportes, independientemente de los porcentajes de polipirrol.

## 6.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para los sustratos PVP-PLLA (sin polipirrol). Como se ha explicado anteriormente, los pasos más importantes son el primer calentamiento, el primer enfriamiento y el segundo calentamiento.

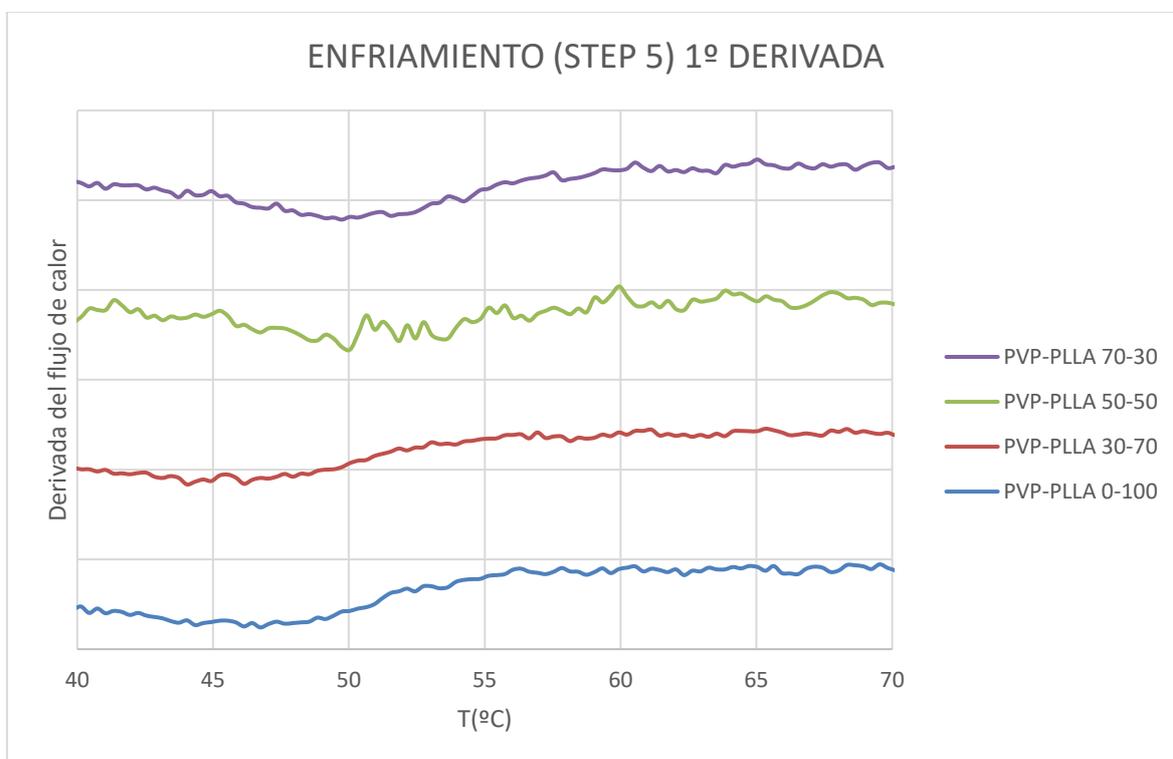
El objetivo de la etapa del primer calentamiento es borrar la historia térmica de los materiales, posteriormente, se consiguen estas curvas para el primer enfriamiento (Gráfica 5).



Gráfica 5. Representación gráfica del primer enfriamiento en el DSC para los films de PVP y PLLA y las mezclas.

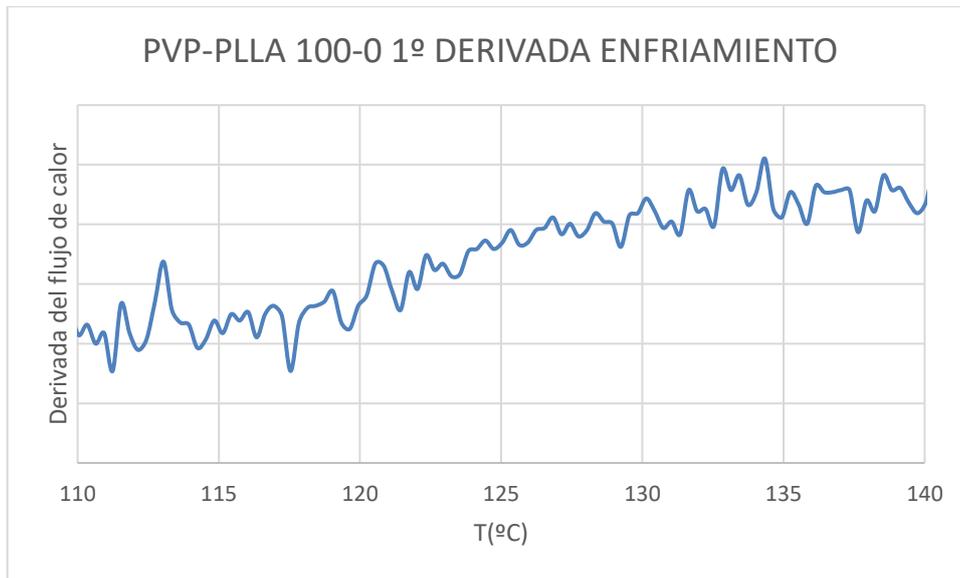
En el primer enfriamiento (Gráfica 5) a pesar de que estos polímeros son semicristalinos se comportan como materiales amorfos, esto puede ser debido, muy probablemente, a que hay mucha velocidad de enfriamiento y los polímeros no pueden cristalizar a esta velocidad de enfriamiento.

En esta gráfica se aprecian transiciones que podrían indicar la temperatura de transición vítrea, por ello, a continuación, se representa la primera derivada de las mezclas y el PLLA puro (Gráfica 6).



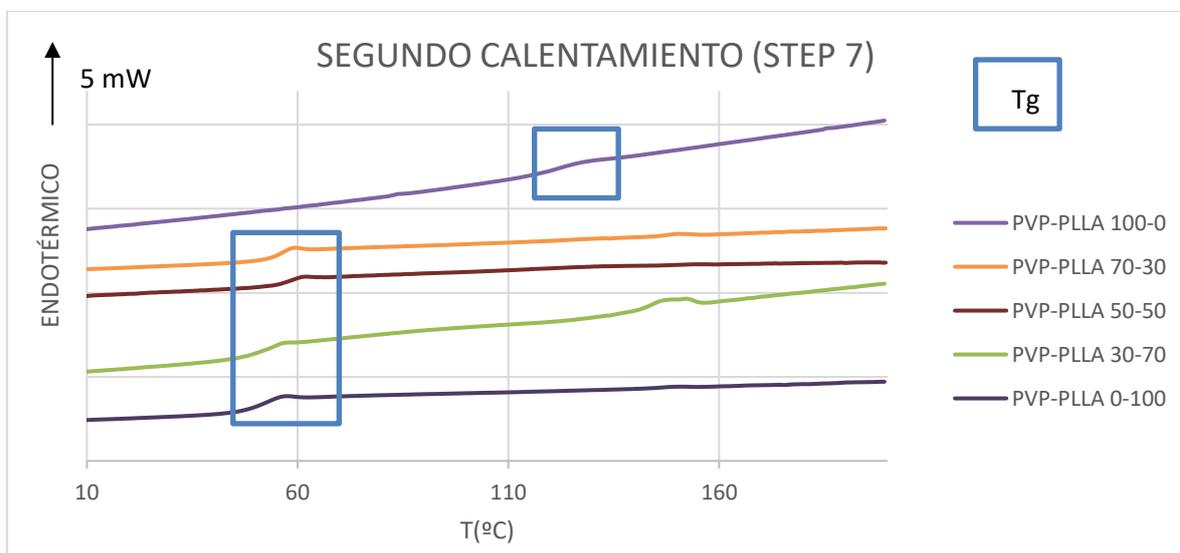
Gráfica 6. Representación de la primera deriva del flujo de calor frente al rango de temperatura donde se aprecia la Tg.

En el caso del PVP puro la transición vítrea se observa sobre los 120°C, se comprueba con la siguiente Gráfica 7.



Gráfica 7. Representación de la primera deriva del flujo de calor frente al rango de temperatura donde se aprecia la  $T_g$  para el PVP.

Tras comprobar con la Gráfica 6 y Gráfica 7 que existen transiciones, las cuales, debido al rango de temperatura donde se producen, pueden estar relacionadas con el proceso de transición vítrea de los soportes bidimensionales, se procede a representar la etapa 7, el segundo calentamiento (Gráfica 8).



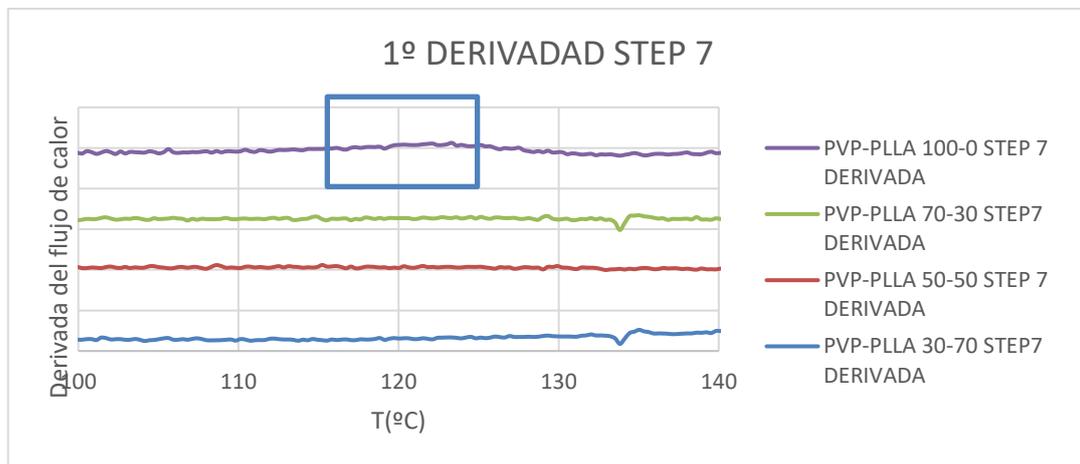
Gráfica 8. Representación gráfica del segundo calentamiento en el DSC para los films de PVP y PLLA.

La gráfica anterior para la curva del PVP sobre los 120°C se observa una transición asociada a la  $T_g$  (123°C). Esta temperatura de transición vítrea es ligeramente inferior a la esperada, aunque esta diferencia podría ser debida al peso molecular del PVP utilizado y a las distintas velocidades de enfriamiento. [31]

En el calentamiento y enfriamiento del PLLA se observa que, a pesar de ser un polímero semicristalino, no cristaliza debido a que a la velocidad de enfriamiento utilizada (20°C/min) es muy rápida y no le da tiempo a cristalizar. Respecto a la transición vítrea, se ha calculado en el segundo calentamiento (Gráfica 8), a partir del punto de inflexión, con un valor de 53.72°C y hay un pequeño pico que podría ser de fusión a los 148.55°C. Ambos valores, transición vítrea y temperatura de fusión del PLLA, coinciden prácticamente con experimentos anteriores como los indicados por R. Quiroga et. al [32].

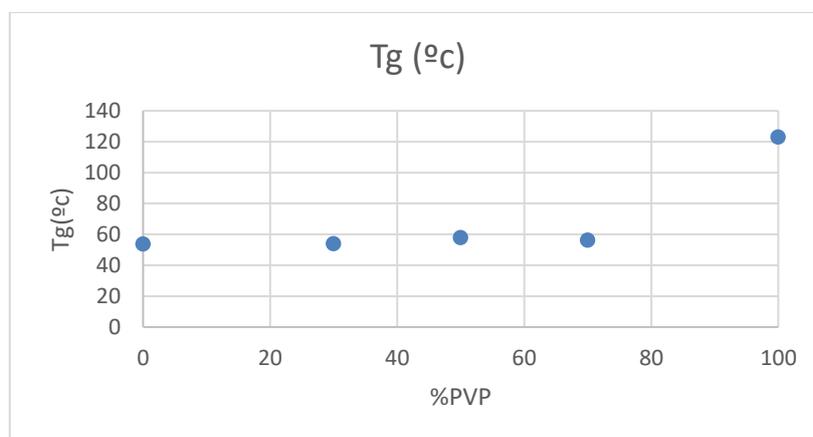
En cuanto a las mezclas de los polímeros, el segundo calentamiento (Gráfica 8) muestra un comportamiento muy similar al artículo de G. Zhang et al. [16]. Algunas de las mezclas presentan un pico de fusión sobre los 148°C que podría estar asociado al pico de fusión de la fase de PLLA.

La Tg de las mezclas corresponde a la fase del PLLA aunque deberían de aparecer dos Tg, una para cada polímero, para poder concluir que existe separación de fases pero la del PVP no se diferencia como se puede observar en la Gráfica 9, mostrada a continuación. Tras obtener la derivada del flujo de calor sólo se observa un punto de inflexión en el sustrato de PVP puro.



Gráfica 9. Representación de la primera derivada del flujo de calor frente la temperatura para observar la Tg del PVP.

En la Gráfica 10 se agrupan las transiciones vítreas de cada soporte en función del porcentaje de PVP.



Gráfica 10. Representación de la transición vítrea en función del porcentaje de PVP.

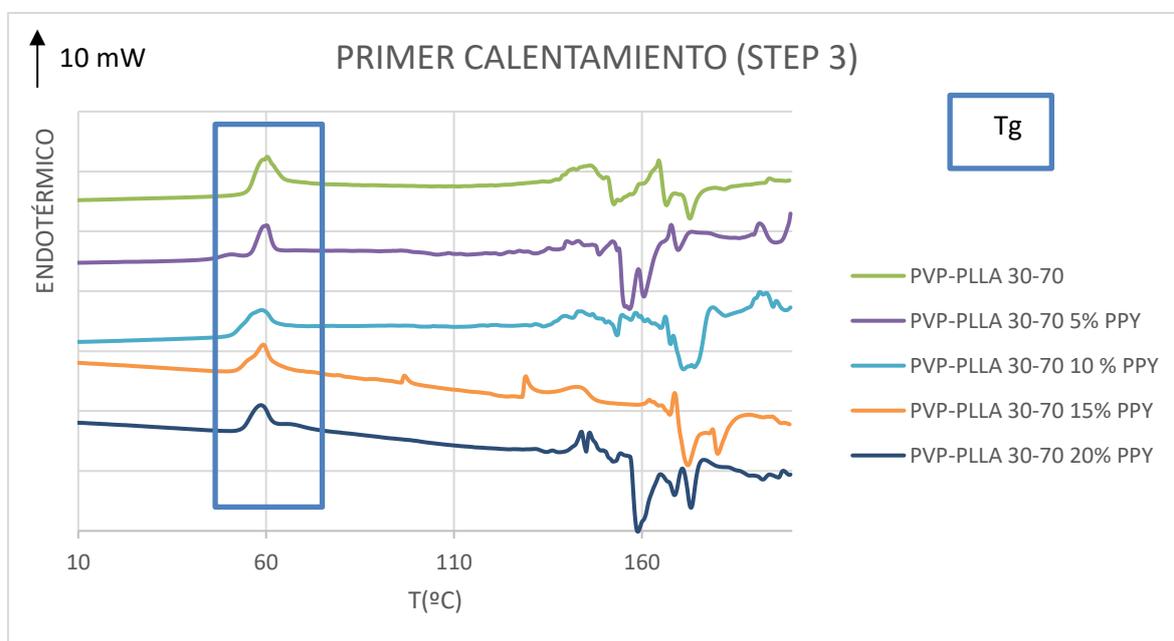
Estos resultados sugieren que la transición vítrea de las mezclas se mantiene prácticamente constante respecto a la fase de PLLA. En la siguiente tabla se reúnen los datos asociados tras calcular la temperatura de transición vítrea de cada film.

**TABLA 4. Datos extraídos del segundo calentamiento de los films de PVP-PLLA.**

PVP-PLLA	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/g·°C)	OnSet(°C)	End(°C)	$\Delta T_g$ (°C)
0-100	53.72	0.417	48.61	54.57	5.96
30-70	53.94	0.353	49.09	55.21	6.12
50-50	57.96	0.26	55.39	59.57	4.18
70-30	56.38	0.328	53.1	57.21	4.11
100-0	123.06	0.244	117.36	125.72	8.36

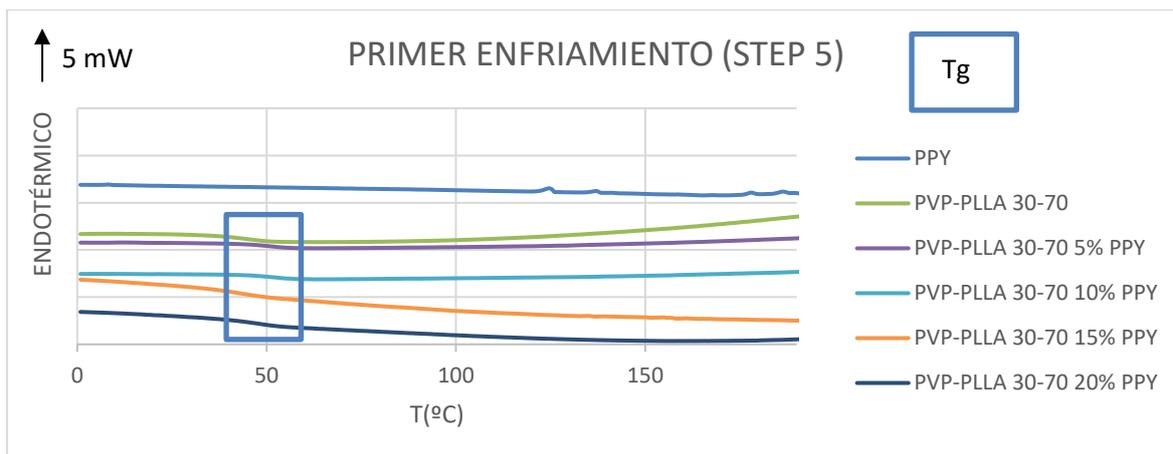
En la TABLA 4 se aprecia que los resultados obtenidos de  $\Delta T_g$  y  $\Delta C_p$  se encuentran en el mismo intervalo que para el polímero de PLLA y como ya se ha expuesto anteriormente, no existe apenas desplazamiento de la Tg de PLLA, esto podría afirmar que el PLLA y el PVP son poco miscibles y sugiere una separación de fases, ya que, un polímero parece no interferir con el otro. [16]

Posteriormente, se muestran las gráficas obtenidas por el DSC para las muestras con 30% de PVP y 70% de PLLA con distintos porcentajes de polipirrol y para las nanopartículas de polipirrol.



**Gráfica 11. Representación gráfica del primer calentamiento en el DSC para los films PVP-PLLA 30-70 con distintos porcentajes de PPY.**

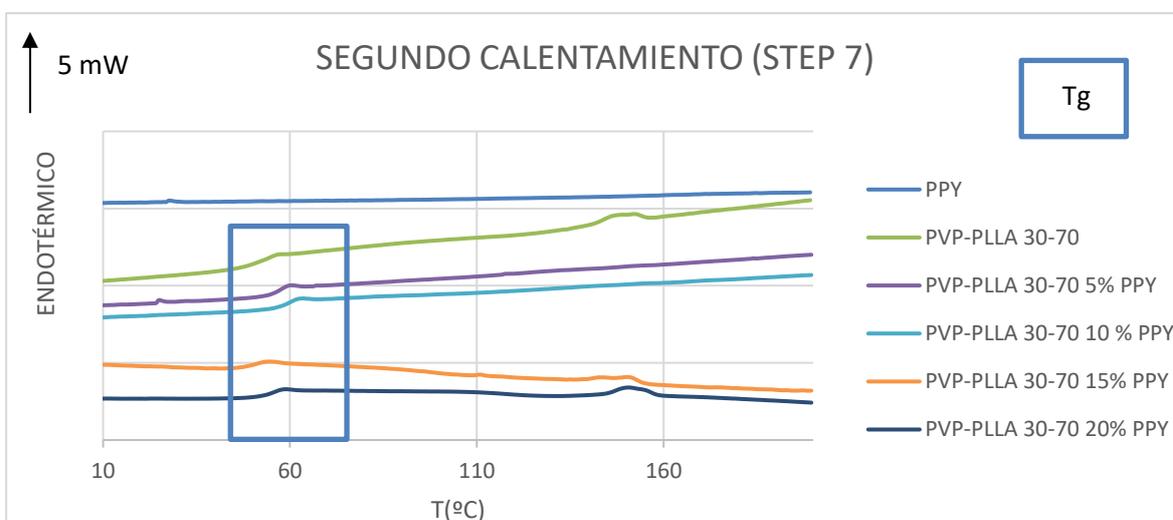
El primer calentamiento, GRÁFICA 11, las curvas de los soportes con polímero electroactivo muestran un comportamiento muy similar al del soporte sin nanopartículas.



Gráfica 12. Representación gráfica del primer enfriamiento en el DSC para los films PVP-PLLA 30-70 con distintos porcentajes de PPY y las nanopartículas de PPY.

En las curvas de enfriamiento también se observan comportamientos similares, la  $T_g$  asociada a la fase de PLLA, se aprecia en el mismo rango de temperatura que la matriz polimérica de PVP-PLLA sin nanopartículas. En el caso de las nanopartículas de polipirrol, no se observa ningún proceso asociado a cristalización o transición vítrea para este rango de temperaturas.

Por último, el segundo calentamiento, sobre estas curvas se ha calculado la transición vítrea para cada mezcla.



Gráfica 13. Representación gráfica del segundo calentamiento en el DSC para los films PVP-PLLA 30-70 con distintos porcentajes de PPY y del polvo de las partículas de PPY.

Como ocurre en el enfriamiento, las nanopartículas no muestran fusión, ni cristalizan... para este rango de temperaturas. Los films con estas partículas conductoras se comportan de manera amorfa, de la misma manera que el soporte sin estas partículas. Por lo tanto, se puede concluir que las nanopartículas de polipirrol no actúan de núcleo de cristalización de la matriz polimérica.

Tras calcular la temperatura de transición vítrea se obtienen los siguientes valores:

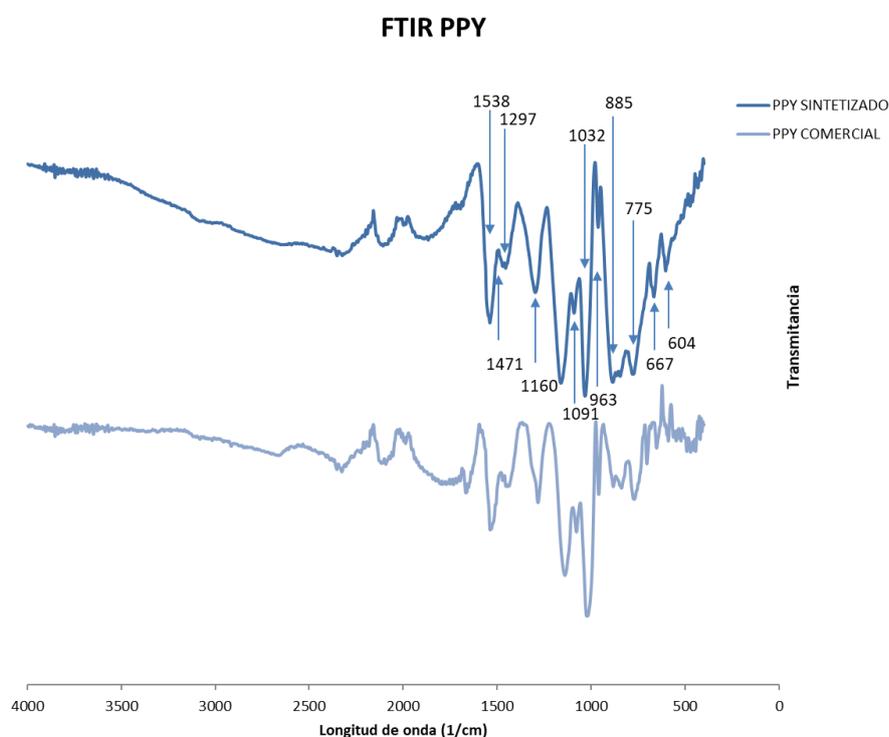
**TABLA 5. Datos extraídos del segundo calentamiento de los films de PVP-PLLA.**

PVP-PLLA-PPY	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/g*°C)	OnSet (°C)	End(°C)	$\Delta T_g$ (°C)
<b>30-70</b>	53.94	0.353	49.09	55.21	6.12
<b>30-70 5%PPY</b>	57.43	0.325	54.98	57.96	2.98
<b>30-70 10% PPY</b>	60.5	0.351	55.97	60.61	4.64
<b>30-70 15%PPY</b>	51.39	0.31	47.96	52.21	4.25
<b>30-70 20%PPY</b>	55.65	0.319	52.36	56.82	4.46

En la TABLA 5 se agrupan los datos obtenidos al calcular la transición vítrea, para las mezclas se ha calculado sobre la fase de PLLA. Los soportes con 5% y 10% de PPY producen un aumento de la Tg respecto a la muestra sin nanopartículas, en cambio, para los otros porcentajes no se encuentra una explicación, puede deberse a la poca dispersión y la poca homogeneidad de las nanopartículas de PPY en la matriz polimérica, como se ha comentado en el procedimiento experimental.

### 6.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Se muestra la Gráfica 14, representación de las partículas de polipirrol sintetizadas y las comerciales (Sigma-Aldrich), se puede observar que ambas curvas presentan los mismos picos a las mismas longitudes de onda, por lo tanto, se puede concluir que las partículas han sido sintetizadas con éxito.



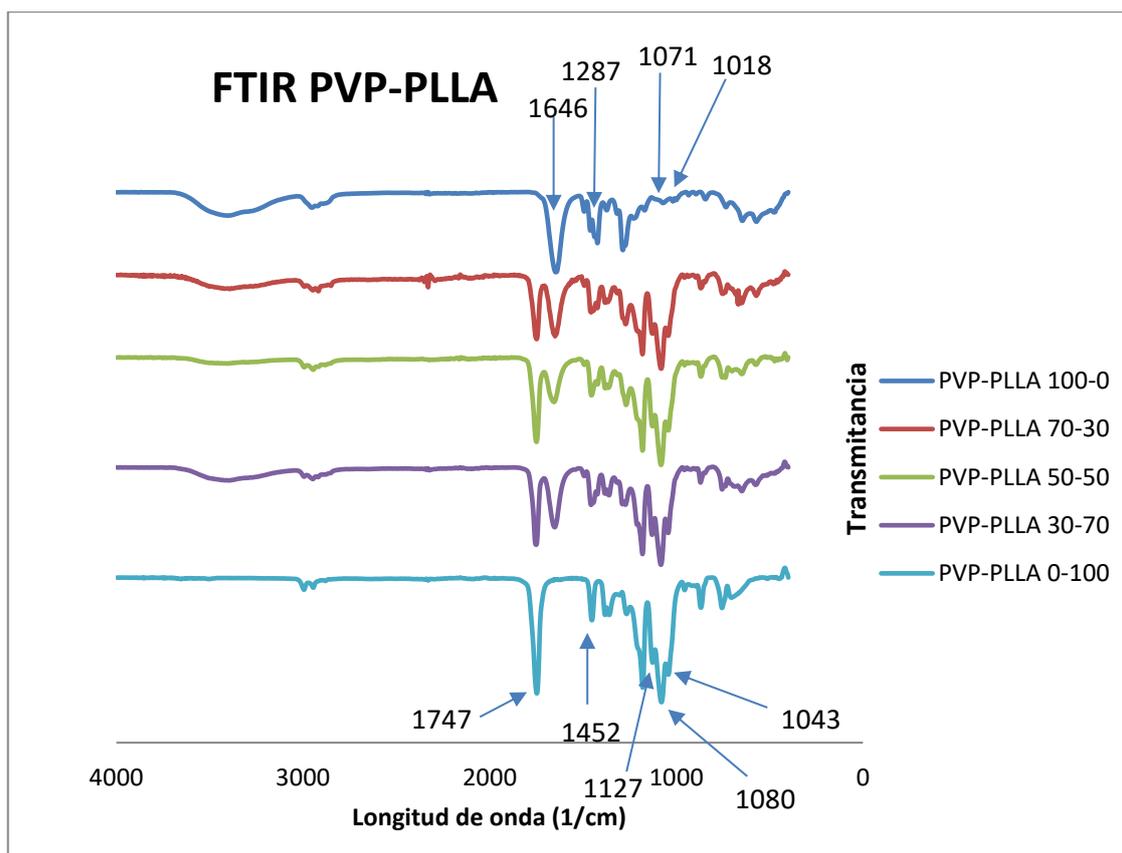
**Gráfica 14. Representación de FTIR para las partículas de PPY sintetizadas y comerciales (Sigma-Aldrich) con los picos de longitud de onda.**

En la TABLA 6 se muestran los picos característicos del espectro de PPY indicadas previamente en la Gráfica 14. [33]

**TABLA 6. Picos característicos del PPY con sus atribuciones.**

604 $\text{cm}^{-1}$	Vibración de N-N fuera de plano
667 $\text{cm}^{-1}$	Deformación del C-C fuera del plano
775 $\text{cm}^{-1}$	Doblado del anillo de PPY
885 $\text{cm}^{-1}$	Vibración fuera del plano de $\text{C}_\beta\text{-H}$
963 $\text{cm}^{-1}$	Deformación de C-C fuera del plano
1032 $\text{cm}^{-1}$	Doblado del anillo de PPY
1091 $\text{cm}^{-1}$	Deformación de $\text{N}^*\text{-H}$ en el plano
1160 $\text{cm}^{-1}$	Doblado del anillo de PPY
1297 $\text{cm}^{-1}$	Segunda extensión del anillo aromático N-H
1471 $\text{cm}^{-1}$	Vibración del anillo de PPY
1538 $\text{cm}^{-1}$	Vibración del anillo de PPY

Los resultados obtenidos para los soportes sin partículas electroactivas son los presentados a continuación.



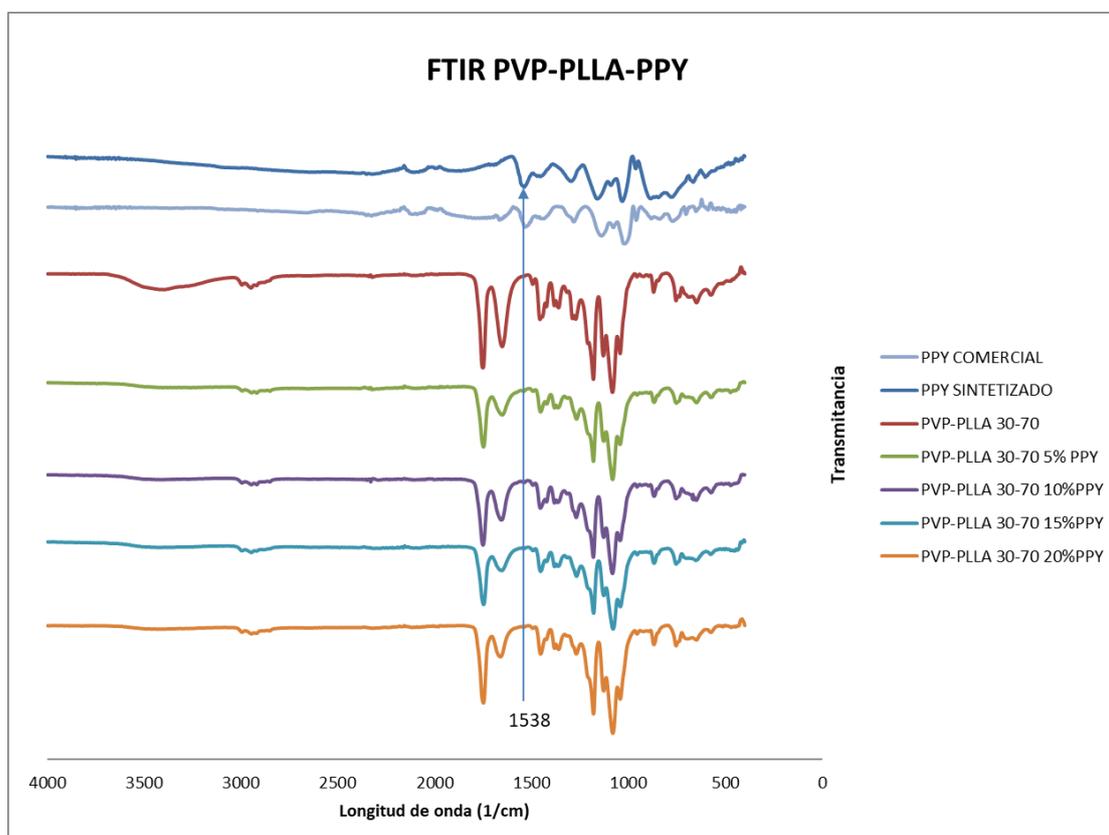
**Gráfica 15. Representación del FTIR, longitud de onda frente a la transmitancia de los films con PVP y PLLA.**

En la Gráfica 15 puede observarse que los films con distintos porcentajes PVP/PLLA presentan picos asociados a ambos materiales por separado. Estos resultados son coherentes con los obtenidos

mediante TGA y DSC, donde se podían observar características de ambos polímeros en los films realizados a partir de mezclas. La longitud de onda de  $1747\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento del grupo carbonilo del PLLA y el pico de  $1646\text{ cm}^{-1}$  se debe a una banda mixta de estiramiento de C=O y C-N del PVP.[16] Estos dos picos nos sirven para estudiar el comportamiento de las mezclas, no hay desplazamiento en estos picos cuando aumenta el porcentaje de PVP, lo que indicaría que las cadenas de PVP y PVA de los films preparados a partir de mezclas tienen pocas interacciones moleculares. [34]

El espectro del PVP tiene otros picos característicos como a  $1287\text{ cm}^{-1}$  donde tiene lugar un estiramiento del complejo N-OH, y a  $1071\text{ cm}^{-1}$  y  $1018\text{ cm}^{-1}$  un estiramiento del enlace C-N. [35] En el caso del PLLA, a  $1452\text{ cm}^{-1}$  se estira el enlace C-CH<sub>3</sub> y los picos  $1127, 1180$  y  $1043\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos al grupo C-O. [34] Estos picos pueden observarse también en los films con distinto ratio PVP/PLLA.

En la Gráfica 16 se han representado los espectros de los films con 30% de PVP cuando se añaden distintos porcentajes de nanopartículas de PPY.



Gráfica 16. FTIR, longitud de onda frente a la transmittancia, de los films con 30% PVP con distintos porcentajes de PPY y las partículas de PPY.

Se puede distinguir un pico, a  $1538\text{ cm}^{-1}$ , característico del polipirrol en todas muestras donde se han incluido nanopartículas. Este pico se asocia a una vibración del anillo PPY, lo que indica que las nanopartículas de PPY se encuentran dispersas en la matriz de PVP/PLLA.

#### 6.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

A continuación, se muestran las imágenes de microscopía electrónica correspondientes a las nanopartículas de PPY preparadas mediante la polimerización del monómero pirrol en presencia de tricloruro de hierro. En las Figura 6. 1 y Figura 6. 2 se distinguen las partículas de polipirrol sintetizadas a distintas escalas. El diámetro obtenido de las partículas es de 120 nm, con las mismas condiciones (PVA 1.25%wt, la concentración de pirrol a 0.1 M y la relación molar entre tricloruro de hierro y pirrol de 2.3). Las partículas obtenidas son de diámetro menor al obtenido en el trabajo de H. Yoon et al. [20], donde se obtienen nanopartículas de 39.9 nm.

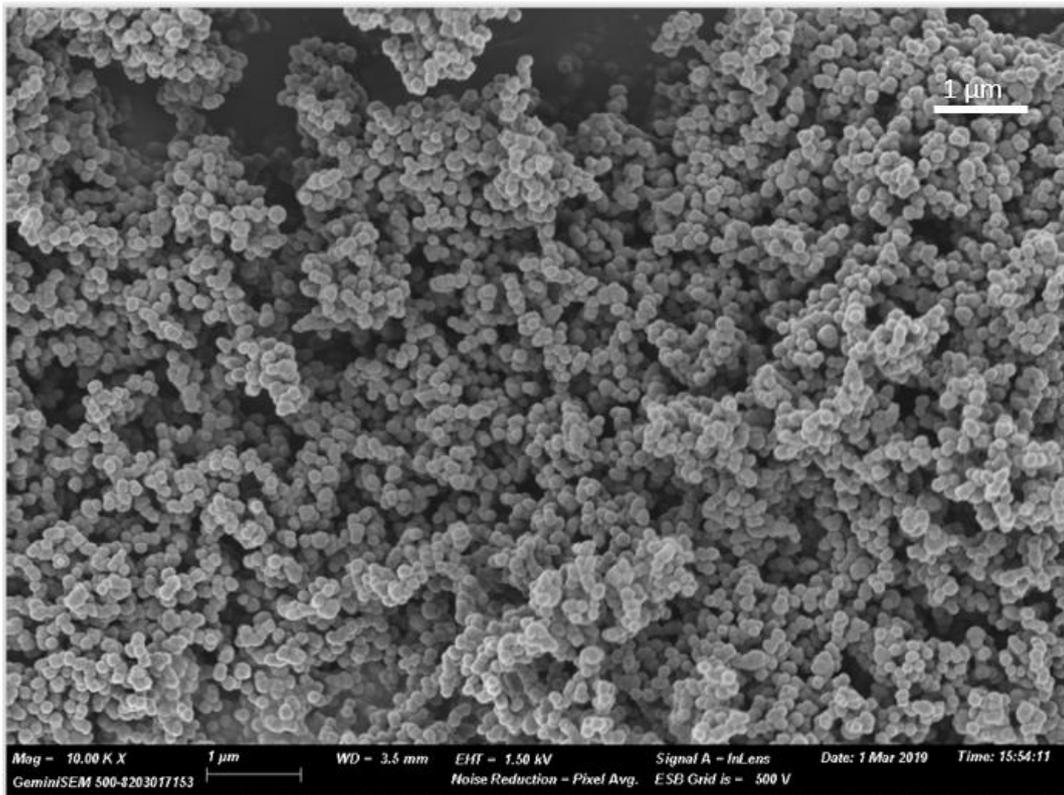


Figura 6. 1. Imagen de las partículas de polipirrol sintetizadas obtenidas con FE-SEM.

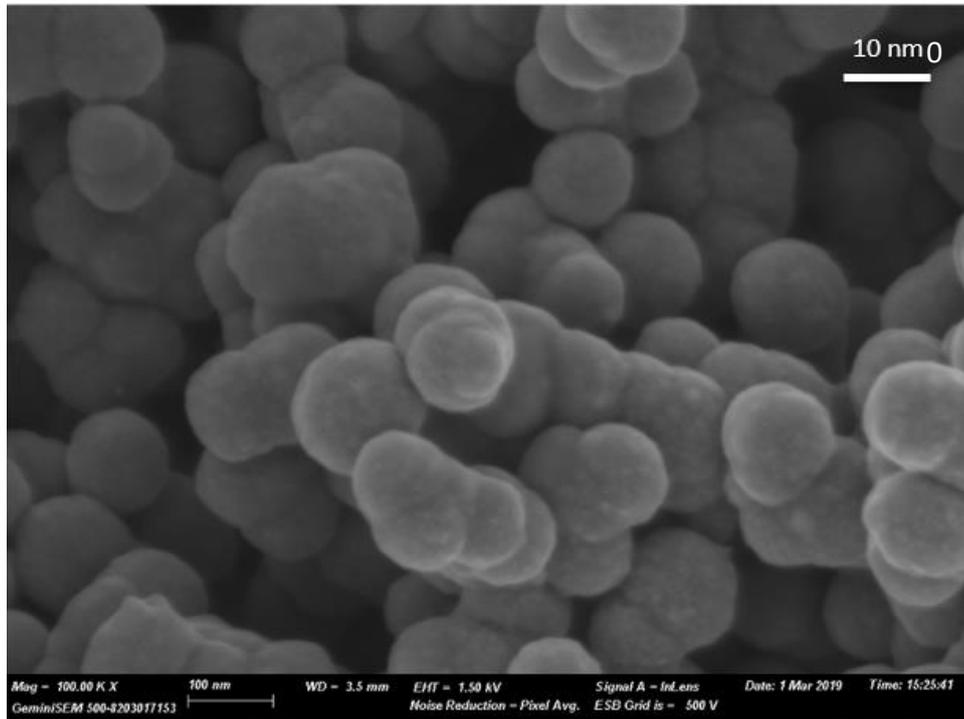


Figura 6. 2. Imagen de las partículas de polipirrol sintetizadas obtenidas mediante FE-SEM.

En la Figura 6. 3 y Figura 6. 4 se pueden observar las partículas comerciales (Sigma-Aldrich), éstas son menos redondas y forman más agregados, con un diámetro mucho mayor al obtenido en la síntesis realizada en el presente trabajo, con tamaños de alrededor de 0.8-1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

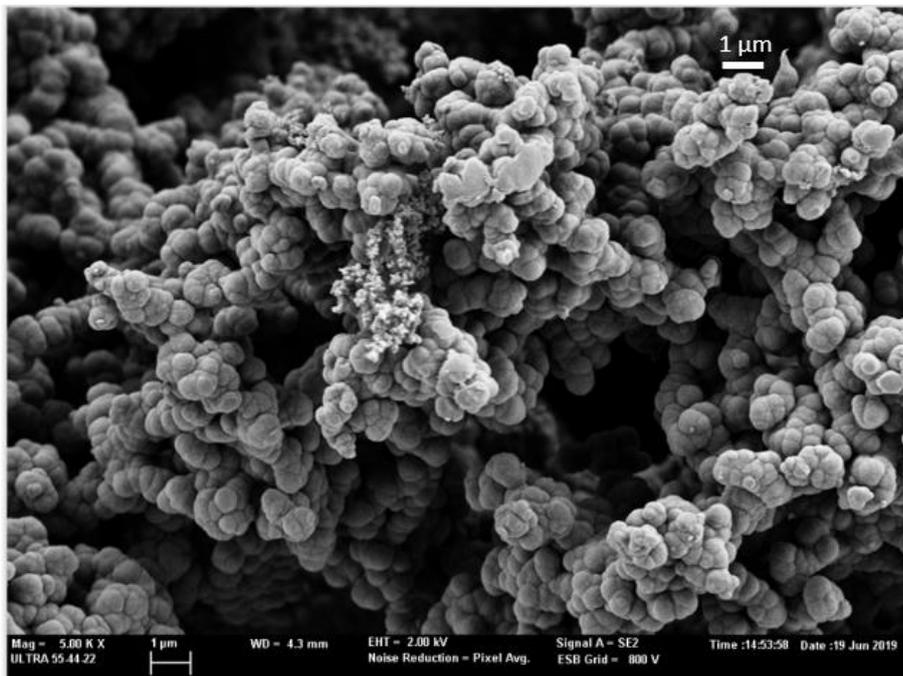


Figura 6. 3. Imagen de las partículas de polipirrol comerciales (Sigma-Aldrich) obtenidas mediante FE-SEM.

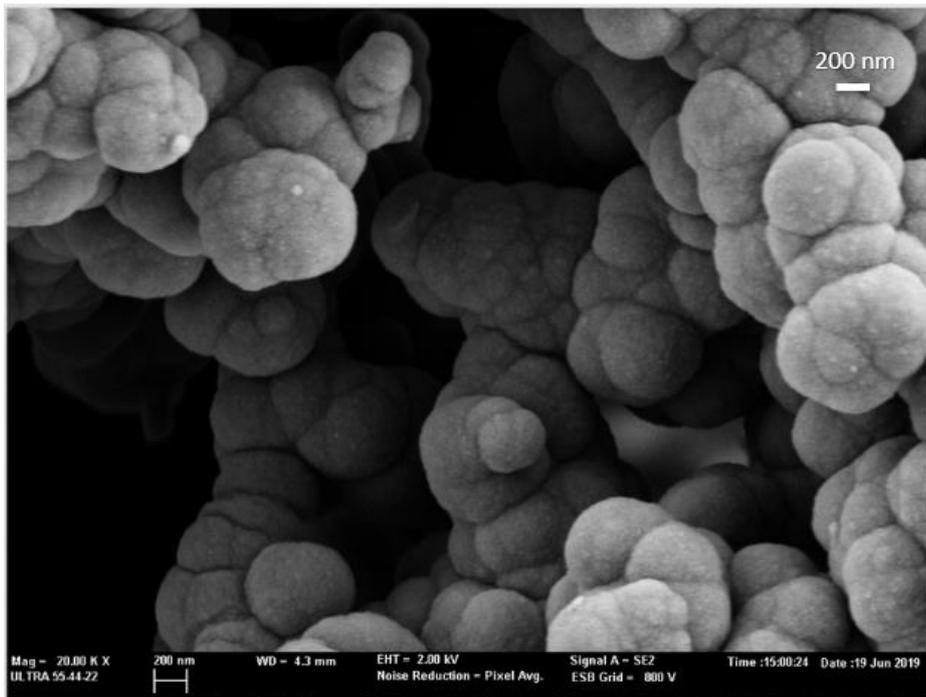


Figura 6. 4. Imagen de las partículas de polipirrol comerciales (Sigma-Aldrich) obtenidas mediante FE-SEM.

Mediante el microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) se ha podido analizar la morfología superficial de los soportes bidimensionales sintetizados. A continuación, se muestran las imágenes obtenidas de las superficies de los films:

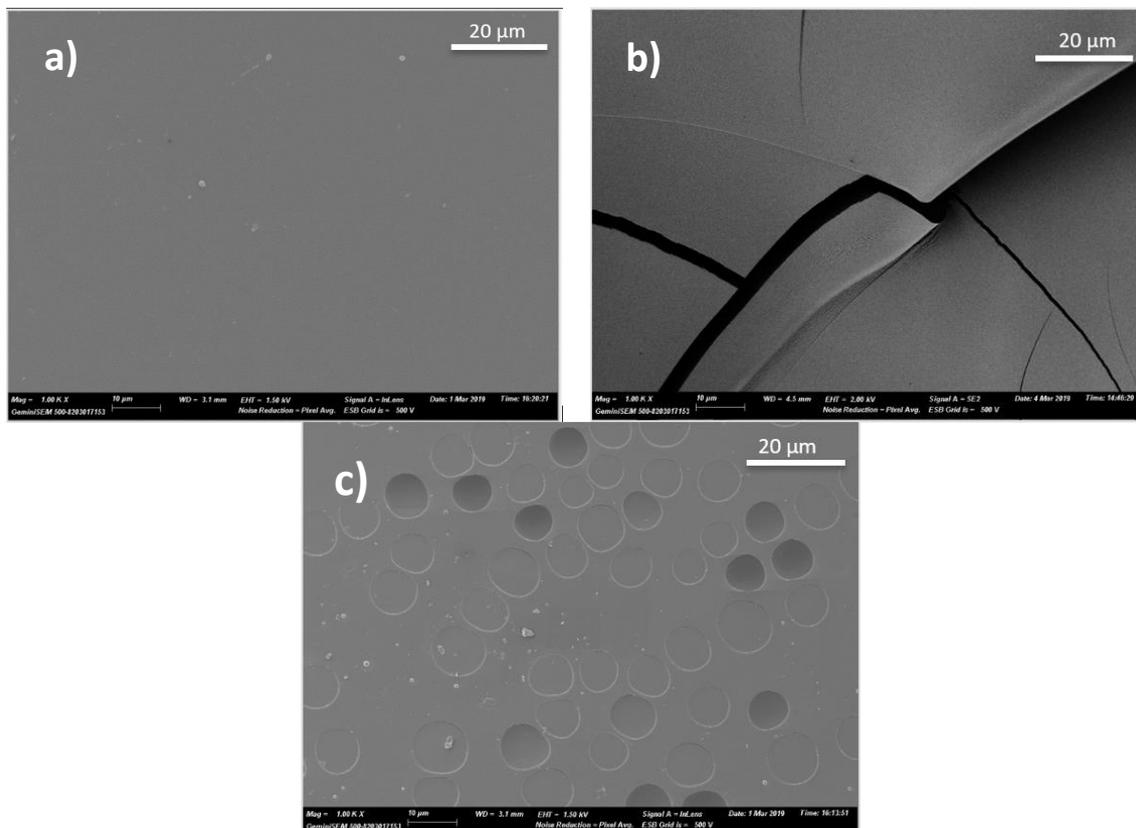
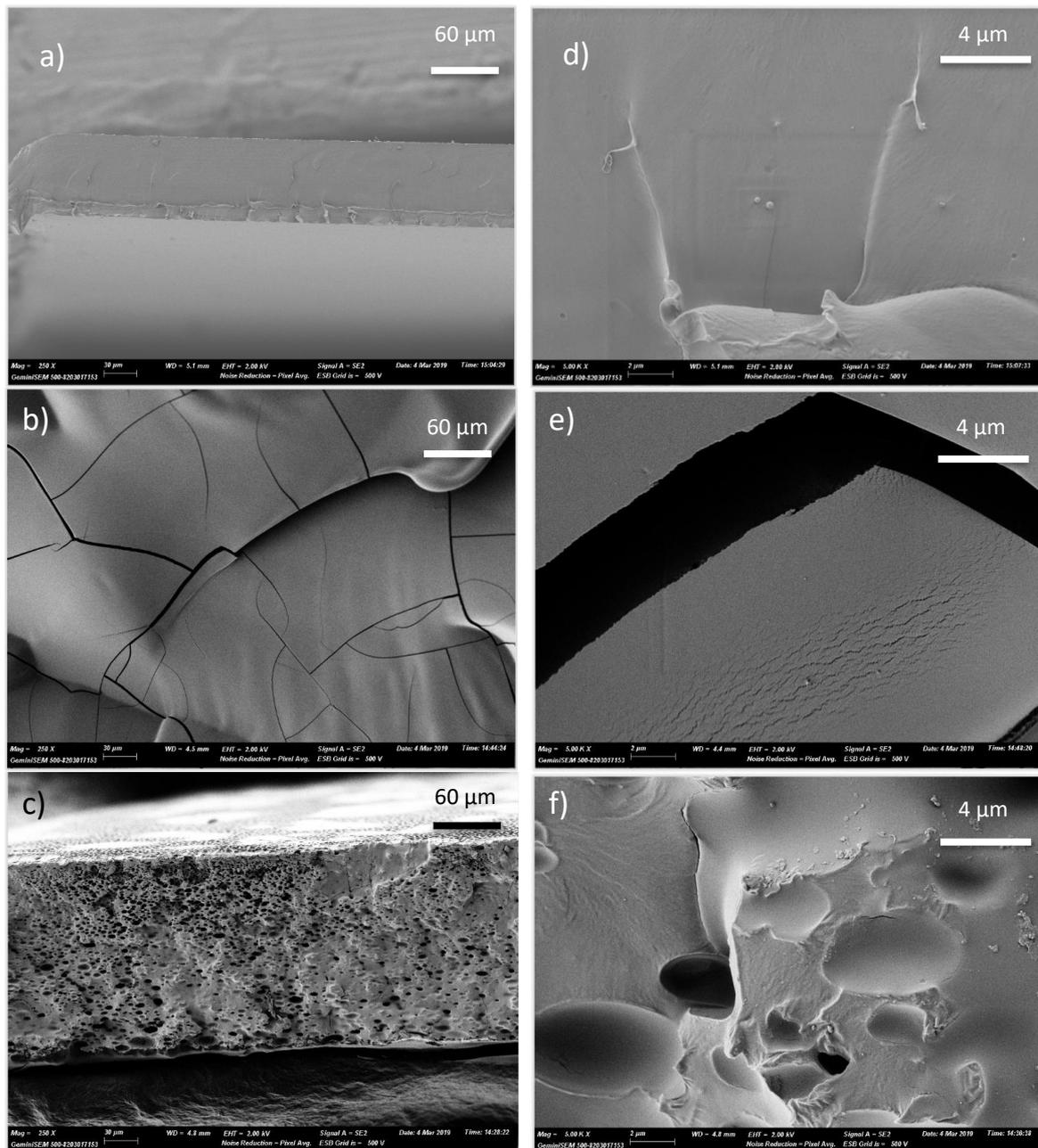


Figura 6. 5. Imágenes FE-SEM de las superficies de los soportes 2D: a) PLLA b) PVP y c) 30%PVP/70%PLLA.

En la Figura 6.5 se observan las distintas superficies, la más uniforme es la del PLLA (a). La del PVP (b) tiene muchas fracturas porque, como ya se ha dicho anteriormente, se trata de un material muy frágil en estado seco y es muy difícil obtener un film sin que se produzcan fracturas. Puede observarse también, que la mezcla 30% de PVP (c) presenta una estructura con pequeños poros superficiales, probablemente, por la formación de burbujas debido a que el disolvente empleado, DCM, es muy volátil.

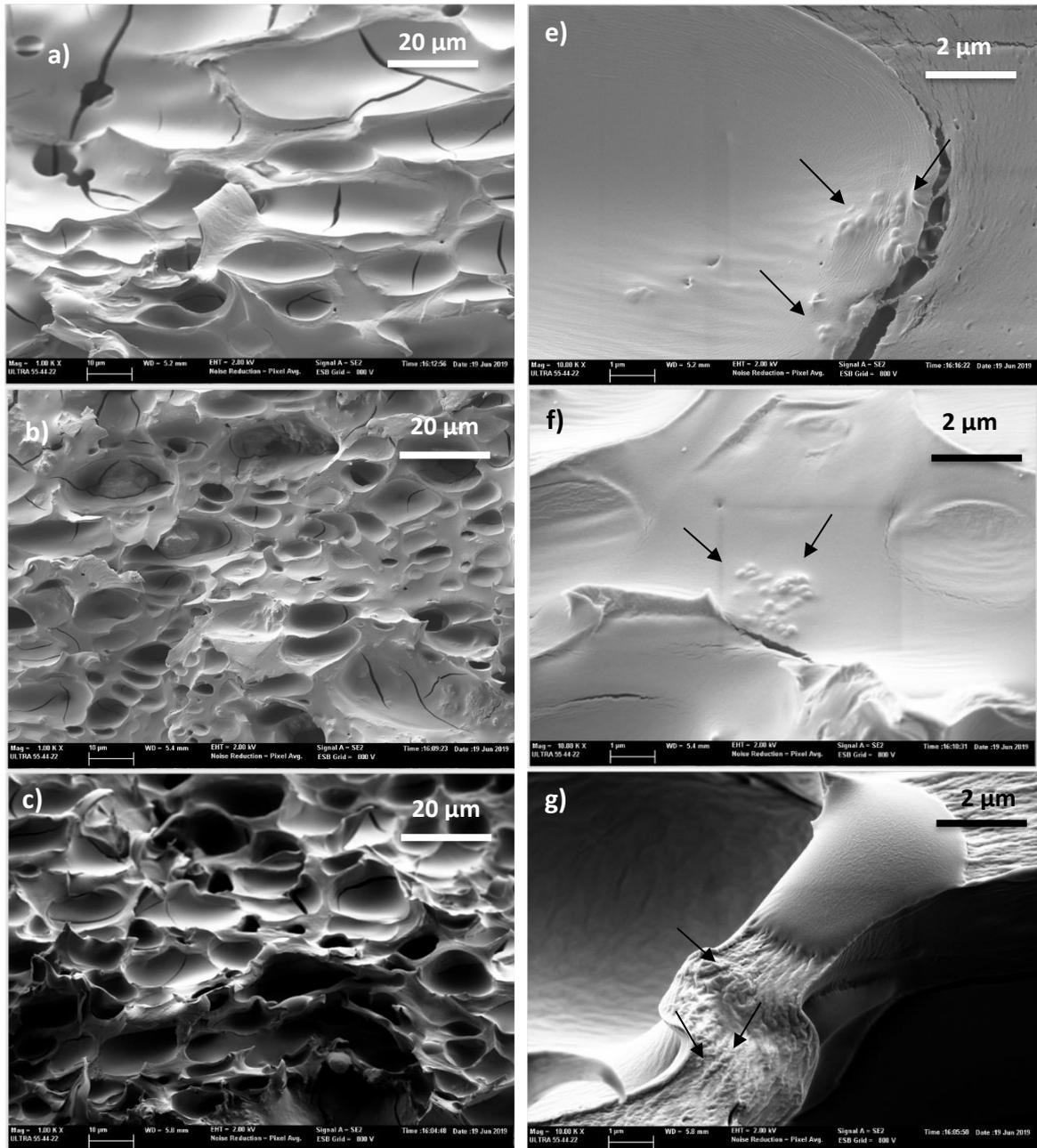
Posteriormente, se hizo un corte criogénico con nitrógeno líquido a los soportes, estas son las imágenes:



**Figura 6. 6. Imágenes FE-SEM de la sección transversal de los soportes 2D a distintas magnitudes: a) PLLA a 250x b) PVP 250x c) 30%PVP/70%PLLA 250x d) PLLA 5.000x e) PVP 5.000x f) 30%PVP/70%PLLA 5.000x .**

Tras estudiar las imágenes de la Figura 6. 6, los resultados muestran características similares a los mostrados en la superficie; el PLLA, al ser un film muy flexible no tiene grietas y es muy liso, en cambio, para el PVP se ven más grietas después de partir la muestra (incrementadas además por el corte criogénico realizado). En el corte transversal se observan pequeños poros que pueden ser debidos a la evaporación del solvente, la cual se produce de forma muy rápida produciendo poros tanto en la superficie superior de los films como en su interior.

En cuanto a los films con las nanopartículas de polipirrol sintetizadas, se han obtenido las siguientes imágenes de la sección transversal donde se indican mediante flechas la presencia de las nanopartículas de PPY.



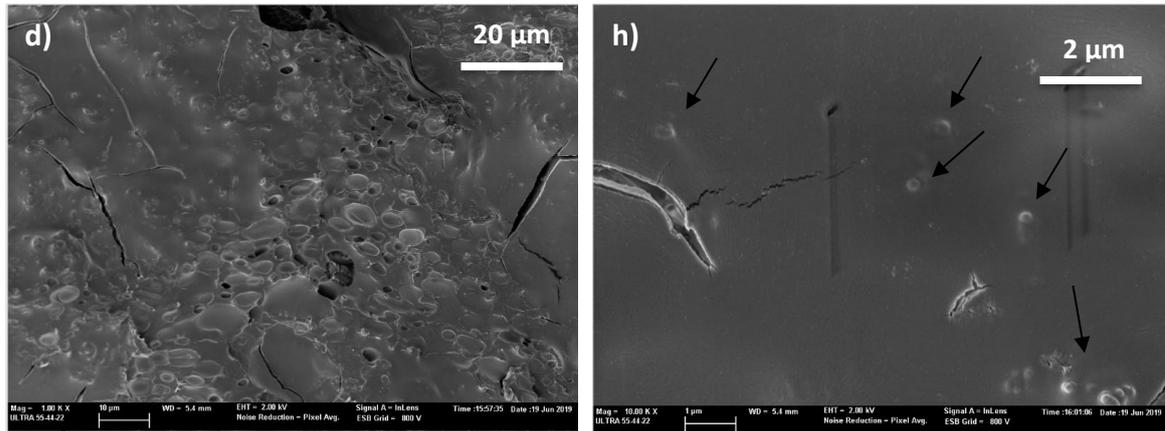


Figura 6. 7. Imágenes FE-SEM de la sección transversal de los soportes 30%PVP/70%PLLA con PPY a distintas magnitudes: a) 5%PPY 1.000x b) 10%PPY 1.000x c) 15%PPY 1.000x d) 20%PPY 1.000x e) 5%PPY 10.000x f) 10%PPY 10.000x g) 15%PPY 10.000x h) 20%PPY 10.000x. Las flechas señalan las partículas de PPY.

La introducción de nanopartículas de PPY afecta a la rigidez de los films. Estos films son menos flexibles que el film sin polipirrol (30PVP/70PLLA/OPPY). Puede observarse que la fractura criogénica produce microgrietas, las cuales pueden observarse en las imágenes (Figura 6. 7). Asimismo, pueden observarse las nanopartículas de PPY formando agregados en el interior de la matriz de PVP/PLLA. Se observa cierta heterogeneidad en la dispersión de las nanopartículas de PPY, lo que podría ser debido a la dificultad de dispersar las nanopartículas en el solvente.

## 6.5. Espectroscopía Dieléctrica (DRS)

A continuación, se indican los resultados de conductividad obtenidos mediante espectroscopía dieléctrica. Los resultados se han obtenido a temperatura ambiente y en un rango de frecuencia de 20 Hz a 200 KHz. Los resultados de impedancia se han obtenido a partir del circuito serie Rs-Cs.

A partir de los valores de la resistencia (Rs) y el condensador (Cs) se calcula la conductividad,  $\sigma$ , y la impedancia, Z, mediante las siguientes fórmulas:

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_s}$$

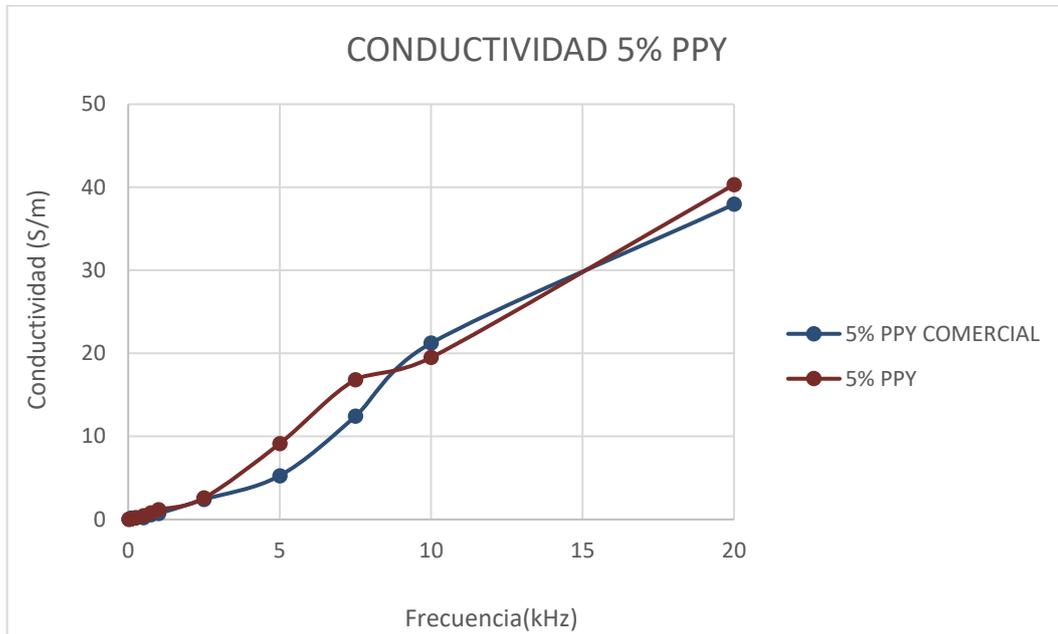
$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + \left(\frac{1}{C_s \cdot \omega}\right)^2}$$

$\sigma$  = conductividad;  $l$  = espesor del film;  $A$  = área del electrodo;

$Z$  = impedancia;  $\omega$  = frecuencia angular

El diámetro del electrodo empleado es de 5 mm.

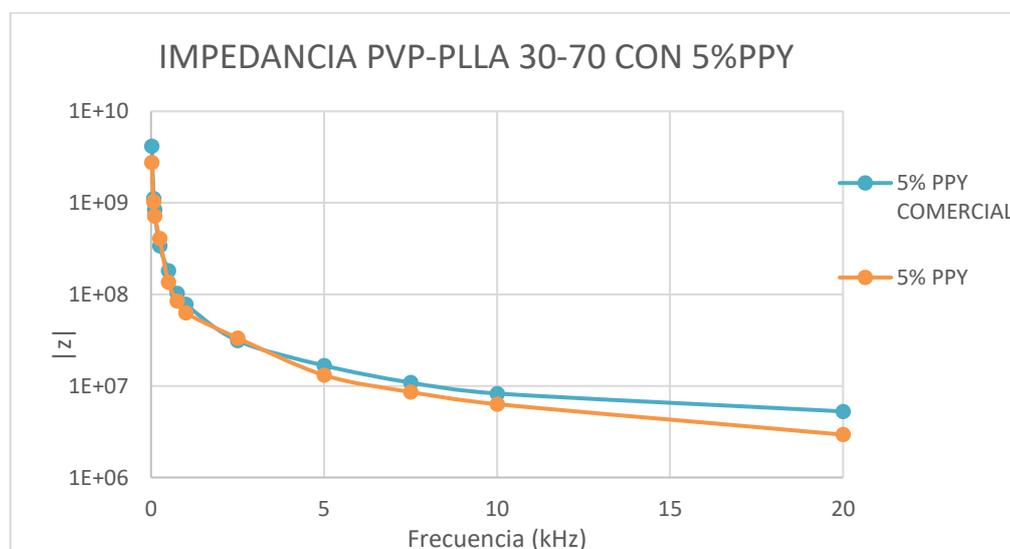
Para poder comprobar si la síntesis de las nanopartículas de polipirrol ha sido la correcta se ha sintetizado un soporte con 5% de micropartículas comerciales (Sigma-Aldrich). A continuación, se muestra una gráfica comparativa para los soportes PVP-PLLA 30-70 con 5% de partículas dispersadas.



Gráfica 17. Representación de la frecuencia frente a la conductividad de los films con 30% PVP al 5% de PPY, la línea continua es para visualizar mejor los datos.

Tras comparar la Gráfica 17 se puede concluir que no existen muchas diferencias entre la conductividad de las partículas comerciales y las sintetizadas porque al comparar ambos films con 5% de PPY tienen valores muy parecidos siendo un poco más conductoras las sintetizadas en el presente trabajo.

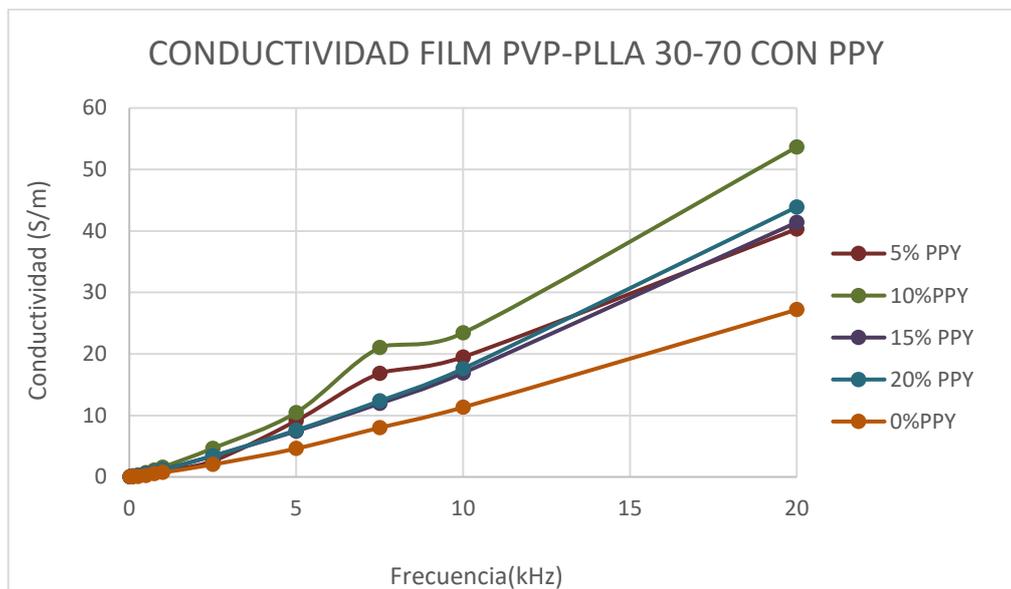
Para los soportes con 5% de partículas se han calculado y representado las impedancias.



Gráfica 18. Representación de la impedancia frente a la frecuencia para los films con 5% de PPY, el eje y está en escala logarítmica.

Las impedancias de los films con 5% (Gráfica 18) a frecuencias bajas tienen valores similares, a altas frecuencias se van distanciando teniendo valores más bajos el PPY sintetizado. Estos resultados, considerando además la componente reactiva (Cs) están en coherencia con los obtenidos a partir de la conductividad (considerando únicamente Rs).

También se han medido las resistencias para los films con distintos porcentajes de nanopartículas sintetizadas.



Gráfica 19. Representación de la frecuencia frente a la conductividad de los films con 30% PVP y diferentes concentraciones de PPY, la línea continua es para visualizar mejor los datos.

Los diferentes porcentajes de PPY (Gráfica 19) para el 15 y el 20% no existe coherencia, ya que, deberían ser más conductores que para el 5 y el 10 % y esto no se cumple. Puede deberse a que a partir del 10% de PPY, respecto a la masa del polímero en la disolución, las nanopartículas no consiguen una buena dispersión en la disolución.

En la TABLA 7 se recogen los valores de conductividad de cada film a 20kHz.

TABLA 7. Conductividades a 20kHz para los distintos films.

%PPY	Conductividad (S/m)
0	27.20
5 comercial	37.95
5	40.32
10	53.65
15	41.40
20	43.90

Para 20kHz ocurre lo explicado anteriormente, la poca coherencia entre los dos films con más partículas y que las partículas comerciales (Sigma-Aldrich) parecen ser menos conductoras.

## 7. CONCLUSIÓN

En el presente TFG se han sintetizado nanopartículas de polipirrol a partir de la polimerización de pirrol en presencia de tricloruro de hierro. Las nanopartículas obtenidas son de un diámetro comprendido entre 100-130 nm. Se han caracterizado sus propiedades desde el punto de vista de la conductividad, comprobándose a partir de los valores obtenidos que están en el mismo intervalo que las partículas comerciales. Y, por último, se ha comprobado mediante FTIR la presencia de los picos característicos de este polímero conductivo, de acuerdo con lo indicado en las referencias bibliográficas consultadas.

Una vez sintetizadas las nanopartículas, se ha preparado una matriz polimérica a partir de mezclas con distintos porcentajes de PLLA y PVP con objeto de elegir la proporción del soporte con mejores propiedades como potencial sustrato celular para su posterior caracterización físico-química. La preparación de las mezclas por el método de evaporación de solvente se ha realizado de forma satisfactoria debido a la rápida evaporación del solvente, obteniendo films homogéneos. Sin embargo, la inclusión de nanopartículas de polipirrol ha presentado problemas, ya que, las muestras obtenidas eran mucho más frágiles, con tendencia a formar grietas. Cuanto mayor es la cantidad de PPY, mayor es la fragilidad que muestran los films obtenidos. La dispersión de las nanopartículas en el solvente no ha sido homogénea, tendiendo a formar agregados. Se ha comprobado que a partir del 10% de nanopartículas de PPY, el soporte es mucho más frágil, menos uniforme y baja su conductividad. Estos films con mayores cantidades presentan una alta heterogeneidad, con zonas con una alta presencia de nanopartículas y otras con muy poca.

Los films obtenidos han sido analizados mediante termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía (FTIR) y espectroscopía dieléctrica (DRS). Los resultados indican que las mezclas presentan características de inmiscibilidad, con presencia de dominios de ambas fases, claramente diferenciados. Los resultados de FTIR muestran picos característicos de ambos polímeros (PVP y PLLA) en todas las mezclas. El estudio termogravimétrico indica que los films preparados con distintos ratios de PVP/PLLA pierden masa a las mismas temperaturas que lo hacen los polímeros puros. Y, por último, en los resultados de DSC se observa una fase asociada al PLLA, con una transición vítrea constante en el mismo intervalo de temperatura del PLLA puro; sin interacciones con las cadenas de PVP.

Siguiendo esta línea de trabajo a partir de los resultados de este TFG obtenidos, sería de interés realizar experimentos con otros solventes para mejorar la dispersión de las nanopartículas de PPY y obtener films con mayor homogeneidad para cantidades de PPY superiores al 10%.

Como fase posterior a este proyecto se podría entrecruzar la fase de PVP para formar una red semi-interpenetrada (semi-IPN); de esta forma, la fase de PVP no se disolvería en ambientes acuosos, ya que, estos sustratos presentan un gran potencial para aplicaciones de ingeniería tisular.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Arvelo, "Ingeniería de tejidos y producción de piel humana in vitro," vol. 48, no. 3, pp. 367–375, 2007.
- [2] Ma. A. Lizarbe, "Sustitutivos de tejidos: de los biomateriales a la ingeniería tisular," vol. 101, no. 1, pp. 227–249, 2007.
- [3] A. F. Dres GERMAN FALKE and A. Atala, "RECONSTRUCCION DE TEJIDOS Y ORGANOS UTILIZANDO INGENIERIA TISULAR," vol. 98, no. 2, pp. 103–115, 2000.
- [4] D. Taimi *et al.*, "Medicina regenerativa y superficie ocular," vol. 25, no. 1, pp. 104–118, 2012.
- [5] J. F. Mano *et al.*, "Natural origin biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine: Present status and some moving trends," *J. R. Soc. Interface*, vol. 4, no. 17, pp. 999–1030, 2007.
- [6] M. E. Landro, V. Francalaccia, and A. L. Douglas Price, "Medicina regenerativa. Su aplicación en traumatología.," pp. 398–403, 2010.
- [7] M. Xie, L. Wang, J. Ge, B. Guo, and P. X. Ma, "Strong electroactive biodegradable shape memory polymer networks based on star-shaped polylactide and aniline trimer for bone tissue engineering," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6772–6781, 2015.
- [8] H. A. Estupiñán, C. Vásquez, D. Y. Peña, and L. F. Ardila, "Degradación de ácidopoliláctico/hidroxiapatita y ácido poliglicólico en fluido corporal simulado," 2011.
- [9] N. Angelova and D. Hunkeler, "Rationalizing the design of polymeric biomaterials," *TIBTECH*, vol. 17, pp. 409–421, 1999.
- [10] N. I. Kononenko, I. Medina, and F. E. Dudek, "Persistent subthreshold voltage-dependent cation single channels in suprachiasmatic nucleus neurons," *Neuroscience*, vol. 129, no. 1, pp. 85–92, 2004.
- [11] M. Xie, L. Wang, B. Guo, Z. Wang, Y. E. Chen, and P. X. Ma, "Ductile electroactive biodegradable hyperbranched polylactide copolymers enhancing myoblast differentiation," *Biomaterials*, vol. 71, pp. 158–167, 2015.
- [12] A. Rickle, N. Bogdanovic, I. Volkman, B. Winblad, R. Ravid, and R. F. Cowburn, "Akt activity in Alzheimer's disease and other neurodegenerative disorders," *Neuroreport*, vol. 15, no. 6, pp. 955–959, 2004.
- [13] M. Antonio, V. Peña, I. ; Diego, A. Garzón, and A. li, "Implantes Scaffolds para regeneración ósea. Materiales, técnicas y modelado mediante sistemas de reacción-difusión Scaffolds implants for the bone regeneration. Materials, techniques and modeling by means of reaction-diffusion systems," *Rev. Cuba. Investig. Biomédicas*, vol. 29, no. 1, pp. 140–154, 2010.
- [14] J. Bustamante Osorno, "Biomateriales de uso cardiovascular," *Rev. los Estud. Med. la Univ. Ind. Santander*, vol. 20, no. 1, pp. 53–59, 2007.
- [15] C. Gálvez-Montón, C. Prat-Vidal, S. Roura, C. Soler-Botija, and A. Bayes-Genis, "Ingeniería tisular cardiaca y corazón bioartificial." pp. 391–399, 2013.

- [16] G. Zhang, J. Zhang, X. Zhou, and D. Shen, "Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(vinylpyrrolidone)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, no. 4, pp. 973–979, 2003.
- [17] E. Moataz A., K. Ki Hyun, P. Jae Woo, and D. Akash, "Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. May, pp. 1346–1352, 2017.
- [18] P. M. George *et al.*, "Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics," *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3511–3519, 2005.
- [19] L. X. Wang, X. G. Li, and Y. L. Yang, "Preparation, properties and applications of polypyrroles," *React. Funct. Polym.*, vol. 47, no. 2, pp. 125–139, 2001.
- [20] H. Yoon and J. Jang, "Kinetic study of the formation of polypyrrole nanoparticles in water-soluble polymer/metal cation systems: A light-scattering analysis," *Small*, vol. 6, no. 5, pp. 679–686, 2010.
- [21] S. Kim *et al.*, "Cytotoxicity of, and innate immune response to, size-controlled polypyrrole nanoparticles in mammalian cells," *Biomaterials*, vol. 32, no. 9, pp. 2342–2350, 2011.
- [22] D. Brezoi, "Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl<sub>3</sub> solution," *J. Sci. Arts*, vol. 1, no. 12, pp. 53–58, 2010.
- [23] F. Xu, F. Z. Cui, Y. P. Jiao, Q. Y. Meng, X. P. Wang, and X. Y. Cui, "Improvement of cytocompatibility of electrospinning PLLA microfibers by blending PVP," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 20, no. 6, pp. 1331–1338, 2009.
- [24] S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, and E. M. Pearce, "Thermogravimetric analysis," *Polym. Synth. Character.*, vol. 1, no. 906, pp. 108–119, 2007.
- [25] D. Juárez Varón, S. Ferrándiz Bou, M. Á. Peydró Rasero, and A. Mengual Recuerda, "Análisis dsc para la caracterización térmica de mezclas de polímeros para inyección," vol. 3, pp. 52–63, 2014.
- [26] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, and N. Clavaguera, "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales," vol. 31, 1992.
- [27] M. M. Mata-Miranda *et al.*, "Componentes principales mediante Espectroscopia FTIR como técnica de caracterización innovadora durante la diferenciación de células madre pluripotentes a células pancreáticas," *Rev. Mex. Ing. Biomed.*, vol. 38, no. 1, pp. 225–234, 2017.
- [28] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)," *Elementos*, vol. 3, pp. 133–146, 2013.
- [29] D. Doganay, S. Coskun, C. Kaynak, and H. E. Unalan, "Electrical, mechanical and thermal properties of aligned silver nanowire/polylactide nanocomposite films," *Compos. Part B Eng.*, vol. 99, pp. 288–296, 2016.
- [30] M. F. Ghadim, A. Imani, and G. Farzi, "Synthesis of PPy–silver nanocomposites via in situ oxidative polymerization," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 1–5, 2014.
- [31] K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi, "Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 19,

pp. 7051–7056, 2000.

- [32] R. A. M. Quiroga and J. A. M. Perilla, “Propiedades adhesivas de mezclas de almidón de yuca termoplastificado y ácido poliláctico (TPS/PLA),” *Inge Cuc*, vol. 7, no. 1, pp. 217–228, 2011.
- [33] E. Håkansson, T. Lin, H. Wang, and A. Kaynak, “The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 18–20, pp. 1194–1202, 2006.
- [34] R. F. Bonan *et al.*, “Poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) membranes produced by solution blow spinning: Structure, thermal, spectroscopic, and microbial barrier properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 19, pp. 1–9, 2017.
- [35] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, “Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 449–453, 2005.

**DOCUMENTO 2:**

**PLIEGO DE  
CONDICIONES**



## ÍNDICE PLIEGO DE CONDICIONES

1.	ALCANCE DEL PROYECTO .....	61
2.	CONDICIONES GENERALES .....	61
2.1.	Condiciones Económicas .....	61
2.2.	Condiciones Legales .....	61
3.	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS.....	62
3.1.	Especificaciones Técnicas de los Equipos.....	62
3.2.	Especificaciones Técnicas de los Materiales .....	66
3.3.	Condiciones de Ejecución.....	72
4.	GESTIÓN DE RESIDUOS.....	73



## **1. ALCANCE DEL PROYECTO**

El pliego de condiciones es un documento que establece los derechos, obligaciones y las garantías que deben cumplir las partes que intervienen en el desarrollo del proyecto. El desarrollo de este proyecto tiene lugar en el Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular (CBIT).

Las siguientes especificaciones tienen el objetivo de definir las condiciones económicas, políticas y las leyes que deben cumplirse en las instalaciones necesarias para la realización de este proyecto. Se dividen en las condiciones generales y las específicas que se dividen en las especificaciones técnicas y la gestión de residuos. Las especificaciones técnicas abarcan los materiales y los aparatos utilizados.

## **2. CONDICIONES GENERALES**

Este proyecto de acuerdo con las políticas de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (E.T.S.I.I.) el tiempo empleado debe ser de 300 horas lectivas que equivalen a 12ECTS. Estas horas deben de comprender el trabajo en el laboratorio, el tiempo de caracterización, el tiempo dedicado al análisis de resultados, las reuniones con el tutor y la elaboración de estas memorias.

### **2.1. Condiciones Económicas**

Al tratarse de un trabajo de fin de grado el alumno no recibirá ningún honorario. Por otro lado, corresponderá a la universidad el pago de los honorarios a todo el personal administrativo, los documentos necesarios para la administración, la compra de materiales, uso de equipos y mano de obra que comprende este proyecto.

El presupuesto del proyecto se realiza tomando los precios actualizados de los materiales y salarios, y el precio de los equipos los del momento de su compra.

### **2.2. Condiciones Legales**

El desarrollo de este proyecto tiene lugar en el Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular (CBIT) por lo que se ha seguido su normativa de seguridad en el trabajo, salud y protección medioambiental (“Manual Básico de Seguridad y Prevención de Riesgos Laborales del C.B.I.T.”) que a su vez está sujeto al “Manual de Prevención de Riesgos Laborales de la U.P.V.”.

La ley de prevención de riesgos laborales es la ley 31/1995, 8 de noviembre. Corresponde al BOE núm. 269 de 10 de noviembre de 1995 modificado el 29 de noviembre de 2014. Se deben destacar los artículos mencionados a continuación:

- Artículo 16. Plan de prevención de riesgos laborales, evaluación de los riesgos y planificación de la actividad preventiva.
- Artículo 17. Equipos de trabajo y medios de protección.
- Artículo 18. Información, consulta y participación de los trabajadores.
- Artículo 19. Formación de los trabajadores.
- Artículo 20. Medidas de emergencia.

El alumno tiene la obligación de adoptar las medidas de seguridad que se explican en los artículos mencionados anteriormente, también debe conocer los materiales y los equipos necesarios para la realización del proyecto.

En cuanto a los derechos de autor, el proyecto está regulado bajo las normativas vigentes en la fecha de inicio del proyecto. El tutor y el alumno deben de reconocer públicamente todos los artículos y marcas que se han empleado. Los artículos y libros deben aparecer en el apartado de la bibliografía, y las marcas deben mencionarse a lo largo de esta memoria.

### 3. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

#### 3.1. Especificaciones Técnicas de los Equipos

A continuación, se presentan las especificaciones técnicas de los instrumentos y equipos, todas cumplen las especificaciones necesarias de fabricación según la última edición de la norma UNE que les corresponda.

##### 3.1.1. Balanza analítica de precisión

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 1. Balanza analítica de precisión.**

Marca y modelo	Mettler Toledo AX 205
Capacidad de pesada	210 g
Legibilidad	0.1 mg
Rango de tara	-210 g
Desviación de linealidad	<0,2 mg
Desviación estándar	<0,1 mg
Tiempo de respuesta	<12/3 s
Rango de temperatura	+10...+30 ° C
Deriva de sensibilidad	<1·10 <sup>-6</sup> ° C
Diámetro del platillo de pesada	80 mm
Altura de la cámara de pesada	225 mm

Valor de la pesa de calibración externa	200 g
Conexión de red, voltaje	230 VAC ó 115 VAC V
Frecuencia	48-63 Hz
Consumo eléctrico	8 VA

### 3.1.2. Agitador magnético

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 2. Agitador magnético.**

Marca y modelo	OVAN, MMH50E
Voltaje	230-115 (+/-10%) VAC
Frecuencia	50/60 Hz
Regulación	Microprocesador 16 bits
Velocidad de agitación	20-1200 rpm
Capacidad de agitación (agua)	2 l (por posición)
Consumo máximo	5/2 w
Tipo de regulación	Soft Sart
Tipo de indicación	Por LCD White-blue 4 x 20
Control de mandos	Pulsadores de membrana
Máxima humedad relativa	80 %
Duración operatividad	100 %
Protección	IP53
Fusible	1/250 A/V
Clase de protección	1 (protección a tierra)

### 3.1.3. Estufa

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 3. Estufa.**

Marca y modelo	Digitronic 1451 (ref: 2005161)
Dimensiones (altura x ancho x largo)	70 x 95 x 72 cm
Peso	74 kg
Dimensiones interiores (altura x ancho x largo)	50 x 58 x 50 cm
Consumo	2000 w
Distribución del calor	Por aire forzado
Temperatura máxima	250 °C
Temperatura mínima	Temperatura ambiente + 5°C
Estabilidad	±0.25°C, a 100°C
Homogeneidad	±1°C, at 100°C
Error set-point	±2%, a la temp de trabajo
Tiempo para alcanzar el set-point 100°C	17 min
Renovado de aire/hora	12
Potencia eléctrica	115-230V 50-60 Hz

### 3.1.4. Baño de ultrasonidos

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 4. Baño de ultrasonidos.**

Marca y modelo	USC 600 TH
Capacidad	5.4 L
Poder ultrasónico	120 W
Potencia calorífica	400 W
Dimensiones interiores (altura x ancho x largo)	300 x 150 x 150 mm
Dimensiones (altura x ancho x largo)	325 x 175 x 295 mm
Frecuencia	45 kHz
Calentamiento del tanque	20 hasta 80°C
Cronómetro	1-99 min

### 3.1.5. Bomba de vacío

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 5. Bomba de vacío rotatoria.**

Marca y modelo	Vacuubrand de Sigma-Aldrich RZ 2
Ratio límite de flujo de vacío	2.2-2.5 m <sup>3</sup> /h
Vacío completo (parcial) sin gas	4 x 10 <sup>-4</sup> mbar
Vacío completo (total) sin gas	2 x 10 <sup>-3</sup> mbar
Vacío completo (total) con gas	1 x 10 <sup>-2</sup> mbar
Dimensiones (altura x ancho x largo)	308 x 122 x 160 mm

### 3.1.6. Desecador de vacío

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 6. Desecador de vacío.**

Marca y modelo	JP selecta modelo: 4000474
Vacío máximo	10-2 mmHg
Diámetro placa calefactora	23.5 cm
Dimensiones exteriores (alto x ancho x fondo)	17 x 28 x 34 xm
Consumo	540 W
Peso	9 kg
Temperaturas rango	Desde ambiente +5º-c hasta 170°C
Estabilidad	±1°C
Resolución	1°C

### 3.1.7. Centrifuga

TABLA DE ESPECIFICACIONES 7. Centrifuga.

Marca y modelo	Sigma-Aldrich 5804 Eppendorf
Capacidad máxima	4 x 250 ml/ 2 x 5 MTP
Diferentes rotores para tubos de	0.2 ml hasta 250 ml
Velocidad de centrifugación	20.913xg 14000 rpm
Rango de temperaturas	-9 – 40 °C
Dimensiones	466 x 550 x 337 mm

### 3.1.8. DSC

TABLA DE ESPECIFICACIONES 8. DSC.

Marca y modelo	Perkin Elmer- DSC 8000
Temperatura mínima	-180°C
Temperatura máxima	750 °C
Rango velocidad de calentamiento	0.01-300 (°C/min)
Alta presión	600psi
Refrigeración	Nitrógeno líquido
Peso	21.8 kg
Dimensiones (Ancho x profundidad x altura)	45.7 x 63.5 x 29.2 cm
Consumo eléctrico	400W max.
Accesorios	Intracooler

### 3.1.9. TGA

TABLA DE ESPECIFICACIONES 9. TGA.

Marca y modelo	Mettler Toledo – DSC/TGA 2
Rango de temperatura	Temp ambiente-1600 °C
Precisión	±0.3°C
Tiempo de calentamiento de temp amb a 600°C	10 min
Tiempo de calentamiento de 1600°C a temp amb	27 min
Velocidad de calentamiento	100 °C/min
Velocidad de enfriamiento	-20 °C/min
Volumen muestra	Máximo 900 µl

### 3.1.10. FE-SEM

TABLA DE ESPECIFICACIONES 10. FE-SEM.

Marca y modelo	Carl Zeiss – ULTRA 55
Resolución	1nm – 15kV 1.7nm – 1kV 4 nm – 0.1kV
Magnificación	12 – 900000x
Estabilidad del emisor	0.2%/h
Aceleración del voltaje	0.1 – 30 kV

Sonda de corriente	4 pA – 10 nA
Cámara	330 nm diámetro x 270 nm (h)
Resolución de imágenes	3072 x 2304 px
Filtrado de tensión de red	0 a 1500 V

### 3.1.11. FTIR

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 11. FTIR.**

Marca y modelo	Bruker – Alpha
Dimensiones	22 x 30 cm
Peso	7 kg
Rango espectral	375-7500 cm <sup>-1</sup>
Tiempo de medida	1 min a una resolución de 4 cm <sup>-1</sup>
Precisión de longitud de onda	0.0005 cm <sup>-1</sup> (2000 cm <sup>-1</sup> )
Precisión fotométrica	Mejor que 0.1%T
Estabilidad térmica	<1% por ° C
Detector	DLATGS

### 3.1.12. Medidor de constantes dieléctricas

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 12. Medidor de constantes dieléctricas.**

Marca y modelo	Keysight – 16451b
Peso	3.7 kg
Frecuencia máxima	30 MHz
Rango de voltaje	± 45 V pico máx
Rango de temperatura	0 – 55 °C
Máxima humedad	95%RH (40°C)

## 3.2. Especificaciones Técnicas de los Materiales

Las fichas de seguridad de los reactivos se han obtenido de los proveedores, proporcionan la información necesaria para la manipulación, almacenaje, propiedades... para que su uso sea lo más seguro posible.

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 13. Propiedades, peligros y recomendaciones de la acetona.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Scharlau	AC0306025P_ES
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
58.08 g/mol	líquido	0.31mPas	100% miscible
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor

0.79g/cm <sup>3</sup>	-95°C	56°C	233 hPa
Peligros y recomendaciones			
Frases H y P	H225 H336 EUH66		
	P210 P233 P305+P351+P338 P303+P361+P353 P405 P501		
Medidas manipulación	Abrir y sujetar el recipiente con precaución		
	Mantener alejadas de las fuentes de encendido		
	No fumar		
	Tomar medidas contra cargas electroestáticas		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco		
	Mantener el recipiente cerrado herméticamente		
Pictogramas	 GHS02 GHS07		

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 14. Propiedades, peligros y recomendaciones del etanol.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Scharlau	ET0002_ES
Propiedades			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
46.07g/mol	líquido	1.2mPa a 20°C	100% miscible
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
0.79g/cm <sup>3</sup>	-114°C	78°C	59hPa a 20°C
Peligros y recomendaciones			
Frases H y P	H225		
	P210 P241 P280 P240 P303+P361+P353 P501		
Medidas manipulación	Abrir y sujetar el recipiente con precaución		
	Mantener alejadas de las fuentes de encendido		
	No fumar		
	Tomar medidas contra cargas electroestáticas		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco		
	Mantener el recipiente cerrado herméticamente		
Pictogramas	 GHS02 GHS07		

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 15. Propiedades, peligros y recomendaciones del ácido poliláctico.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Ácido Poliláctico	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	NatureWorks	4042D
Propiedades			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
-	Sólido	-	-
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
1.24 g/cm <sup>3</sup>	-	-	-

Peligros y recomendaciones	
Frases H y P	-
Medidas manipulación	Evitar el contacto directo con los ojos y la piel
	Evitar el contacto con material fundido
Medidas de almacenamiento	El producto debe almacenarse en un lugar fresco y seco a temperaturas entre -20 y 30 °C
	Evitar la exposición directa a la luz del sol.
	Minimizar la captación de humedad conservándolo en un embalaje cerrado junto con el desecante suministrado.
Pictogramas	-

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 16. Propiedades, peligros y recomendaciones de nitrógeno líquido.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Nitrógeno líquido	N <sub>2</sub>	Carburos metálicos	Nitrógeno
Propiedades			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
28.01 g/mol	Gas licuado		0.02 g/l
Densidad relativa	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
0.8 (agua=1)	-210°C	-196°C	-
Peligros y recomendaciones			
Frases H y P	H281		
	P282 P336 P315 P336 P403		
Medidas manipulación	Antes de conectar el envase comprobar la adecuación de todo el sistema de gas		
	Utilice un alivio adecuado de la presión en los sistemas y tuberías para evitar la elevación de la presión		
	Cerrar la válvula del envase después de cada uso		
	Para respirar		
	Para respirar en atmósfera deficiente de oxígeno debe usarse un equipo de respiración autónomo o una línea de aire con presión positiva y máscara		
	Usar guantes de trabajo al manejar envases de gases		
	Usar gafas cerradas sobre los ojos y protector para la cara al hacer trasvases o al efectuar desconexiones		
	Nunca permitir que las partes no protegidas del cuerpo toquen tubos ni recipientes no aislados que contengan líquidos criogénicos		
	Durante la manipulación de cilindros se aconseja el uso de zapatos de protección		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar bien ventilado		
	No quitar ni emborronar etiquetas para asegurar la identificación del contenido de los cilindros		
	Los recipientes que se utilizan para el transporte y almacenamiento deben tener buen aislamiento		
	No permitir que la temperatura alcance los 50°C		
	Los envases deben ser almacenados en lugares libres de riesgo de incendio y lejos de fuentes del calor e ignición		

Pictogramas	
-------------	--

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 17. Propiedades, peligros y recomendaciones del polivinilpirrolidona.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Polivinilpirrolidona	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>x</sub>	Sigma-aldrich	PVP10
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
10000 g/mol	sólido	-	-
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
-	-	-	-
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	-		
Medidas manipulación	Disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco		
	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado		
Pictogramas	-		

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 18. Propiedades, peligros y recomendaciones del diclorometano.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	270997
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
84.93 g/mol	líquido	-	Ligeramente soluble
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
-	-97°C	40°C	470,9 hPa a 20,0 °C
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	H315 H319 H335 H336 H351 H373 P260 P280 P305+P351+P338		
Medidas manipulación	Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección		
	No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol		
	Evítese el contacto con los ojos y la piel		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco, es sensible al calor		
	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado		
	Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas		
	Manipular y almacenar en atmósfera inerte		

Pictogramas	
-------------	--

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 19. Propiedades, peligros y recomendaciones del cloruro de hierro (III).**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Cloruro de hierro (III)	FeCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	157740
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
162.2 g/mol	sólido	-	-
Densidad relativa	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
2.8 g/cm <sup>3</sup>	304°C	-	<1 hPa 20°C, 1hPa 194°C
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	H290 H302 H315 H318 P280 P301+P312+P330 P305+P351+P338+P310		
Medidas manipulación	Evitar el contacto con los ojos y la piel		
	Llevar gafas/máscara de protección		
	Evitar la formación de polvo y aerosoles		
	Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en atmósfera inerte		
	Almacenar en un lugar fresco		
	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado		
Pictogramas			

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 20. Propiedades, peligros y recomendaciones del pirrol.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Pirrol	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Sigma-aldrich	131709
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
67.09 g/mol	líquido	-	60 g/l a 20 °C
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
-	-23°C	131°C	8,7 hPa a 20 °C
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	H226 H301 H318 H332 P280 P301+P310 P305+P351+P338		
Medidas manipulación	Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas, no fumar		
	Llevar guantes/ gafas/ máscara de protección		
	Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas		
	Evítese el contacto con los ojos y la piel		
	Los recipientes expuestos al fuego pueden explotar		
	Almacenar en un lugar fresco		

Medidas de almacenamiento	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado
	Temperatura de almacenaje recomendada 2 - 8 °C
	Almacenar en atmósfera inerte, es sensible al aire, a la luz y a la humedad
Pictogramas	

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 21. Propiedades, peligros y recomendaciones del polipirrol.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Polipirrol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N	Sigma-Aldrich	577030
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
-	sólido	-	-
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
-	-	-	-
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	-		
Medidas manipulación	Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco		
	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado		
Pictogramas	-		

**TABLA DE ESPECIFICACIONES 22. Propiedades, peligros y recomendaciones del alcohol de polivinilo.**

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Referencia
Alcohol de polivinilo	[CH <sub>2</sub> CH(OH)] <sub>n</sub>	Sigma-Aldrich	348406
<b>Propiedades</b>			
Peso molecular	Estado	Viscosidad	Solubilidad en agua
13000-23000 g/mol	Sólido	-	-
Densidad	Temp fusión	Temp ebullición	Presión de vapor
1.269 g/cm <sup>3</sup>	200°C	-	-
<b>Peligros y recomendaciones</b>			
Frases H y P	-		
Medidas manipulación	Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.		
Medidas de almacenamiento	Almacenar en un lugar fresco		
	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado		
Pictogramas	-		

### 3.3. Condiciones de Ejecución

Las siguientes condiciones se encuentran redactadas con más profundidad en el “Manual de prevención de riesgos laborales del CBIT” y en un documento de “Buenas prácticas y normas de laboratorio del CBIT”. Antes de empezar a trabajar en el laboratorio se deben leer estos documentos y se debe asistir a una charla para conocer el laboratorio y sus normas.

Para acceder a los laboratorios se debe hacer uso de los equipos de protección individual que constan de bata, guantes de látex, vinilo o de nitrilo, según los elementos a manipular, gafas de seguridad y máscara de protección antigás o polvo, cuando se requiera. Además, se debe llevar el pelo recogido y no se llevarán pulseras, colgantes, mangas anchas, bufandas... ni prendas sueltas, sandalias u otro tipo de calzado que deje el pie al descubierto. Se debe evitar el uso de lentes de contacto dentro del laboratorio

Es obligatorio lavarse las manos al entrar y salir del laboratorio, está prohibido fumar, comer y beber en el interior de los laboratorios. Todo el material utilizado (viales, placas Petri, etc.) con muestras debe estar etiquetado con las siglas, indicando la composición y la fecha.

Antes de utilizar un compuesto y/o reactivo se debe consultar las fichas técnicas y la etiqueta para asegurarse que es lo que se necesita y los posibles riesgos de su manipulación. Cuando se trabaja con sustancias tóxicas es necesario el uso de las campanas de extracción y se debe poner papel absorbente sobre la mesa de trabajo para evitar la contaminación en el laboratorio.

Para usar cada uno de los equipos se habla previamente con la persona responsable, cada equipo tiene un miembro del CBIT adjudicado. Dependiendo del equipo se puede usar de manera independiente, después de que este explique las normas y pasos a seguir, o el responsable debe estar presente. Para usar los equipos se debe hacer una reserva y anotarse en una hoja que se encuentra al lado de cada equipo.

Una vez finalizado el trabajo, se debe dejar el material de laboratorio limpio y seco en su lugar. Para lavar el material se usa agua y jabón, y se enjuagará con acetona o etanol, para eliminar los restos de iones del agua de red. Y para la limpieza de los laboratorios cada semana hay turnos que deben ser respetados.

## 4. GESTIÓN DE RESIDUOS

La correcta gestión de los residuos es muy importante para evitar la contaminación ambiental y seguir los protocolos de salud y seguridad en el laboratorio. Hay ciertas pautas que deben seguirse para tratar correctamente los residuos, estas pautas varían según su naturaleza. Se han seguido las indicaciones de gestión de residuos que proporciona la unidad de medio ambiente de la UPV.

Los residuos líquidos se almacenan en botellas y deben identificarse correctamente a través de una etiqueta. En ninguna circunstancia se dejará sin identificar una botella de residuos. En el caso de encontrar una botella sin etiquetar, se notificará al técnico de laboratorio. Al manipular cualquier residuo peligroso (carcinógeno, corrosivo, etc.), el uso de los guantes apropiados es obligatorio. Cualquier producto de desecho que haya estado en contacto con monómeros o cualquier material peligroso se colocará cuidadosamente en una bolsa zip y se tirará en el contenedor marcado como “residuos contaminados de monómeros”.

Se recicla el papel, plástico ligero y basura orgánica, para ello se dispone de 3 papeleras, bolsa azul – papel; bolsa amarilla – plástico ligero; bolsa negra - orgánico. Los guantes no contaminados de monómeros se desechan en la bolsa de orgánico.

Los solventes utilizados en el laboratorio (incluyendo acetona y etanol) están clasificados en disolventes halogenados, no halogenados y citotóxicos, y deben depositarse en sus respectivos contenedores etiquetados. El DCM se trata de un disolvente citotóxico, por lo tanto, debe ir en el bidón etiquetado como “grupo 15: residuos citotóxicos”.

El cristal de laboratorio roto o contaminado, bidones 30 L etiquetados como: “vidrio roto”, nunca se tirará a la basura, debido al elevado riesgo de cortes del personal de Limpieza.

Todo envase que haya contenido un reactivo es un residuo y se dejará en la cubeta roja, para que el técnico del Laboratorio lo gestione. Los residuos de los ensayos de DSC y TGA se depositan en el bidón de 30 L situado en el laboratorio general 1.



**DOCUMENTO 3:**

# **PRESUPUESTO**



## **ÍNDICE PRESUPUESTO**

1. PRESUPUESTO DESCOMPUESTO .....	79
2. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN.....	85



## 1. PRESUPUESTO DESCOMPUESTO

En este apartado se muestra el coste económico correspondiente a la elaboración del presente TFG. Para ello, se han evaluado las diferentes actividades llevadas a cabo para su elaboración, así como la dedicación de todos los especialistas involucrados en su desarrollo.

El presupuesto se encuentra dividido en tres partes: síntesis y preparación de materiales, caracterización físico-química y, por último, la planificación, control y realización del proyecto. Cada código expuesto empieza por M, E, R o P, haciendo referencia a un material, equipo, reactivo o personal. Las horas expuestas del trabajo del técnico de laboratorio son las horas necesarias para explicar al ingeniero químico como se debe usar el equipo o las horas que dedica para usarlo él mismo, ya que, se trata de equipos complejos que sólo puede manipular él por seguridad.

### CÁPITULO 1. Síntesis y preparación de los materiales

Este capítulo engloba el estudio económico del procedimiento experimental expuesto en el apartado 5.2. de la memoria descriptiva. El primer paso es la síntesis de las nanopartículas de polipirrol, una de las partes más importantes de este proyecto:

Subcapítulo 1.1. Preparación partículas polipirrol					
Código	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario(€)	Coste(€)
R.PVA	0.00125	kg	Alcohol de polivinilo	157.00	0.20
R.AD	0.6	L	Agua destilada	0.20	0.12
E. E	72	hr	Estufa	0.98	70.56
E.A	5	hr	Agitador magnético	0.05	0.25
R.CH	0.00373	kg	Cloruro de hierro (III)	48.30	0.18
M.PG1	1	Ud	Pipeta graduada 1ml	1.82	1.82
M.PP	1	Ud	Propipeta	13.95	13.95
R.P	0.0694	L	Pirrol	85.60	5.94
E.C	3.33	hr	Centrifuga	1.02	3.40
M.TCF50	4	Ud	Tubo cónico Falcon 50ml	0.38	1.52
R.ET	0.16	L	Etanol	32.40	5.18
M.FP250	1	Ud	Frasco pyrex 250 ml	6.66	6.66
M.PP8	1	Ud	Placa Petri de vidrio 8cm	3.50	3.50
M.DCE	1	Ud	Doble cuchara espátula	4.95	4.95
E.BP	0.5	hr	Balanza de precisión	0.20	0.10
M.MM	1	Ud	Mezclador magnético	1.40	1.40
P.TL	1	hr	Técnico de laboratorio	12.60	12.60
P.IQ	15	hr	Ingeniero químico	18.00	270.00
	2	%	Costes directos		8.05
				<b>Total</b>	<b>410.37€</b>

La segunda parte experimental consiste en la preparación de los soportes bidimensionales de PVP y PLLA. A continuación, se muestran todos los materiales, la cantidad de reactivos y las horas de equipos y personal necesarias para poder llevarlo a cabo.

<b>Subcapítulo 1.2. Preparación films</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
M.FP250	2	Ud	Frasco pyrex 250 ml	6.66	13.32
M.PF	8	Ud	Parafilm	0.19	1.52
R.PLLA	0.0075	kg	Ácido poliláctico	3.06	0.02
R.PVP	0.01	kg	Polivinilpirrolidona	236.00	2.36
R.DCM	0.25	L	Diclorometano	116.00	29.00
M.PP	1	Ud	Pipeta Pasteur 1000 µL	11.50	11.50
R.AD	0.05	L	Agua destilada	0.20	0.01
E.A	144	hr	Agitador magnético	0.05	7.20
M.MM	5	Ud	Mezclador magnético	1.40	7.00
M.FP50	4	Ud	Frasco pyrex 50 ml	5.66	22.64
E.BP	1	hr	Balanza de precisión	0.20	0.20
M.DCE	1	Ud	Doble cuchara espátula	4.95	4.95
M.PP8	5	Ud	Placa Petri de vidrio 8 cm	3.50	17.50
M.PPT8	1	Ud	Placa Petri de PTFE 8 cm	78.00	78.00
M.PA	6	Ud	Papel aluminio(20cm)	0.01	0.06
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
P.IQ	25	hr	Ingeniero químico	18.00	450.00
	2	%	Costes directos		13.25
			<b>Total</b>		<b>675.53€</b>

Y la última parte de la síntesis es la preparación de los films con las partículas de polipirrol sintetizadas y el film con las partículas de polipirrol comercial (Sigma-Aldrich).

<b>Subcapítulo 1.3. Preparación films con polipirrol</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
R.DCM	0.28	L	Diclorometano	116.00	32.48
R.PLLA	0.01075	kg	Ácido poliláctico	3.06	0.03
R.PVP	0.00675	kg	Polivinilpirrolidona	236.00	1.59
M.FP250	2	Ud	Frasco pyrex 250 ml	6.66	13.32
M.FP50	4	Ud	Frasco pyrex 50 ml	5.66	22.64
M.FP100	1	Ud	Frasco pyrex 100 ml	4.84	4.84
M.PP	1	Ud	Pipeta Pasteur 1000 µL	11.50	11.50
M.PF	8	Ud	Parafilm	0.19	1.52
E.A	264	hr	Agitador magnético	0.05	13.20
M.MM	5	Ud	Mezclador magnético	1.40	7.00
E.BP	1.5	hr	Balanza de precisión	0.20	0.30
M.DCE	1	Ud	Doble cuchara espátula	4.95	4.95
R.PPY	0.000125	kg	Polipirrol comercial	1400.00	0.18
M.PP8	5	Ud	Placa Petri de vidrio 8 cm	3.50	17.50

M.PA	5	Ud	Papel aluminio(20cm)	0.01	0.05
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
P.IQ	35	hr	Ingeniero químico	18.00	630.00
	2	%	Costes directos		15.56
				<b>Total</b>	<b>777.93€</b>

Como se explica en la memoria descriptiva, para caracterizar los soportes es necesario eliminar los restos de solvente y evitar que se humedezcan, para ello, se introducen en un desecador de vacío.

<b>Subcapítulo 1.4. Preparación films para caracterización</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
R.NL	0.5	L	Nitrógeno líquido	52.00	26.00
E.DV	48	hr	Desecador de vacío	0.09	4.32
E.BV	3	hr	Bomba de vacío	0.19	0.57
M.DP	1	Ud	Desecador de plástico	86.64	86.64
M.GS	0.5	Kg	Gel de sílice	11.52	5.76
P.IQ	4	hr	Ingeniero químico	18.00	72.00
	2	%	Costes directos		3.91
				<b>Total</b>	<b>199.19€</b>

El trabajo en el laboratorio requiere una gestión de residuos y limpieza como se expone en la gestión de residuos del pliego de condiciones, este es el presupuesto necesario para llevarlo a cabo.

<b>Subcapítulo 1.5. Gestión de residuos</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
R.AD	5	L	Agua destilada	0.20	1.00
R.A	2	L	Acetona	9.00	18.00
R.ET	0.5	L	Etanol	32.40	16.20
M.RP	1	Ud	Rollo de papel	2.00	2.00
M.BZ	20	Ud	Bolsas zip	0.20	4.00
P.IQ	6	hr	Ingeniero químico	18.00	108.00
	2	%	Costes directos		2.98
				<b>Total</b>	<b>152.18€</b>

El pliego de condiciones también advierte del peligro de los reactivos que se emplean en este proyecto, en este subcapítulo se agrupan todos los equipos de protección personal necesarios para realizar el trabajo de laboratorio con seguridad.

<b>Subcapítulo 1.6. Equipos de protección personal</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
M.BL	1	Ud	Bata de laboratorio	15.50	15.50
M.GL	1	Ud	Caja de guantes de látex	5.85	5.85
M.GN	2	Ud	Caja de guantes de nitrilo	7.29	14.58

M.G	1	Ud	Gafas de laboratorio	8.00	8.00
M.MG	1	Ud	Máscara gas	40.30	40.30
M.MP	1	Ud	Máscara polco	10.00	10.00
	2	%	Costes directos		1.88
				<b>Total</b>	<b>96.11€</b>

El resumen del presupuesto del capítulo 1 (síntesis y preparación de los materiales) es el siguiente:

<b>Capítulo 1</b>		
<b>Subcapítulo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Coste (€)</b>
1.1	Preparación partículas polipirrol	410.37
1.2	Preparación films	675.53
1.3	Preparación films con polipirrol	777.93
1.4	Preparación films para caracterización	199.19
1.5	Gestión de residuos	152.18
1.6	Equipos de protección personal	96.11
	<b>Total</b>	<b>2311.32 €</b>

## CÁPITULO 2. Caracterización físico-química

Para realizar todas las técnicas de caracterización se requiere una preparación previa, horas del personal autorizado y horas de uso de los equipos, este capítulo lo reúne para cada equipo. Para medir con el termogavímetro se deben limpiar los crisoles y pesar las muestras previamente.

<b>Subcapítulo 2.1. Termogavimetría</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
E.BU	0.25	hr	Baño ultrasonidos	0.11	0.03
E.TGA	25	hr	Termogavímetro	0.92	23.00
R.A	0.1	L	Acetona	9.00	0.90
E.MG	0.4	hr	Mechero de gas	7.99	3.20
R.ET	0.05	L	Etanol	32.40	1.62
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
M.TI	1	Ud	Tijeras	5.90	5.90
E.BP	1	hr	Balanza de precisión	0.20	0.20
P.TL	3	hr	Técnico de laboratorio	12.60	37.80
P.IQ	15	hr	Ingeniero químico	18.00	270.00
	2	%	Costes directos		7.19
				<b>Total</b>	<b>366.84€</b>

El calorímetro diferencial de barrido requiere encapsular y pesar las muestras previamente, este es el presupuesto necesario para la preparación y uso del equipo.

<b>Subcapítulo 2.2. Calorimetría diferencial de barrido</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
M.CA	12	Ud	Cápsula aluminio 30µL	0.82	9.84
E.DSC	12	hr	Calorímetro diferencial de barrido	0.57	6.84
E.PSC	0.5	hr	Prensa sellado cápsulas	0.01	0.01
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
M.TI	1	Ud	Tijeras	5.90	5.90
E.BP	2	hr	Balanza de precisión	0.20	0.40
P.TL	5	hr	Técnico de laboratorio	12.60	63.00
P.IQ	25	hr	Ingeniero químico	18.00	450.00
	2	%	Costes directos		11.06
				<b>Total</b>	<b>564.04€</b>

La caracterización de espectroscopía infrarroja no necesita preparación previa de los soportes bidimensionales, por lo tanto, este es su presupuesto.

<b>Subcapítulo 2.3. Espectroscopía infrarroja</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
M.TI	1	Ud	Tijeras	5.90	5.90
E.FTIR	2	hr	Espectroscopio infrarrojo	0.51	1.02
P.TL	5	hr	Técnico de laboratorio	12.60	63.00
P.IQ	25	hr	Ingeniero químico	18.00	450.00
	2	%	Costes directos		10.74
				<b>Total</b>	<b>547.66€</b>

El microscopio electrónico de barrido es un servicio que ofrece la universidad y se contrata por horas en el departamento de física aplicada, se debe asistir con el tutor del proyecto.

<b>Subcapítulo 2.4. Microscopía electrónica de barrido</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
E.FESEM	4	hr	Microscopio electrónica de barrido	25.00	100.00
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
M.TI	1	Ud	Tijeras	5.90	5.90
R.NL	0.5	L	Nitrógeno líquido	52.00	26.00
P.TP	6	hr	Tutor proyecto	25.00	150.00
P.IQ	6	hr	Ingeniero químico	18.00	108.00
	2	%	Costes directos		8.14
				<b>Total</b>	<b>415.04€</b>

La última técnica de caracterización es la espectroscopía dieléctrica, su estudio económico es el siguiente.

<b>Subcapítulo 2.5. Espectroscopía dieléctrica</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario(€)</b>	<b>Coste(€)</b>
E.ED	3	hr	Espectroscopio dieléctrico	0.39	1.17
M.PI	1	Ud	Pinzas	17.00	17.00
M.TI	1	Ud	Tijeras	5.90	5.90
M.PR	1	Ud	Pie de rey	43.56	43.56
P.TL	1	hr	Técnico de laboratorio	12.60	12.60
P.IQ	5	hr	Ingeniero químico	18.00	90.00
	2	%	Costes directos		3.40
				<b>Total</b>	<b>173.63€</b>

La suma de cada técnica de caracterización se muestra agrupada en la tabla mostrada a continuación:

<b>Capítulo 2</b>		
<b>Subcapítulo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Coste(€)</b>
2.1	Termogavimetría	366.84
2.2	Calorimetría diferencial de barrido	564.04
2.3	Espectroscopía infrarroja	547.66
2.4	Microscopía electrónica de barrido	415.04
2.5	Espectroscopía dieléctrica	173.63
	<b>Total</b>	<b>2067.21€</b>

### **CÁPITULO 3. Planificación, control y realización del proyecto**

Este capítulo reúne las horas dedicadas a los estudios previos a la síntesis y preparación de los materiales, las reuniones para la planificación, revisión y control del proyecto y, por último, la realización del proyecto por parte del ingeniero químico.

<b>Subcapítulo 3.1. Planificación, control y realización</b>					
<b>Código</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Coste (€)</b>
P.TP	39	hr	Tutor proyecto	25.00	975.00
P.IQ	139	hr	Ingeniero químico	18.00	2502.00
	2	%	Costes directos		69.54
				<b>Total</b>	<b>3546.54€</b>

## 2. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN

El presupuesto de ejecución es la suma de los capítulos con el porcentaje de los gastos generales y del IVA.

Capítulo	Descripción	Coste(€)
1	Síntesis y preparación de materiales	2311.32
2	Caracterización físico-química	2067.21
3	Planificación, control y realización del proyecto	3546.54
Ejecución	Presupuesto de ejecución material (PEM)	7925.07
	10% de gastos generales	792.51
	0% de beneficio industrial	0.00
	Suma	8717.58
	21% IVA	1830.69
	<b>Presupuesto de ejecución por contrata</b>	<b>10548.27€</b>

El presupuesto de ejecución asciende a un total de 10548.27 €.