



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

DESARROLLO DE HIDROGELES QUE IMITAN LAS PROPIEDADES ELECTROMAGNÉTICAS DE LOS TEJIDOS HUMANOS PARA ENSAYOS DE DISPOSITIVOS IMPLANTABLES DE TELECOMUNICACIONES

AUTORA: MARÍA ALLOZA PASCUAL

TUTORA: ANA VALLÉS LLUCH

COTUTORA: CONCEPCIÓN GARCÍA PARDO

Curso Académico: 2017-18

A mi familia, por su apoyo incondicional

A mis tutoras, Ana y Conchi, por darme la oportunidad de participar en este proyecto

A Sergio, por su ayuda y consejos

A mis compañeros, por todo lo vivido a lo largo de esta etapa

RESUMEN

En la actualidad, los avances en electrónica y telecomunicaciones están permitiendo la implantación de la tecnología en áreas muy diversas, con las ventajas que esto conlleva. En concreto, en el campo de la ingeniería biomédica resulta prometedor el desarrollo de las redes inalámbricas de área corporal (WBANs). Mediante el uso de sensores especializados y una red inalámbrica que permite la comunicación de dichos sensores con el exterior, se podría monitorizar de forma continua constantes vitales de los pacientes. Este trabajo pretende desarrollar una herramienta para el desarrollo de estas WBANs, dado el interés que supone su implantación.

Las redes inalámbricas se basan en la transmisión de ondas electromagnéticas. El comportamiento de las ondas cuando se propagan a través del aire es conocido y similar al vacío. Sin embargo, se requieren modelos que permitan conocer cómo se propagan dichas ondas por los diferentes tejidos del cuerpo humano para poder desarrollar las WBANs. Como solución a este problema, se propone el desarrollo de tejidos artificiales capaces de imitar las propiedades dieléctricas de los tejidos reales, también llamados *phantoms*. Esta solución ofrece un modelo realista sin las limitaciones legales y éticas asociadas a la experimentación en humanos o animales.

Para el desarrollo de dichos *phantoms*, se apuesta por el uso de hidrogeles. Reciben este nombre los materiales compuestos por redes poliméricas tridimensionales que son capaces de absorber grandes cantidades de líquido sin disolver su estructura. A lo largo de este trabajo se modularán diversos factores como son la disolución en la que se embebe el hidrogel o el polímero utilizado para su síntesis y se estudiarán las propiedades mecánicas obtenidas. El objetivo principal será conseguir imitar la permitividad relativa del mayor número de tejidos humanos posibles, por ser esta magnitud la que describe cómo interacciona un medio cuando se le aplica un campo eléctrico externo.

Palabras clave: *electromagnetismo, materiales, polímeros, hidrogeles, phantoms, permitividad relativa, dieléctricos, módulo elástico.*

RESUM

Actualment, els avanços en electrònica i telecomunicacions estan permetent la implantació de la tecnologia en àrees molt diverses, amb els avantatges que açò comporta. Concretament, a l'àmbit de l'enginyeria biomèdica resulta prometedora el desenvolupament de les xarxes sense fil d'àrea corporal (WBANs). Aquests dispositius formats per sensors especialitzats al cos i una xarxa sense fil que els comunica amb l'exterior, podrien monitoritzar de forma contínua les constants vitals dels pacients. Amb aquest treball es pretén desenvolupar una eina per al desenvolupament d'aquestes WBANs, donat l'interès que suposaria la seua implantació.

Les xarxes sense fil transmeten la informació mitjançant ones electromagnètiques. El comportament de les ones a través de l'aire és conegut i molt similar al que experimenten al buit. No obstant, és necessària la creació de models que descriguin com es propaguen aquestes ones a través dels diferents teixits del cos per a poder desenvolupar les WBANs. Com a solució a aquest problema, es proposa la creació de teixits artificials que imiten les propietats dielèctriques dels teixits reals, coneguts com *phantoms*. Aquesta solució ofereix un model realista i sense les limitacions legals i ètiques associades a l'experimentació en éssers humans o animals.

Per a la creació dels *phantoms*, es proposen els hidrogels: materials composts per xarxes polimèriques tridimensionals que poden absorbir grans quantitats de líquid sense dissoldre la seua estructura. En aquest treball es modularan diferents factors com la dissolució que absorbeix l'hidrogel o el polímer utilitzat per a sintetitzar-lo i s'estudiaran les propietats mecàniques obtingudes. L'objectiu principal serà aconseguir imitar la permitivitat relativa del major nombre de teixits possibles, per ser aquesta magnitud la que descriu com interacciona un medi amb un camp elèctric extern.

Paraules clau: *electromagnetisme, materials, polímers, hidrogels, phantoms, permitivitat relativa, dielèctrics, mòdul elàstic.*

ABSTRACT

Nowadays, the fields of electronic and telecommunications engineering are in constant development. These technologies are currently used in many other fields, such as Biomedical Engineering. In fact, one of the most promising progresses is the development of WBANs. These devices are made of sensors placed on the human body, which share medical information with the outside through a wireless network. Given the obvious interest of their applications, this project aims to create a tool useful for the studies required before the commercialization of these WBANs.

Wireless networks share data through electromagnetic waves. The behaviour of these waves through air is well-known. On the contrary, the behaviour of the electromagnetic waves through the human tissues still needs to be defined better in order to allow the general use of WBANs. The creation of artificial tissues which mimic the dielectric properties of the human tissues is proposed as a solution to this problem. It would avoid human and animal experimentation, since it is a realistic model to work with.

In order to develop these artificial tissues, also known as phantoms, a special material structure is used: hydrogels. These polymeric networks are able to entrap huge amounts of liquid without affecting its structure. During this project, different factors will be modified in the hydrogels developed such as the dissolution that is absorbed by the hydrogels or the polymer used. In addition, the influence of these factors on their mechanical properties will be evaluated. The main objective is to emulate the relative permittivity of the human tissues, because this magnitude describes how a material interacts with an applied electric field.

Keywords: *electromagnetism, materials, polymers, hydrogels, phantoms, relative permittivity, dielectric materials, Young's modulus.*

ÍNDICE DEL DOCUMENTO

1. *Memoria descriptiva*
2. *Anexos*
3. *Presupuesto*
4. *Glosario*
5. *Referencias*

MEMORIA DESCRIPTIVA



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
2. JUSTIFICACIÓN.....	7
3. ANTECEDENTES	8
3.1. Los sistemas de telecomunicaciones.....	8
3.2. Modelos sintéticos de tejidos: <i>Phantoms</i>	9
3.3. Hidrogeles para el desarrollo de <i>phantoms</i>	10
3.4. Propiedades dieléctricas	13
4. OBJETIVOS	15
5. MOTIVACIÓN	16
6. NORMATIVA	17
7. METODOLOGÍA Y DESARROLLO	18
7.1. Diseño del experimento	18
7.2. Hidrogeles naturales	19
7.1.1. Agar	20
7.1.2. K-Carragenina	20
7.3. Hidrogeles de PHEA.....	21
7.3.1. Descripción	21
7.3.2. Preparación de los moldes	22
7.3.3. Polimerización	22
7.3.4. Lavado de los geles.....	23
7.3.5. Secado de los geles.....	24
7.2.6. Troquelado y pesado inicial.....	24
7.2.7. Hinchado de los geles.....	25
7.3. Caracterización de la permitividad relativa.....	25
7.3.1. Descripción del equipo	25
7.3.2. Configuración y calibración del equipo	26
7.3.3. Realización de mediciones	26
7.3.4. Validación del sensor.....	27
7.4. Obtención del módulo elástico	27
7.4.1. Descripción del equipo	27

7.4.2.	Configuración y calibración del equipo	27
7.4.3.	Realización de mediciones	28
7.5.	Obtención de la fuerza máxima de rotura	29
7.5.1.	Descripción del equipo	29
7.5.2.	Configuración y calibración del equipo	29
7.5.3.	Realización de mediciones	30
8.	RESULTADOS.....	31
8.1.	Hidrogeles naturales	31
8.2.	Hidrogeles sintéticos	35
8.2.1.	Grado de hinchado	35
8.2.2.	Módulo elástico	38
8.2.3.	Fuerza de rotura	42
8.3.	Permitividad relativa	46
8.4.	Comparación de las permitividades obtenidas con las de tejidos humanos	51
9.	CONCLUSIONES	56
10.	ANEXO A: Fuerzas de rotura de los hidrogeles naturales	58
11.	ANEXO B: Cálculo del grado de hinchado.....	58
12.	ANEXO C: Módulo elástico de los hidrogeles sintéticos.....	59
13.	ANEXO D: Fuerzas de rotura de los hidrogeles sintéticos.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de una WBAN donde se muestra la comunicación inalámbrica entre varios dispositivos. Extraída de (Jovanov, Milenkovic, Otto, & De Groen, 2005).....	9
Figura 2: Proceso de hinchado de un hidrogel químico	11
Figura 3: Diferencias en la estructura y formación de los hidrogeles físicos y químicos. Extraída de (Hoffman, 2012).	11
Figura 4: Diferencias en los procesos de formación de los hidrogeles naturales y sintéticos.	12
Figura 5: Representación del vector de la permitividad relativa en forma polar. Extraída de (Technologies, 2005).	14
Figura 6: Fenómenos de polarización activos en función de la frecuencia del campo eléctrico extraída de (Technologies, 2005)	14
Figura 7: (Izquierda) Representación de los distintos reactivos involucrados en la síntesis de redes poliméricas químicas. (Derecha) formación de hidrogeles químicos a partir del xerogel.....	21
Figura 8: Molde en el cual se produce la reacción de polimerización de los hidrogeles sintéticos.....	22
Figura 9: Analizador de redes vectoriales empleado para las mediciones de la permitividad relativa	25
Figura 10: Sensor utilizado para medir la fuerza aplicada por la sonda en las mediciones de la permitividad relativa	25
Figura 11: Diferencias entre la fuerza medida por el sensor y por la máquina electromecánica.....	27
Figura 12: Dilatómetro Seiko TMA	28
Figura 13: Detalle del vástago	28
Figura 14: Interfaz del software de control.....	28
Figura 15: Máquina electromecánica microtest	29
Figura 16: Detalle vástagos disponibles	29
Figura 17: Detalle mordazas y recipiente para las muestras	29
Figura 18: Diagrama caja y bigotes de las fuerzas de rotura de los hidrogeles naturales	31
Figura 19: Permitividad relativa del agar, formado con agua	33
Figura 20: Permitividad relativa de la K-Carragenina entrecruzada con GA, formada con agua.....	33
Figura 21: Permitividad relativa de la K-Carragenina entrecruzada con K_2SO_4 , formado con agua	34
Figura 22: Grado de hinchado del PHEA obtenido según el líquido absorbido (véase leyenda) y el porcentaje de entrecruzador empleado en su síntesis	35
Figura 23: Diagramas tensión-deformación de los hidrogeles de PHEA sumergidos en disolución de acetonitrilo en su zona de deformación elástica, según su porcentaje de entrecruzador	39

Figura 24: Diagramas tensión-deformación de los hidrogeles de PHEA sumergidos en agua en su zona de deformación elástica, según su porcentaje de entrecruzador.....	40
Figura 25: Diagramas caja y bigotes con las fuerzas de rotura de los hidrogeles de PHEA según su porcentaje de entrecruzador. En azul se representan los hinchados con agua, en rojo con acetonitrilo.	43
Figura 26: Ensayo completo de fuerza de rotura para las distintas réplicas de hidrogel PHEA con 0.2% de entrecruzador y sumergido en agua	44
Figura 27: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 0,2% de entrecruzador y agua	46
Figura 28: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 0,2% de entrecruzador y acetonitrilo	47
Figura 29: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 1% de entrecruzador y agua	47
Figura 30: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 1% de entrecruzador y acetonitrilo	48
Figura 31: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 2% de entrecruzador y agua	48
Figura 32: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 2% de entrecruzador y acetonitrilo	49
Figura 33: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 5% de entrecruzador y agua	49
Figura 34: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 5% de entrecruzador y acetonitrilo	50
Figura 35: Comparación de las curvas de permitividad relativa del hígado con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 5% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo (50%)	52
Figura 36: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartílago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 5% de entrecruzador y disolución de agua (50%)	52
Figura 37: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartílago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 2% de entrecruzador y agua.....	53
Figura 38: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartílago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 2% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo (50%) ..	53
Figura 39: Comparación de las curvas de permitividad relativa de los ovarios con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 1% de entrecruzador y agua.....	54
Figura 40: Comparación de las curvas de permitividad relativa de los ovarios con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 1% de entrecruzador y agua.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de los hidrogeles a estudiar, según el tipo de entrecruzamiento y su origen....	11
Tabla 2: Fuerzas de rotura medias y desviación típica asociada para los diferentes hidrogeles naturales estudiados.	31
Tabla 3: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los diferentes grados de hinchado	37
Tabla 4: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas del grado de hinchado para los distintos tratamientos	37
Tabla 5: Resultados del análisis ANOVA multifactorial para el grado de hinchado	38
Tabla 6: Módulo elástico medio y desviación estándar de los hidrogeles de PHEA estudiados, según el porcentaje de entrecruzador y la disolución que han absorbido, expresados en MPa.....	39
Tabla 7: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los datos de módulo elástico de los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA.....	41
Tabla 8: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas del módulo elástico para los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA.....	41
Tabla 9: Resultados del análisis ANOVA multifactorial para el módulo elástico para los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA	41
Tabla 10: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los datos de fuerza de rotura de los distintos hidrogeles de PHEA	44
Tabla 11: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas de los 8 tratamientos analizados en los hidrogeles de PHEA.....	45
Tabla 12: Resultados análisis ANOVA multifactorial para la fuerza de rotura de los hidrogeles de PHEA	45

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Permitividad del vacío (a) y relación entre la permitividad relativa y absoluta (b).....	13
Ecuación 2: Grado de hinchado, %SI	35
Ecuación 3: Cálculo de la tensión aplicada por el TMA (c) según la fuerza medida en el sensor (d) y el área del vástago utilizado (e)	59
Ecuación 4: Deformación unitaria de un material.....	59

1. INTRODUCCIÓN

El constante avance en la tecnología crea nuevas necesidades que la ciencia y la ingeniería deben resolver. En particular, dentro de las tecnologías biomédicas, uno de los principales desafíos que se plantean es la integración de redes inalámbricas en el cuerpo humano para la mejora del seguimiento médico de los pacientes.

En la actualidad, existen ya dispositivos médicos que se comunican con el exterior a través de señales inalámbricas, como es el caso de las cápsulas endoscópicas o los marcapasos más modernos. Sin embargo, se pretende dar un paso más allá en el campo de la medicina y desarrollar dispositivos implantables que permitan la monitorización de los parámetros del paciente en tiempo real, a través de su teléfono o de un ordenador.

El medio de propagación influye en gran medida en la transmisión de estas señales. En el aire, el comportamiento de las ondas electromagnéticas está muy estudiado. Sin embargo, para realizar pruebas con los nuevos dispositivos y antenas que se quieren desarrollar se necesita conocer cómo se propagan estas ondas en medios tan distintos al aire y al vacío como son los tejidos humanos.

En este contexto, este proyecto pretende proponer una alternativa válida para la investigación de la transmisión de ondas en los tejidos humanos. Para ello, se ha optado por la creación de tejidos sintéticos capaces de emular el comportamiento dieléctrico de los tejidos corporales. En el ámbito científico son comúnmente conocidos por su nombre en inglés, *phantoms*. Este sistema supone grandes ventajas frente a otras alternativas, que serán enumeradas y justificadas a lo largo del trabajo.

La finalidad principal es conseguir materiales que tengan la misma permitividad relativa que los tejidos a estudiar. También, se prestará especial atención a las propiedades mecánicas de los *phantoms* presentados, pues se pretende desarrollar una herramienta manipulable y versátil, que no se degrade fácilmente. Con este objetivo, se presentarán los hidrogeles como candidatos para la construcción de estos *phantoms*. Los hidrogeles son estructuras poliméricas capaces de absorber grandes cantidades de líquido sin disolverse y a la vez conservar sus propiedades mecánicas. De hecho, estas propiedades son suficientes como para poder crear réplicas artificiales con la forma de los tejidos a imitar sin necesitar un contenedor.

2. JUSTIFICACIÓN

Con este TFG se pretende desarrollar un producto que sirva para estudiar cómo se propagan las ondas electromagnéticas en el cuerpo humano. Aparte de por su interés científico, este estudio tiene un alto interés tecnológico pues permitiría adelantar la incorporación al mercado de las WBANs (*Wireless Body Area Networks*), que serán descritas en mayor profundidad en el apartado 3.1.

En la actualidad, la gestión masiva de datos es un instrumento capaz de encontrar tendencias y patrones para ayudar en la toma de decisiones. En este contexto, las WBANs permitirían la recopilación de datos de pacientes para mejorar sus tratamientos y controlar sus constantes en tiempo real, así como para formar parte de bases de datos que servirían para el mejor conocimiento de determinadas enfermedades. También mejoraría considerablemente la calidad de vida del paciente, que ya no

estaría monitorizado solo en el hospital, sino allá donde fuese con la ayuda de sensores en su cuerpo interconectados a través de dicha red inalámbrica.

Con el desarrollo de hidrogeles que imitan las propiedades dieléctricas de los diferentes tejidos humanos se responde así a una necesidad: generar una herramienta económica y práctica para el desarrollo de estos dispositivos, con resultados muy similares a los que se obtendrían con tejidos humanos reales y que además evita la problemática ética y legal que lleva asociada este tipo de experimentación. Los resultados obtenidos y los factores considerados responden a la voluntad de dar una visión general del tema e integrar conocimientos de diversas áreas, de acuerdo con el propósito de un trabajo de fin de grado.

3. ANTECEDENTES

3.1. Los sistemas de telecomunicaciones

En la actualidad, los sistemas modernos de comunicaciones se basan en la transmisión de ondas electromagnéticas a través del aire. Este sistema ha permitido dejar de lado la transferencia de datos a través de elementos físicos ahorrando costes y aumentando la accesibilidad de estos. Cabe resaltar que el comportamiento aproximable del aire al vacío garantiza pérdidas de propagación mínimas que solo se producen cuando aparecen obstáculos físicos como edificios o montañas.

Este tipo de transmisión de información se ha globalizado y sus ventajas se aprovechan en áreas muy diversas, no solo en las telecomunicaciones. Así, por ejemplo, actualmente forman parte de los procedimientos habituales pruebas hospitalarias como las resonancias magnéticas o las endoscopias capsulares, mucho menos agresivas para el paciente que las endoscopias habituales. También en el área del entretenimiento destacan los teléfonos de última generación conocidos como *smartphones* o los *wearables*, complementos tecnológicos como relojes o pulseras que incluyen un microprocesador y conexión a internet.

Sin embargo, los avances en electrónica y las ventajas en cuanto a accesibilidad que tiene este tipo de transmisión de información prometen avances aún mayores en un futuro próximo. Resulta de especial interés en el campo de la medicina, la inclusión de la transmisión inalámbrica en el cuerpo humano con las llamadas redes de área corporal (WBANs, por las siglas de su nombre en inglés). Las WBANs pretenden lograr la monitorización continua de los parámetros vitales del paciente. Para ello, se emplean sensores colocados en el interior o en la superficie del cuerpo humano que envían señales mediante una red de comunicación inalámbrica a una unidad central, como se puede observar en la Figura 1. Esto permitiría tanto el seguimiento de pacientes crónicos, como la detección y diagnóstico temprano de enfermedades mediante la obtención de datos en tiempo real (Jovanov, Milenkovic, Otto, & De Groen, 2005).

Al tratarse de una aplicación con fines sanitarios, los estudios previos deben ser exhaustivos. Se tiene que conocer y cuantificar la interacción electromagnética que experimenta el paciente y garantizar su seguridad. Sin embargo, el cuerpo humano está compuesto por tejidos con propiedades muy heterogéneas en las que el comportamiento de las ondas electromagnéticas dista mucho del que

experimenta en el aire o el vacío. Se deben estudiar y conocer los modelos de propagación de los distintos tejidos para que la investigación acerca de esta tecnología pueda avanzar.

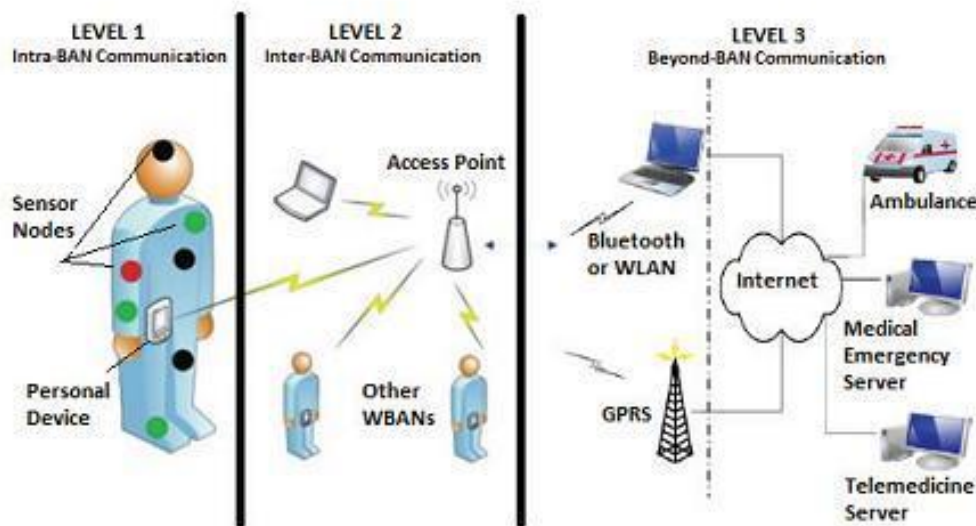


Figura 1: Esquema de una WBAN donde se muestra la comunicación inalámbrica entre varios dispositivos. Extraída de (Jovanov, Milenkovic, Otto, & De Groen, 2005).

3.2. Modelos sintéticos de tejidos: *Phantoms*

Existen diversas opciones a la hora de realizar estos ensayos. La experimentación en tejidos reales, bien en humanos o en animales queda descartada por los problemas legales y éticos que lleva asociados. Además, genera resultados poco precisos, afectados por fuentes de variaciones como son la respiración, el pulso cardíaco o la humedad variable de estos tejidos (Mobashsher & Abbosh, 2015). Otra alternativa para dar solución a este problema sería realizar simulaciones por ordenador. Sin embargo, la solución por la que se apuesta en este trabajo ofrece múltiples ventajas frente a dichas alternativas ya que los resultados obtenidos y la metodología utilizada para su obtención son muy similares a los que se obtendrían trabajando con tejidos reales. En concreto, se pretenden desarrollar modelos artificiales de tejidos, también llamados *phantoms*, que imiten las propiedades dieléctricas de los tejidos humanos. De esta forma, se realizarían los ensayos en el *phantom* en sí, evitando cualquier tipo de sufrimiento al paciente, ahorrando costes y procesos legales y ofreciendo un modelo realista y lo más similar posible a trabajar con tejidos reales.

En la actualidad, el uso de *phantoms* en la investigación es frecuente. Existen modelos de *phantoms* muy variados en cuanto a su composición o estado, aunque hasta ahora los principales avances se han obtenido en estudios con *phantoms* líquidos. No obstante, todavía muestran grandes limitaciones como son la fragilidad y fácil degradación de los *phantoms* semisólidos desarrollados hasta ahora o en el caso de *phantoms* líquidos, donde muchos de los resultados obtenidos solo son válidos en ciertas bandas de frecuencias, (Castelló-Palacios, Garcia-Pardo, & Vallés-Lluch, 2016).

Cabe destacar que la utilización de *phantoms* semisólidos presenta múltiples ventajas. Permiten la realización de los ensayos de forma mucho más realista ya que se podrían modelar con el espesor y dimensiones del tejido en sí sin ningún contenedor. Esto permitiría analizar no solo la influencia del medio en el comportamiento de la señal, sino que también se tendría en cuenta la geometría del órgano. Otra ventaja de los semisólidos sería la posibilidad de creación de modelos formados por capas de diversos tejidos. Así se podrían simular de forma más realista órganos o partes del cuerpo (torso, abdomen, cabeza etc.) y ver cómo afectan las pérdidas por absorción y refracción. Por ello, uno de los objetivos principales en este campo sería tratar de corregir las propiedades mecánicas de los *phantoms* de este tipo.

En concreto, dentro de los *phantoms* semisólidos, se va a apostar en este trabajo por los *phantoms* compuestos por hidrogeles. Esto se debe a que un elevado contenido en agua resultaría muy útil para conseguir imitar la mayoría de los tejidos. Además, se pretende aprovechar los avances realizados en *phantoms* líquidos para formar geles con otros líquidos. Por último, como se ha expuesto anteriormente, una de las principales desventajas de este tipo de *phantoms* son su fragilidad y corta durabilidad por lo que a lo largo de este trabajo se evaluará qué factores influyen en las propiedades mecánicas de los *phantoms* obtenidos y tratarán de modularse.

3.3. Hidrogeles para el desarrollo de *phantoms*

Los hidrogeles son cadenas de polímeros que al entrecruzarse forman redes, permitiendo la absorción de grandes cantidades de agua sin que se produzca la disolución de su estructura. Sus características hacen que sean una solución válida para la creación de *phantoms*, puesto que tienen gran afinidad por el agua y otros disolventes polares. Pueden absorber entre 200 y 300 veces su peso en líquido, son moldeables y presentan unas propiedades mecánicas aceptables, (Gulrez & Al-Assaf, 2011).

Podemos encontrar ejemplos de hidrogeles en la vida cotidiana como son las lentes de contacto en oftalmología o en pañales y toallas sanitarias. Pero en el campo de la medicina sus aplicaciones son mucho más prometedoras, utilizándose en la liberación controlada de fármacos (el fármaco difunde hacia el exterior al tiempo que la red polimérica se expande) o como secantes de heridas en abrasiones y úlceras (Lemons, Hoffman, Allan, Ratner, Buddy, & Schoen, Frederick, 2012).

Se pueden clasificar según distintos criterios. En función del tipo de entrecruzamiento, podemos distinguir entre hidrogeles químicos y físicos (Hoffman, 2012). En los primeros, las cadenas de polímeros se unen al entrecruzador, que actuará como punto de unión en la red, mediante un enlace covalente. Su estructura antes y después de su hinchado se puede observar en la

Figura 2. La gran estabilidad de este enlace hace que sean muy resistentes a tensiones elevadas o ambientes agresivos. Por otra parte, los hidrogeles físicos unen sus cadenas de forma desordenada y heterogénea mediante enlaces no-covalentes (puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas o interacciones hidrófobas) e incluso enredos físicos de las largas cadenas macromoleculares. Las fuerzas asociativas son mucho más débiles y reversibles, por lo que sí responden a cambios físicos como la temperatura y el pH, a diferencia de los químicos. Las diferencias estructurales entre ambos se pueden observar en la Figura 3. Estas diferencias producen cambios a la hora de trabajar con estos tipos de hidrogeles. En los hidrogeles químicos se aprovecha la transición xerogel (gel en estado seco) a

hidrogel. En cambio, en los físicos la transición de interés es la de solución (estado disuelto) a hidrogel. Una ventaja de estos últimos es que se podría inyectar una disolución de este tipo en el tejido y que se produjese el entrecruzamiento a la temperatura corporal, adaptándose al espacio disponible.

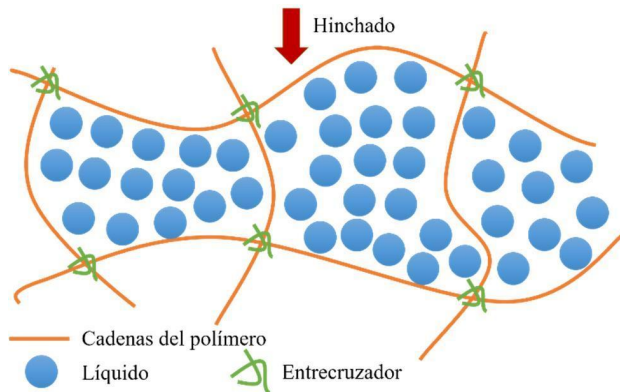


Figura 2: Proceso de hinchado de un hidrogel químico.

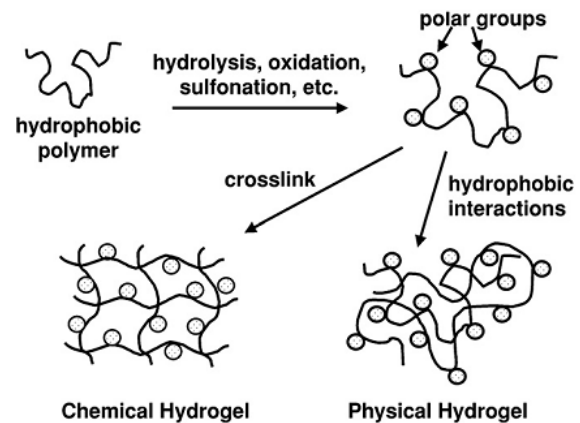


Figura 3: Diferencias en la estructura y formación de los hidrogeles físicos y químicos. Extraída de (Hoffman, 2012).

Otra forma de clasificarlos sería según su origen: naturales o sintéticos. Los primeros están compuestos por polímeros naturales que están presentes en la naturaleza como la gelatina o el agar, y que se modifican químicamente para poderlos entrecruzar y que no sean solubles. Los segundos se crean de forma artificial, normalmente partiendo de sus monómeros correspondientes y variando el tipo de entrecruzamiento y otros factores según las propiedades finales que interesen. De acuerdo con estas clasificaciones, se pueden encontrar en la Tabla 1 los distintos hidrogeles que aparecerán a lo largo de este trabajo.

Químico	Carragenina + GA*	PHEA*
Físico	Agar	Carragenina + K2SO4

Natural	Agar	Carragenina + GA	Carragenina + K2SO4
Sintético	PHEA		

(*) PHEA, poli(2-hidroxietil acrilato). GA, glutaraldehído.

Tabla 1: Clasificación de los hidrogeles a estudiar, según el tipo de entrecruzamiento y su origen.

Los hidrogeles naturales y los hidrogeles sintéticos presentan diferentes ventajas e inconvenientes. En el caso de los naturales, su proceso de síntesis es muy sencillo. Se emplea como reactivo el polímero ya formado, de manera que únicamente debe producirse el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas para formar la red. Además, se dispone de numerosa bibliografía acerca de múltiples

combinaciones de compuestos y métodos diferentes para su fabricación. Por otra parte, los hidrogeles sintéticos presentan mejores propiedades mecánicas. Otra de las ventajas de estos polímeros es que el proceso de hinchado es reversible. Pueden hincharse y deshincharse repetidas veces sin que esto afecte a sus propiedades. Esta capacidad de reutilización resulta muy útil para la aplicación requerida. Sin embargo, presentan una desventaja importante frente a los hidrogeles naturales. Su porcentaje másico de polímero respecto de la masa total del hidrogel hinchado será siempre mayor. Esto se debe al proceso de formación de cada tipo de hidrogel.

La polimerización es el proceso por el cual pequeñas moléculas consistentes en una unidad (monómeros) o varias (oligómeros), se unen químicamente para formar moléculas más grandes, conocidas como polímeros, (Askeland, Fulay, & Wright, 2004). En los hidrogeles naturales, como ya se ha explicado antes, esta reacción no se produce.

Sin embargo, en los hidrogeles de PHEA sí partimos del monómero como reactivo. Primero se deberá producir la reacción de polimerización, en presencia de un agente entrecruzador, para después formarse el hidrogel. El hidrogel se formará al producirse este entrecruzamiento, es decir, la unión de las cadenas poliméricas próximas entre sí mediante otras de igual o distinta naturaleza. Cabe resaltar que esta reacción no es exclusiva de los hidrogeles, si no que supone la característica diferenciadora de toda una familia de polímeros conocida como termoestables. Un ejemplo de proceso industrial en el que tiene lugar sería la vulcanización para la producción del caucho, utilizada en la fabricación de neumáticos. De hecho, es la responsable de la dificultad de reciclaje de este tipo de polímeros debido que los polímeros entrecruzados son insolubles y no funden (Askeland, Fulay, & Wright, 2004). En la Figura 4 aparecen representados los dos procesos de formación de estos dos tipos de hidrogeles.

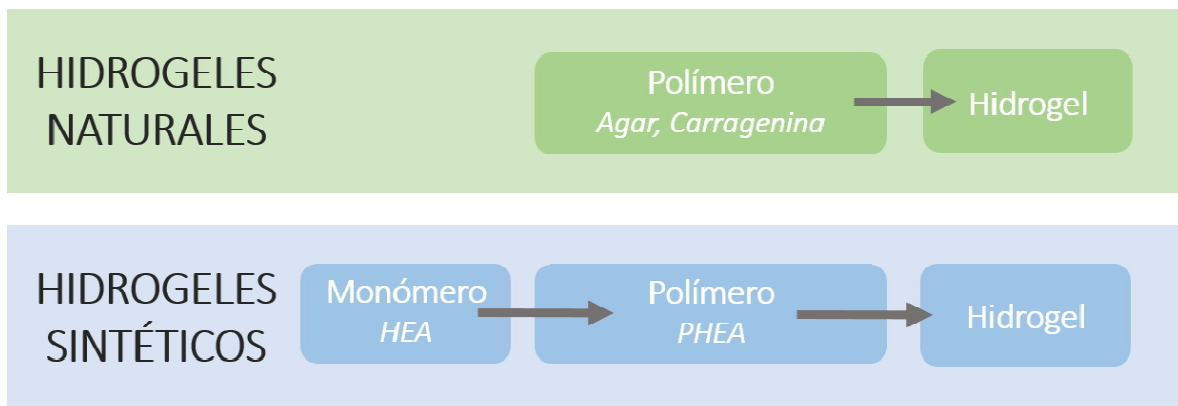


Figura 4: Diferencias en los procesos de formación de los hidrogeles naturales y sintéticos.

En conclusión, en los hidrogeles naturales, el polímero se entrecruza en presencia de la disolución. Sin embargo, los hidrogeles de PHEA se hinchan con la disolución deseada una vez ya se han entrecruzado sus cadenas. Estos procesos se describirán con más detalle en los apartados 7.2 y 7.3.

3.4. Propiedades dieléctricas

La transmisión de información en las redes inalámbricas se realiza a través de ondas electromagnéticas. Estas ondas son campos eléctricos y magnéticos, perpendiculares entre sí y oscilantes en el tiempo que producen alteraciones en los materiales por los que se propagan, (Fernández & Pujal, 1984). En concreto, existen dos magnitudes que describen la interacción de un material con cada uno de estos campos. La permitividad, ϵ , describe la interacción de un material con un campo eléctrico externo mientras que la permeabilidad, μ , la describe en el caso de un campo magnético.

Los materiales empleados en este trabajo presentan una permeabilidad muy similar a la del vacío. En consecuencia, el estudio de las propiedades electromagnéticas se ha centrado solo en el estudio de la permitividad. Concretamente, la permitividad de un medio suele expresarse en relación a la permitividad del vacío, ϵ_0 , recibiendo el nombre de permitividad relativa, ϵ_r . Esta magnitud es la que hemos medido en cada *phantom*. El valor de la permitividad en el vacío y la relación entre permitividad absoluta y relativa quedan reflejados en la Ecuación 1.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \cdot 10^{-9} F/m \quad (\mathbf{a})$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (\mathbf{b})$$

Ecuación 1: Permitividad del vacío (a) y relación entre la permitividad relativa y absoluta (b)

Cuando se aplica un campo eléctrico externo a un material, sus átomos, moléculas, iones o cualquier distribución asimétrica de carga positiva y negativa presente en este, responden. Este fenómeno es conocido como polarización y consiste en el desplazamiento de estas cargas de forma que se reordenan hasta crear otro campo de igual dirección pero sentido opuesto para así contrarrestarlo. Existen cuatro mecanismos de polarización dependiendo del tipo de cargas que se reordenan: distorsión electrónica, distorsión atómica o iónica, orientación y polarización interfacial. Estos mecanismos no se producen en todos los materiales ni en todas las frecuencias. A medida que aumenta la frecuencia, no todos los mecanismos de polarización llegan a producirse a la misma velocidad a la que cambia el sentido del campo eléctrico. Por tanto, a partir de ciertas frecuencias, los mecanismos de polarización dejan de producirse, desapareciendo primero aquellos que suponen el desplazamiento de más masa pues son los que necesitan más tiempo para completarse.

La polarización de un material produce dos efectos importantes en este. En primer lugar, permiten que los materiales almacenen energía, recibiendo el nombre de dieléctricos. Además, los desplazamientos de cargas producen pérdidas, que generalmente se liberan en forma de calor. La permitividad relativa de un material cuantifica estos dos efectos. Es una magnitud compleja cuya parte real llamada constante dieléctrica, ϵ'_r , representa la cantidad de energía del campo eléctrico externo que se almacena en el material dieléctrico. La parte imaginaria, ϵ''_r , recibe el nombre de factor de pérdidas y recoge los efectos de las pérdidas dieléctricas y por conductividad eléctrica. Su representación en forma polar se puede observar en la Figura 5.

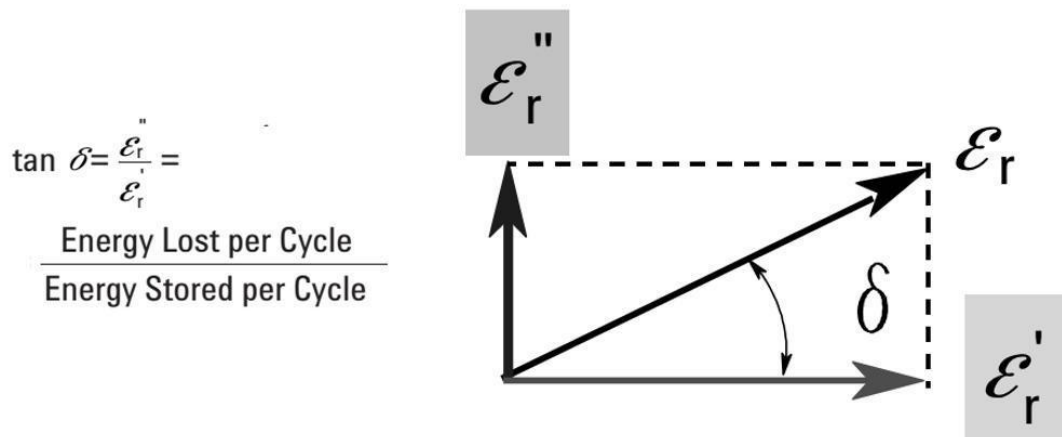


Figura 5: Representación del vector de la permitividad relativa en forma polar. Extraída de (Technologies, 2005).

Es importante conocer qué bandas de frecuencias interesan para así determinar qué mecanismos de polarización permanecerán activos y buscar en consecuencia los compuestos más apropiados para la creación de los phantoms. Se han considerado la banda Industrial, científica y médica (ISM); la banda ultra ancha (UWB) y la banda para servicios de radiocomunicaciones para dispositivos médicos, (MedRadio) también conocida como servicios de radiocomunicaciones para implantes médicos, *Medical Implant Communications Service* (MICS). La ISM comprende 2.4 GHz; la UWB comprende de 3.1 a 10.6 GHz y la MICS los 400MHz. En la Figura 6 aparecen representadas en rojo y en azul, respectivamente, las variaciones de la parte real e imaginaria de la permitividad relativa en función de la frecuencia. Puede observarse cómo la desaparición de los mecanismos de polarización según la frecuencia afectan a los valores de ϵ_r' y ϵ_r'' . Para las bandas de frecuencia de interés, interesarán principalmente los fenómenos de orientación y polarización interfacial.

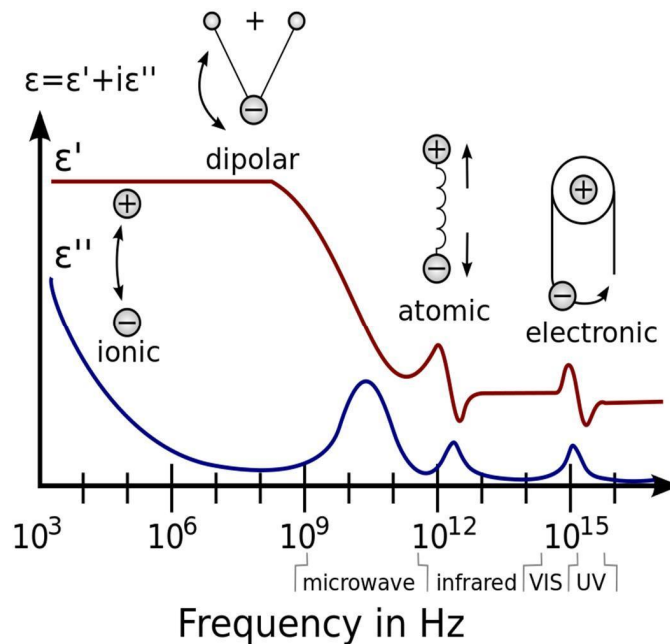


Figura 6: Fenómenos de polarización activos en función de la frecuencia del campo eléctrico extraída de (Technologies, 2005)

4. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo es el desarrollo de hidrogeles capaces de imitar las propiedades electromagnéticas de los principales tejidos humanos. Se pretende desarrollar una herramienta útil para el testeo previo de los avances en el campo de las telecomunicaciones aplicadas a la medicina, respondiendo a una necesidad actual en este campo.

Se pretende demostrar cómo el uso de *phantoms* supone una alternativa adecuada para imitar las propiedades dieléctricas de tejidos y órganos con precisión. Además, otro de los propósitos de este TFG es demostrar cómo en el proceso de síntesis o fabricación de los hidrogeles es posible modular las propiedades mecánicas y de hinchado de los mismos según convenga. De este modo, se solventarían las limitaciones en cuanto a fragilidad y durabilidad reducida que presentan los *phantoms* actuales. Con este objetivo, se emplearán polímeros de distinta naturaleza química, distinta afinidad por el agua y distintas proporciones de entrecruzador.

Para testear la viabilidad de estos geles como *phantoms*, se realizarán medidas de la permitividad relativa. Los valores obtenidos en los ensayos realizados se compararán con los del modelo de Gabriel (Gabriel, 1996), que son curvas de referencia de la permitividad relativa de los tejidos humanos empleadas en el ámbito de las comunicaciones corporales. Más concretamente, nuestro objetivo es minimizar el efecto del polímero en la permitividad del hidrogel, maximizando por tanto el efecto del líquido utilizado para su hinchado. De esta forma se podrían combinar los exitosos resultados obtenidos con el uso de *phantoms* líquidos.

Otro aspecto al que se quiere dar importancia en este TFG es la mejora de las propiedades mecánicas de los *phantoms*. Para ello, se obtendrán e interpretarán datos sobre el módulo elástico y la fuerza máxima de rotura de las distintas muestras. El objetivo es obtener un material manipulable cuyas propiedades se mantengan inalterables un periodo de tiempo aceptable.

Por último, resaltar que aparte de seleccionar los *phantoms* de mayor interés para esta aplicación, se pretende analizar la información recopilada sobre todas las variables que puedan afectar a las propiedades finales del material para su posterior análisis y establecimiento de conclusiones. Esto supone otra de las finalidades de este trabajo, que la información obtenida pueda servir de base a futuras investigaciones y desarrollos, reflejando las ventajas y limitaciones de la metodología escogida.

Se realizará un balance final para constatar si se han cumplido estos objetivos y en qué medida.

5. MOTIVACIÓN

El propósito de este trabajo es por una parte académico, pues responde a la voluntad de reflejar, ampliar e integrar los conocimientos y competencias adquiridos durante el grado. Se trata de un trabajo con un carácter fuertemente multidisciplinar, que combina conocimientos adquiridos en asignaturas como Ciencia de Materiales, Física, Química o Termodinámica. Estos conocimientos teóricos se han necesitado para comprender qué metodología se ha aplicado hasta ahora y poder detectar nuevas necesidades o carencias a corregir. También han servido como base para el análisis de la información obtenida y para el desarrollo de las conclusiones finales.

A su vez, el avance en el desarrollo de estos sistemas tiene un propósito tecnológico y socioeconómico, pues pretende dar solución a una necesidad existente de la forma más eficiente posible. La fabricación de réplicas de órganos compuestas por *phantoms* supondría una herramienta clave para el desarrollo de dispositivos biomédicos. Al facilitarse y abaratare la realización de los ensayos necesarios, se aceleraría su desarrollo y podrían llegar a comercializarse antes con los consiguientes beneficios para la salud que esto comportaría. En términos más generales, los resultados obtenidos podrían utilizarse en otros campos de la tecnología, ayudando al desarrollo de otros tipos de dispositivos inalámbricos y reduciendo el uso de experimentación animal en este ámbito.

Por último, quisiera destacar el desarrollo personal que ha conllevado la realización de este trabajo. Además de poner en práctica conocimientos teóricos y técnicos adquiridos durante el grado, ha contribuido al desarrollo y aplicación de otras competencias, intra e interpersonales. El trabajar en un laboratorio ha supuesto trabajar en un entorno colaborativo, donde es muy importante el trabajo en equipo y la coordinación entre las distintas partes. Además, ha implicado el seguimiento y comprensión de normas de seguridad que han contribuido a desarrollar un sentido de la responsabilidad tanto profesional como medioambiental. Por último, este trabajo también responde a la voluntad de innovación y emprendimiento tan importante en el ámbito de la ingeniería.

6. NORMATIVA

La normativa aplicada para el correcto funcionamiento de las actividades desarrolladas para la realización de este trabajo se recoge a continuación:

- R.D. 656/2017 de *Reglamento de almacenamiento de productos químicos*, donde también se incluyen sus instrucciones técnicas complementarias (MIE-APQ-0 a 10) como anexos, para la disposición de las sustancias del laboratorio de forma que se minimice el riesgo para los trabajadores.
- Ley 31/1995 de *Prevención de riesgos laborales*, donde se recogen las medidas a aplicar para la prevención de accidentes durante la jornada laboral. Contiene diversos artículos dedicados al desarrollo de actividades experimentales y técnicas.
- Ley 22/2011 de *Residuos y suelos contaminados*, donde se define qué residuos se consideran de actividad y los procedimientos para gestionarlos. Regula los niveles permitidos de vertidos o desechos de diferentes tipos de residuos para evitar que puedan llegar a ser considerados contaminantes o peligrosos. Esta Ley se complementa con las particularidades específicas para cada comunidad autónoma y con las ordenanzas municipales pertenecientes al municipio en el cual se lleva a cabo la actividad. En este caso, serían de aplicación la Ley 10/2000, de 12 de diciembre, de Residuos de la Comunidad Valenciana y la Ordenanza de Saneamiento del Ayuntamiento de Valencia, que contiene legislación aplicable a vertidos.
- Ley 6/2014, de la Generalitat, de *Prevención, Calidad y Control Ambiental de Actividades* en la Comunitat Valenciana, que regula las actividades susceptibles de producir molestias u ocasionar daños a las personas o al medio ambiente.

7. METODOLOGÍA Y DESARROLLO

7.1. Diseño del experimento

Para el logro de los objetivos expuestos es necesaria una labor de planificación previa. En primer lugar, debe decidirse cuál será la metodología a aplicar, qué ensayos son los más apropiados para reflejar las magnitudes que vamos a tomar como indicadores y qué rangos utilizaremos para validar los resultados. Una vez decidido esto, debemos establecer prioridades dentro de los objetivos a conseguir y finalmente, recopilar qué materiales y equipos serán necesarios.

Como se ha expuesto antes, el objetivo fundamental de este trabajo era desarrollar materiales semisólidos que imiten las propiedades dieléctricas de los tejidos humanos. Se han analizado las distintas alternativas que existen y se han elegido los compuestos que más interesan para ello.

Se comenzó por el desarrollo de hidrogeles naturales, ya que su proceso de fabricación es más rápido y sencillo y además consiguen absorber grandes cantidades de agua. Sin embargo, su fragilidad unida a sus limitaciones para formarse en presencia de otros solventes distintos del agua hizo que se optase por el desarrollo en paralelo de hidrogeles sintéticos, como se verá más adelante.

Se pretende generar *phantoms* capaces de imitar el mayor número de tejidos posible. Para ello se fabricaron diferentes tipos de hidrogeles y se analizó la influencia de los factores alterados sobre la permitividad relativa obtenida. Se utilizaron diversos polímeros naturales, como la carragenina o el agar para la creación de distintos tipos de hidrogeles naturales mientras que para el caso de los hidrogeles sintéticos se varió el grado de entrecruzamiento y la disolución en la que fueron embebidos.

A lo largo del trabajo las dos sustancias que se utilizaron para hinchar los hidrogeles fueron el agua y una disolución de acetonitrilo al 50% en masa. En la ISM, UWB y MICS, bandas de frecuencias en la que nos interesa replicar la permitividad relativa, predominan los fenómenos de polarización por orientación. En consecuencia se optó por mezclas compuestas por moléculas con elevada polaridad. Además, la mayoría de tejidos humanos presentan un gran contenido en agua y en lo que respecta al acetonitrilo, estudios recientes han demostrado su aptitud para imitar diversos tejidos humanos en una amplia banda de frecuencias (Castelló-Palacios, Garcia-Pardo, & Vallés-Lluch, 2016).

Como se ha expuesto anteriormente, una de las limitaciones más importantes que afectan a los *phantoms* actuales están relacionadas con sus propiedades mecánicas. Solucionar esta limitación, junto con imitar la permitividad relativa de los tejidos en una banda de frecuencias lo más amplia posible fueron los dos objetivos en los que se centró este trabajo.

Uno de los factores que se van a controlar en los hidrogeles resultantes es el grado de hinchado. En el caso de los hidrogeles sintéticos, se recogieron datos sobre los pesos de las muestras antes y después de alcanzar el hinchado de equilibrio. El grado de hinchado del hidrogel es un parámetro a tener en cuenta a la hora de seleccionar los hidrogeles más apropiados, pues interesa que el *phantom* a utilizar tenga un gran contenido de líquido en su matriz polimérica. Se pretende que la permitividad del *phantom* dependa fundamentalmente del líquido empleado para hinchar el hidrogel, mientras que las propiedades mecánicas deberán depender mayormente del polímero y el entrecruzador elegidos. Se apostó por este enfoque a lo largo del trabajo, pues de esta forma se evita tener que sintetizar distintos

tipos de polímeros para modificar la permitividad de los *phantoms*, siendo así un procedimiento más sencillo y versátil.

Por otra parte, la caracterización electromagnética de los materiales se llevó a cabo mediante un analizador de redes vectoriales (VNA). Este aparato puede trabajar con diferentes accesorios de medida, de los cuales se optó por una sonda coaxial terminada en abierto. La sonda permite analizar un amplio rango de frecuencias de forma rápida, sencilla y no destructiva. Sin embargo, en los primeros resultados se observó cómo, al tratarse de materiales semisólidos, la presión aplicada por la sonda modificaba los valores de la permitividad al deformarse la superficie de la muestra. Esta deformación varía la cantidad de aire intersticial que se acumula entre la sonda y la muestra al no producirse un contacto perfecto entre ellas. Para asegurar una medida correcta y garantizar la ausencia de aire entre ambas, se realizaron medidas de la permitividad a diferentes fuerzas, en concreto con intervalos de 0.5N hasta una fuerza de 3.5N. Estos valores se controlaron con una celda de carga de punto único.

Para caracterizar el comportamiento del material ante la deformación, se calculó el módulo elástico de las muestras a partir de los datos de fuerza y posición dentro de la zona elástica del material obtenidos con un dilatómetro. Por último, la resistencia de los geles se evaluó con un ensayo de compresión no confinada con una máquina electromecánica, en el que se registró la fuerza máxima soportada por cada muestra antes de romperse. Todos los equipos mencionados se describirán más detalladamente en los apartados 7.3, 7.4 y 7.5.

Con esta información, podremos comprobar estadísticamente si las variaciones introducidas en la síntesis de los materiales son significativas y, de ser así, elegir qué modificaciones son más favorables para conseguir los resultados que se desean.

7.2. Hidrogeles naturales

Se eligió estudiar este tipo de hidrogeles dadas las ventajas que presenta su proceso de formación. Como se ha comentado anteriormente, la transición que se produce en la formación de este tipo de hidrogeles es la de estado disuelto a hidrogel. Esta característica permite que el medio en el que se produce la reacción de entrecruzamiento pueda ser la misma disolución con la que se quiere hinchar el hidrogel, alcanzando grados de hinchado muy elevados si se reduce la proporción de polímero a utilizar. Como consecuencia de esto, los hidrogeles naturales son capaces de absorber grandes cantidades de agua, entre el 95 y el 99% de su peso (Pasparakis & Bouropoulos, 2006). Además de porque la mayoría de tejidos humanos presenta un elevado contenido en agua, con estas propiedades se garantiza la elevada influencia del líquido en la permitividad relativa resultante del hidrogel.

Como se verá en la parte de resultados, la fuerza reducida que son capaces de soportar estos geles unida a su incapacidad para formarse en presencia de acetonitrilo hicieron que se descartaran rápidamente y no se generaran más réplicas. También, debido a su escasa resistencia, no se realizaron ensayos de la permitividad a diferentes fuerzas como tampoco medición del módulo elástico para evitar romper las muestras.

7.1.1. Agar

El agar o agar-agar es un polímero de origen natural que se extrae de las paredes celulares de determinadas familias de algas. La elección de este polímero fue motivada por su amplio uso en el ámbito biomédico dado su bajo coste e inocuidad.

Se empleó un 1% másico de agar en polvo para la fabricación de estos hidrogeles. Con la ayuda de una espátula de metal se introdujeron 0,1 g de agar en un vial de vidrio sobre una balanza tarada. Se añadió agua desionizada con una pipeta Pasteur hasta completar 10 g de disolución. Tras agitar hasta conseguir una disolución homogénea se introdujo en el horno a 80º durante 30 minutos. Para finalizar, dichos viales se enfriaron a temperatura ambiente, destapados ligeramente para favorecer su ventilación.

7.1.2. K-Carragenina

La k-carragenina se extrae también de las paredes celulares de ciertas algas. Los motivos para su elección fueron similares, además de que sus propiedades gelificantes son conocidas en la industria.

Para crear dos tipos de hidrogeles distintos, se entrecruzó químicamente con glutaraldehído (GA) y físicamente con sulfato de potasio (K_2SO_4).

- **Hidrogel físico: Carragenina + K_2SO_4**

Para que el porcentaje de polímero fuese lo más reducido posible, se utilizó un 1% másico de K-Carragenina, suficiente para la formación del gel. En un vial de 20 ml, se introdujo con la ayuda de una espátula de metal, 0,2 g de K-Carragenina en polvo. Para ello, se colocó el vial en la balanza de precisión, se taró y se procedió a añadir el soluto. A continuación, se añadió un 1% másico de entrecruzador, en este caso sulfato de potasio (K_2SO_4). Posteriormente, con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió agua desionizada hasta completar los 20 g de disolución. Cabe destacar cómo la viscosidad de la disolución aumentó rápidamente al mezclarse el agua con la carragenina. Para completar la reacción, se introdujo el vial en un horno a 80º durante 30 minutos. Por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

- **Hidrogel químico: Carragenina + GA**

De nuevo, para reducir la influencia del polímero en la permitividad relativa del hidrogel resultante, se optó por un 1% másico de polímero. La preparación de este tipo de hidrogeles se llevó a cabo dentro de una cabina de extracción de gases del laboratorio, dada la elevada toxicidad del glutaraldehído. El procedimiento fue análogo a la carragenina entrecruzada físicamente, se colocó el vial en la báscula de precisión y se taró. Se añadió la carragenina en polvo con ayuda de una espátula de metal. Para añadir el glutaraldehído, por ser un compuesto líquido, se utilizó una pipeta. Se añadió un 4% másico de este compuesto. A continuación se introdujo en el horno a 110º durante 30 minutos. Finalmente, para eliminar los restos de glutaraldehído sin reaccionar, se lavaron los geles con etanol durante 4 horas.

7.3. Hidrogeles de PHEA

7.3.1. Descripción

Para el desarrollo de hidrogeles sintéticos se eligió el poli(2-hidroxietil acrilato) (PHEA). Este polímero presenta una alta resistencia mecánica y una menor degradabilidad comparado con otros hidrogeles. Además, posee una gran capacidad para absorber agua. Esto se debe a la presencia de grupos hidroxilos, que permiten la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. En cuanto al acetonitrilo, queda recogida en la bibliografía de referencia en el campo de la ingeniería química su capacidad para disolver al poli(5-ciano-3-thia-pentil-acrilato) en ausencia de entrecruzador (Brandrup & Immergut, 1975). Esto implica el PHEA, muy similar al descrito, se hinchará con facilidad si está entrecruzado.

Como se ha justificado antes, se pretende limitar la influencia del polímero en la permitividad relativa del *phantom* resultante. Las funciones principales de la red polimérica han de ser contener la disolución y garantizar la resistencia mecánica necesaria. Por ello, la elección de este polímero resulta adecuada, pues presenta valores de permitividad relativa reducidos (Hippel, 1995). Además, para la creación de los hidrogeles se utilizará una proporción muy reducida, consiguiendo así limitar la influencia del polímero en la permitividad del phantom.

Por ser un factor determinante en la formación del hidrogel y por ser un parámetro que se puede controlar fácilmente, se decidió sintetizar hidrogeles de PHEA con cuatro grados distintos de entrecruzamiento. Se espera que el aumento del grado de entrecruzamiento provoque un aumento de la resistencia del hidrogel. Teóricamente, cuanto más entrecruzadas estén las cadenas, menor deformación experimentarán ante una misma tensión, pues su movimiento está más restringido.

Concretamente, la reacción de polimerización del PHEA se realizó partiendo de monómeros 2-hidroxietil acrilato (HEA (SigmaAldrich) que en presencia de benzoína (Scharlab), agente iniciador de la reacción, van creando cadenas cada vez más largas. Como agente entrecruzador se empleó dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) (Sigma-Aldrich). En la Figura 7 aparece representado cómo se relacionan entre sí los diferentes reactivos para dar lugar al hidrogel final, representado en la parte izquierda absorbiendo moléculas de líquido.

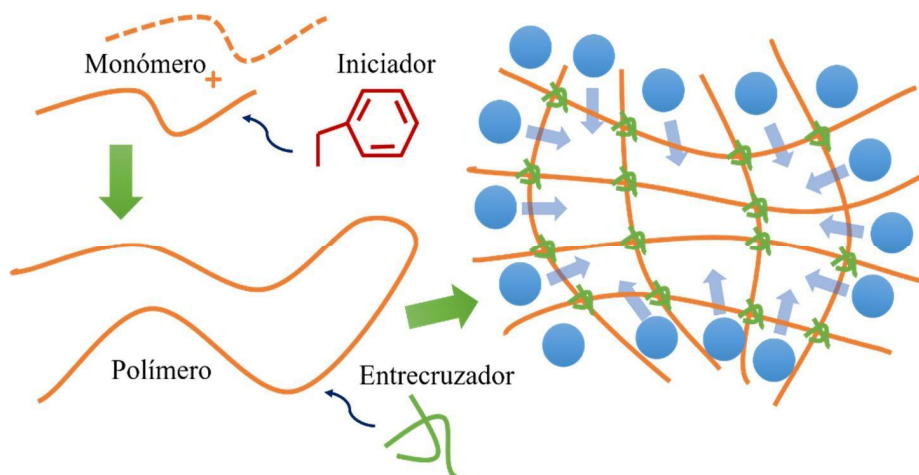


Figura 7: (Izquierda) Representación de los distintos reactivos involucrados en la síntesis de redes poliméricas químicas. (Derecha) Hinchado de la estructura final, se produce la transición de xerogel a hidrogel.

7.3.2. Preparación de los moldes

Para que se produzca la reacción de polimerización de forma correcta es muy importante elegir adecuadamente el recipiente que va a contener los reactivos. Se trata de una reacción iniciada por radiación ultravioleta, por lo que el contenedor debe ser transparente. Por ello, se eligió utilizar dos placas de vidrio cuadradas, de dimensiones 10x10x2cm que previamente se forraron con un film adhesivo de plástico. La función de este recubrimiento es la de facilitar el desmolde y garantizar un medio lo más inerte posible, sin restos de reacciones anteriores.

Para generar un espacio sellado que contenga la disolución con los reactivos, se colocó un trozo de cable eléctrico entre las dos placas. Este cable se dispuso en forma de semicircunferencia, de manera que la parte de su diámetro se colocó dando a solo uno de los lados del cuadrado para constituir la embocadura por la cual se vertió la disolución. Para unir las placas y evitar fugas de monómero, se colocaron diversas pinzas en los tres lados del cuadrado, exceptuando el que actúa como entrada de reactivos. Las pinzas deben colocarse de forma que garanticen el sellado del recipiente pero sin evitar el paso de la radiación ultravioleta hasta la disolución. En la Figura 8 se puede observar el montaje descrito. Para facilitar el paso de la radiación ultravioleta, el extremo de metal de las pinzas se colocó hacia abajo durante el tiempo en el que el molde estuvo en el equipo de radiación UV.

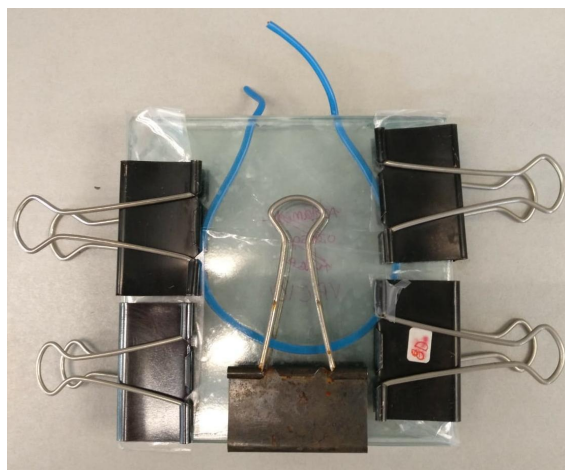


Figura 8: Molde en el cual se produce la reacción de polimerización de los hidrogeles sintéticos

7.3.3. Polimerización

La reacción de polimerización requiere de ciertas medidas de seguridad individuales y colectivas. Los monómeros son reactivos de elevada toxicidad por lo que es necesario utilizar en todo momento máscara de gases, gafas de seguridad y guantes de butilo encima de los guantes de látex habituales. Además, se debe trabajar siempre en el interior de una vitrina de inyección de ozono, con la guillotina bajada por debajo de la distancia de seguridad, introduciendo solo los brazos, protegidos hasta el codo por los guantes de butilo.

Para que se produzca correctamente la reacción de polimerización, los reactivos deben formar una disolución homogénea. Por ello, se introducirán en un frasco ISO de vidrio de 20 ml con tapa de plástico roscada. De esta forma podremos utilizar un agitador magnético para disolverlos y mezclarlos mejor.

El procedimiento a seguir fue similar al empleado para la fabricación de los hidrogeles naturales pero incorporando las medidas de seguridad ya descritas. En este caso, se sintetizaron 20 gramos de disolución y la diferencia entre los materiales a sintetizar vino dada por el porcentaje másico de entrecruzador, EGDMA, en la disolución: 0.2, 1, 2 o 5%.

En primer lugar, se añadió la benzoína, por su dificultad para disolverse al estar en forma de polvo. Se añadió mediante una espátula de metal, un 1% de porcentaje másico de la disolución, es decir, 0.2 gramos de benzoína. Seguidamente se añadió el entrecruzador, EGDMA, con una pipeta Pasteur según el porcentaje másico deseado. Por último, se añadieron los gramos de monómeros necesarios hasta completar los 20 gramos de disolución.

Tanto el monómero como el entrecruzador son líquidos. Cabe destacar que para la preparación de las disoluciones no se pipeteó del envase original, sino que se vertió primero una cantidad de cada uno de ellos en dos vasos de precipitados diferentes y se pipeteó desde ellos. De esta manera se evitan posibles contaminaciones.

Se colocaron los cuatro viales en el agitador magnético. Una vez la disolución es homogénea, se vertió el contenido de cada frasco en el molde de vidrio en el cual se produce la polimerización. Se utilizó para esto una pipeta Pasteur, introduciendo su cánula por el único lateral del molde que posee una abertura. En todo momento se comprobó que no existiera ninguna fuga o desplazamiento del cable dentro del molde.

Cabe resaltar que los restos de disolución y los de monómero del vaso de precipitados no se pueden gestionar como residuo, de modo que deberán polimerizarse primero. Por tanto, siempre se debe preparar un molde extra en el cual se polimerizará este residuo para después gestionarlo correctamente.

Una vez finalizado el proceso se deben tomar algunas precauciones adicionales. La manipulación de monómeros en el laboratorio de trabajo produce un fuerte olor. Para eliminarlo, será necesario mantener encendido el equipo de inyección de ozono hasta al menos una hora después de haber terminado de trabajar en la campana. Además, los utensilios de laboratorio empleados en la preparación de los viales deberán sumergirse durante una hora en acetona. Es recomendable separar dichos utensilios del resto de utensilios de laboratorio y utilizarlos solo para futuras polimerizaciones.

Una vez las disoluciones están en sus moldes respectivos y correctamente identificados, se introdujeron en el horno de luz UV. Se deben colocar en posición vertical para evitar fugas y de forma que la luz incida por las dos caras del molde. Las muestras permanecieron dentro de este equipo durante 24 horas. A continuación, como medida de seguridad para garantizar que la polimerización es completa, se introdujeron en un horno a 90°C donde permanecieron 24 horas.

7.3.4. Lavado de los geles

Una vez se produce la reacción de polimerización, no deberían quedar reactivos libres en el molde o en el interior del gel. Pese a ello, para prevenir riesgos debido a la alta toxicidad de estos compuestos, se realizó un lavado de los geles poliméricos con etanol. El etanol penetra dentro del gel sin disolverlo, hinchándolo y arrastrando así los restos de monómero que podrían haber quedado. Este lavado se realizó en el interior de matraces de vidrio llenados de etanol hasta la mitad de su capacidad. Se

aumentó la temperatura del etanol hasta su punto de ebullición mediante mantas calefactoras, colocadas ligeramente separadas del matraz para evitar el contacto directo con el vidrio.

Para introducir el polímero semisólido en el matraz, se debe extraer del molde primero. Tras la polimerización, el polímero queda adherido al film, por lo que para poder separar las placas fue necesario el empleo de una palanca u objeto similar.

Una vez extraídos los geles, se introdujo cada uno dentro de un matraz junto con el etanol y con algunas perlas de vidrio, que evitan la formación de burbujas durante la ebullición y con ello la aparición de turbulencias que podrían romper el gel. Una vez introducidos, se selló el matraz con su tapa de vidrio y un abrazacalderas de metal.

Para evitar el aumento de la presión en el matraz por la evaporación del etanol y evitar el aporte continuo de etanol nuevo, se dispuso de un circuito de recirculación de agua fría. La tapa del matraz está conectada a un serpentín que actúa como intercambiador de calor entre el agua fría y el etanol, condensándolo. El agua procede de un tanque situado debajo del banco de trabajo en el cual se introduce agua con placas de hielo que se irán renovando una vez aumente la temperatura del fluido. Se garantiza la circulación continua de agua mediante un sistema de bombeo. El conector de la tapa del matraz con el condensador de vapores está fijado mediante juntas de plástico. Además, la tapa cuenta con una válvula de seguridad que liberaría etanol en caso de sobrepresión.

Como medidas adicionales de seguridad y buen uso de los equipos debe encenderse la bomba de recirculación de refrigerante antes del encendido de las mantas calefactoras. A su vez, una vez apagadas estas, se debe esperar hasta que el etanol pare de hervir para desconectar la bomba.

Este proceso se realizó 2 veces, durante 6 horas aproximadamente cada lavado. Al finalizar el primer lavado, se vertió el etanol en un vaso de precipitados para después gestionarlo como residuo y se rellenó el matraz con etanol nuevo. Este etanol del segundo lavado, una vez finalizado el proceso, se reutilizó para futuros lavados, pues su grado de contaminación es muy inferior.

7.3.5. Secado de los geles

Para poder hinchar los hidrogeles con las disoluciones deseadas, fue necesario eliminar el etanol absorbido en los lavados. Esto se consigue extendiendo las muestras en placas Petri y dejándolos secar bajo campana de extracción durante 24 horas. Este proceso se podría aligerar mediante el uso de un desecador, sin embargo, la extracción brusca del etanol puede producir la rotura del gel, por lo que se prefirió un secado más progresivo, dejando las muestras en una vitrina de extracción de gases.

7.2.6. Troquelado y pesado inicial

Una vez los cuatro materiales estuvieron libres de etanol, se procedió a generar muestras más pequeñas del material para homogeneizar el tamaño de estas y generar réplicas de ensayos suficientes como para realizar análisis estadísticos concluyentes.

Esto se consiguió recortando cada uno de los geles en muestras cilíndricas con la ayuda de un troquel de metal de 7mm de diámetro. Se recogieron datos del peso inicial de cada muestra para poder evaluar después el hinchado alcanzado por cada material.

7.2.7. Hinchado de los geles

Las dos disoluciones empleadas para el hinchado de los geles fueron agua desionizada y una disolución de agua con acetonitrilo al 50% en masa. Se prepararon un total de 8 viales de 20 ml para hinchar cada tipo de material con las dos disoluciones por separado. 24 horas después, una vez los geles habían alcanzado el hinchado de equilibrio, se pesó cada muestra. Con la ayuda de pinzas de metal, se extrajo cada una de su vial, procurando evitar la liberación de líquido dejándolas mucho tiempo fuera del vial o aplicando una presión excesiva con las pinzas.

Una vez se tuvo datos sobre los pesos iniciales y finales de cada muestra se pudieron realizar los ensayos sucesivos.

7.3. Caracterización de la permitividad relativa

7.3.1. Descripción del equipo

La medida de la permitividad relativa de los diferentes materiales se realizó con un analizador de redes vectoriales (Keysight N9918A FieldFox Handheld Microwave Analyser) y una sonda coaxial en abierto (Keysight 85070E). El *software* con el cual se controla el equipo y se tratan los datos obtenidos está en un ordenador que se conecta vía USB al equipo.

Para evitar la generación de ruido en las medidas y garantizar la correcta calibración del equipo, se dispone de unas pinzas metálicas unidas a un soporte que sujetan el cable y la sonda, garantizando su inmovilidad, como se puede observar en la Figura 9. Por tanto, la sonda no se moverá una vez realizada la calibración, sino que son las muestras las que se elevan hasta ella mediante el uso de un elevador de muestras. Para la realización de las mediciones a distintas fuerzas se dispone de una celda de carga de punto único (Omega, LCAE-3KG). A este sensor se le ha unido un soporte cuadrado fabricado mediante impresión 3D, como puede verse en la Figura 10. El sensor se coloca encima del elevador de muestras, y sobre él, en un vidrio portaobjetos, para después colocar cada muestra lo más centrada posible en el punto de carga del sensor.



Figura 9: Analizador de redes vectoriales empleado para las mediciones de la permitividad relativa



Figura 10: Sensor utilizado para medir la fuerza aplicada por la sonda en las mediciones de la permitividad relativa

7.3.2. Configuración y calibración del equipo

La configuración inicial y la calibración se realizan a través del *software*, que permite obtener la parte real e imaginaria de la permitividad y representarlas gráficamente. La calibración del equipo debe realizarse periódicamente, concretamente en las mediciones realizadas en este trabajo se calibró antes de medir cada tipo de material.

Para iniciar la calibración se deben introducir diversos parámetros. En concreto, el rango de frecuencias empleado fue de 100 MHz hasta 26.5 GHz y la potencia de -3dBm. La calibración de las muestras se realizó en circuito abierto, en cortocircuito, con agua y con metanol. Se eligieron estos compuestos por ser valores de permitividad ampliamente conocidos y que están implementados en el sistema. También se debe especificar la temperatura a la cual se va a realizar el ensayo. De hecho, para que la calibración sea correcta, conviene dejar en la sala los frascos de agua y metanol para que iguallen su temperatura a la del ambiente. Se midió la temperatura en el agua con un termómetro. Una vez proporcionada, se procedió a la calibración. El software está configurado para transmitir las instrucciones necesarias al usuario. Para realizar la calibración del agua y el metanol se coloca el vial en el elevador de muestras hasta que la sonda llegue aproximadamente a la mitad del nivel del líquido. En el caso de formarse burbujas de aire en el vial, es recomendable golpear suavemente la sonda hasta que desaparezcan ya que la permitividad del aire es muy inferior a la de estos compuestos y produciría errores en la calibración. Al extraer la sonda del líquido, se debe limpiar cuidadosamente con un papel.

7.3.3. Realización de mediciones

Tras la calibración, se procedió a realizar las mediciones de cada muestra. Con la ayuda de unas pinzas metálicas se extrajo cada una, evitando presionar demasiado para no extraer el líquido del hidrogel. Con la ayuda de un papel, se secó ligeramente la superficie de cada muestra. Se busca no afectar al hinchado del hidrogel pero eliminar los restos de disolución que hayan podido quedar sobre la superficie de este y que afectarían a las medidas de la permitividad. Cada muestra se colocó en el portaobjetos encima del sensor y se fue aumentando la elevación del elevador de muestras para aumentar la presión sobre el gel. Se tomaron medidas de la permitividad relativa aumentando gradualmente la fuerza aplicada en intervalos de 0,5 N hasta alcanzar un máximo de 3,5 N. Desde la interfaz del software se pulsa “Ejecutar medida” y rápidamente, quedan representadas en dos gráficas por separado la componente real e imaginaria de la permitividad relativa. Además, el programa permite solapar medidas diferentes e incluso compararlas con las curvas de la permitividad relativa de diversos tejidos humanos.

Pueden suceder errores en la calibración o en la realización de las medidas como la medición del aire atrapado entre la muestra y la sonda o la medición del líquido de la superficie de las muestras. Esto se traduciría, en el caso del aire, en unos resultados de la permitividad mucho más bajos de lo esperado. Al contrario ocurriría en el caso del agua o el acetonitrilo superficiales, que darían permitividades relativas mucho más altas, por la mayor capacidad de polarización de los líquidos frente a moléculas tan pesadas como los polímeros o como los hidrogeles (conjunto de polímero más líquido).

Por estos motivos se realizaron medidas a distintas fuerzas. Aumentando la presión aplicada se permite la eliminación del aire intersticial entre la sonda y la superficie del hidrogel. No obstante, una presión excesiva conllevaría la eliminación del contenido líquido del hidrogel. De esta forma se tienen en cuenta estos factores y se asegura la veracidad de los resultados.

7.3.4. Validación del sensor

Previamente a la caracterización de la permitividad, se realizó una comprobación del sensor de fuerza con la ayuda de la máquina electromecánica de compresión/tracción que se utilizó posteriormente para los ensayos de fuerza de rotura de los hidrogeles. Se compararon los valores medidos por el sensor con la fuerza teóricamente aplicada por el equipo. En la Figura 11 se recogen los resultados obtenidos. Se observa cómo el error del sensor aumenta con la fuerza aplicada, existiendo un error relativo del 3.089 %.

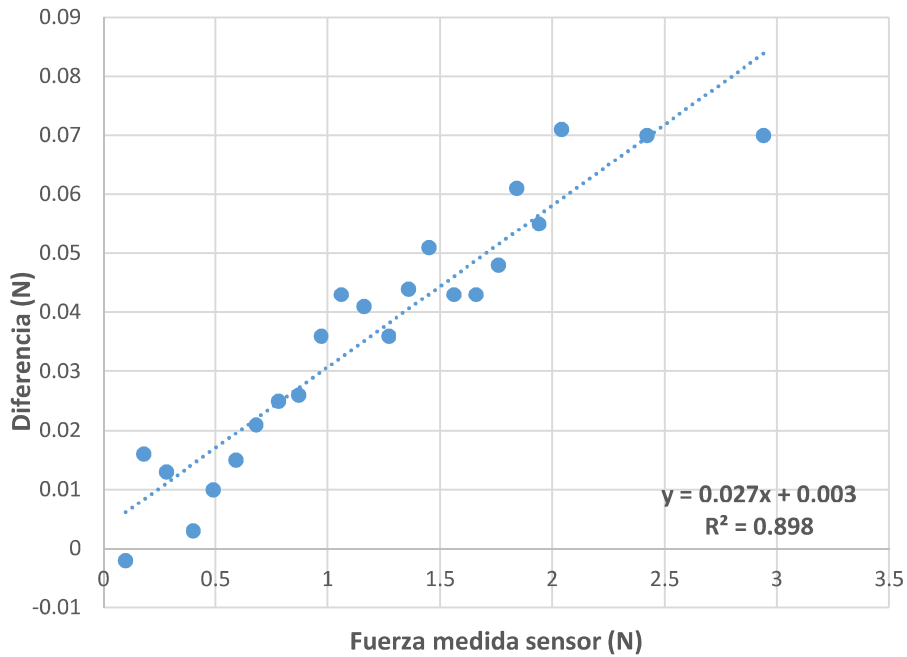


Figura 11: Diferencias entre la fuerza medida por el sensor y por la máquina electromecánica

7.4. Obtención del módulo elástico

7.4.1. Descripción del equipo

Para caracterizar el comportamiento elástico de los distintos materiales se realizaron ensayos con un dilatómetro Seiko EXSTAR TMA/SS6000. Este equipo se usa para ensayos a tracción y compresión, a diferentes frecuencias y temperaturas.

7.4.2. Configuración y calibración del equipo

En primer lugar, se debe conectar la mesa anti vibratoria sobre la que se sitúa el equipo de análisis termomecánico (TMA), para evitar vibraciones que puedan distorsionar las medidas. El control sobre el equipo se realiza mediante el ordenador que está situado al lado. El dilatómetro aplica una carga elegida por el usuario (que puede ser constante, una rampa de carga o de tipo sinusoidal) y mide la dilatación experimentada por la muestra. Permite medir tanto en compresión como en tracción, con diferentes temperaturas o a temperatura ambiente. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran tanto el equipo de medición como la mesa anti vibratoria.

Entre las configuraciones iniciales a realizar, se deben especificar el diámetro del vástago elegido, el tiempo de muestreo necesario y la temperatura a la que se quiere realizar el ensayo. En el caso de las

mediciones realizadas se eligió un vástago de 3 mm de diámetro, dado su similitud con el tamaño de la sonda coaxial. Cada ensayo se configuró para una duración de 5 minutos y no se consideraron los efectos de la temperatura en la deformación de la muestra, ya que el ensayo se realizó a temperatura ambiente. Además, se configuraron los valores de carga inicial (-50 mN), carga límite (-1500 mN) y la tasa de aplicación de dicha carga (-300 mN/min). Los valores negativos se deben a que se trata de un ensayo de compresión.

Este equipo es muy estable en cuanto a su calibración y no requiere ser calibrado en cada medida ni aun habiéndose apagado el equipo. Para la colocación de los vástagos y accesorios necesarios se contó con la ayuda del responsable de laboratorio. Se utilizó una columna colectora de acero, apropiada para medidas en compresión que se puede observar en la Figura 13.



Figura 12: Dilatómetro Seiko TMA.



Figura 13: Detalle del vástago.

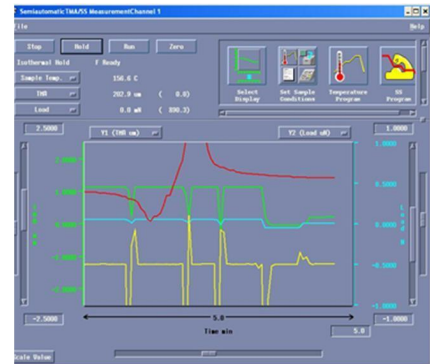


Figura 14: Interfaz del software de control.

7.4.3. Realización de mediciones

Para realizar las medidas, se abre la rejilla de protección y con la ayuda de unas pinzas metálicas se coloca la muestra en el interior del soporte. Desde el ordenador se puede posicionar el vástago a una distancia que nos permita extraer la muestra, quedando el soporte de acero fijo. Antes de cada medida se debe medir el espesor de la muestra. El TMA permite especificar el valor de carga aplicada durante esta medición. A continuación, se procede a la medición automática. Al iniciar la medida se representan gráficamente y en tiempo real distintas variables, como se puede observar en la Figura 14. Los datos de fuerza y posición obtenidos quedan almacenados en el ordenador para después exportarse a una hoja de cálculo.

7.5. Obtención de la fuerza máxima de rotura

7.5.1. Descripción del equipo

Para los análisis de fuerza de rotura se empleó una máquina electromecánica modelo Microtest SCM3000 95. Se trata de un aparato compuesto por un soporte que contiene los controles, al cual está unido una varilla roscada sobre la que se desplaza el vástago. La muestra queda sujeta por dos mordazas, como puede verse en la Figura 15; una superior, fija y unida al bastidor de la máquina a través de la célula de fuerza y otra inferior, que se desplaza por un husillo cuyo motor se encuentra en el interior de la máquina. Cuenta con un sensor de posición que indica la posición absoluta de la mordaza inferior. Posee múltiples accesorios para realizar tanto ensayos de compresión como de tracción. Dentro de sus controles posee un botón de emergencia para detener el ensayo y dos botones que permiten desplazar hacia arriba o hacia abajo el husillo.



Figura 15: Máquina electromecánica microtest



Figura 16: Detalle vástagos disponibles



Figura 17: Detalle mordazas y recipiente para las muestras

7.5.2. Configuración y calibración del equipo

La deformación máxima de la máquina (al aplicar la máxima fuerza permitida) es de alrededor de 100 micras. Como esta deformación no es relevante comparada con las deformaciones experimentadas por las muestras, no es necesario calibrar el equipo cada vez.

La configuración inicial se realiza en el ordenador al que está conectado el Microtest. En la pantalla de ensayos, se elige el tipo de ensayo a realizar: compresión o tracción. Además, debe elegirse qué variable va a barrer la máquina: fuerza o posición, siendo la otra la que se medirá en función del comportamiento de la muestra.

Para cambiar el vástago se desenrosca la mordaza mecánica y se introduce el vástago a utilizar, formando un ángulo de 90° y lo más inmóvil posible. En la Figura 16 aparecen los distintos vástagos disponibles para los ensayos. También se debe colocar un accesorio donde se ubicará la muestra; se trata de un cilindro de metal con un enganche en su cara inferior que se sujeta con la mordaza tal y como se puede ver en la Figura 17. A continuación, se elige la fuerza máxima a la cual se detendrá el ensayo y la velocidad de aplicación de la fuerza durante el ensayo.

7.5.3. Realización de mediciones

Como en el caso del TMA, el ensayo se produce sin intervención del usuario. En este caso, al no especificarse un límite de tiempo, finalizará una vez superada la fuerza máxima, que se produce una vez el vástago atraviesa el hidrogel y toca el acero del recipiente. Se obtienen datos de fuerza y posición que pueden exportarse a una hoja de cálculo para su posterior interpretación.

8. RESULTADOS

8.1. Hidrogeles naturales

Como se ha justificado previamente, se eligieron los hidrogeles naturales por el elevado contenido en agua que presentan en su estructura además de por la sencillez de su preparación. Sin embargo, las malas propiedades mecánicas de estos geles hicieron que se descartaran rápidamente.

Los valores de fuerza soportados por los geles antes de romperse aparecen representados gráficamente en la Figura 18 mediante un diagrama de caja y bigotes. Como se puede comprobar, estos valores son muy reducidos. Los mejores resultados fueron obtenidos en la carragenina entrecruzada físicamente (con K_2SO_4), al garantizar que prácticamente el 50% de las muestras soportaría una fuerza mayor o igual a 3 N. Otro aspecto que refleja el diagrama es la gran variabilidad de estos datos.

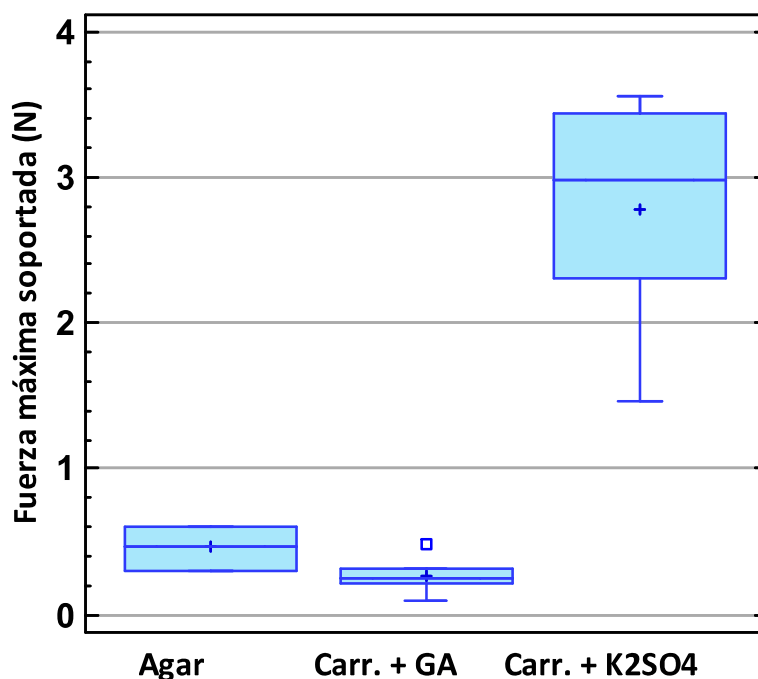


Figura 18: Diagrama caja y bigotes de las fuerzas de rotura de los hidrogeles naturales

En la Tabla 2 aparecen recogidos numéricamente los valores de fuerza promedio y desviación típica para cada hidrogel.

Agar	Carragenina + GA	Carragenina + K_2SO_4
0.460 ± 0.153 N	0.268 ± 0.129 N	2.784 ± 0.42 N

Tabla 2: Fuerzas de rotura medias y desviación típica asociada para los diferentes hidrogeles naturales estudiados.

En base a los resultados obtenidos, este tipo de hidrogeles no interesan desde el punto de vista industrial para la fabricación de *phantoms* pues no garantizan que vayan a resistir sin romperse los tests para los cuales se pretenden utilizar.

Otra de las desventajas presentadas por los hidrogeles naturales es su incapacidad para formarse en presencia de acetonitrilo. Este hecho impidió aprovechar la idoneidad de esta sustancia para imitar diversos tejidos. Los hidrogeles naturales son muy sensibles y solo se consiguió su formación en presencia de agua, limitando con ello las permitividades a obtener.

Por todo lo expuesto, dadas las limitaciones de estos hidrogeles y con el fin de optimizar recursos y tiempo, no se realizaron más réplicas de estos hidrogeles y se simplificaron los ensayos a realizar. No se realizaron mediciones en el TMA, ni se midió la permitividad a diferentes fuerzas, ya que podría producirse la rotura de las muestras e invalidar los resultados. Se realizaron medidas de la permitividad relativa sin control de la fuerza aplicada, intentando que fuese mínima pero que se asegurase el contacto de la sonda con los hidrogeles y evitar la formación de cámaras de aire entre la sonda y la muestra.

Se recogen a continuación las gráficas de las permitividades obtenidas. En línea continua se representa el valor promedio de las muestras según el material. En color rojo, para el caso de la parte real de la permitividad relativa y en color azul, para la imaginaria. Las medidas obtenidas presentaban ruido elevado, sobre todo a altas frecuencias. Por ello se ha utilizado la función de ColeCole, utilizada para la modelación de los patrones de relajación dieléctrica de los polímeros. Con la ayuda de esta función se consiguen suavizar los resultados y mejorar su representatividad. Sin embargo, este ruido se puede observar todavía en la desviación típica que presentan estos valores.

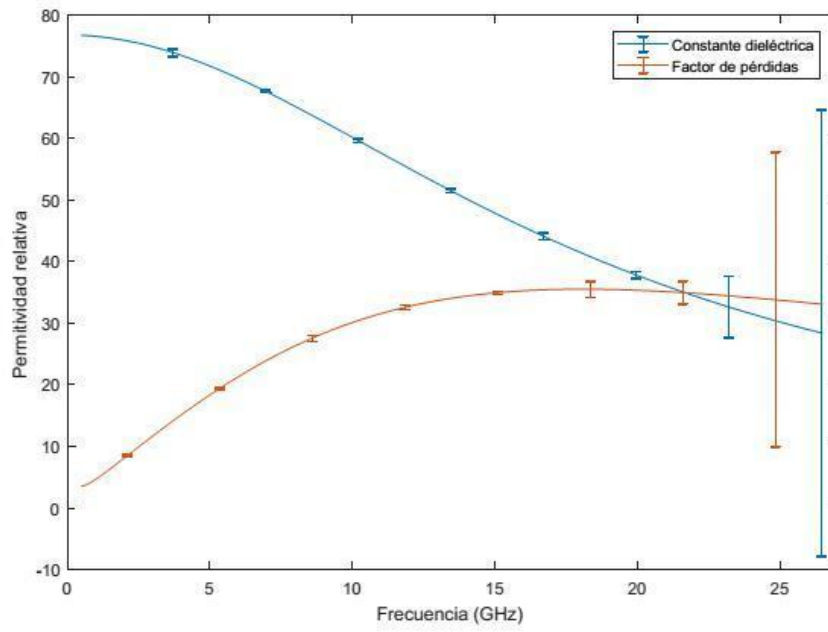


Figura 19: Permitividad relativa del agar, formado con agua.

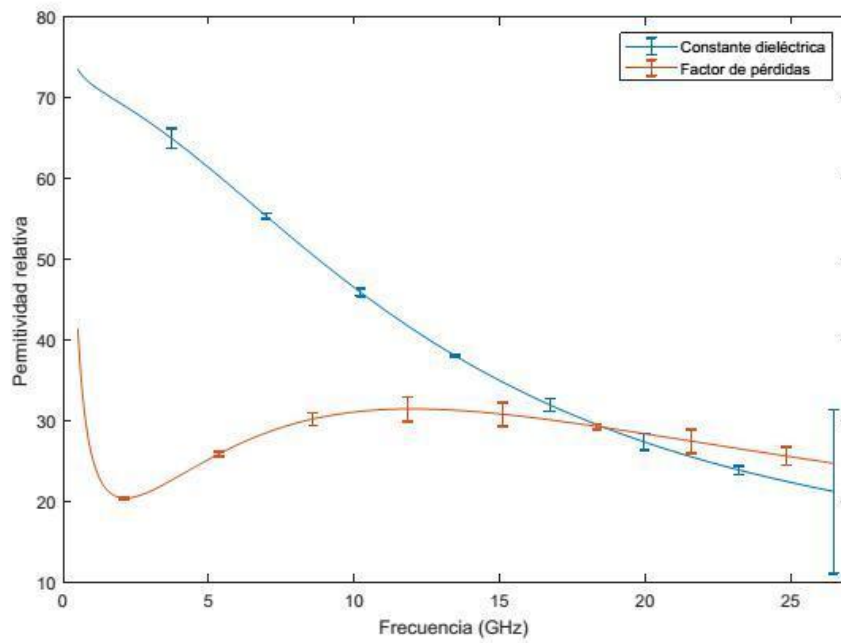


Figura 20: Permitividad relativa de la K-Carragenina entrecruzada con GA, formada con agua

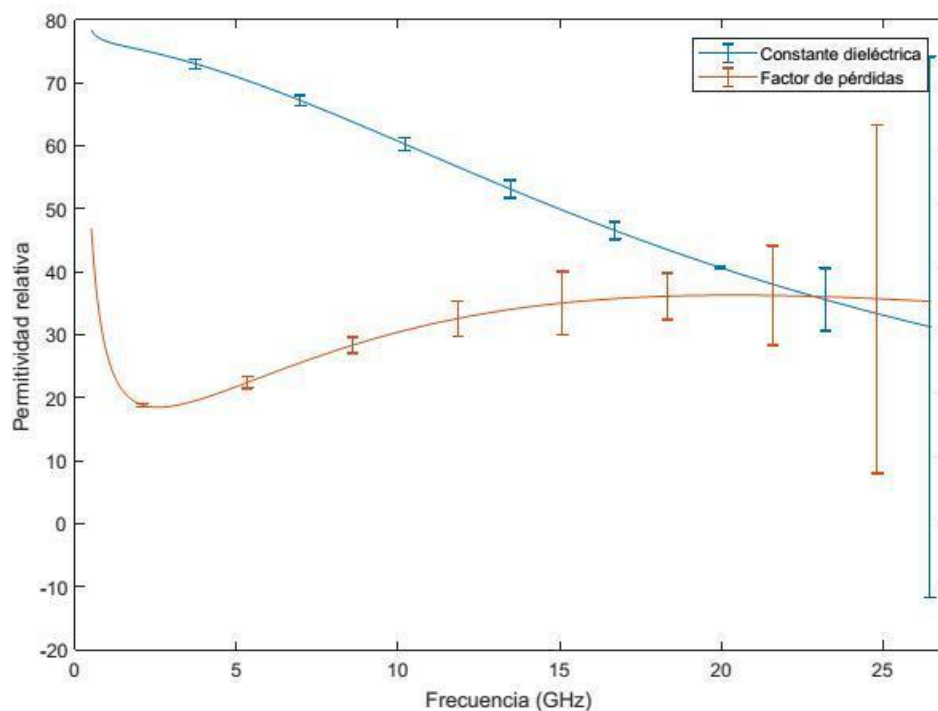


Figura 21: Permitividad relativa de la K-Carragenina entrecruzada con K_2SO_4 , formado con agua

Se observa claramente cómo la desviación típica aumenta considerablemente cuando la frecuencia aumenta. Este hecho, se debe en parte al equipo de medida elegido. A frecuencias elevadas, la resolución del equipo no es tan buena, dado que cualquier microdeformación producida en sus conectores tiene una gran influencia en las ondas electromagnéticas de longitud de onda tan pequeña. Además, en los hidrogeles naturales no se controló la fuerza aplicada para evitar deformaciones permanentes en el material, por lo que las mediciones no fueron tan homogéneas.

Observando las gráficas se aprecia cómo las diferencias principales entre estos 3 materiales se encuentran en la componente imaginaria de la permitividad relativa, el factor de pérdidas. Se puede apreciar cómo la tendencia en el agar es totalmente opuesta a la de los hidrogeles de k-carragenina. En el agar el factor de pérdidas aumenta con la frecuencia, mientras que en la k-carragenina cae inicialmente para después restablecerse, generando un valle. Otra diferencia entre las tres gráficas es la pendiente de las curvas. En la k-carragenina física la pendiente no es tan acentuada como en el caso del agar, siendo la curva de mayor pendiente la obtenida con la k-carragenina química.

Se constata con estas diferencias cómo entre hidrogeles formados por el mismo polímero pero entrecruzados de formas distintas se produce una variación considerable en la permitividad relativa obtenida. En conclusión, las malas propiedades mecánicas de estos hidrogeles hacen que se descarten para la creación de *phantoms* para el estudio de las WBANs. Sin embargo, las variaciones producidas por el entrecruzador podrían ser explotadas para otras aplicaciones donde la resistencia de los geles no es tan importante, pero que quedan fuera del alcance de este TFG.

8.2. Hidrogeles sintéticos

Como se ha expuesto previamente, los resultados obtenidos con los hidrogeles naturales hicieron que se descartaran en un inicio. En contraposición, los resultados iniciales obtenidos por los hidrogeles de PHEA fueron prometedores, llevando a la realización de nuevas réplicas y ensayos más exhaustivos para poder extraer análisis estadísticos concluyentes.

8.2.1. Grado de hinchado

A lo largo del trabajo se ha resaltado la importancia de alcanzar un grado de hinchado elevado para que la permitividad relativa dependa principalmente del líquido utilizado para hinchar el hidrogel. De esta forma, se consigue modular de forma más sencilla la permitividad resultante y permitir un ajuste más exacto a las permitividades relativas de los tejidos a imitar.

Para cuantificar las diferencias obtenidas en las distintas muestras y poder comparar los efectos del líquido y el porcentaje de entrecruzador utilizados, se determinó el grado de hinchado de cada muestra. Este parámetro suele aparecer en la bibliografía relacionada representado por las siglas SI, que corresponden a *Swelling Index*, grado de hinchado en inglés. Mediante la Ecuación 2 se calculó el SI de cada muestra, es decir, el aumento de peso de la muestra respecto del peso inicial (m_0) antes de absorber el líquido. Los resultados obtenidos se recogen en la Ecuación 2, donde aparecen los diferentes valores promedio con su desviación estándar correspondiente. Además, estos datos se han representado gráficamente en la Figura 22. Los datos de las masas iniciales (m_0) y finales (m_f) utilizados para el cálculo aparecen tabulados en el anexo B del apartado 11.

$$\%SI = \frac{m_f - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Ecuación 2: Grado de hinchado, %SI

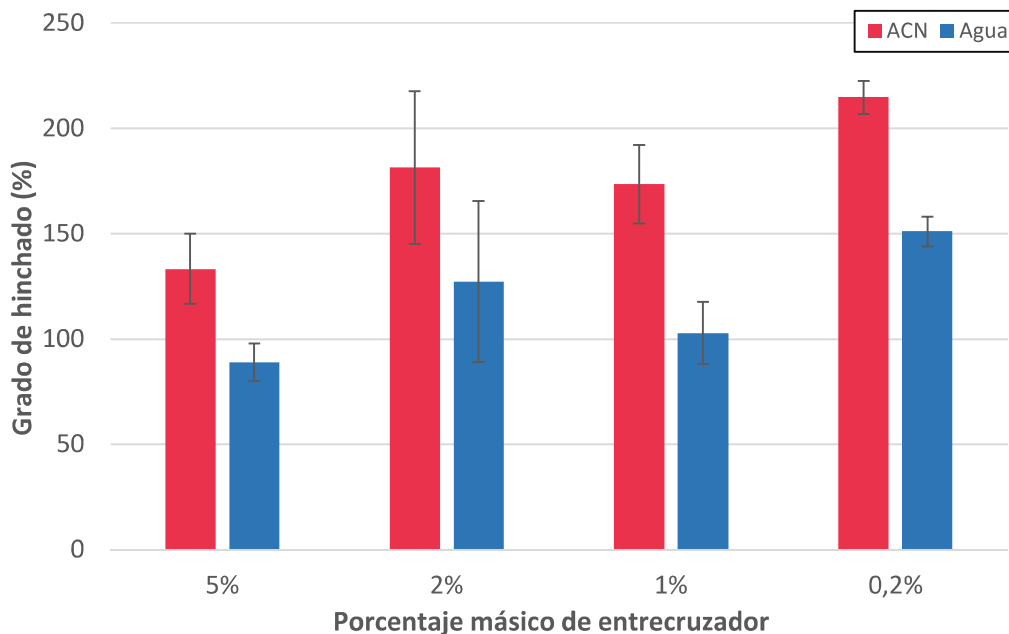


Figura 22: Grado de hinchado del PHEA obtenido según el líquido absorbido (véase leyenda) y el porcentaje de entrecruzador empleado en su síntesis

Puede afirmarse que se ha alcanzado un elevado grado de hinchado en la totalidad de las muestras. En consecuencia, con estos niveles de SI se garantiza la influencia mínima del PHEA en la permitividad, cumpliendo así uno de los objetivos marcados inicialmente.

Por otra parte, las diferentes variaciones observadas entre el grado de hinchado pueden deberse a las pérdidas de líquido provocadas al pesar y sujetar las muestras con las pinzas de acero. A su vez, durante el pesado las muestras van secándose y perdiendo una ligera parte de su contenido líquido.

Comparando los resultados obtenidos entre los dos líquidos, cabe resaltar que el grado de hinchado para los cuatro porcentajes de entrecruzador es mayor en el caso del acetonitrilo. Sin embargo, no parece encontrarse una tendencia clara en los SI para los distintos porcentajes de entrecruzador.

Para comprobar estadísticamente la relevancia de estos dos factores: líquido con el que se ha hinchado el hidrogel y porcentaje de entrecruzador utilizado en su síntesis se ha realizado un análisis de la varianza, concretamente un ANOVA multifactorial. Disponemos de dos niveles distintos de factor líquido y de cuatro en el caso del porcentaje de entrecruzador. Esto genera un total de ocho combinaciones posibles, llamadas tratamientos. En este caso, la variable a controlar será el grado de hinchado obtenido por cada tipo de hidrogel. Este análisis nos permitirá analizar si alguno de los dos factores tiene una influencia significativa en cómo se hinchan los geles. Sin embargo, para poder aplicar este modelo necesitamos validar ciertas condiciones (Navidi, 2006).

- El diseño debe estar completo.
- El diseño debe ser balanceado, con un número de réplicas por tratamiento mayor o igual a 2.
- Las observaciones dentro de cualquier tratamiento deben constituir una muestra aleatoria simple de una población normal.
- La varianza poblacional de cada uno de los tratamientos es la misma.

La primera condición queda verificada pues disponemos de muestras de cada uno de los tratamientos posibles. No obstante, el número de réplicas no es igual en cada tratamiento y por tanto el diseño no es balanceado. Para poder aplicar ANOVA se ha utilizado un procedimiento de suma de cuadrados para diseños no balanceados, concretamente un tipo IV, que garantiza la aplicación de este análisis pese a incumplir esta condición.

Dado que los datos a los que se pretende aplicar un análisis ANOVA de dos sentidos deben seguir una distribución normal, se utiliza la prueba de Kolmogorov-Smirnov para evaluar si se ajustan con un nivel de significación suficiente. Esta prueba permite contrastar si un conjunto de datos podría razonablemente proceder de una distribución teórica específica, en este caso, la distribución normal.

La Z de Kolmogorov-Smirnov se calcula a partir de la diferencia mayor (en valor absoluto) entre las funciones de distribución acumuladas teórica y observada.

	Hinchado	
N	73	
Parámetros normales(a,b)	Media	140.448 g
	Desviación típica	46.475 g
Diferencias más extremas	Absoluta	0.124 g
	Positiva	0.124 g
	Negativa	-0.085
Z de Kolmogorov-Smirnov	1.056	
Sig. asintót. (bilateral)	0.215	

Tabla 3: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los diferentes grados de hinchado

En primer lugar aparece N, el número de muestras totales para el cual se realiza la prueba estadística. El nivel de significación aparece representado en la última fila de la Tabla 3. Como es superior a 0.05, la distribución es normal. Procedemos ahora a verificar la última condición antes de aplicar ANOVA. Se utiliza para ello un contraste de Levene. Este análisis estadístico permite la comprobación de la última condición que demanda el análisis ANOVA: la igualdad de varianzas poblacionales. Esta afirmación se toma como hipótesis nula, aceptándose si el nivel de significación es estrictamente mayor de 0.05.

F	GI1	GI2	Significación
14.095	7	65	0.000

Tabla 4: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas del grado de hinchado para los distintos tratamientos

F es un estadístico que refleja el grado de parecido de las varianzas que se están comparando. GI1 los grados de libertad asociados al tratamiento, $n_{\text{tratamientos}} - 1$. GI2 será el número total de observaciones (N) menos el número de grupos o tratamientos, $73-8=65$.

En este caso, como se puede comprobar en la Tabla 4 no se cumple la igualdad de varianzas por lo que no es correcto aplicar un análisis ANOVA a estos datos. Sin embargo, los niveles de significación obtenidos son tan elevados que permiten aceptar como válidos los resultados del análisis a pesar de no cumplir todas las condiciones necesarias para su aplicación.

Fuente	Suma de cuadrados tipo IV	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	5.912	7	0.845	29.787	0.000
Intersección	1596.114	1	1596.114	56292.806	0.000
Entrecruzador (%)	2.646	3	0.882	31.109	0.000
Líquido	2.927	1	2.927	103.215	0.000
Entrecruzador (%) * Líquido	0.094	3	0.031	1.109	0.352
Error	1.843	65	0.028		
Total	1754.598	73			
Total corregida	7.755	72			

Tabla 5: Resultados del análisis ANOVA multifactorial para el grado de hinchado

Los resultados recogidos en la Tabla 5 demuestran los efectos del porcentaje de entrecruzador y del líquido en la varianza del grado de hinchado obtenido. Al considerarse 4 concentraciones de entrecruzador, el grado de libertad asociado a este factor es $4-1=3$. Lo mismo para el caso del líquido pero esta vez con solo 2 posibilidades posibles. El grado de libertad de la interacción entre ambos factores será el múltiplo de los grados de libertad de cada uno, $3*1=3$. En cuanto al líquido, gráficamente se demuestra cómo los hidrogeles hinchados con acetonitrilo absorben mayor cantidad de líquido. En cuanto al porcentaje de entrecruzador, salvo en los hidrogeles entrecruzados con un 1%, el grado de hinchado alcanzado es inversamente proporcional al porcentaje de entrecruzador. Esto puede deberse a que cuando el hidrogel presenta mayor cantidad de uniones entre sus cadenas, la red polimérica es más densa y las moléculas de líquido presentan más dificultades para alojarse en ella.

En conclusión, los datos obtenidos son muy favorables ya que validan la utilización de las dos disoluciones empleadas. La obtención de grados de hinchado elevados con estos líquidos permite aprovechar sus propiedades a la hora de obtener permitividades relativas favorables para la creación de *phantoms*.

8.2.2. Módulo elástico

En la Figura 23 y Figura 24 se encuentran representados gráficamente los resultados obtenidos con el TMA, para las muestras con agua y con la disolución de acetonitrilo al 50%, respectivamente, según su porcentaje de entrecruzador. A partir de los datos de fuerza y posición recogidos por el equipo, en función del diámetro del vástago utilizado y el espesor de cada muestra se han calculado las diferentes tensiones y deformaciones experimentadas. Este procedimiento se analiza con más detalle en el Anexo C del apartado 12. En las figuras aparece representado en línea continua el promedio obtenido de esas tensiones.

El ensayo se realizó de forma que no se obtuviesen deformaciones permanentes en las muestras para no afectar a las mediciones posteriores. En consecuencia, el comportamiento teóricamente esperado por parte de estos materiales debería ser lineal, ya que las tensiones aplicadas estarían dentro de su zona de deformación elástica. A pesar de ciertas variaciones, las curvas obtenidas se ajustan con gran

exactitud a una recta, siendo el peor de los ajustes obtenidos tal que presenta un R^2 igual a 0.994 en el caso del acetonitrilo y de 0.993 en el caso del agua.

En la Tabla 6 se recogen los valores de módulo elástico obtenidos en MPa. La obtención del módulo elástico se hizo teniendo en cuenta un rango de tensiones determinado: de 0.05 a 0.1 MPa. Se escogió este rango para tratar de representar el comportamiento del material ya estabilizado y evitar así la introducción de errores en el cálculo.

Estos resultados parecen mostrar cómo el porcentaje de entrecruzador empleado en la síntesis del polímero afecta a la deformación experimentada por el hidrogel. A mayor porcentaje de entrecruzador, las cadenas poliméricas están unidas por más puntos y supuestamente, experimentarían una menor deformación frente a la misma tensión (las cadenas no pueden deslizar unas respecto a otras). Sin embargo, este factor parece afectar más a los hidrogeles hinchados con la disolución de acetonitrilo al 50% en masa, debido a que el rango obtenido (3.82) es mayor al del agua (2.635).

	5%	2%	1%	0.2%
Agua	4.05 ± 0.198	1.95 ± 0.05	1.45 ± 0,07	1.00 ± 0.02
ACN (50% masa)	4.74 ± 0.67	2.05 ± 0.04	1.35 ± 0.15	0.92 ± 0.02

Tabla 6: Módulo elástico medio y desviación estándar de los hidrogeles de PHEA estudiados, según el porcentaje de entrecruzador y la disolución que han absorbido, expresados en MPa.

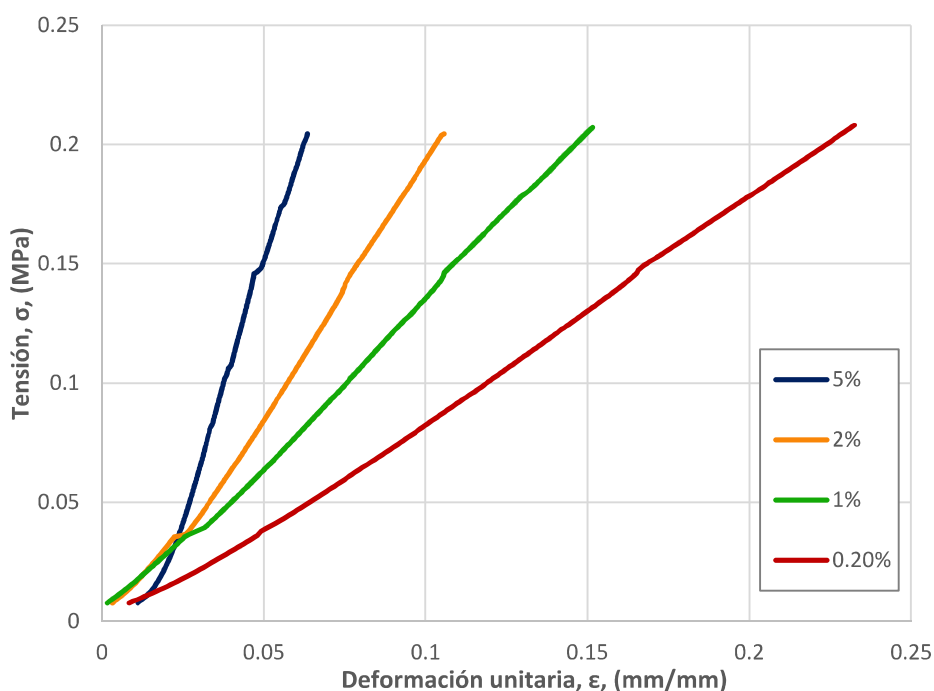


Figura 23: Diagramas tensión-deformación de los hidrogeles de PHEA sumergidos en disolución de acetonitrilo en su zona de deformación elástica, según su porcentaje de entrecruzador.

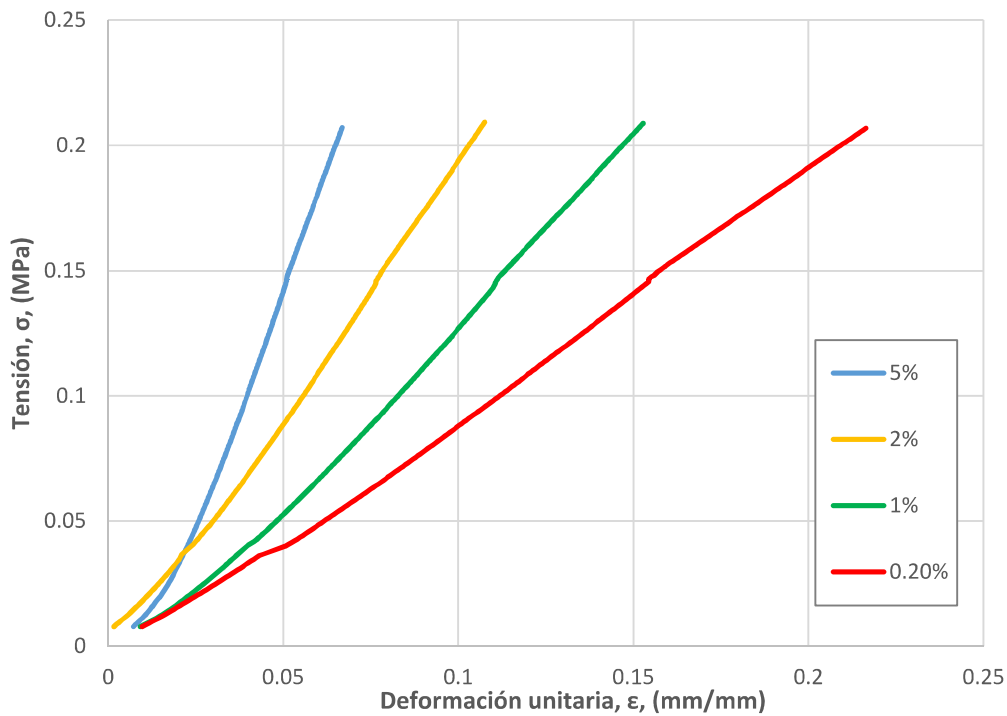


Figura 24: Diagramas tensión-deformación de los hidrogeles de PHEA sumergidos en agua en su zona de deformación elástica, según su porcentaje de entrecruzador.

De nuevo, para comprobar la relación entre el grado de entrecruzamiento y el líquido absorbido por el hidrogel se realizó un análisis estadístico mediante una tabla ANOVA. Se comprobó el ajuste de los datos a una distribución normal mediante la prueba de Kolmogorov-Smirnov, realizando esta comprobación con los datos sin transformar y tras haber aplicado una transformación logarítmica (Zar, 2010). La Tabla 7 recoge los resultados de esta prueba, donde se comprueba cómo los datos transformados pueden ser utilizados para un análisis ANOVA, al obtenerse un valor superior a 0.05 en la última fila y con ello descartarse la hipótesis nula que mantiene que los datos no se ajustan a una distribución normal. A su vez, la significación mayor de 0.05 en el contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas de los datos transformados de los distintos tratamientos contrasta la hipótesis nula supuesta, la varianza error del módulo elástico es igual en todos los tratamientos (Tabla 8).

		Módulo	ln(Módulo)
N		37	37
Parámetros normales(a,b)	Media	1.929 MPa	0.5123 MPa
	Desviación típica	1.195 MPa	0.516 MPa
Diferencias más extremas	Absoluta	0.277 MPa	0.163 MPa
	Positiva	0.277 MPa	0.163 MPa
	Negativa	-0.194 MPa	-0.115 MPa
Z de Kolmogorov-Smirnov		1.688	0.989
Sig. asintót. (bilateral)		0.007	0.282

Tabla 7: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los datos de módulo elástico de los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA.

F	gl1	gl2	Significación
1.859	7	29	0.114

Tabla 8: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas del módulo elástico para los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA.

Como en el caso del grado de hinchado, el número de ensayos realizado para cada tratamiento no era el mismo, por lo que el diseño era no balanceado. Para paliar esta violación de las condiciones necesarias para aplicar un análisis ANOVA, se utilizó para el cálculo de la tabla ANOVA una suma de cuadrados tipo IV. Los resultados del análisis se representan en la Tabla 9.

Fuente	Suma de cuadrados tipo IV	gl	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	9.5(a)	7	1.357	374.774	0.000
Intersección	13.009	1	13.009	3592.457	0.000
Entrecruzador (%)	9.156	3	3.052	842.788	0.000
Líquido	0.008	1	0.008	2.073	0.161
Entrecruzador (%) + Líquido	0.117	3	0.039	10.787	0.000
Error	0.105	29	0.004		
Total	19.316	37			
Total corregida	9.605	36			

a R cuadrado = 0.989 (R cuadrado corregida = 0.986)

Tabla 9: Resultados del análisis ANOVA multifactorial para el módulo elástico para los 8 tipos diferentes de hidrogeles de PHEA

Mediante este análisis se confirman los resultados que se habían extraído de la representación gráfica. Resultan significativos el porcentaje de entrecruzador y la interacción entre el entrecruzador y el líquido. A mayor porcentaje de entrecruzador, mayor es la pendiente del diagrama y por tanto mayor el módulo elástico del material. Además, la variación del entrecruzador afecta más en el caso de los hidrogeles sumergidos en la mezcla de acetonitrilo, haciendo que las diferencias entre hidrogeles de distinto entrecruzador sean mayores.

Cabe destacar que los módulos elásticos obtenidos son muy inferiores a la mayoría de polímeros de uso industrial. Una prueba de ello es que el módulo elástico suele expresarse en GPa y debido al orden de magnitud de los valores obtenidos, se ha elegido representarlos en MPa. Polímeros como el nailon 6-6 o el polipropileno presentan módulos elásticos comprendidos entre 1.59-3.79 GPa y 1.14-1.55 GPa respectivamente. Estos valores superan ampliamente los alcanzados con los hidrogeles de PHEA. Sin embargo, se trata de estructuras muy diferentes a los hidrogeles y de familias de polímeros completamente distintas. Para la aplicación que se desea, la fabricación de *phantoms*, estos valores resultan suficientes.

8.2.3. Fuerza de rotura

Los resultados de las fuerzas máximas soportadas por los hidrogeles de PHEA se representan en dos diagramas de caja y bigotes (Figura 25), según la disolución utilizada para su hinchado. Se escogió este tipo de representación por la gran cantidad de información que transmite en una sola gráfica. Cada una de las cuatro columnas de cada diagrama representa el porcentaje de entrecruzador utilizado. En ambos diagramas se constatan las mejores propiedades mecánicas de los hidrogeles de PHEA frente a los naturales. Además, los valores de fuerza obtenidos validan en cuanto a propiedades mecánicas la utilización de este tipo de hidrogeles para la fabricación de *phantoms*. Se observa cómo los valores medios, representados mediante un aspa, alcanzados por los hidrogeles hinchados con agua son superiores para los cuatro grados de entrecruzamiento en comparación a los obtenidos con acetonitrilo. Sin embargo, el porcentaje de entrecruzador no parece provocar diferencias significativas en los hidrogeles. Solo en el caso del agua parece producirse un aumento de la mediana conforme aumenta el entrecruzador. Como en el caso del grado de hinchado, se realizó un análisis ANOVA multifactorial para comprobar la influencia real de estos dos factores.

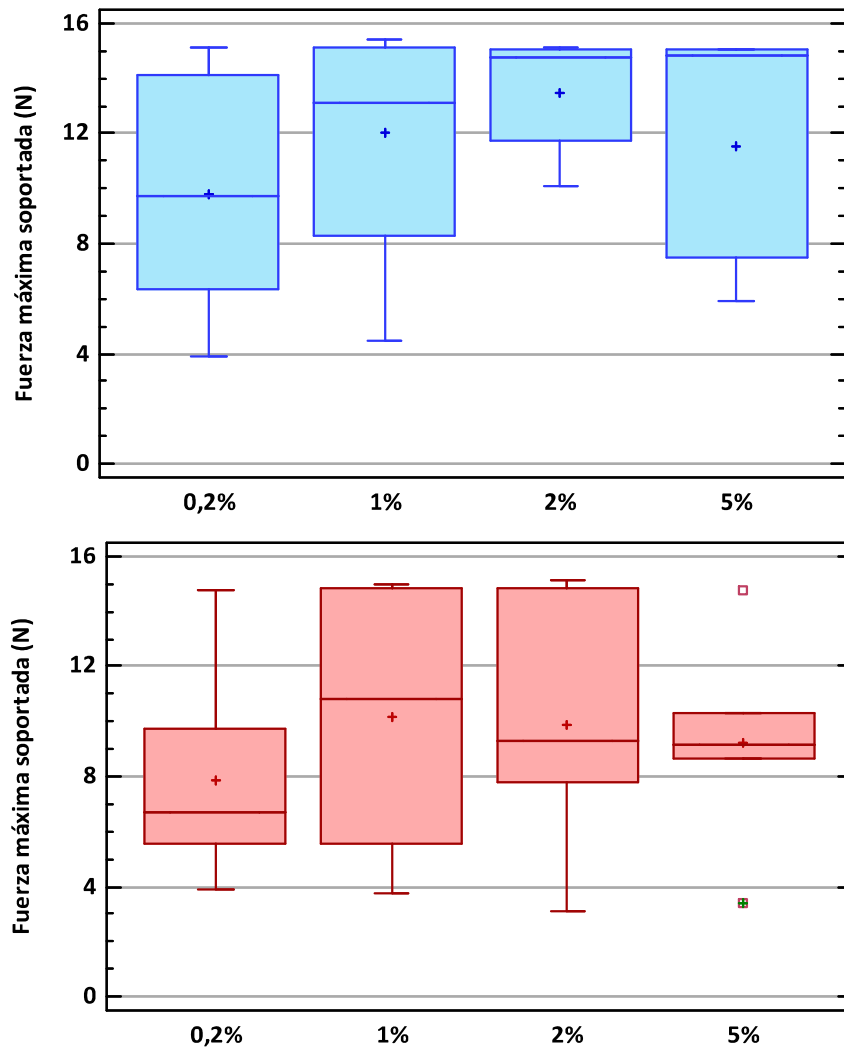


Figura 25: Diagramas caja y bigotes con las fuerzas de rotura de los hidrogeles de PHEA según su porcentaje de entrecruzador. En azul se representan los hinchados con agua, en rojo con acetonitrilo.

Los valores de fuerza para los que se ha aplicado el análisis ANOVA aparecen reflejados en el Anexo D del apartado 13. En la Figura 26 aparecen representados gráficamente los datos obtenidos en el ensayo de las distintas muestras de PHEA entrecruzadas al 0.2% y sumergidas en agua. Se representa la fuerza aplicada (en valor absoluto, por tratarse de un ensayo de compresión) en función de la posición del husillo de la máquina Microtest. Se observa cómo en la mayoría de curvas se produce una brusca caída de la fuerza. Esto se debe a que el Microtest controla la posición de la mordaza superior, donde está alojado el vástago. Mediante el movimiento de rosca del husillo, el vástago va presionando la muestra, registrando la máquina la fuerza correspondiente. Cuando se produce la rotura de la muestra, esta se parte en dos, por lo que hay un momento en el que la máquina no detecta ninguna oposición al avance del husillo y por tanto, la fuerza equivalente es nula. Los valores que se detallan en la gráfica son los valores de fuerza máxima que detecta el Microtest antes de que se produzca esta disminución repentina y que representan el valor de fuerza soportado antes de romperse. El Microtest se configuró para detenerse al detectar una fuerza máxima de 15 N, por tanto, se hubiese producido o no la rotura de la muestra, el ensayo se detenía.



Figura 26: Ensayo completo de fuerza de rotura para las distintas réplicas de hidrogel PHEA con 0.2% de entrecruzador y sumergido en agua

Como en los casos anteriores, no se contó con el mismo número de datos de cada tratamiento para el análisis ANOVA. Esto se debe a que algunas muestras sufrieron roturas a lo largo de los diferentes ensayos o se descartaron por ser valores anómalos en el diagrama caja y bigotes. De nuevo, para poder realizar el análisis pese a ser un diseño no balanceado, se volvió a utilizar la suma de cuadrados Tipo IV. Por último, para verificar que los datos obtenidos siguen una distribución normal, se aplicó la prueba de Kolmogorov-Smirnov. Además de comprobar los datos originales, se realizaron dos transformaciones para ajustar los datos a los de una distribución normal: logarítmica y mediante la raíz cuadrada. En la Tabla 10 se observa cómo los datos transformados mediante el logaritmo neperiano obtienen un valor superior a 0.05 en la última fila, lo cual demuestra que los datos asociados a esa columna proceden de una distribución normal con un nivel de confianza del 95%.

		vFuerza	Fuerza	ln(Fuerza)
N		51	51	51
Parámetros normales (a,b)	Media	3.200 N	10.724 N	0.493 ln(N)
	Desviación típica	0.701 N	4.197 N	0.106 ln(N)
Diferencias más extremas	Absoluta	0.193 N	0.204 N	0.177 ln(N)
	Positiva	0.150 N	0.132 N	0.172 ln(N)
	Negativa	-0.193 N	-0.204 N	-0.177 ln(N)
Z de Kolmogorov-Smirnov		1.375	1.459	1.263
Sig. asintót. (bilateral)		0.046	0.028	0.082

Tabla 10: Resultados prueba de Kolmogorov-Smirnov para los datos de fuerza de rotura de los distintos hidrogeles de PHEA

Los datos transformados mediante el logaritmo neperiano sí pueden ser utilizados para un análisis ANOVA multifactorial. De nuevo, pese a que la varianza de cada tratamiento no es exactamente la misma, se utilizó un contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 11.

F	gl1	gl2	Significación
1.895	7	43	0.094

Tabla 11: Resultados del contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas de los 8 tratamientos analizados en los hidrogeles de PHEA

Como se ha obtenido un nivel de significación superior a 0.05, se acepta la hipótesis nula que establece que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos y se procede a aplicar el método ANOVA.

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	Grados de libertad	Media cuadrática	F	Significación
Modelo corregido	0.122(a)	7	0.017	1.697	0.135
Intersección	12.034	1	12.034	1168.452	0.000
Entrecruzador (%)	0.041	3	0.014	1.311	0.283
Líquido	0.074	1	0.074	7.173	0.010
Entrecruzador (%) + Líquido	0.012	3	0.004	0.396	0.756
Error	0.443	43	0.010		
Total	12.980	51			
Total corregida	0.565	50			

a R cuadrado = 0,216 (R cuadrado corregida = ,089)

Tabla 12: Resultados análisis ANOVA multifactorial para la fuerza de rotura de los hidrogeles de PHEA

En la Tabla 12 puede observarse, en la columna Significación, cómo el p-valor del factor líquido es menor de 0.05. De esta forma se comprueba estadísticamente cómo el líquido tiene un efecto significativo en la fuerza máxima soportada por el hidrogel. Además, se descarta el efecto del porcentaje de entrecruzador tanto en la fuerza máxima como con la posible interacción con el líquido. En conclusión, se puede afirmar que los hidrogeles de PHEA hinchados con agua presentan una mejor resistencia mecánica en lo que respecta a fuerza de rotura.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ANOVA multifactorial del grado de hinchado, el líquido era también un factor significativo para esta variable dependiente. Los hidrogeles que absorbían acetonitrilo alcanzaban porcentajes de SI mayores a los hinchados con agua. Cabe resaltar que en el caso de la fuerza de rotura el efecto es opuesto. Los hidrogeles hinchados con agua soportan sin romperse valores de fuerza más elevados. Relacionando ambos resultados, cabe pensar que los hidrogeles que presentan más líquido en su red polimérica presentan una estructura más frágil pues

sus cadenas estarán más separadas y existirán más zonas donde la densidad de polímero es muy reducida y por tanto de elevada fragilidad. En estas áreas donde predomina el contenido líquido se podrá iniciar la rotura, generando una zona de concentración de tensiones que acaba debilitando toda la estructura y haciendo que el gel se parta.

8.3. Permitividad relativa

Las permitividades relativas de los distintos geles sintéticos se recogen a continuación. Aparecen representados en cada curva los valores promedio de las medidas obtenidas para una misma fuerza. Se representan de 0.5 N a 3.5 N en intervalos de 0.5 N. A la izquierda de cada figura aparece representada la parte real de la permitividad del material para cada fuerza, mientras a la derecha, en el mismo color, se representa la parte imaginaria correspondiente.

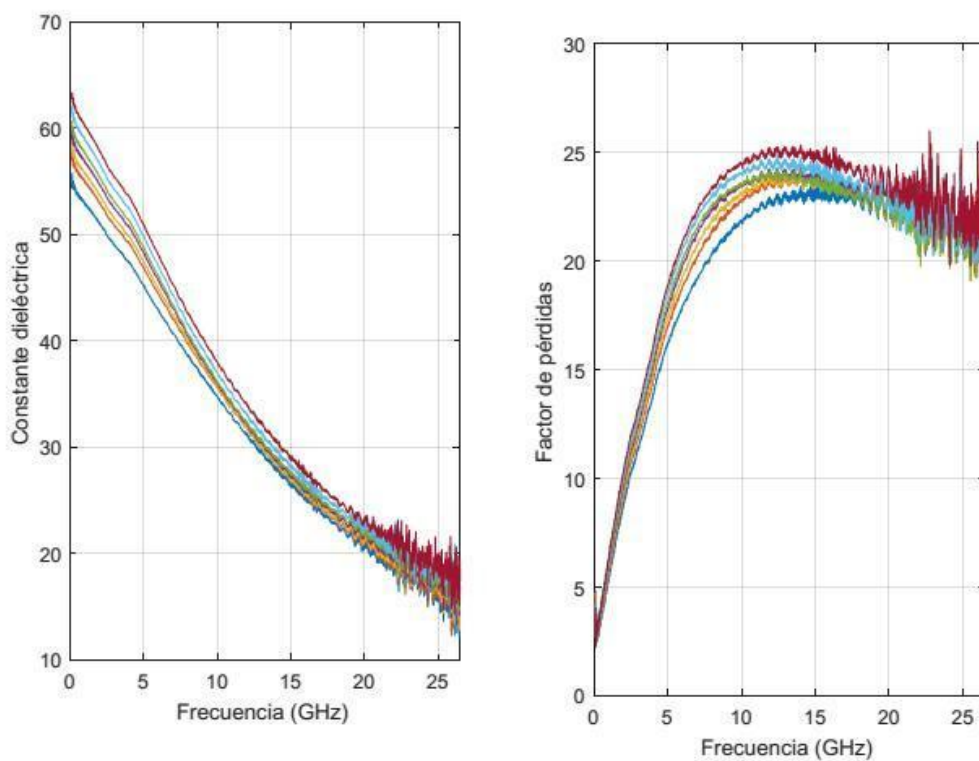


Figura 27: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 0,2% de entrecruzador y agua.

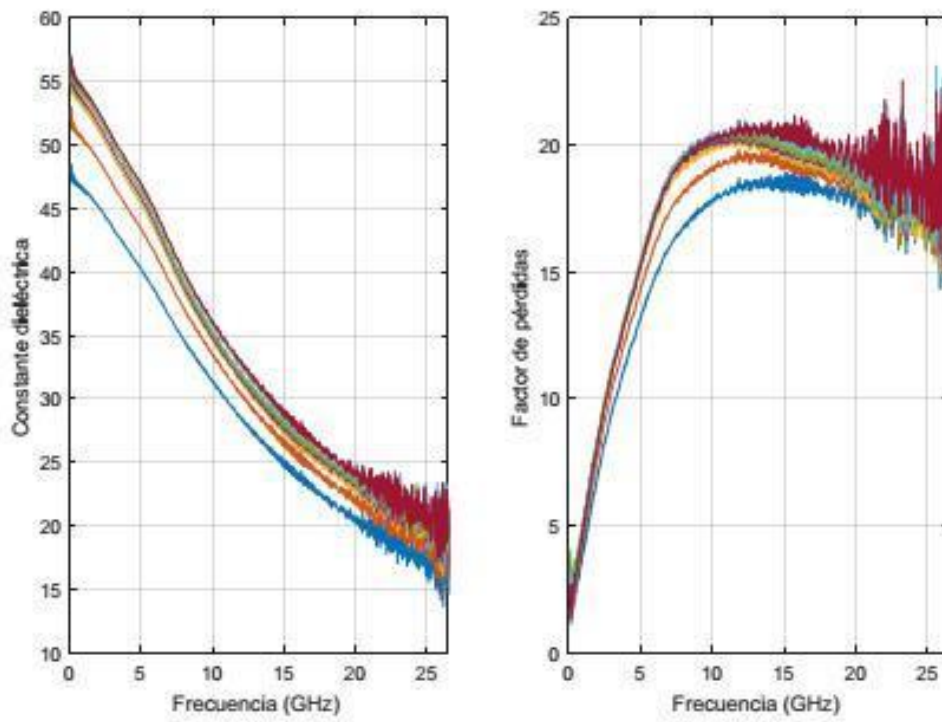


Figura 28: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 0,2% de entrecruzador y y disolución de acetonitrilo al 50%.

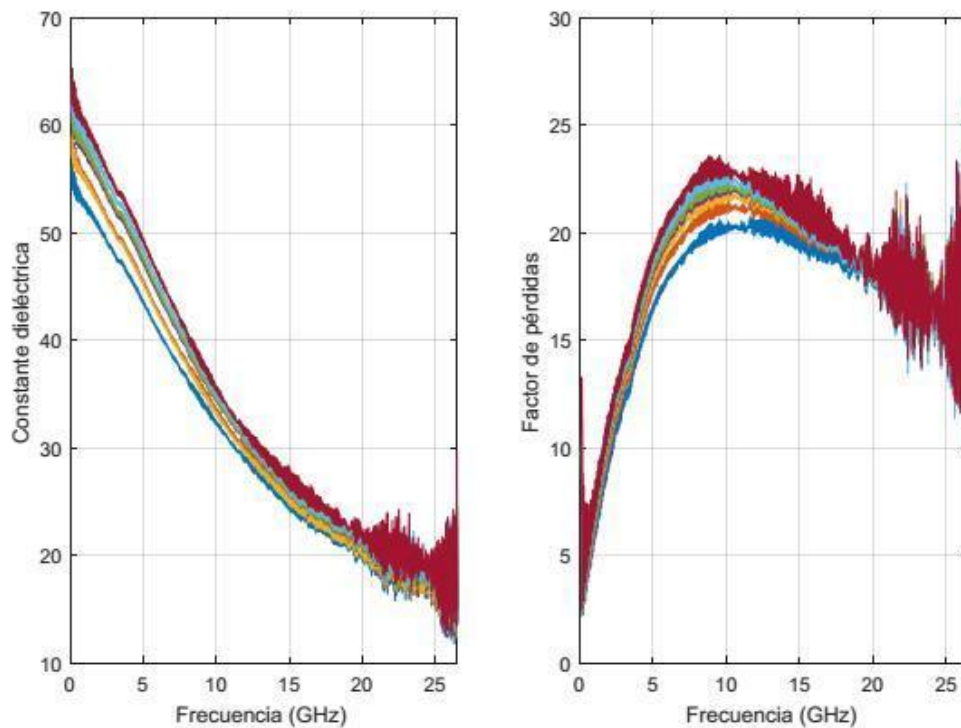


Figura 29: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 1% de entrecruzador y agua.

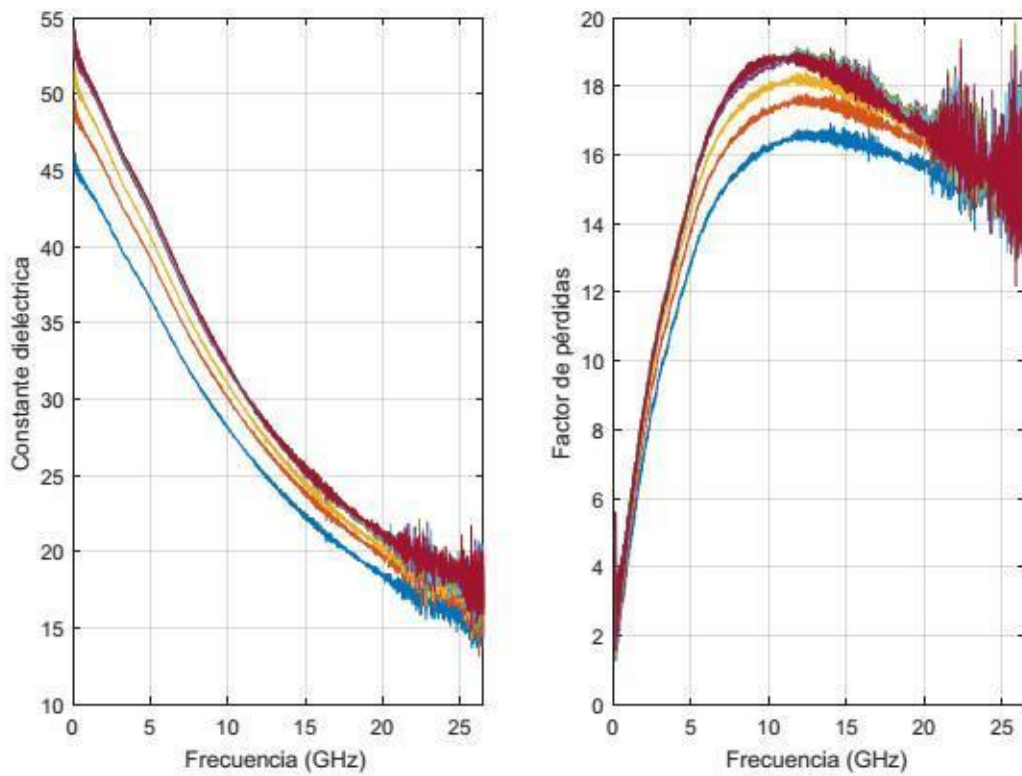


Figura 30: Permitividad relativa (ϵ' y ϵ'') de los hidrogeles de PHEA con 1% de entrecruzador y y disolución de acetonitrilo al 50%.

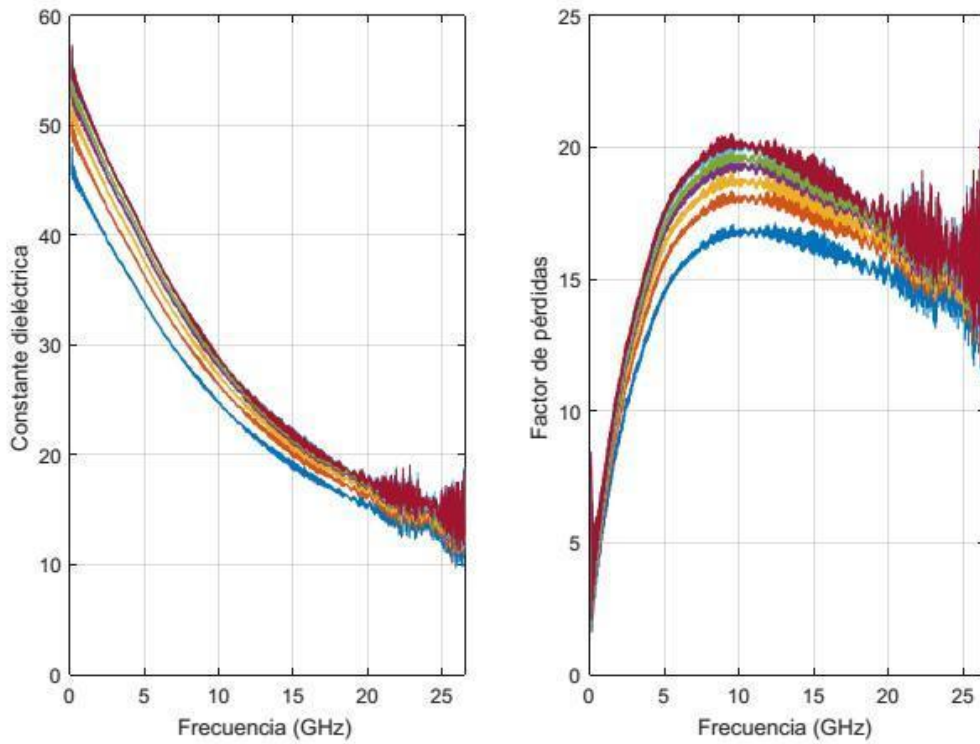


Figura 31: Permitividad relativa (ϵ' y ϵ'') de los hidrogeles de PHEA con 2% de entrecruzador y agua.

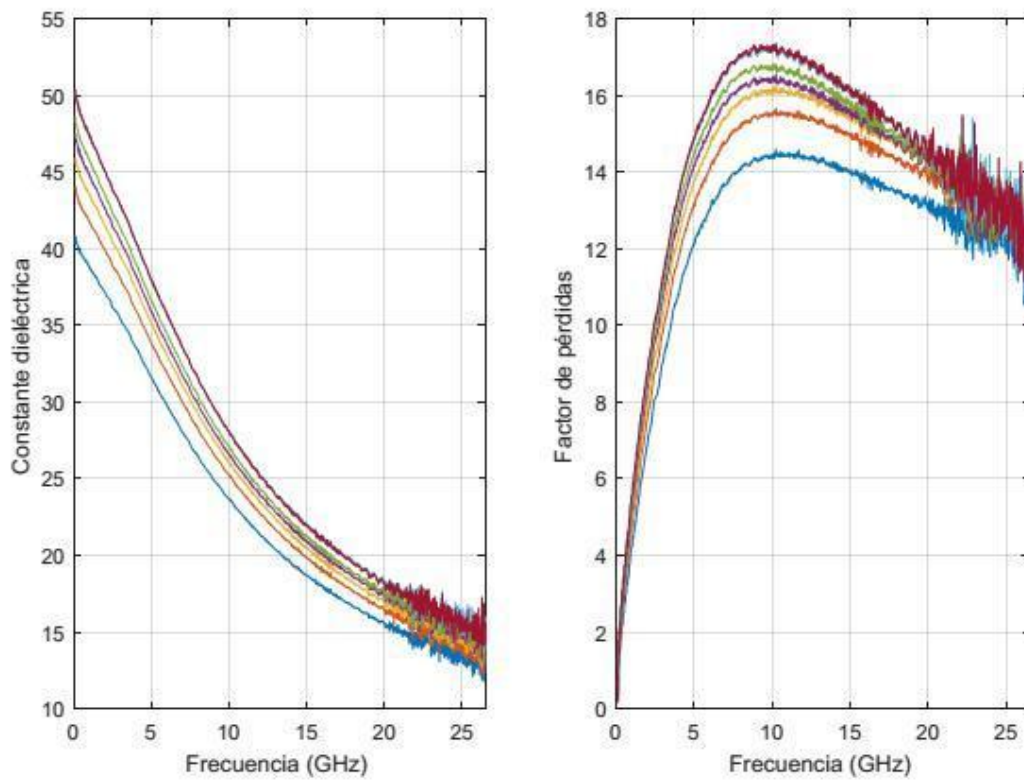


Figura 32: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 2% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo al 50%.

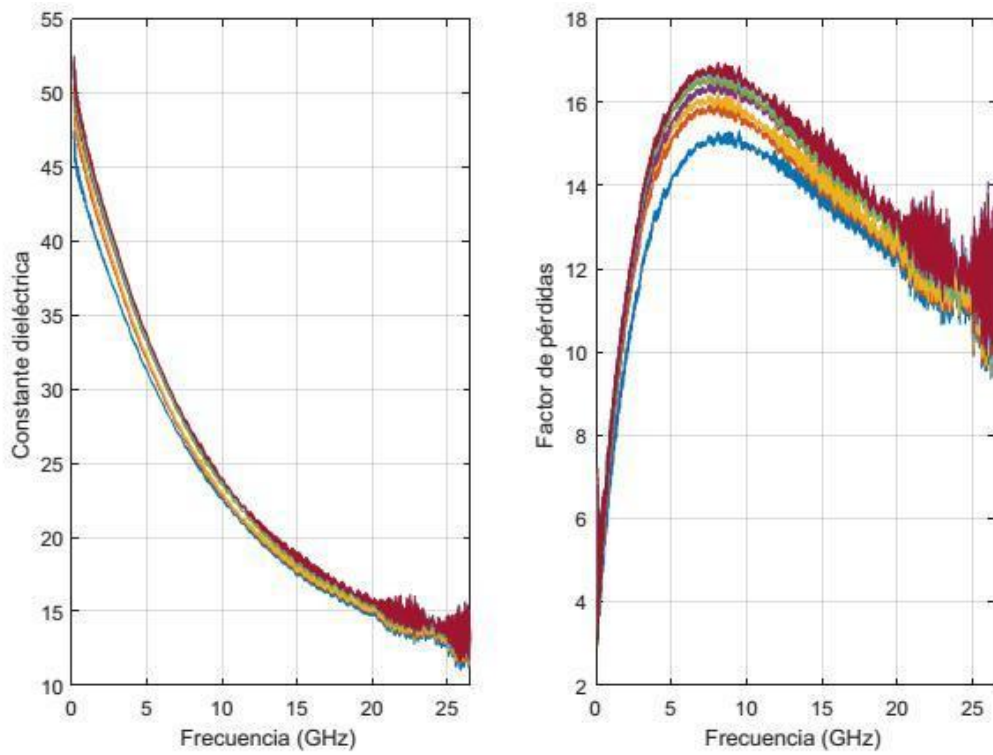


Figura 33: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 5% de entrecruzador y agua.

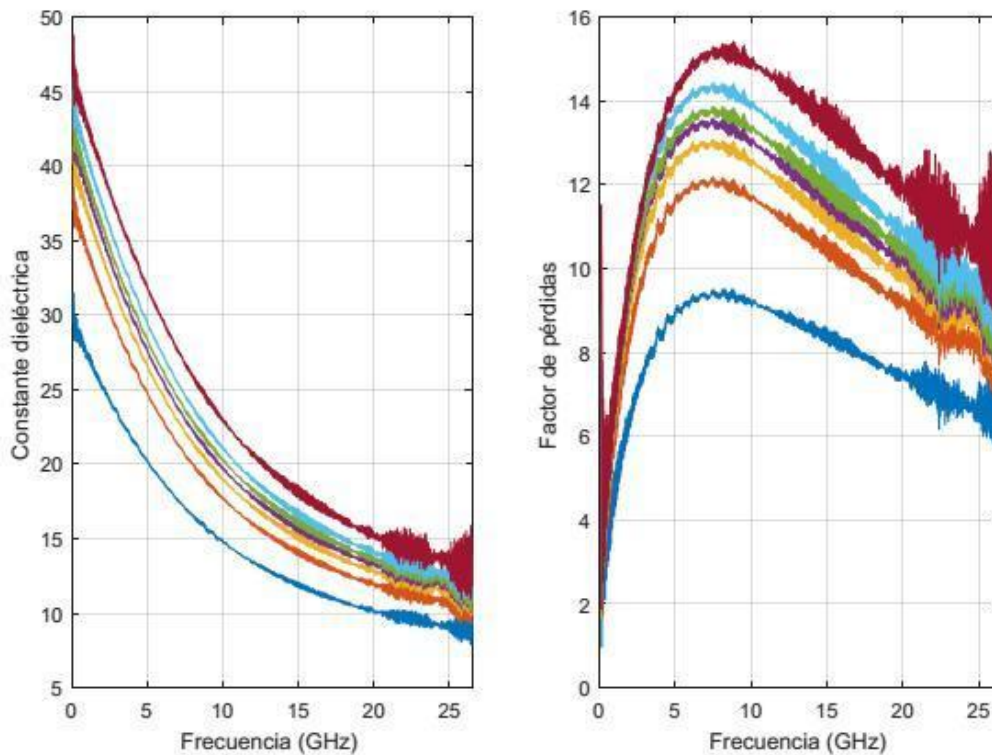


Figura 34: Permitividad relativa (ϵ_r' y ϵ_r'') de los hidrogeles de PHEA con 5% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo al 50%.

En primer lugar, mediante estas figuras se demuestra cómo la tensión aplicada por la sonda influye en las medidas de la permitividad relativas obtenidas. En cada una de las gráficas se observa como a mayor presión se obtienen valores de permitividad más altos, tanto en la parte real como en la parte imaginaria. Esto podría deberse al mejor contacto entre la sonda y la muestra conforme se aumenta la fuerza. El aire presenta una permitividad mucho más baja que la que presentan los líquidos utilizados, por tanto, al mejorar este contacto y reducir la presencia de aire, se alcanzarían valores de permitividad relativa más elevados.

Por otra parte, se puede apreciar como los valores de permitividad relativa obtenidos en el caso de la disolución con acetonitrilo, son inferiores a los obtenidos en el caso del agua. Esto concuerda con los valores de la permitividad relativa de ambos líquidos. En consecuencia, se puede afirmar que la permitividad del líquido presenta una gran influencia en la permitividad resultante de estos hidrogeles, cumpliendo así uno de los objetivos propuestos al inicio del trabajo.

A su vez, puede observarse cómo los valores de la permitividad de los hidrogeles con un menor porcentaje de entrecruzador, presentan los valores más altos de permitividad para cada líquido (Figura 27 y Figura 28). Esto podría relacionarse con que dichos hidrogeles son a su vez los que presentan un mayor grado de hinchado (Figura 22). Como se ha comentado previamente, la densidad de uniones entre las cadenas de los hidrogeles menos entrecruzados es inferior, por lo que presentan más facilidades para interactuar con las moléculas de líquido y retenerlas. Es este líquido contenido en su estructura el que determina la permitividad observada.

Sin embargo, resultan llamativos estos resultados cuando se relacionan con la variación de la fuerza aplicada en las medidas. Anteriormente se ha demostrado cómo los hidrogeles de mayor porcentaje de entrecruzador presentaban menores deformaciones ante una misma tensión. En teoría, al experimentar una menor deformación en su estructura, la cantidad de líquido que desprendería el hidrogel sería menor. Por tanto, estos hidrogeles deberían presentar una mayor independencia de los valores de su permitividad respecto de las variaciones de la fuerza aplicada por la sonda. Sin embargo, los resultados obtenidos contradicen esta información. A menor porcentaje de entrecruzador, menor variación presentan los resultados de la permitividad ante la variación de fuerzas.

La propiedad que justifica este comportamiento sería precisamente la deformación de estos geles. Al realizar la medición, los geles con un porcentaje de entrecruzador menor y por tanto con un módulo elástico más reducido experimentarán un mejor contacto al adaptarse la superficie del hidrogel a la forma de la sonda. Al aumentar la superficie de contacto entre la sonda y el hidrogel, disminuye el aire y con ello se evitan la reducción de los valores reales de la permitividad. A su vez, como estos hidrogeles presentan un grado de hinchado mayor y están menos entrecruzados, será más probable que la sonda mida en una zona donde la densidad de líquido es más elevada.

Por último, resaltar las muestras que han sido hinchadas con acetonitrilo presentan una mayor variabilidad frente a las muestras de agua, sobre todo en la parte imaginaria. Esta variabilidad aumenta a medida que aumenta el porcentaje de entrecruzador.

8.4. Comparación de las permitividades obtenidas con las de tejidos humanos

En las siguientes figuras aparecen reflejados gráficamente las curvas de permitividad relativa de los materiales desarrollados, representadas junto a las curvas teóricas recogidas en la bibliografía (Gabriel, 1996). En línea continua aparecen los valores promedio obtenidos para las diferentes muestras a la fuerza de 1.5 N. Se eligió representar las permitividades obtenidas al aplicar este valor de fuerza para garantizar el contacto apropiado de la sonda y el hidrogel pero sin que se llegara a producir la extrusión del líquido absorbido, de esta forma se consigue asegurar una correcta representación de la permitividad del *phantom*.

En azul aparece representada la constante dieléctrica o parte real de la permitividad relativa mientras que en rojo aparece el factor de pérdidas o parte imaginaria. Las bandas que rodean estas líneas representan la desviación típica (positiva y negativa) de las medidas obtenidas para esa fuerza. En línea discontinua se representan los valores asociados al tejido humano de referencia.

Las conclusiones extraídas del apartado anterior pueden utilizarse ahora para la obtención de *phantoms* según la permitividad del tejido a imitar. El aumento del porcentaje de entrecruzador disminuye la permitividad alcanzada y hace que el *phantom* sea más sensible a las variaciones de la presión aplicada por la sonda.

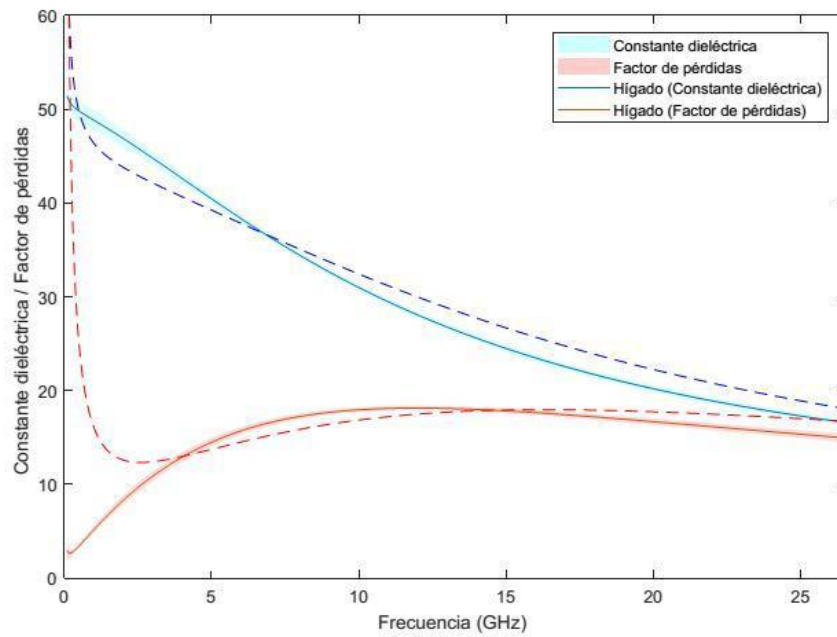


Figura 35: Comparación de las curvas de permitividad relativa del hígado con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 5% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo (50%).

En la Figura 35 se observa cómo a partir de los 5 GHz, los valores de permitividad obtenidos por el phantom se ajustan adecuadamente a los valores del tejido de referencia. A continuación, se comparará el efecto de la disolución empleada para hinchar las muestras y el efecto del porcentaje de entrecruzador comparándolos con un mismo tejido de referencia.

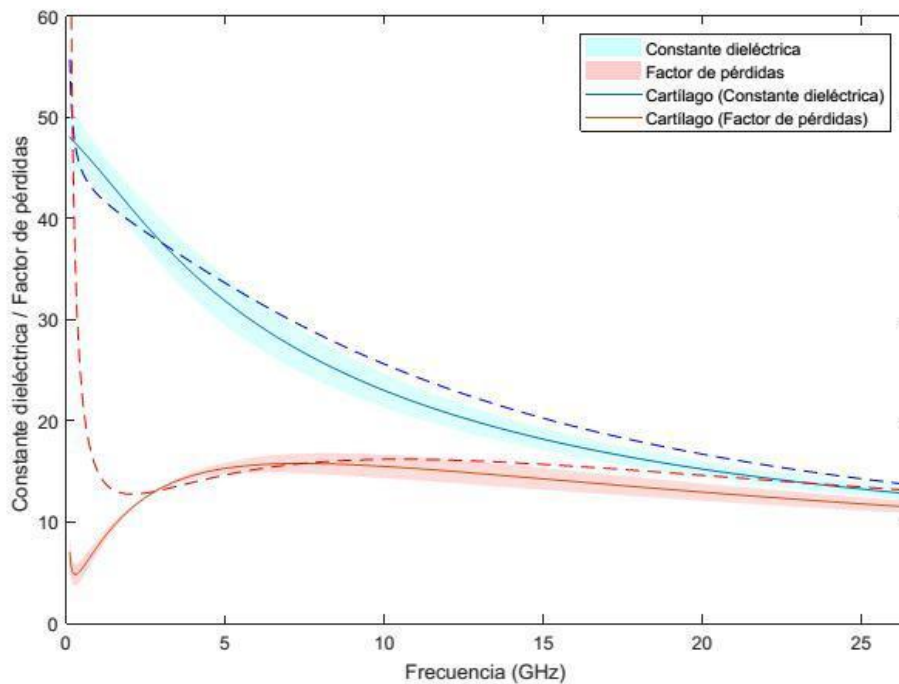


Figura 36: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartílago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 5% de entrecruzador y disolución de agua (50%).

En la Figura 36, el ajuste se produce antes, a la frecuencia de 2.5 GHz aproximadamente. Sin embargo, los valores de permitividad del phantom son ligeramente elevados para este tejido. Comparando las figuras Figura 36 y Figura 37 se observa cómo un aumento del porcentaje de entrecruzador permite disminuir la permitividad relativa del phantom. De nuevo, el ajuste obtenido no es perfecto.

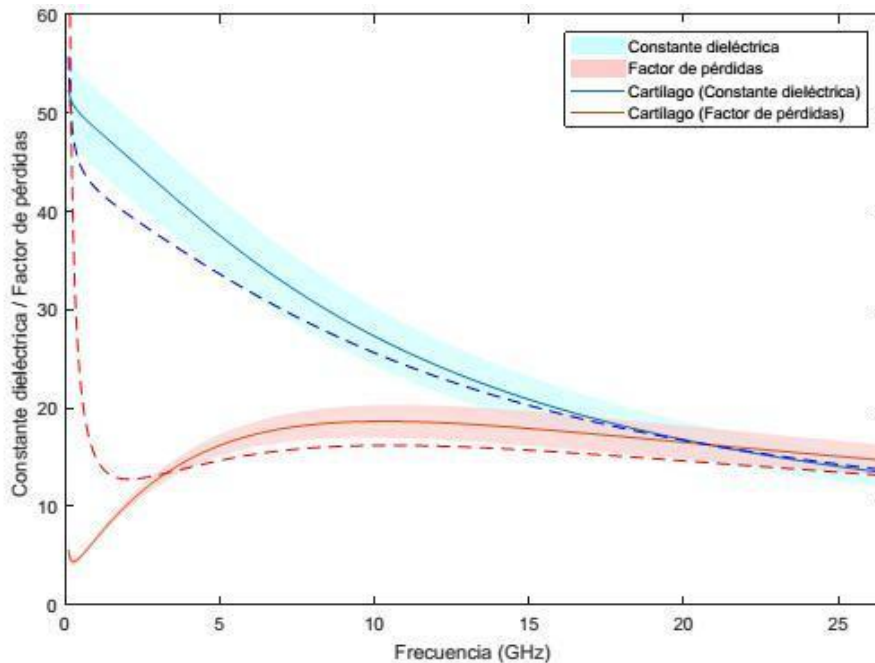


Figura 37: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartilago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 2% de entrecruzador y agua.

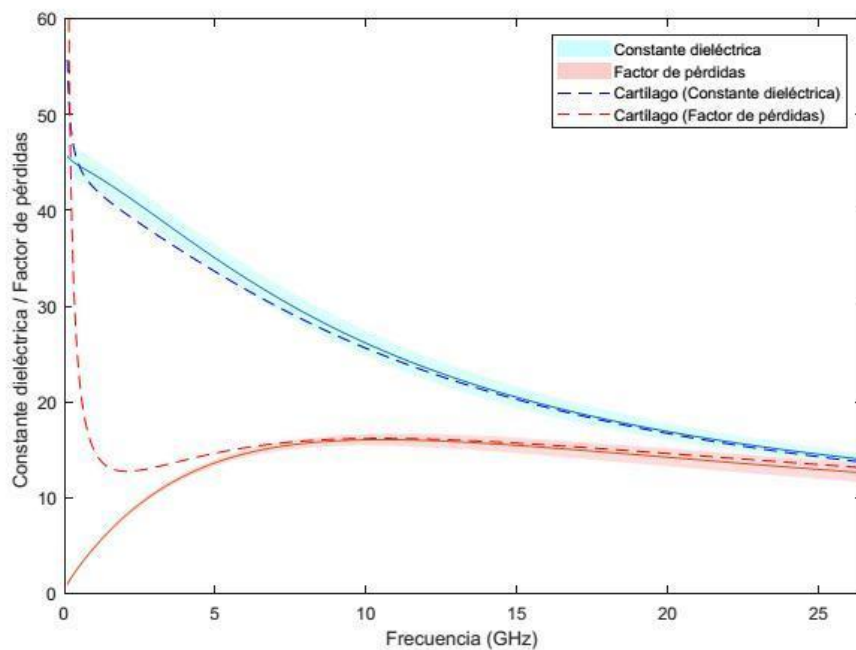


Figura 38: Comparación de las curvas de permitividad relativa del cartilago con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 2% de entrecruzador y disolución de acetonitrilo (50%).

La disolución de acetonitrilo produce una disminución de la permitividad de los geles similar a la que experimentan al aumentar su porcentaje de entrecruzador. Adicionalmente, consigue reducir la pendiente de la parte real de la permitividad relativa, garantizando para el caso del cartílago un ajuste casi perfecto a partir de frecuencias mayores de 5 GHz. Además, para una misma fuerza, los valores obtenidos en las diferentes muestras de acetonitrilo eran más similares a los obtenidos en hidrogeles con agua, como se puede observar en la franja de colores (desviación típica) más estrecha que presentan asociadas estas medidas.

No obstante, dados los resultados obtenidos al considerar las diferentes fuerzas de aplicación de la sonda, se opta por el uso de hidrogeles con menor porcentaje de entrecruzador. Estos hidrogeles presentan unas propiedades mecánicas inferiores, pero suficientes para la aplicación necesaria y que mejoran con creces las obtenidas por la mayoría de *phantoms* semi-sólidos creados hasta ahora, en su mayoría de origen natural y con resultados similares a los obtenidos en el apartado 8.1. Se apuesta por estos hidrogeles dado que la variabilidad que presentaban era mucho menor, garantizando así una mejor representatividad. Estos *phantoms* presentan una permitividad elevada, como se puede observar en la Figura 39.

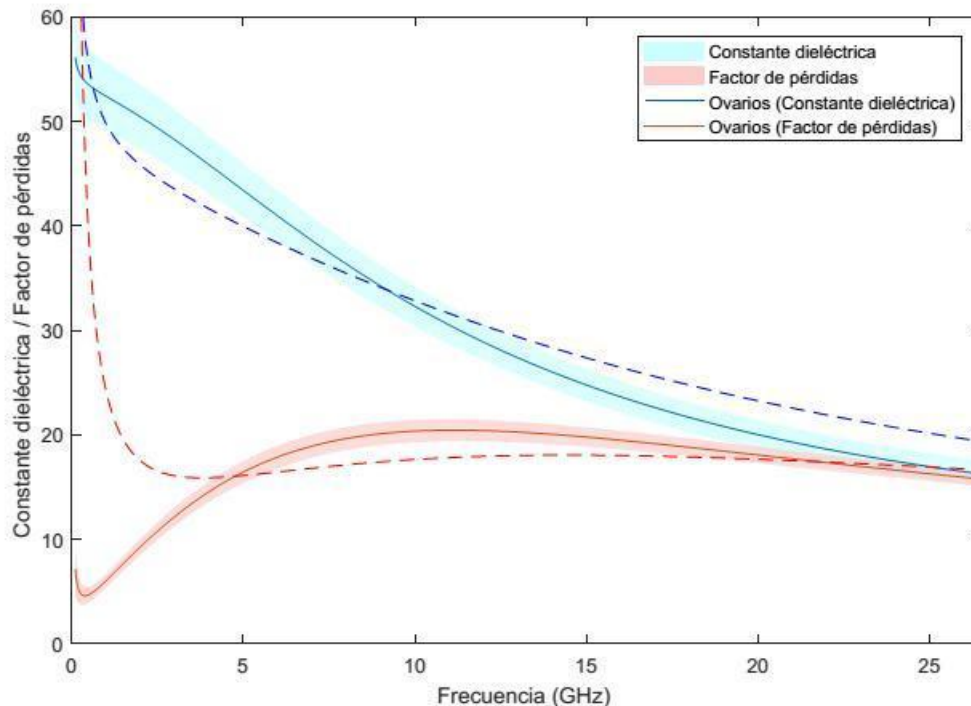


Figura 39: Comparación de las curvas de permitividad relativa de los ovarios con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 1% de entrecruzador y agua.

La disminución de esta permitividad se podría obtener reduciendo el porcentaje de agua de la disolución y aumentando el porcentaje de acetonitrilo. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 40, pese a que la disolución del 50% en masa de acetonitrilo conseguía resultados muy adecuados en los hidrogeles de mayor porcentaje de entrecruzador, para estos hidrogeles no sería suficiente. Aumentando la concentración de acetonitrilo de la disolución se conseguiría reducir la elevada permitividad que presenta estos hidrogeles, además de reducir la pendiente de la constante dieléctrica de las medidas y así conseguir un comportamiento dieléctrico más similar al de los tejidos humanos.

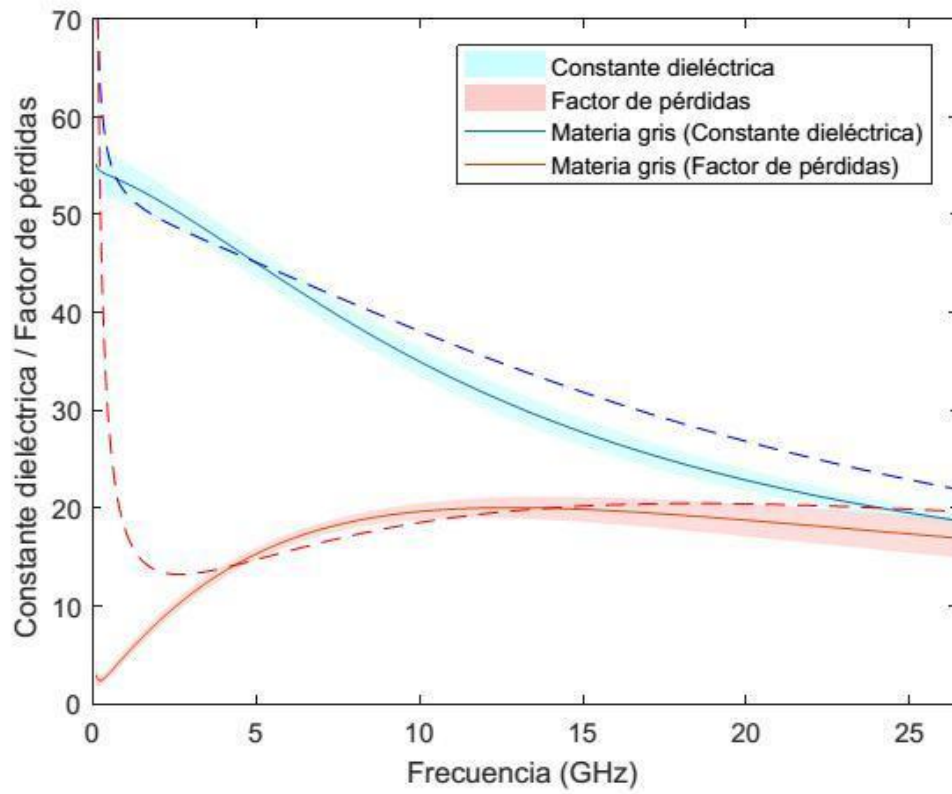


Figura 40: Comparación de las curvas de permitividad relativa de los ovarios con las mediciones obtenidas con los phantoms de PHEA con 1% de entrecruzador y agua.

9. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Los hidrogeles naturales desarrollados (k-carragenina y agar) presentan limitaciones mecánicas importantes, aspecto que impide su utilización para la fabricación de *phantoms* puesto que no presentan las garantías necesarias para poder resistir los ensayos a los cuales se verían sometidos. Además, no son capaces de formarse en presencia de acetonitrilo, por lo que no se puede aprovechar la gran capacidad de este compuesto para imitar las propiedades dieléctricas de diversos tejidos humanos.

Por otra parte, las diferencias en la síntesis de estos compuestos permiten la modulación de sus propiedades dieléctricas de forma que podrían llegar a ser útiles para otro tipo de aplicaciones donde la fragilidad de estos hidrogeles no sea tan relevante.

Los hidrogeles de PHEA obtenidos, presentan unas propiedades mecánicas que mejoran considerablemente las obtenidas con los hidrogeles de agar o k-carragenina. Son lo suficientemente resistentes como para poder configurar con ellos *phantoms* manipulables y que servirían para ensayos con antenas y sensores.

A su vez, se ha demostrado cómo se pueden llegar a controlar las propiedades finales de estos hidrogeles. Variando el grado de entrecruzador utilizado se consigue modificar el grado de hinchado del hidrogel. Asimismo, los hidrogeles de PHEA presentan grados de hinchado más elevados en el caso de disoluciones con acetonitrilo y agua frente a los hinchados con agua pura. Los grados de hinchado obtenidos permiten garantizar una influencia mínima del polímero en la permitividad final del *phantom*, permitiendo así una modulación más sencilla, a la vez que mantienen las propiedades mecánicas del polímero de interés.

Se ha demostrado cómo el grado de entrecruzador empleado es capaz de modificar el comportamiento elástico del material. La formación de redes poliméricas más densas restringe los grados de libertad de estas cadenas, permitiendo una menor deformación para una misma tensión. En este comportamiento, no se aprecian influencias directas significativas en cuanto al líquido utilizado. Únicamente se puede apreciar cómo los hidrogeles que absorbieron la disolución de acetonitrilo y agua presentaban una mayor variación de su módulo elástico al variar el porcentaje de entrecruzador que los hinchados por agua.

Por el contrario, la disolución con la que se hincharon los hidrogeles sí modificó significativamente los valores de fuerza máxima que fueron capaces de soportar estos. Los hidrogeles hinchados con agua soportaron valores de fuerza mayores a los hinchados con acetonitrilo.

Por último, en lo que respecta a la permitividad se han obtenido resultados muy diversos. Pese a que la disolución de agua y acetonitrilo consigue imitar con gran exactitud la permitividad relativa de diversos tejidos humanos, es más sensible a las variaciones de fuerza aplicada. Sin embargo, cuando se consideran solo valores a una única fuerza, las muestras hinchadas con dicha disolución de acetonitrilo presentan una menor variabilidad en comparación a las hinchadas con agua. Este no es el único efecto observado. Este compuesto permite una reducción de la permitividad de los *phantoms*, no solo reduciendo sus valores si no también la pendiente presentada por las curvas. Esto permite un mejor ajuste a las curvas de permitividad de los tejidos reales, llegando a imitar con precisión diferentes tejidos (hígado, cartílago) en combinación con la variación del porcentaje de entrecruzador

de los hidrogeles. El porcentaje de entrecruzador también provoca diferencias notables entre la permitividad de los diferentes materiales. Un aumento del entrecruzamiento de las cadenas provoca un efecto similar al provocado por el acetonitrilo, pero sin llegar a suavizar la pendiente de las curvas. Además, los hidrogeles con menor porcentaje de entrecruzador estudiados fueron los que presentaron una menor sensibilidad a las variaciones de presión aplicadas por la sonda. Por este motivo, pese a que sus propiedades mecánicas puedan ser inferiores a las obtenidas en el PHEA con 2% o 5% en peso de entrecruzador, se postulan como candidatos adecuados para la fabricación de nuevos *phantoms*. Esta menor variabilidad garantizaría una mejor reproducibilidad de los resultados. Además, las propiedades mecánicas de estos hidrogeles, son suficientes para la aplicación requerida y mejoran considerablemente los niveles alcanzados por los hidrogeles naturales.

En conclusión, dados los resultados globales obtenidos y la aplicación para la cual se van a utilizar estos *phantoms*, la solución más acertada parece ser llegar a un compromiso entre las propiedades mecánicas y la variabilidad de la permitividad del *phantom*. A su vez, para reducir la permitividad de los hidrogeles de mayor porcentaje de entrecruzador se propone un aumento de la concentración de acetonitrilo. Esto permitiría aprovechar las buenas propiedades que presenta este compuesto para imitar el comportamiento dieléctrico de los tejidos humanos.

10. ANEXO A: Fuerzas de rotura de los hidrogeles naturales

En la siguiente tabla se recogen los distintos valores de fuerzas de rotura (N) medidos en el Microtest.

Agar	Carragenina + GA	Carragenina + K ₂ SO ₄
0.30	0.49	3.15
0.47	0.31	2.81
0.61	0.24	2.31
	0.21	3.43
	0.09	1.45
		3.55

11. ANEXO B: Cálculo del grado de hinchado

En estas tablas aparecen recogidos en gramos los pesos iniciales (m_0) y finales (m_f) de las muestras estudiadas. En azul, las correspondientes a los hidrogeles hinchados en agua y en rojo, las correspondientes a la disolución de acetonitrilo (50%).

5%		2%		1%		0.2%	
m_0	m_f	m_0	m_f	m_0	m_f	m_0	m_f
0.071	0.146	0.096	0.181	0.087	0.175	0.090	0.229
0.072	0.146	0.098	0.187	0.087	0.175	0.093	0.231
0.075	0.147	0.098	0.191	0.088	0.177	0.094	0.234
0.078	0.148	0.099	0.192	0.099	0.178	0.094	0.237
0.079	0.149	0.100	0.195	0.099	0.179	0.095	0.238
0.082	0.154	0.101	0.264	0.101	0.217		
0.084	0.156	0.101	0.264	0.102	0.218		
0.087	0.157	0.101	0.266	0.104	0.222		
0.091	0.161	0.101	0.274	0.106	0.234		
0.092	0.163	0.104	0.280				
0.094	0.177	0.105	0.282				
0.096	0.183						
0.097	0.184						

5%		2%		1%		0.2%	
m ₀	m _f	m ₀	m _f	m ₀	m _f	m ₀	m _f
0.076	0.193	0.080	0.219	0.083	0.214	0.091	0.300
0.076	0.197	0.094	0.236	0.087	0.235	0.092	0.313
0.077	0.167	0.095	0.240	0.087	0.234	0.093	0.311
0.078	0.168	0.099	0.245	0.092	0.223	0.094	0.321
0.078	0.169	0.098	0.289	0.092	0.289	0.095	0.318
0.078	0.175	0.096	0.264	0.095	0.275		
0.082	0.181	0.100	0.259	0.096	0.242		
0.087	0.191	0.100	0.344	0.102	0.290		
0.090	0.192	0.104	0.354	0.105	0.298		
0.090	0.237						
0.096	0.242						
0.097	0.238						
0.099	0.238						

12. ANEXO C: Módulo elástico de los hidrogeles sintéticos

Todos los datos se expresan en MPa. El TMA recoge datos de fuerza (mgf), posición (mm), tiempo (s) y del espesor inicial de cada muestra. Para el cálculo del módulo elástico se obtuvieron los correspondientes valores de tensión y deformación unitaria para cada punto.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (c)$$

$$F \equiv \text{Fuerza (N)} \quad (d)$$

$$A = \frac{\pi \cdot D_{\text{vástago}}^2}{4} \equiv \text{Area (mm}^2) \quad (e)$$

Ecuación 3: Cálculo de la tensión aplicada por el TMA (c) según la fuerza medida en el sensor (d) y el área del vástago utilizado (e)

La tensión se calculó teniendo en cuenta el área del vástago, por ser su diámetro inferior al de la muestra, siendo este de 3 mm. La conversión a N se realizó tomando 0.001 mgf equivalentes a 9,801 N. Para el cálculo de la deformación unitaria se utilizó como espesor inicial (e₀) el espesor de la muestra antes de iniciar el ensayo y como espesor final (e_f) en cada punto el espesor medido por el TMA.

$$\varepsilon = \frac{e_f - e_0}{e_0}$$

Ecuación 4: Deformación unitaria de un material

A continuación, se recogen en las tablas siguientes los valores tomados en cuenta para obtener los valores promedios y las desviaciones típicas de la Tabla 6.

Agua					
5%	4.19	4.22	3.79	4.00	
2%	1.91	1.95	1.90	2.01	1.99
1%	1.46	1.44	1.51	1.49	1.33
0,2%	1.01	0.98	1.03	0.98	1.02

Disolución ACN (50%)						
5%	3.97	5.20	5.05			
2%	2.04	2.01	2.05	2.11	2.05	
1%	1.05	1.44	1.38	1.38	1.48	1.35
0.2%	0.96	0.90	0.91	0.90	0.91	

13. ANEXO D: Fuerzas de rotura de los hidrogeles sintéticos

Todas las fuerzas están expresadas en N.

Agua							
5%	14.94	15.08	14.81	15.08			
2%	10.08	11.76	15.04	14.83	15.14	12.55	14.78
1%	8.32	15.13	4.48	14.83	15.42	13.07	13.12
0.2%	11.40	14.12	15.14	8.09	6.31	3.88	

Disolución ACN (50%)								
5%	3.37	9.12	14.76	10.31	8.64			
2%	7.77	14.87	15.14	3.07	10.31	8.27		
1%	14.80	15.01	3.78	3.85	14.89	9.03	12.59	7.31
0.2%	5.35	6.72	14.77	6.75	11.83	7.68	5.71	3.88

PRESUPUESTO



Desarrollo de hidrogeles que imitan las propiedades electromagnéticas de los tejidos humanos

1. PRESUPUESTO Y MEDICIONES

CÓDIGO	RESUMEN	UDS	LONGITUD	ANCHURA	ALTURA	CANTIDAD	PRECIO	IMPORTE
CAP_01	SÍNTESIS DE HIDROGELES							
C01.01	HIDROGELES NATURALES							
UOPrAg	kg Preparación de hidrogeles de agar					1,00	1,66	1,66
UOPrKGA	kg Preparación de hidrogeles de K-Carragenina con GA					1,00	71,79	71,79
UOPrKSulf	kg Preparación de hidrogeles de K-Carragenina con K2SO4					1,00	12,40	12,40
TOTAL C01.01								85,85
C01.02	HIDROGELES SINTÉTICOS							
UOPrMo	u Preparación molde en el que se introduce la disolución de monómero y entrecruzador para que se produzca la polimerización					5,00	5,59	27,95
UOPrPHEA	kg Disolución HEA con el entrecruzador y el iniciador de la reacción de polimerización					0,15	125,63	18,84
UOPrMat	u Material auxiliar de laboratorio para la polimerización					1,00	925,47	925,47
UOLav	u Lavado de polímeros con etanol y agua en ebullición					5,00	14,31	71,55
UOPoIHUV	h Polimerización por inicialización mediante luz ultravioleta y procesado en horno a 90 °C					2,50	0,38	0,95
TOTAL C01.02								1.044,76
C01.03	PREPARACIÓN DISOLUCIONES							
UODAcn	kg Preparación disoluciones acetonitrilo					0,08	44,87	3,59
UOMAcn	u Material auxiliar de laboratorio para la preparación de disoluciones de acetonitrilo					1,00	27,72	27,72
TOTAL C01.03								31,31
TOTAL CAP_01								1.161,92
CAP_02	MEDIDA DE LA PERMITIVIDAD							
UOMAuxPR	u Material auxiliar para la medición					1,00	851,49	851,49
UOMedPR	h Medición de la permitividad relativa del material					80,00	9,00	720,00
TOTAL CAP_02								1.571,49
CAP_03	LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO							
UOMLimp	u Material auxiliar empleado para la limpieza					1,00	4,25	4,25
UOLimpM	kg Limpieza del material utilizado en los experimentos					25,00	23,30	582,50
TOTAL CAP_03								586,75

Desarrollo de hidrogeles que imitan las propiedades electromagnéticas de los tejidos humanos

CÓDIGO	RESUMEN	UDS	LONGITUD	ANCHURA	ALTURA	CANTIDAD	PRECIO	IMPORTE
CAP_04 GESTIÓN RESIDUOS								
UOGRPol	kg Gestión residuos de polímeros Clasificado como Grupo 12: Sólidos contaminados, según la clasificación para la gestión de residuos peligrosos de la UPV.							
						1,00	0,61	0,61
UOGRMon	kg Gestión residuos contaminados por monómeros Clasificado como Grupo 12: Sólidos contaminados, según la clasificación para la gestión de residuos peligrosos de la UPV.							
						0,50	0,61	0,31
UOGRDisNH	kg Gestión disolventes no halogenados Incluye los residuos de acetona, etanol y acetonitrilo.							
						1,00	0,44	0,44
TOTAL CAP_04								1,36
CAP_05 EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL Y SEGURIDAD								
UOEPI	u Equipos de protección individual							
						1,00	133,30	133,30
TOTAL CAP_05								133,30
CAP_06 MEDIDA DEL MÓDULO ELÁSTICO								
UOMEMat	u Accesorios necesarios para la medición del módulo elástico							
						1,00	19,80	19,80
UOMEMed	h Determinación del módulo elástico del material							
						80,00	12,70	1.016,00
TOTAL CAP_06								1.035,80
CAP_07 MEDIDA DE LA FUERZA DE ROTURA								
UOFAcc	u Accesorios para ensayos de compresión							
						1,00	20,50	20,50
UOFMed	h Medición de la fuerza de rotura							
						50,00	8,80	440,00
TOTAL CAP_07								460,50
CAP_08 COORDINACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROYECTO								
UORPS	h REUNIONES DE PLANTEAMIENTO, GESTIÓN Y SEGUIMIENTO							
						5,00	120,00	600,00
UONSGR	h NORMAS DE SEGURIDAD Y GESTIÓN DE RESIDUOS DEL LABORATORIO							
						1,00	15,50	15,50
TOTAL CAP_08								615,50
TOTAL								5.566,62

2. RESUMEN DEL PRESUPUESTO

CAPÍTULO	RESUMEN	IMPORTE	%
01	SÍNTESIS DE HIDROGELES	1.161,92	20,87
02	MEDIDA DE LA PERMITIVIDAD	1.571,49	28,23
03	LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO	586,75	10,54
04	GESTIÓN RESIDUOS.....	1,36	0,02
05	EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL Y SEGURIDAD.....	133,30	2,39
06	MEDIDA DEL MÓDULO ELÁSTICO	1.035,80	18,61
07	MEDIDA DE LA FUERZA DE ROTURA.....	460,50	8,27
08	COORDINACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROYECTO	615,50	11,06
	PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	5.566,62	
	10% IVA	556,66	
	PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN	6.123,28	

Asciende el presupuesto a la expresada cantidad de SEIS MIL CIENTO VEINTITRES EUROS con VEINTIOCHO CÉNTIMOS

4. GLOSARIO

ACN: Acetonitrilo

ATE: Artificial Tissue-Simulators

EGDMA: Etilen Glicol Dimetilacrilato

GA: Glutaraldehído

HEA: *2-Hidroxietil acrilato*

ISM: *Industrial, Scientific and Medical Radio*

MedRadio: *Medical Device Radiocommunications Service*

MICS: *Medical Implant Communication Service*

SI: *Swelling Index*

TMA: *Equipo de análisis termomecánico*

UV: Ultravioleta

UWB: *Ultra-Wide Band*

VNA: *Vector Network Analyzer*

WBANs: *Wireless Body Area Network(s)*

5. REFERENCIAS

- Askeland, D. R., Fulay, P., & Wright, W. (2004). *The Science and Engineering of Materials*. Thomson.
- Brandrup, J., & Immergut, E. H. (1975). *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons.
- Castelló-Palacios, S., Garcia-Pardo, C., & Vallés-Lluch, A. (2016). Tailor-Made Tissue Phantoms Based on Acetonitrile Solutions for Microwave Applications up to 18 GHz. *IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES*, 3987-3994.
- Fernández, J., & Pujal, M. (1984). *Iniciación a la física*. Reverté.
- Gabriel, C. (1996). Compilation of the Dielectric Properties of Body Tissues at RF and Microwave Frequencies.
- Gulrez, S. K., & Al-Assaf, S. (2011). *Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications*. InTech.
- Hippel, A. R. (1995). *Dielectric Materials and Applications*. Artech House Publishers.
- Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 18-23.
- Jovanov, E., Milenkovic, A., Otto, C., & De Groen, P. (2005). A wireless body area network of intelligent motion sensors for computer assisted physical rehabilitation. *Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation*, 1-10.
- Lemons, J., Hoffman, Allan, Ratner, Buddy, & Schoen, Frederick. (2012). *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*.
- Mobashsher, A. T., & Abbosh, A. (2015). Artificial Human Phantoms. *IEEE Microwave Magazine*, 42-62.
- Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos*. Mc Graw Hill.
- Pasparakis, G., & Bouropoulos, N. (2006). Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads. *International Journal of Pharmaceutics*, 34-42.
- Technologies, K. (2005). *Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*.
- Zar, J. H. (2010). *Biostatistical Analysis*. Pearson Education.