UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Biomedica

Tesina

Bioelettrodi per ECG

RELATORE: ALFREDO RUGGERI LAUREANDA: LAURA MINTO

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Abstract

In questa trattazione verranno elencati i vari tipi di elettrodi utilizzati per la registrazione ed il monitoraggio del tracciato elettrocardiografico. Particolare attenzione sarà posta sul meccanismo sul quale essi si basano e sulla loro modelizzazione elettrica.

Contents

1	INT	TRODUZIONE	5
2	пл	POTENZIALE CARDIACO	6
_	2.1	UN PO' DI STORIA: LA NASCITA DELL'ELETTROFISIOLOGIA	6
	2.2	IL TRACCIATO ECG	7
3	L'INTERFACCIA ELETTRODO-ELETTROLITA		8
	3.1	LA STRUTTURA DEL DOPPIO STRATO	9
	3.2	POLARIZZAZIONE	10
		3.2.1 EQUAZIONE DI BULTER-VOLMER: DENSITA' DI CORRENTE DI SCAMBIO	10
		3.2.2 SOVRAPOTENZIALE DI CONCENTRAZIONE O DI TRASPORTO DI MASSA	12
	3.3	MODELLIZZAZIONE DELL'IMPEDENZA	13
	0.0	3.3.1 IMPEDENZA DOVUTA AL TRASPORTO ELETTRONICO	13
		3.3.2 IMPEDENZA DOVUTA ALLA DIFFUSIONE	14
		3.3.3 IMPEDENZA FARADICA TOTALE	14
		3.3.4 IMPEDENZA DI WARBURG	15
		3 3 5 CIRCUITO EQUIVALENTE	16
		336 IMPEDENZA SUL PIANO COMPLESSO	16
	3/		17
	0.1	3/1 EFFETTO DELLE SUPERFICI BUGOSE	17
		3.4.1 EFFETTO DI SPECIFICI ASSORBIMENTI	18
	35	IMITI DI LINFARITA'	18
	5.5	2.5.1 TENSIONE I IMITE DI LINEARITA?	18
		$3.5.1 \text{TENSIONE LIMITE DI LINEARITA} \\ 2.5.2 \text{CODDENTE I IMITE DI LINEADITA}$	10
		3.5.2 CONDENTE DI LINEARITA	19
4	$\mathbf{L'II'}$	NTERFACCIA ELETTRODO-PELLE	20
	4.1	STRUTTURA DELLA PELLE	20
	4.2	IMPEDENZA DELLA PELLE	20
		4.2.1 COMPORTAMENTO CAPACITIVO	21
		4.2.2 COMPORTAMENTO RESISTIVO	21
	4.3	POTENZIALE DELLA PELLE	22
		4.3.1 ARTEFATTI DA MOVIMENTO	22
		4.3.2 DEFORMAZIONI DELLA PELLE	22
	4.4	GEL PER ELETTRODI	22
		4.4.1 DRY ELETTRODI	22
		4.4.2 SCOPO E CARATTERISTICHE DEL GEL	23
		4.4.3 TIPI DI GEL	23
	4.5	ULTERIORI ACCORGIMENTI	24
	4.6	IRRITAZIONE DELLA PELLE	24
2			
5	ELE	STTRODI PER ECG	26
	5.1	ELETTRODI POLARIZZABILI E NON POLARIZZABILI	26
	5.2	ELETTRODI A PLACCA METALLICA	27
	5.3	ELETTRODI A SUZIONE	27
	5.4	ELETTRODI FLOTTANTI	28
	5.5	ELETTRODI USA E GETTA	28
		5.5.1 ELETTRODI FLOTTANTI USA E GETTA	29
	5.6	ELETTRODI FLESSIBILI	29
	5.7	ELETTRODI AD ACCOPPIAMENTO CAPACITIVO	30
	5.8	WEALTHY	30
		5.8.1 STRUTTURA E FUNZIONI	31
		5.8.2 REALIZZAZIONE: GLI ELETTRODI	31
		5.8.3 CERTIFICAZIONE	33
	5.9	ELETTRODI ATTIVI IN TESSUTO NON TESSUTO	34
		5.9.1 STRUTTURA E REALIZZAZIONE	34

6 STANDARD PER ELETTRODI

7 BIBLIOGRAFIA

36 38

1 INTRODUZIONE

Per poter misurare e registrare potenziali e cioè le correnti che hanno origine nel nostro corpo, si rende necessaria un'interfaccia tra il corpo stesso e l'apparecchiatura elettrica di misura. Questa funzione è svolta dagli elettrodi per biopotenziali. Essi sono dei conduttori che favoriscono il passaggio della corrente.

Va tenuto presente che nel corpo la corrente è trasportata da ioni, mentre nell'elettrodo e nel filo conduttore essa è trasportata da elettroni. L'elettrodo si comporta dunque come un trasduttore che opera la conversione da corrente ionica a corrente elettronica (conversione di energia da una forma ad un'altra). Questo complica notevolmente gli elettrodi ed impone dei vincoli sul loro funzionamento.

Da un punto di vista operativo le misure vanno effettuate con elettrodi diversi a seconda del sistema sotto misura. Tali elettrodi sono distinti in macroelettrodi ed in microelettrodi. Nella trattazione si farà riferimento sono alla prima categoria, poiché sono questi ad essere usati per il monitoraggio del tracciato ECG.

Gli elettrodi appaiono come sistemi relativamente semplici, ma hanno comportamenti complessi e criticità che possono alterare le misure dei biopotenziali. In particolare la loro conformazione e le loro proprietà andranno ad influire su:

- rumore;
- non linearità della misura;
- distorsioni frequenziali;
- scarsa reiezione di modo comune.

Nel corso della trattazione verrà analizzato in dettaglio la modellizzazione dell'impedenza elettrica degli elettrodi, che vedremo essere un aspetto molto importante per ottenere una buona qualità del tracciato ECG. In seguito verranno presentati i vari tipi di elettrodi in commercio. Tutto questo sarà anticipato da una rapida descrizione delle origini e delle caratteristiche del potenziale cardiaco.

2 IL POTENZIALE CARDIACO

2.1 UN PO' DI STORIA: LA NASCITA DELL'ELETTROFISIOLOGIA

L'elettrofisiologia è quella branca della fisiologia che studia i fenomeni elettrici nei tessuti viventi. La sua nascita risale al 1791 quando fu pubblicata una memoria del medico anatomista bolognese Luigi Galvani(1731-1798), *De viribus electricitatis in motu muscolari commentarius*, nella quale veniva esposta la teoria dell'elettricità animale, frutto di una lunga indagine sperimentale iniziata nel 1780 dopo una fortuita osservazione. Così nel 1791 egli racconta l'episodio:

"Disseccai una rana, la collocai sopra una tavola sulla quale c'era una macchina elettrica, dal cui conduttore era completamente separata e collocata a non breve distanza, mentre uno dei miei assistenti toccava per caso leggermente con la punta di uno scalpello gli interni nervi crurali di questa rana, ad un tratto, furono visti contrarsi tutti i muscoli degli arti come se fossero stati presi dalle più vementi convulsioni tossiche. Ad un altro dei miei assistenti che mi era più vicino, mentre stavo tentando altre nuove esperienze elettriche, perve di avvertire che il fenomeno succedesse proprio quando si faceva scoccare una scintilla dal conduttore della macchina. Ammirato dalle novità della cosa, subito avvertì me. [...] Mi accese subito un incredibile desiderio di ripetere l'esperienza e di portare alla luce ciò che di occulto c'era ancora nel fenomeno".

Galvani ripetè più volte l'esperienza e trovò che ogni volta che dalla macchina scoccava una scintilla, i nervi della rana, toccati con un conduttore, si contraevano e che gli stessi risultati si ottenevano con diversi tipi di animali, sia a sangue freddo che a sangue caldo e sostituendo la macchina elettrostatica con una bottiglia di Leida (in pratica dei grossi condensatori). C'era dunque una sorta di rilevatore di elettricità con caratteristiche del tutto diverse da quelle conosciute fino a quel momento.

Galvani osservò molte altre cose nel suo ripetere esperienze in tutti i modi possibili ed in tutte le condizioni. Una delle sue osservazioni a posteriori risulterà estremamente importante: ogni volta che l'arco di scarica toccava simultaneamente i nervi lombari ed i muscoli della coscia si avevano contrazioni, ma queste erano molto più accentuate se l'arco di scarica, anziché essere di un solo metallo era bimetallico.

Galvani concluse che, in analogia alla scarica di un condensatore, da un lato vi sono le armature, che nel nostro caso sono il nervo lombare ed il muscolo della rana, l'arco di scarica è il metallo conduttore che ha la proprietà di trasferire il fluido elettrico da un'armatura all'altra, provocando la contrazione del muscolo. In questo senso si parla di elettricità animale: è l'animale che fornisce il fluido elettrico che agisce in modo fisiologico.

I concetti messi in mostra da Galvani vennero successivamente chiariti da C. Matteucci, che nei suoi studi potè avvalersi del galvanometro, strumento estremamente sensibile alla corrente elettrica inventato da L. Nobili nel 1825. Attraverso esso, Matteucci, non solo potè dimostrare la polarizzazione di riposo del muscolo e del nervo, ma potè anche fare le prime osservazioni sulla variazione che tale polarizzazione presenta durante lo stato di attività del muscolo, cioè su quel fenomeno bioelettrico che oggi chiamiamo potenziale d'azione. I risultati di questi studi vennero presentati da Matteucci il 14 febbraio 1842, all'Accademia delle Scienze di Parigi.

Da qui in poi, anche grazie ai progressi della tecnica di registrazione dei fenomeni bioelettrici, l'indagine elettrofisiologica è proceduta piuttosto speditamente.

Fu così che nel 1887 ad opera di A. D. Waller mediante l'elettrometro capillare di Lippmann fu ottenuta la prima registrazione grafica dell'attività elettrica cardiaca dell'uomo. Ebbe così inizio l'elettrocardiografia. Connettendo diversi punti della superficie cutanea con l'elettrometro, egli ottenne non solo la registrazione della variazione del campo elettrico che accompagna il battito cardiaco, ma anche la sua distribuzione nel corpo. I progressi più significativi dell'elettrocardiografia sono da attribuire a W. Einthoven (1860-1927), che nel 1903 sostituì l'elettrometro capillare con il galvanometro a corda. L'elettrometro di Lippmann, infatti, pur dotato di grande sensibilità, era tuttavia troppo lento per riprodurre esattamente i segnali elettrocardiografici, i quali sono costituiti anche da componenti a rapida evoluzione che durano solo pochi millisecondi. L'alta sensibilità e la rapidità di risposta del galvanometro a corda consentirono a Einthoven di ottenere registrazioni elettrocardiografiche molto più accurate, grazie alle quali formulò le basi sulle quali ancora oggi poggia l'elettrocardiografia.

Sempre a Einthoven nel 1913 va il merito di aver introdotto le derivazioni, cioè le coppie di punti sulle quali effettuare le misure, che forniscono un quadro generale delle variazioni elettriche dell'attività cardiaca. Per queste sue scoperte fu insignito nel 1924 con il premio Nobel per la medicina.

2.2 IL TRACCIATO ECG

Il battito cardiaco è controllato da un potenziale elettrico periodico autogenerato in una piccola regione del tessuto muscolare cardiaco, cioè il nodo seno-atriale. Questo piccolo potenziale è al massimo pari a 0, 1 V ed il tracciato ECG ne è la rappresentazione. Ogni variazione nell'attività cardiaca porta ad una variazione nel potenziale elettrico registrato dandoci così la possibilità di riscontrare anomalie e malfunzionamenti. E' costituito da varie onde:



Figure 1: Tracciato ECG.

- Onda P: è la prima onda che si genera nel ciclo, e corrisponde alla depolarizzazione degli atri. La sua durata varia tra i 60 e i 120 ms, l'ampiezza 0,3 mV;
- Complesso QRS: si tratta di un insieme di tre onde che si susseguono l'una all'altra, e corrisponde alla depolarizzazione dei ventricoli. Ampiezza onda Q: 0,5 mV; ampiezza onda R: 1,6 mV. La durata dell'intero complesso è compresa tra i 60 e 90 ms. In questo intervallo avviene anche la ripolarizzazione atriale che però non risulta visibile perché mascherata dalla depolarizzazione ventricolare;
- Onda T: rappresenta la ripolarizzazione dei ventricoli. Non sempre è identificabile, l'ampiezza è 0, 3 mV;
- Tratto ST: rappresenta il periodo in cui le cellule ventricolari sono tutte depolarizzate e pertanto non sono rilevabili movimenti elettrici. Da ciò deriva che di norma è isoelettrico, cioè posto sulla linea di base del tracciato, da cui si può spostare verso l'alto o il basso di non più di 1 mm;
- Intervallo QT: rappresenta la sistole elettrica, cioè il tempo in cui avviene la depolarizzazione e la ripolarizzazione ventricolare. La sua durata varia al variare della frequenza cardiaca, generalmente si mantiene tra i 350 e i 44 ms.

Questo potenziale viene registrato attraverso coppie di elettrodi posizionati sulla superficie corporea. Queste coppie di elettrodi dove vengono effettuate la misure prendono il nome di derivazioni. Ci sono 12 derivazioni cliniche:

- 3 bipolari periferiche (o frontali; I: Left Arm-Right Arm, II: Left Leg-Right Arm, III: Left Leg-Left Arm);
- 3 unipolari periferiche;
- 6 unipolari precordiali.

3 L'INTERFACCIA ELETTRODO-ELETTROLITA

Il passaggio di corrente elettrica tra il corpo ed un elettrodo può essere compresa esaminando l'interfaccia elettrodoelettrolita illustrata in figura.



Figure 2: Interfaccia elettrodo-elettrolita e le relative reazioni che si sviluppano.

Quando un elettrodo metallico viene posto in contatto con un elettrolita, che nel nostro caso è rappresentato dai tessuti del corpo, fluidi corporei o gel per elettrodi, avviene un passaggio di corrente dovuto ad:

- elettroni nell'elettrodo che si muovono in direzione opposta rispetto alla corrente;
- cationi nella soluzione elettrolitica che si muovono nella stessa direzione della corrente;
- anioni nella soluzione elettrolitica che si muovono in direzione opposta alla corrente.

Poiché non ci sono elettroni liberi nella soluzione e non ci sono cationi ed anioni liberi sull'elettrodo il processo che regola il trasferimento di carica è dato da reazioni di ossidoriduzione.

Nel complesso le reazioni che avvengono all'interfaccia sono:

$$M \rightleftharpoons M^{n^+} + ne^-$$

Nella reazione di ossidoriduzione (da sx a dx), gli atomi metallici, M, liberano n elettroni e passano in soluzione come ioni metallici, M^{n^+} , [l'elettrodo diventa carico negativamente rispetto all'elettrolita, corrente entrante nell'elettrodo e per convenzione negativa, corrente catodica].

Nella reazione di riduzione (da dx a sx), alcuni ioni in soluzione acquistano n elettroni dal metallo e si depositano sull'elettrodo come atomi metallici [l'elettrodo diventa carico positivamente rispetto all'elettrolita, corrente uscente dall'elettrodo e per convenzione positiva, corrente anodica].

Quando la velocità delle reazioni di ossidazione uguaglia la velocità delle reazioni di riduzione, il trasferimento netto di carica è nullo e non si ha passaggio di corrente attraverso l'interfaccia (condizione di equilibrio).

Nonostante ciò, c'è una differenza di potenziale tra elettrodo ed elettrolita, dovuta alla distribuzione delle cariche, che si verifica fino a che i due processi non giungono all'equilibrio. Essa prende il nome di potenziale di equilibrio o potenziale di semicella (E_{eq}) ed ha un valore ben definito anche se non misurabile direttamente. Infatti il potenziale va misurato rispetto ad un altro elettrodo che genera anch'esso una differenza di potenziale con la soluzione. A tale scopo si utilizza l'elettrodo ad idrogeno in condizioni standard (1atm, 298K, alla concentrazione di reagenti e prodotti di 1M) al quale è stato attribuito per convenzione il potenziale nullo.

Questo potenziale, E_{eq} é dato dall'equazione di Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{a_o}{a_r}\right]$$

 E_0 è il potenziale standard di semicella (misurato rispetto l'elettrodo d'idrogeno standard), R è la costante universale dei gas, n il numero di elettroni coinvolti nella reazione, T la temperatura assoluta (K), $a_{o,r}$ attività delle specie

ioniche ossidate e ridotte rispettivamente (può essere definita come la propensione di una specie ionica in soluzione a prendere parte ad una reazione $[a = \gamma c]$. Nelle soluzioni diluite, l'attività ionica è approssimativamente uguale alla concentrazione ionica; a concentrazioni più elevate, gli effetti intermolecolari diventano significativi e l'attività degli ioni è inferiore alla loro concentrazione).

Vediamo nel dettaglio come si distribuiscono gli ioni nell'elettrolita nelle immediate vicinanze dell'interfaccia.

3.1 LA STRUTTURA DEL DOPPIO STRATO

Secondo il modello di Helmotz all'interfaccia tra elettrodo e soluzione si formano due eccessi di carica di segno opposto, disposti su due piani paralleli (doppio strato elettrico), infatti avremo sul metallo un eccesso di elettroni, mentre in soluzione, a causa delle forze elettrostatiche, un eccesso di ioni positivi. In tale modello il doppio strato di carica può essere modellato da un semplice condensatore piano di capacità differenziale costante (C_d) che indica il rapporto tra la variazione della densità di carica superficiale (σ) e la variazione di potenziale (V) e non è altro che la capacità per unità di area di un condensatore piano:

$$\frac{\delta\sigma}{\delta V} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}$$

 $\sigma_m = -\sigma_s$

 $\sigma_m {\rm e}~\sigma_s {\rm sono}$ le concentrazioni di carica sul metallo e sulla soluzione.

Tale capacità di doppio strato risulta perciò indipendente dalla tensione applicata V, il che non è in accordo con i dati sperimentali in quanto essa è stata trovata variare con V, la temperatura T e la concentrazione c.

Un modello che tiene conto di questi effetti è quello di Gouy-Chapmann. Osservando che le cariche elettriche sul metallo sono confinate sulla superficie, mentre la distribuzione delle cariche in soluzione è dovuto anche ai moti di agitazione termica, esso considera gli ioni come cariche puntiformi in parte distribuite sul piano parallelo alla superficie del metallo ed in parte nella restante ragione interfase. Si ha così un doppio strato compatto tra l'elettrodo ed il piano di Helmotz ($\sigma_m \neq \sigma_s$) ed un doppio strato diffuso tra il piano di Helmotz ed il bulk della soluzione.

Risolvendo l'equazione differenziale di Poisson/Boltzmann si ottiene la descrizione della concentrazione degli ioni in funzione della distanza x dalla superficie metallica in relazione alla differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione.

Considerando gli ioni come cariche puntiformi, si fa iniziare il doppio strato diffuso in x = 0, il che è evidentemente un limite. Tale limite è però superato dal modello di Stern. Esso si basa sul fatto che: gli ioni hanno dimensione finita (lo strato diffuso non inizierà in x = 0), sono generalmente solvatati (circondati da molecole di solvente per attrazione elettrostatica), sulla superficie dell'elettrodo c'è uno strato di molecole di solvente (dovute a forze di Van der Waals). Il doppio strato compatto si estende tra x = 0 al piano che rappresenta il luogo dei centri degli ioni solvatati ovvero l'Outer Helmotz Plane (OHP). Il potenziale perciò varia linearmente nello strato compatto, dove vale il modello di Helmotz, mentre nello strato diffuso varia secondo la legge di Gouy-Chapmann.

La capacità totale del doppio strato è data da entrambi i contributi, quello di strato capacitivo C_c e quello di strato diffuso C_d :

$$C_{dl} = \frac{C_c C_d}{C_c + C_d} \tag{1}$$



Figure 3: Doppio strato ed andamento del potenziale secondo il modello di Stern.

3.2 POLARIZZAZIONE

Come sottolineato in precedenza, per potenziale di equilibrio ci si riferisce alla condizione in cui all'interfaccia non c'è passaggio di corrente.

Quando si ha passaggio di corrente tra elettrodo e soluzione si registra una variazione del potenziale dovuto alla polarizzazione dell'elettrodo. La differenza tra il potenziale dell'elettrodo attuale (E) e quello di equilibrio (E_{eq}) , è definito sovrapotenziale (η) :

$$\eta = E - E_{eq}$$

Esso è dovuto dalla somma di 3 differenti contributi:

- sovrapotenziale ohmico: dovuto alla resistenza della soluzione; quando una corrente passa tra due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica, c'è una caduta di tensione a causa della resistenza della soluzione;
- sovrapotenziale di concentrazione: dovuto al cambiamento nella distribuzione di ioni in prossimità dell'interfaccia, legato al processo di diffusione;
- sovrapotenziale di attivazione: dovuto alla non totale reversibilità dei processi di trasferimento di carica nelle reazioni redox. Affinché le reazioni si verifichino esse devono superare la barriera dell'energia di attivazione che assume un valore non necessariamente uguale per entrambe. Quando c'è passaggio di corrente predomina una delle due reazioni, per cui l'altezza della barriera di energia dipende dalla direzione della corrente. Questa differenza di energia si traduce in una differenza di potenziale.

3.2.1 EQUAZIONE DI BULTER-VOLMER: DENSITA' DI CORRENTE DI SCAMBIO

Un processo elettrochimico è la successione di vari stadi. La natura e le velocità di tali stadi determinano la corrente che attraversa l'elettrodo in funzione del sovrapotenziale.

Le costanti di velocità di reazione sono funzioni delle variazioni dell'energia libera di Gibbs:

$$K_{a,c} = Z e^{-\frac{\Delta_{a,c} C}{RT}}$$

Secondo il modello di Bulter-Volmer

$$\Delta_c G = \alpha n F E + \Delta_c G_0$$
$$\Delta_a G = -(1 - \alpha) n F E + \Delta_a G_0$$

dove α è detto coefficiente di trasferimento elettrodico, $0 < \alpha < 1$ (tipicamente vale 0.5) e tiene conto della maggiore o minore reversibilità della soluzione.

Otteniamo:

$$K_c = Z e^{-\frac{\Delta_c G_0}{RT}} e^{-\frac{\alpha n F E}{RT}} = K_c^0 e^{-\frac{\alpha n F E}{RT}}$$
(2)

$$K_{a} = Ze^{-\frac{\Delta_{a}G_{0}}{RT}}e^{\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}} = K_{a}^{0}e^{\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}}$$
(3)

Le velocità di reazione sono date da:

$$v_c = K_c c_o(0, t)$$
$$v_a = K_a c_r(0, t)$$

In generale abbiamo che $c_0(0,t)$ e $c_r(0,t)$ sono diverse dalle rispettive concentrazioni nel bulk c_o^* e $c_r^*[mol/cm^3]$. Le densità di corrente anodica e catodica varranno rispettivamente (corrente per unità di superficie):

$$j_c = -nFv_c$$

$$j_a = nFv_a$$

In situazioni di equilibrio la corrente che attraversa l'elettrodo è nulla, quindi $v_c = v_a$. Se considero l'equilibrio in condizioni standard $(E = E_0)$, abbiamo necessariamente che $c_o(0,t)$ e $c_r(0,t)$ sono uguali tra loro e coincidono con le rispettive concentrazioni nel bulk. Quindi anche le costanti di reazione in condizioni standard coincidono. Dall'eq. (2), (3):

$$K_{c}^{0}e^{-\frac{\alpha nFE_{0}}{RT}} = K_{a}^{0}e^{\frac{(1-\alpha)nFE_{0}}{RT}} = K^{0}$$

 K^0 è detta costante di velocità standard. Valgono allora le relazioni:

$$K_c = K^0 e^{-\frac{\alpha n F(E-E_0)}{RT}}$$

$$K_a = K^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}}$$

La densità di corrente totale che attraversa l'elettrodo è data dalla somma di quella anodica e di quella catodica:

$$j = j_a + j_c = nF(v_a - v_c) = nF(K_ac_r(0, t) - K_cc_o(0, t))$$

ottenendo così l'eq. di Butler-Volmer estesa (considera la concentrazioni superficiali) che lega la densità di totale di corrente al sovrapotenziale d'elettrodo:

$$j = nFK^{0}(c_{r}(0,t)e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{0})}{RT}} - c_{o}(0,t)e^{-\frac{\alpha nF(E-E_{0})}{RT}})$$
(4)

Se il trasferimento elettronico è lo stadio lento del processo elettrochimico, abbiamo che $c_r(0,t) = c_r^* e c_o(0,t) = c_o^*$ poiché il rifornimento e l'allontanamento dall'elettrodo sono veloci. Sostituendo inoltre E con $E_{eq} + \eta$ otteniamo:

$$j = nFK^{0}e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E_{0})}{RT}} (c_{r}^{*}e^{\frac{nF(E_{eq}-E_{0})}{RT}}e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - c_{o}^{*}e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}})$$

All'equilibrio $\eta = 0$ e j = 0, allora:

$$c_r^* e^{\frac{nF(E_{eq} - E_0)}{RT}} - c_o^* = 0$$

Da questo:

$$j = nFK^{0}c_{o}^{*}e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E_{0})}{RT}} \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}\right)$$

$$j = nFK^{0}c_{r}^{*}e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E_{0})}{RT}} \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}\right)$$

$$j = j_{0}\left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}\right)$$
(5)

 j_0 è detta densità di corrente di scambio ed è la corrente che passa, ad uno stesso elettrodo, in un senso o nell'altro quando siamo all'equilibrio.

$$j_0 = nFK^0 c_o^* e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq} - E_0)}{RT}} = nFK^0 c_r^* e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq} - E_0)}{RT}}$$
(6)

L'eq(5) è l'equazione di Butler-Volmer e per ottenere la corrente basta moltiplicarla per la superficie dell'elettrodo A.

3.2.2 SOVRAPOTENZIALE DI CONCENTRAZIONE O DI TRASPORTO DI MASSA

Se lo stadio lento del processo elettrochimico è la diffusione, il sovrapotenziale sarà esclusivamente dovuto alla diffusione stessa.

La concentrazione di ioni nelle vicinanze dell'elettrodo varia da un certo valore all'equilibrio fino a quasi zero quando la corrente raggiunge un valore massimo J_s . Tale corrente si ha quando gli ioni raggiungono la superficie dell'elettrodo dal bulk con velocità massima.

La relazione approssimata che lega il sovrapotenziale alla densità di corrente è:

$$|\eta| = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{J}{J_s}\right) \tag{7}$$

 J_s è la corrente limite (la corrente satura all'aumentare della sovratensione).

Il trasferimento elettronico e la diffusione sono i fenomeni più rilevanti per quanto riguarda un comune elettrodo. Considerando l'unione degli effetti visti otteniamo una relazione del tipo riportato in figura



Figure 4: Corrente in funzione del sovrapotenziale.

3.3 MODELLIZZAZIONE DELL'IMPEDENZA

L'impedenza dell'elettrodo è data dal rapporto tra la caduta di tensione tra metallo ed elettrolita e la corrispondente corrente che attraversa l'interfaccia:

$$Z\left(t\right) = \frac{V\left(t\right)}{I\left(t\right)}$$

Come sottolineato nel paragrafo precedente la corrente è funzione del sovrapotenziale, ovvero:

$$I\left(t\right) = F\left(\eta\left(t\right)\right)$$

Possiamo dedurre perciò che l'impedenza sarà espressa dalla generica relazione:

$$Z\left(t\right) = \left(\frac{\delta I}{\delta\eta}\right)^{-1}\tag{8}$$

All'interfaccia abbiamo il doppio strato elettrico schematizzabile con un condensatore di capacità C_{dl} (eq.(1)), il cui modulo di impedenza capacitiva è data da:

$$Z_{dl} = \frac{1}{2\pi f C_{dl}}$$

dove f è la frequenza del segnale applicato.

All'interfaccia c'è anche il passaggio di correnti continue o faradiche dovute a reazioni redox ed alla diffusione che trovano una resistenza il cui valore dipende da quale dei due processi predomina. Tale resistenza è in parallelo a C_{dl} .

3.3.1 IMPEDENZA DOVUTA AL TRASPORTO ELETTRONICO

Nel caso in cui il sovrapotenziale per trasferimento elettronico sia il fattore dominante la corrente è legata alla tensione secondo l'eq.(5). Per ottenere la corrente basta moltiplicare per l'area dell'elettrodo ottenendo:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$
(9)

dove $I_0 = Aj_0$. Dall'eq.(8) otteniamo:

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = I_0(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} + \frac{\alpha nF}{RT}e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}})$$

Per piccoli segnali (in condizioni vicine a quelle di equilibrio $\eta \to 0$), si ha che $\eta \ll \frac{RT}{\alpha nF}$ e poiché i fattori esponenziali tendono ad uno ho:

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = I_o \frac{nF}{RT}$$

ottenendo quindi:

$$R_t = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_o}$$

Per correnti piu alte (condizione lontana dall'equilibrio), si ha che $\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF}$ e quindi uno dei due termini esponenziali dell'eq.(10) è trascurabile rispetto all'altro. Considerando un'alta sovratensione positiva avremo che il secondo esponenziale è trascurabile e quindi:

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = \frac{(1-\alpha)nF}{RT} I_0(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}) = \frac{(1-\alpha)nF}{RT}I$$

Analogamente per alte sovratensioni negative avremo che ad essere trascurabile sarà il primo esponenziale:

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = \frac{\alpha n F}{RT} I_0(e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}}) = \frac{\alpha n F}{RT} I$$

Invertendo le ultime due relazioni troviamo il valore dell'impedenza voluta.

In generale si assume che l'impedenza sia data da:

$$R_t = \frac{RT}{\alpha nF} \frac{1}{I} \tag{10}$$

anche se bisogna tenere presente che quando siamo lontani dall'equilibrio, essa varia al variare del segno del sovrapotenziale. In conclusione, in queste condizioni l'impedenza ha un valore fortemente non lineare.

3.3.2 IMPEDENZA DOVUTA ALLA DIFFUSIONE

Quando il sovrapotenziale è controllato dalla diffusione vale la relazione(7) in cui la densità di corrente può essere sostituita con la corrente poiché il rapporto delle aree si elide. A questo punto ricaviamo che:

$$R_d = \frac{\delta\eta}{\delta I} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_s} \frac{1}{\frac{I_s - 1}{I}} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_s - 1}$$

 $dove I_s = j_s A$ rappresenta la massima corrente che può attraversare l'elettrodo.

3.3.3 IMPEDENZA FARADICA TOTALE

Assumendo che gli effetti della diffusione e del trasferimento elettronico siano additivi, avremo R_d in serie a R_t e l'impedenza totale faradica è data da:

$$R_f = R_t + R_d = \frac{RT}{nF} (\frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_s})$$
(11)

per condizioni vicine all'equilibrio dove I è trascurabile rispetto I_s . Invece per condizioni lontane dall'equilibrio:

$$R_f = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{\alpha I} + \frac{1}{I_s - I} \right) \tag{12}$$

Avremo perciò un tratto in cui la resistenza assume un valore costante per poi decrescere all'aumentare della corrente. Va tenuto in considerazione però che l'eq.(7) è valida per correnti tempo-invarianti solo se la variazione è così lenta da garantire il raggiungimento di un valore di regime per la corrente. Per frequenze maggiori infatti (12) e(13) non rispettano i dati sperimentali.

3.3.4 IMPEDENZA DI WARBURG

Applicando un potenziale sinusoidale ad un'interfaccia elettrodo-elettrolita ideale, avremo che la concentrazione delle specie che reagiscono varierà in maniera sinusoidale. Ci sarà un'onda di concentrazione che si propagherà in soluzione ed inoltre avremo fenomeni di smorzamento, dovuti ad attriti viscosi, che faranno diminuire l'ampiezza dell'onda all'aumentare della distanza dall'interfaccia e che alle alte frequenze ridurranno la profondità di penetrazione dell'onda stessa, causando un aumento del gradiente di concentrazione all'interfaccia. Poiché la corrente che attraversa l'elettrodo è proporzionale al gradiente di concentrazione, ci aspettiamo una corrente maggiore alle frequenze con conseguente diminuzione dell'impedenza (correnti che crescono con la frequenza a parità di ampiezza della stimolazione in ingresso).

Warburg risolvendo l'equazione della diffusione, ottiene l'espressione della concentrazione in funzione sia del tempo che della distanza dall'elettrodo ed esprime l'andamento dell'impedenza d'elettrodo (dovuta alla diffusione), come un circuito RC serie, in cui sia l'elemento resistivo che quello capacitivo, dipendono dall'inverso della radice quadrata della frequenza. La teoria di Warburg è valida se sono rispettate le seguenti ipotesi:

- condizioni vicine all'equilibrio;
- una singola specie ionica partecipa alla reazione;
- l'onda di concentrazione penetra nel bulk per una profondità trascurabile rispetto all'estensione del doppio strato diffuso.

Quando la corrente è controllata dalla diffusione, la serie R_w - C_w è data da:

$$R_w = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \frac{1}{C_0 \sqrt{D}}$$
(13)

$$C_w = \frac{n^2 F^2}{RT} \sqrt{\frac{2}{\omega}} C_0 \sqrt{D} \tag{14}$$

dove D è il coefficiente di diffusione, $\omega = 2\pi f$ è la pulsazione angolare, C_0 è la concentrazione degli ioni in condizioni di equilibrio. Inoltre

$$R_w C_w = \frac{1}{\omega}$$

in questo modo l'impedenza di Warburg è:

$$Z_{w} = R_{w} + \frac{1}{j\omega C_{w}} = R_{w} \left(1 - j\right)$$
(15)

il cui modulo è inversamente proporzionale al reciproco della radice di ω , confermando quindi che l'impedenza decresce all'aumentare della frequenza.

L'impedenza di Warburg vale esclusivamente per frequenze non prossime allo zero (caso in cui la penetrazione dell'onda di concentrazione sarebbe comparabile con l'estensione dello strato di diffusione), infatti per $f \to 0$, $Z_w \to \infty$ e questo è in disaccordo con quanto visto in precedenza (eq.(12) (13)).

I dati sperimentali confermano il modello.

3.3.5 CIRCUITO EQUIVALENTE



Figure 5: Impedenza complessiva di un bioelettrodo.

In figura è rappresentata l'impedenza complessiva di un bioelettrodo che tiene conto di quanto esaminato:

- capacità di doppio strato C_{dl} in parallelo alla serie delle impedenze dovute a trasferimento elettronico e diffusione;
- resistenza dovuta al trasferimento elettronico in serie all'impedenza dovuta alla diffusione (eq.(12)(13), per basse frequenze e componenti di Warburg all'aumentare della frequenza);
- ulteriore elemento resistivo in serie che descrive la conducibilità ohmica del bulk della soluzione (R_{bulk}) .

3.3.6 IMPEDENZA SUL PIANO COMPLESSO

Un utile modo per evidenziare il comportamento dell'impedenza al variare della frequenza del segnale applicato è quello di utilizzare il piano complesso. Ponendo R_{TOTAL} uguale alla somma di R_{bulk} con la resistenza dei cavi, otteniamo:



Figure 6: Luogo dell'impedenza dell'interfaccia elettrodo-elettolita.

L'asse x rappresenta la parte reale dell'impedenza (R_s) , mentre l'asse y la parte immaginaria (X_s) [gli elettrochimici considerano $-X_s$, poiché l'impedenza tende ad essere capacitiva e così negativa]. Le basse frequenze sono sulla destra mentre le alte sulla sinistra.

Il luogo dell'impedenza ha una forma a semicerchio di diametro R_{CT} e devia alle basse frequenze a causa dell'effetto della diffusione. Alle alte frequenze l'impedenza è influenzata dai valori assunti da C_{dl} . L'impedenza capacitiva decresce all'aumentare della frequenza, la corrente perciò fluisce attraverso essa e l'impedenza totale della combinazione parallelo decresce. I componenti reattivi e l'angolo di fase aumentano da zero, raggiungendo un valore massimo alla frequenza di $\omega = \frac{1}{R_{CT}C_{dl}}$, per poi decrescere ancora tendendo a zero. Alle veramente alte frequenze, l'impedenza è determinata dalla sola R_{TOTAL} .

ULTERIORI CONSIDERAZIONI $\mathbf{3.4}$

Va tenuto in considerazione che, per giungere alle conclusioni precedenti, sono state fatte delle semplificazioni e che andrebbero considerati altri fattori che influenzano il funzionamento totale dell'interfaccia.

EFFETTO DELLE SUPERFICI RUGOSE 3.4.1

Alle relativamente alte frequenze normalmente usate per la misura dell'impedenza dell'elettrodo (f>1Hz) l'impedenza dell'interfaccia potrebbe essere teoricamente modellata dalla serie C_{dl} e R_{TOTAL} .

Tuttavia, ci sono molte situazioni nelle quali i dati ricavati alle alte frequenze non sono quelli attesi e questo si verifica specialmente se vengono utilizzati elettrodi metallici. L'eq. che esprime l'impedenza dell'interfaccia è:

$$Z_I = R_{TOTAL} + K \left(j\omega \right)^{-\beta} \tag{16}$$

dove K è l'ampiezza $(\Omega s^{-\beta})$, β è una costante compresa tra 0 e 1 il cui valore per i bioelettrodi è tipicamente 0,8. Ha angolo di fase $\phi = \beta \frac{\pi}{2} (rad)$. C_{dl} si comporta quindi come una pseudo capacità. [β è stato trovato essere costante su di un ampio range di frequenze].

Cole e Curtis attribuiscono la causa di questo comportamento a specifici assorbimenti ed alla superficie rugosa degli elettrodi. Molti tentativi sono stati fatti per esprimere gli effetti della rugosità superficiale. Il modello più conosciuto è quello di de Levie, il quale esprime l'impedenza dell'interfaccia (che nel range di frequenze considerato assume dipendente dal solo C_{dl}) in funzione del'impedenza, Z_0 , dei pori sulla superficie dell'elettrodo:

$$Z_0 = \left(Z_i R_e\right)^{0.5} \coth\left(pl\right)$$

dove Z_i è l'impedenza dell'interfaccia per unità di lunghezza del poro, R_e è la resistenza dell'elettrolita nei pori per unità di lunghezza, p^{-1} è la profondità di penetrazione (dove $p^{-1} = \left(\frac{Z_i}{R_e}\right)^{0.5}$) e *l* la profondità del poro. Tale modello tuttavia, non da spiegazioni accettabili per $0.5 < \beta < 1$.

Altri modelli più complessi sono stati elaborati applicando alla forma e alla distribuzione dei pori una geometria frattale. Nyikos & Pajkossy hanno derivato la seguente espressione:

$$Z_I = R_{TOTAL} + A \left[Z_s \right]^2$$

dove Z_s è l'impedenza dell'interfaccia in assenza di effetti di rugosità, γ (0.5 < γ < 1) è un coefficiente riferito alla dimensione frattale, A è una costante di proporzionalità che contiene tutti i fattori indipendenti dalla frequenza (come la descrizione geometrica). Per f > 1Hz otteniamo perciò:

$$Z_I = R_{TOTAL} + K \left(j\omega \right)^{-\beta}$$

dove $K = A (C_{dl})^{-\gamma}$, K decresce con la rugosità.

Nel range di frequenze considerato è tuttavia ingenuo pensare che gli effetti della rugosità superficiale distorcano solamente la componente non faradica. E' più realistico pensare invece, che tali effetti influiscano sulla totale impedenza dell'interfaccia dando luogo a distorsioni nel luogo dell'impedenza.

3.4.2 EFFETTO DI SPECIFICI ASSORBIMENTI

Anche i processi di assorbimenti specifici influiscono sulle caratteristiche dell'impedenza. Prendendo in considerazione ciò, Timmer et all modellarono il seguente circuito:



Figure 7: Circuito equivalente di Timmer.

$$R_{a} = \frac{\gamma}{\sqrt{\omega}}$$

$$C_{a} = \frac{1}{\gamma\sqrt{\omega}}$$

$$\gamma = \frac{\left[\frac{\delta(\Gamma_{o} + \Gamma_{r})}{\delta\Psi}\right]_{E}}{\sqrt{2}C_{dl}}$$

$$= C_{o}\sqrt{D_{0}} + C_{r}\sqrt{D_{r}}$$

dove Γ_o e Γ_r sono rispettivamente l'eccesso delle specie ossidate e ridotte sulla superficie dell'interfaccia, C_o, C_r ; D_o, D_r rappresentano la concentrazione ed il coefficiente di diffusione delle specie ossidate e ridotte rispettivamente.

Ψ

3.5 LIMITI DI LINEARITA'

Il comportamento fortemente non lineare di R_{CT} anche a piccoli segnali, introduce delle non linearità nel luogo dell'impedenza dell'interfaccia elettrodo-elettrolita, portando a definire un limite di linearità per la tensione, v_l e la corrente, i_l .

3.5.1 TENSIONE LIMITE DI LINEARITA'

Schwan ed Onaral hanno postulato che l'impedenza dell'interfaccia diventasse non lineare, cioè deviasse di più del 10% dal suo valore lineare a piccoli segnali, ad una certa tensione, v_l , che è indipendente dalla frequenza del segnale applicato.

Prove sperimentali utilizzanti elettrodi di platino in contatto con soluzioni di cloruro di potassio, hanno confermato questa assunzioni. R_{CT} decresce pseudo esponenzialmente con l'ampiezza della tensione applicata, questo si può vedere nel piano complesso dove i punti del luogo dell'impedenza alle basse frequenze vengono deviati dal loro valore a piccoli segnali. Per $\omega \to 0$, v_l approssima la tensione alla quale R_{CT} decresce del 10% dal suo valore per piccoli segnali. Questo avviene per un valore di v_l paria a $\frac{40}{n}(mV)$, dove n è il numero di elettroni per molecole ossidate e ridotte. Aumentando l'ampiezza di v_l , R_{CT} decresce ulteriormente andando ad influenzare l'andamento del luogo per punti a frequenza via via superiore.

 v_l è stato calcolato per un range molto ampio di frequenze; rappresentando i risultati su un piano log $(f) - v_l$ si ottiene una linea retta: v_l aumenta molto lentamente con la frequenza. Questo è in accordo con i risultati di Onaral e Schwan dove v_l aumenta da 106 a 129 mV su un range di frequenze da 10 mHz a 100 Hz.

3.5.2 CORRENTE LIMITE DI LINEARITA'

Con un incremento dell'ampiezza della corrente applicata, R_{CT} decresce rapidamente, provocando così una diminuzione del diametro del luogo dell'impedenza. I punti alle basse frequenze sono perciò i primi a deviare significativamente dal loro valore per piccoli segnali. Con ulteriori aumenti dell'ampiezza del segnale applicato sono deviati punti a frequenza maggiore.

Schwan ha osservato che la relazione tra la velocità angolare di un dato punto dell'impedenza e l'ampiezza della corrente richiesta per ottenere un comportamento non lineare è espressa dalla relazione empirica

$$i_l = B\omega^{\beta}$$

dove B è una costante particolare del sistema degli elettrodi e β è lo stesso dell'eq(16).

4 L'INTERFACCIA ELETTRODO-PELLE

Quando ci occupiamo di biopotenziali registrati sulla superficie della pelle dobbiamo considerare un ulteriore interfaccia: quella tra elettrodo-elettrolita e la pelle.

Solitamente prima di attaccare un elettrodo sulla superficie corporea, essa viene ricoperta di gel elettrolitici per ottenere un buon contatto elettrico.

L'interfaccia tra il gel e l'elettrodo rientra tra quelle discusse nel capitolo precedente, mentre l'interfaccia tra elettrodo e la pelle ha altre caratteristiche che dipendono sia dalla struttura della pelle, sia dalle proprietà e composizione dei gel elettrolitici usati.

4.1 STRUTTURA DELLA PELLE

La pelle è un tessuto che copre e protegge il corpo. E' costituito da tre strati principali: l'epidermide, il derma e l'ipoderma. L'epidermide è lo strato più esterno e protegge il corpo dall'attacco dei microrganismi, esso è il più importante per la caratterizzazione delle proprietà dell'interfaccia. E' suddiviso in ulteriori tre sottostrati ed è continuamente rigenerato. Le cellule si moltiplicano e crescono nello strato più profondo, lo strato germinativo o basale, e sono spinte verso gli strati superiori dalle nuove cellule in formazione. Non appena attraversano lo strato granuloso, esse iniziano a morire ed a perdere il loro materiale nucleare. Continuando il loro viaggio verso l'esterno, degenerano ulteriormente in strati piatti di materiale cheratinico, formando lo strato corneo di materiale morto sulle superficie della pelle. Questi strati sono continuamente persi e sostituiti da nuovo materiale proveniente dallo strato granuloso. Lo spazio tra gli strati di materiale cheratinico è occupato da membrane lipidiche. L'epidermide è perciò continuamente rinnovata e le cellule morte di cui è composta hanno proprietà elettriche diverse da quelle degli strati sottostanti.

Essa ha uno spessore di circa 100 μm , ma è variabile su tutto il corpo. In media lo strato corneo è composto da circa 20 strati di cellule e ha uno spessore di circa 10-20 μm che dipende però sia dal numero di strati di cellule, sia dal livello della loro idratazione. L'epidermide è inoltre attraversata da numerosi annessi cutanei: follicoli piliferi, ghiandole sebacee, ghiandole sudoripare.

Il derma è lo strato sottostante l'epidermide e ha uno spessore considerevolmente maggiore di circa 2 mm. E' formato da tessuto connettivo denso costituito da fibre di collagene, che conferiscono alla pelle notevole elasticità. Nel derma si trovano: vasi sanguini, follicoli piliferi, ghiandole sebacee e sudoripare, molte terminazioni nervose.

Al di sotto del derma si trova l'ipoderma, esso è a diretto contatto con i tessuti adiposi e muscolari. E' costituito da tessuto connettivo ed è particolarmente ricco di adipociti, le cellule preposte alla biosintesi dei grassi. Grazie alla loro presenza, questo tessuto funge da riserva energetica, da isolamento termico e da cuscinetto. Nell'ipoderma hanno origine i follicoli e le ghiandole sudoripare.

4.2 IMPEDENZA DELLA PELLE

L'impedenza della pelle è determinante nella registrazione del biopotenziale. Questo è dovuto al fatto che lo strato corneo è relativamente non conduttivo ed è quindi un grande ostacolo per il passaggio della corrente elettrica. Si può schematizzare il suo comportamento attraverso un condensatore, C_{SP} , nel quale lo strato corneo rappresenta il materiale dielettrico compreso tra le armature costituite dall'elettrodo e dalla strato conduttivo sottostante. Si tratta tuttavia di una semplificazione poiché, è stato trovato sperimentalmente che la capacità della pelle è meglio descritta attraverso un'impedenza empirica data da:

$$Z\left(s\right) = Ks\left(j\omega\right)^{-c}$$

(essa è simile all'espressione empirica della pseudo capacità spesso usata per descrivere le proprietà non ideali del doppio strato dell'interfaccia elettrodo-elettrolita eq(17)). K è in $\Omega s^{-\alpha}$, $0 \le \alpha \le 1$ è in relazione al grado di idratazione dello strato corneo ed è un indicatore di quanto il comportamento di Z si discosti dal comportamento ideale (caso in cui α sarebbe pari all'unità). Valori tipici di α sono 0,8 e 0,9.

Attraverso i follicoli piliferi, i dotti sudoripari, le ghiandole sebacee e grazie alle interruzioni dell'integrità della pelle, gli ioni riescono comunque ad attraversare lo strato corneo e questo comportamento è schematizzato con una resistenza, R_{SP} , in parallelo a C_{SP} .

Gli strati sottostanti all'epidermide sono relativamente conduttivi e possono essere rappresentati globalmente attraverso una resistenza R_{TISUTE} . Anche il comportamento del gel è schematizzato da R_{GEL} .

Uno schema globale dell'impedenza elettrodo-gel-pelle è rappresentato in figura:



Figure 8: Impedenza elettrodo-gel-pelle.

Analizziamo in dettaglio il comportamento di C_{SP} ed R_{SP} poiché sono i termini più decisivi.

4.2.1 COMPORTAMENTO CAPACITIVO

Poiché l'impedenza della pelle è schematizzabile con un condensatore, la sua capacità aumenta con: l'aumentare dell'area dell'elettrodo, l'aumentare della costante dielettrica e con il diminuire dello spessore dello strato corneo.

Lo strato corneo è formato da un numero variabile di strati di cellule, da 12 fino a 30. Lo spessore può quindi variare da 10 a ben oltre 100 μm . Valori tipici sono 400-600 μm sul palmo della mano e dei piedi, più sottile di 10-20 μm su schiena, gambe ed addome.

Valori della capacità sono tra i 0,02 ai 0,06 $\mu F cm^{-2}$.

 C_{SP} varia da soggetto a soggetto, ad esempio nelle persone con pelle scura, essa è minore poiché godono di un struttura dello strato corneo più densa e con maggiori strati. Risente inoltre delle caratteristiche dell'ambiente nel quale vengono effettuate le misurazioni.

4.2.2 COMPORTAMENTO RESISTIVO

Il valore di R_{SP} è fortemente dipendente dalla presenza degli annessi cutanei. Si suppone che in media la superficie della pelle contenga tra i 200 e 250 condotti sudoripari per ogni cm^2 . La densità delle ghiandole sudoripare varia notevolmente sulla superficie del corpo con un valore di circa 370 per cm^2 sul palmo della mano e dei piedi ed un valore di 160 per cm^2 sulle braccia. Il diametro dei dotti varia da 5 a 20 μm . Non deve sorprendere perciò che R_{SP} vari da paziente a paziente, da sito a sito e con il tempo. Valori minori di R_{SP} sono misurati nei punti con alta densità di ghiandole sudoripare, specialmente quando esse sono attive in seguito a stimoli termici e/o psicologici.

Sulla superficie della pelle umana sono presenti in media da 40 a 60 follicoli piliferi per cm^2 . La presenza di elevate densità di follicoli da luogo a valori di R_{SP} veramente bassi, tuttavia, un'irsuta superficie corporea da luogo ad uno scarso contatto meccanico ed elettrico dando luogo ad impedenze molto elevate. In queste situazioni inoltre, c'è l'eventualità che si verifichi un distacco dell'elettrodo. Spesso quindi, il paziente prima di venire sottoposto al test viene rasato.

Misurata alle basse frequenze, dove il suo contributo è quello preponderante, ha valori maggiori sul pollice per poi diminuire sull'avambraccio, sulla gamba, sull'avambraccio interno, sulla schiena, sul petto, sul lobo dell'orecchio e sulla fronte.

4.3 POTENZIALE DELLA PELLE

Dalle considerazioni fatte perciò, possiamo considerare la pelle, o quanto meno lo strato corneo, come una membrana semipermeabile agli ioni e di conseguenza, se le concentrazioni ioniche ai due lati della membrana sono diverse, sarà presente una differenza di potenziale E_{se} data dall'equazione di Nerst. Questo potenziale varia da paziente a paziente, da sito a sito e dipende dalla composizione del gel (se usato) e dalla condizione della pelle.

In generale la superficie della pelle è negativa rispetto alla parte interna del corpo. Il potenziale della pelle diventa ancora più negativo quando le ghiandole sudoripare sono attive e quando si aumenta la concentrazione di NaCl e di KCl come componenti del gel.

Tale potenziale ha un tipico valore di 15-30 mV.

4.3.1 ARTEFATTI DA MOVIMENTO

Quando un elettrodo metallico è posto in contatto con un gel elettrolitico, si genera all'interfaccia un potenziale di semicella. Supponiamo di utilizzare un elettrodo polarizzabile (vedi seguito), se esso si muove rispetto l'elettrolita, il movimento perturba la distribuzione di carica all'interfaccia, determinando un momentaneo cambiamento nel potenziale di semicella fino a che l'equilibrio non è ristabilito. Se una coppia di elettrodi è in contatto con l'elettrolita ed uno viene mosso mentre l'altro resta fermo, si genera una differenza di potenziale tra gli elettrodi. Questa differenza è nota come artefatto da movimento e può essere una grave causa di errore nelle misure dei biopotenziali.

Il problema degli artefatti da movimento è particolarmente delicato quando si deve misurare il segnale ECG per lunghi periodi di tempo, come nel caso di pazienti in terapia intensiva o nel monitoraggio ambulante (ECG Holter), ma è ancora più delicato quando si effetuano ECG sottosforzo attraverso l'utilizzo di tapis roulant o cyclette, dove il movimento del paziente è particolarmente intenso.

Il problema della variazione del potenziale di semicella dell'interfaccia elettrodo- elettrolita si risolve con l'uso di elettrodi non polarizzabili che sperimentalmente sono stati trovati essere non soggetti a queste perturbazioni. Tuttavia, ulteriori ricerche hanno dimostrato che la maggiore fonte di artefatti da movimento derivano da variazioni del potenziale della pelle, E_{se} .

4.3.2 DEFORMAZIONI DELLA PELLE

Edelberg studiò la risposta elettrica alla deformazione della pelle, notando che i cambiamenti di E_{se} erano in funzione della pressione applicata.

Studi sulla deformazione della pelle in risposta a forze applicate, mostrano che essa richiede poca forza per estendersi e che dopo l'estensione la forza richiesta per mantenere la deformazione diminuisce con il tempo. Tutte le proprietà variano con la posizione del corpo e la direzione della deformazione.

Edelberg provoca una costante pressione sull'elettrodo, che va a deformare la superficie della pelle attorno all'area dell'elettrodo stesso, applicando su di esso un peso di 500 g (deformazione verticale). Sull'avambraccio, ad esempio, si registrano cambiamenti di E_{se} pari a 5 mV. Variazioni si ottengono anche attraverso leggere estensioni della pelle (deformazioni orizzontali). La deformazione della pelle è quindi la maggiore fonte di artefatto da movimento.

Il rumore dovuto all'estensione della pelle può essere portato al di sotto di $0,2 \ mV$ praticando 10 fori di $0,5 \ mm$ di diametro attraverso la pelle. Inoltre un modo efficiente per eliminare questi artefatti è quello di operare una leggera abrasione della pelle o strappare degli strati con l'uso del nastro adesivo.

4.4 GEL PER ELETTRODI

4.4.1 DRY ELETTRODI

Per la registrazione del tracciato ECG in ambienti domestici, dove il paziente può non ricordare o non avere il tempo di applicare il gel prima dell'uso, sono stati creati appositi elettrodi detti dry electrode, che non richiedono l'uso di gel elettrolitici. Questi elettrodi oltre ad essere facili da usare, sono costituiti con metalli non corrosivi, come ad esempio l'acciaio inox, rendendoli lavabili e riutilizzabili. Sfortunatamente sono elettrodi altamente polarizzabili che danno luogo a tracciati poco accurati.

A causa dell'accumulo di sudore sotto l'elettrodo, si verifica una diminuzione dell'impedenza elettrodo-pelle. Searle e KifKup riportarono che tale diminuzione segue una legge poliesponenziale governata da due costanti di tempo, una veramente breve di circa 45 s e l'altra almeno 10 volte più lunga, 450 s. Data l'irregolarità superficiale della pelle, nella fase iniziale, c'è poco contatto tra essa e la piastra dell'elettrodo. Con l'accumulo del sudore però, aumenta l'area di contatto ed infatti viene registrato un rapido incremento del valore di C_{SP} . Il sudore umano, contenendo circa 0,1-0,4% di NaCl, funge da debole elettrolita. La seconda costante di tempo, quella più lunga, è indicativa invece di una diminuzione di R_{SP} in seguito alla progressiva idratazione della pelle.

4.4.2 SCOPO E CARATTERISTICHE DEL GEL

I gel o paste elettrolitiche servono:

- per creare un buon contatto elettrolitico tra l'elettrodo e la pelle del paziente;
- per facilitare il passaggio della carica nell'interfaccia elettrodo-elettrolita;
- per diminuire la grande impedenza dello strato corneo.

I gel dovrebbero possedere le seguenti proprietà:

- restare umidi per l'intera durata di vita utile e durante l'uso. Questo è ottenuto utilizzando materiali con un basso tasso di trasmissione di vapore acqueo ed includendo un umettente nel gel [è una sostanza che favorisce l'idratazione dell'epidermide attraendo l'umidità presente nell'aria e favorendo la ritenzione idrica];
- prevenire la nascita di microrganismi e muffe. Generalmente il gel contiene un battericida/funghicida e quando possibile devono essere disinfettati con raggi γ;
- causare una minima irritazione della pelle.

4.4.3 TIPI DI GEL

Esistono due particolari tipi di gel: i gel liquidi (paste, crema o gelatina) e gli idrogel.

I primi sono generalmente composti di: acqua, un addensante, un battericida, un sale ionico. Il sale è presente per assicurare una buona conducibilità elettrica.

Poiché la maggior parte degli ioni nei fluidi biologici e nel sudore sono sodio, potassio e cloro, per assicurarsi la biocompatibilità, i sali ionici contenuti nel gel sono NaCl e KCl, infatti, alte concentrazioni di questi sali sembrano essere maggiormente tollerate rispetto ad altre. Gli ioni servono anche ad abbassare l'impedenza della pelle ed inoltre una relativamente alta concentrazione di elettroliti decresce il valore della resistenza R_{CT} .

Il gel riempie totalmente la depressione tra la piastra dell'elettrodo e la superficie della pelle, così l'area conduttiva è massima. C_{SP} inizialmente aumenta rapidamente di valore, per poi rimanere relativamente costante (stesso effetto che si otteneva grazie al sudore nei dry electrode). Dopo l'applicazione dell'elettrodo, R_{SP} decresce pseudo esponenzialmente grazie al processo di diffusione degli ioni che rendono la pelle più conduttiva. E' stato notata tuttavia, che quando viene applicato un gel freddo sulla pelle, questo contrae i pori e così provoca un iniziale aumento di R_{SP} . Quando poi l'elettrodo e la pelle si sono riscaldati, essa torna a decrescere in funzione alla diffusione degli ioni. La costante di tempo per R_{SP} è inversamente proporzionale alla concentrazione di sali nel gel, un'alta concentrazione da luogo ad una diffusione di ioni nella pelle più rapida e di conseguenza una più rapida diminuzione di resistenza. Tuttavia, gel contenenti alte concentrazioni saline sono tollerati dalla pelle solo per pochi minuti. Infatti essi vengono utilizzati solo nelle registrazioni ECG sotto stress, dove c'è l'esigenza di una buona qualità del tracciato.

Un modo per ottenere velocemente una diminuzione di R_{SP} ed un incremento di C_{SP} , portandoli quindi al loro valore costante, è quello di strofinare la pelle con dei tamponi imbevuti di gel ad alta concentrazione. In questo modo si sforza il passaggio degli ioni negli strati della pelle, aumentando così la velocità del processo di diffusione. In figura si vede rappresentato quanto fino a qui specificato sulla dipendenza di R_{SP} dal tempo e dalla concentrazione di sali.



Figure 9: Variazioni della resistenza della pelle con il tempo in funzione alle differenti concentrazioni di sali nel gel ed all'abrasione della pelle.

Si può vedere anche come, grazie ad un processo di abrasione della pelle, ottenuto strofinandola con tamponi imbevuti di abrasivo od operando ripetute applicazioni e rimozioni di nastro adesivo, l'impedenza venga notevolmente ridotta [Questo si spiega perché lo strato corneo viene piano piano eliminato].

Per quanto riguarda gli idrogel, essi sono solidi e venivano inizialmente preparati utilizzando idrocolloidi naturali (come gomma Karaya, un polisaccaride ottenuto da alberi che crescono in India). Tuttavia, è stato osservato che l'uso di questi idroccolloidi naturali davano luogo a prestazioni variabili ed è per questo che sono stati sostituiti con idrocolloidi sintetici come il polivirene pirrolidone. I vantaggi maggiori nell'uso degli idrogel sono che essi provocano una minima irritazione, non sono soggetti alle proprietà dello strato corneo ed assicurano un ottimo contatto elettrico.

L'impedenza, R_{GEL} , varia con la composizione, la concentrazione e con la dimensione dello strato di gel. I gel liquidi sono in generale meno resistivi degli idrogel. I primi arrivano a valori di R_{GEL} compresi tra 0.5-500 Ω , utilizzando spessori di 0.3 cm ed aree di 3 cm², i secondi, per arrivare a valori di R_{GEL} compresi tra i 10-100 Ω devono utilizzare strati di spessore molto ridotto, 1 mm ed aree di 7 cm².

Un altro svantaggio degli idrogel è quello di non idratare attivamente la pelle.

4.5 ULTERIORI ACCORGIMENTI

Prima dell'applicazione degli elettrodi accade spesso che la superficie della pelle sia pulita utilizzando un batuffolo imbevuto di alcool. L'alcool serve ad eliminare alcune cellule morte dello strato corneo ed a rimuovere parte della componente lipidica (e quindi scarsamente conduttiva) della pelle. Tuttavia, quando si procede con questa tecnica si registra un iniziale aumento dell'impedenza della pelle dovuto alla deidratazione della pelle stessa. Ciò, di conseguenza, provoca una aumento anche degli artefatti da movimento. Utilizzando questa procedura assieme a gel liquidi però, ci consente di ottenere ottime prestazioni. Infatti, l'alcool facilita la penetrazione dei sali contenuti nel gel, registrando una rapida diminuzione dell'impedenza della pelle, ovvero come se il gel fosse stato applicato per diversi minuti.

4.6 IRRITAZIONE DELLA PELLE

Per garantire una minore irritazione della pelle sono stati svolti numerosi test clinici grazie ai quali sono state individuate le seguenti cause del problema.

• IRRITAZIONE PER CAUSE MECCANICHE: Per attaccare gli elettrodi alla pelle, vengono utilizzati dei nastri adesivi, i quali mettono in tensione la pelle causando così l'insorgenza dell'irritazione. Questa si verifica

anche quando avviene la rimozione del nastro, in particolare quando con l'accumulo di sudore si creano delle macerazioni sotto ad esso.

- IRRITAZIONE DA NASCITA DI BATTERI: Nastri ed elettrodi creano microambienti che possono favorire o inibire la nascita di microrganismi sotto di loro. Nastri che mostrano minime interferenze con la flora batterica della pelle sono quelli microporosi.
- IRRITAZIONE DOVUTA AL PASSAGIO DI CORRENTE ELETTRICA: Il passaggio di carica attraverso l'interfaccia pelle-elettrodo può provocare fenomeni di irritazione. Nel caso dell'ECG abbiamo il passaggio di deboli correnti, fino a circa 200 mA, che hanno un veramente piccolo potenziale di provocare irritazione. Tuttavia, l'uso prolungato di elettrodi costituiti da sensori in acciaio inox facilita questa insorgenza.
- IRRITAZIONE DA REAZIONI CHIMICHE ED ALLERGICHE: Quando il gel è posto in contatto con la pelle per un lungo periodo di tempo, si verificano degli arrossamenti e spiacevoli sensazioni di prurito dovuto alla scarsa traspirazione cutanea. Le cose cambiano considerevolmente se, prima dell'applicazione del gel, la pelle era stata abrasa. L'irritazione che ne consegue dipende dal grado di abrasione e dal livello di concentrazione di sali del gel. Più alta è la concentrazione di sali e più alto è il grado di abrasione, più velocemente si verificano prurito, arrossamento, dolore. Inoltre, i gel utilizzati devono mantenere livelli di pH prossimi al livello fisiologico.

5 ELETTRODI PER ECG

Per la misura del tracciato ECG si utilizzano i macroelettrodi. Sono generalmente divisi in due categorie principali:

- a contatto diretto: sfruttano per la misura l'interfaccia elettrodo-elettrolita;
- senza contatto: sfruttano l'accoppiamento capacitivo.

I più utilizzati sono sicuramente quelli del primo tipo.

Prima di esaminali nel dettaglio consideriamo un'ulteriore distinzione che influenza in modo significativo la scelta degli elettrodi più idonei per la misura dei biopotenziali.

5.1 ELETTRODI POLARIZZABILI E NON POLARIZZABILI

Esistono teoricamente due tipi di elettrodi: quelli perfettamente polarizzabili e quelli perfettamente non polarizzabili. Questo tipo di classificazione è dovuto a quello che succede quando una corrente passa tra l'elettrodo e l'elettrolita.

Come osservato in precedenza, quando una corrente faradica, i_{dc} , è applicata all'interfaccia elettrodo-elettrolita, si sviluppa una differenza di potenziale data dalla legge di Ohm e dovuta alla presenza di R_{CT} . L'elettrodo non si trova più al suo potenziale di equilibrio ma è polarizzato. Il grado di polarizzazione è dato da $R_{CT} * i_{dc}$.

Un elettrodo perfettamente polarizzabile dovrebbe avere un valore di R_{CT} tendente ad infinito poiché deve bloccare il passaggio di i_{dc} . L'impedenza dell'interfaccia è molto elevata e la corrente che fluisce attraverso essa è di tipo capacitivo (ELETTRODI POLARIZZABILI: la differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione non dipende dalla struttura dell'interfaccia ma, può essere arbitrariamente condizionata dall'esterno).

Un elettrodo perfettamente non polarizzabile dovrebbe avere un valore di R_{CT} pari a zero e quindi non porre resistenza al passaggio della corrente faradica. La totale impedenza dell'interfaccia risulta quindi molto bassa ed attraverso essa la corrente può passare liberamente senza richiedere dispendio di energia. Ne risulta che con tali elettrodi è possibile ottenere misure di biosegnali non attenuate e non distorte (ELETTRODI NON POLARIZZ-ABILI: la differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione dipende solamente dalla struttura dell'interfaccia, non dipende dall'azione di potenziali esterni).



Figure 10: Diagramma corrente-tensione per elettrodi polarizzabili e non polarizzabili ideali.

Entrambi questi tipi di elettrodi non sono realizzabili. Ogni corrente che fluisce attraverso l'interfaccia incontra un'impedenza faradica di valore finito che genera un sovrapotenziale. Un sistema di elettrodi caratterizzato da valori di R_{CT} veramente bassi e che quindi permette un passaggio di corrente con poco dispendio di energia e che genera bassi valori di η , è quindi assimilabile ad un sistema di elettrodi non polarizzabili. Tale sistema è ricercato per la misura di biopotanziali sulla superficie corporea.

5.2 ELETTRODI A PLACCA METALLICA

Gli elettrodi a placca metallica sono tra i primi ad essere stati utilizzati per le registrazioni diagnostiche del tracciato ECG. Sono costituiti da una semplice placca metallica ed il contatto tra l'elettrodo e la pelle è stabilito attraverso l'uso di un panno imbevuto di soluzione elettrolitica o gel.



Figure 11: Elettrodo a placca metallica a) per registrazioni sugli arti, b) per registrazioni su tutta la superficie corporea.

Il primo elettrodo in figura è utilizzato per registrazioni sugli arti. E' costituito di alpacca, detto anche argentone o argento tedesco (lega di argento e nichel). E' tenuto in contatto con il corpo attraverso un nastro elastico od adesivo. Questi elettrodi sono tutt'ora utilizzati anche se ad essi vengono preferiti elettrodi che meglio si adattano alla superficie corporea, assicurando così un migliore contatto.

Il secondo tipo di elettrodo in figura è invece molto usato per le registrazioni ECG sul torace. Il cavo per il collegamento all'elettrocardiografo è saldato alla superficie dell'elettrodo e per proteggere questa connessione è spesso utilizzato del materiale isolante, come resina epossidica o polivinilcloruro.

L'elettrodo è solitamente realizzato in argento ed uno strato di AgCl è depositato elettrolicamente sulla superficie di contatto. Accanto a quelli Ag-AgCl, si impiegano anche elettrodi in acciaio inox. L'Ag è rimpiazzato con AISI 304 o 316. La pasta contiene in questo caso sali a basso potenziale di corrosione, come citrato di potassio o potassio solfato (la formazione di celle galvaniche deve essere accuratamente evitata poiché esse creano potenziali irregolari rendendo così l'elettrodo polarizzato ed instabile). Gli elettrodi in acciaio inox sono più polarizzabili degli Ag-AgCl però, sono meno costosi e se usati su pazienti a riposo e per brevi periodi, mostrano un tracciato ECG relativamente buono.

Per mantenere l'elettrodo in posizione si può utilizzare del nastro chirurgico o dischi di plastica rivestiti da un composto adesivo.

5.3 ELETTRODI A SUZIONE

Uno dei primi elettrodi a suzione è stato sviluppato da Rudolph Burger nel 1932, il più famoso elettrodo a suzione in uso ancora oggi, è però stato sviluppato da Welch ed è rappresentato in figura.



Figure 12: Elettrodo a suzione.

E' costituito da un elettrodo metallico di forma cilindrica, una base è in contatto con la pelle e all'altra è collegato un bulbo di gomma. Tale bulbo viene premuto mentre l'elettrodo è tenuto in contatto con la superficie corporea. Il rilascio del bulbo di gomma provoca una pressione negativa che fissa l'elettrodo al corpo del paziente.

Sono utilizzati per le registrazioni delle derivazioni precordiali (sulla cassa toracica) grazie alla loro facile applicazione. Hanno inoltre il vantaggio di poter essere utilizzati su superfici irsute. Gli svantaggi sono che possono essere adoperati solo per registrazioni brevi poiché la pressione negativa può provocare l'insorgenza di fenomeni di irritazione della pelle ed inoltre sono utilizzabili solo per registrazioni dove il paziente si mantiene in posizione supina, il peso degli elettrodi provocherebbe un facile distacco in altre situazioni.

5.4 ELETTRODI FLOTTANTI

Gli elettrodi flottanti sono stati inventati per ridurre al minimo gli artefatti da movimento. In figura è rappresentato l'elettrodo a cappello.



Figure 13: Electrodo flottante a cappello.

Il componente che funge effettivamente da elettrodo, realizzato con un disco metallico di Ag rivestito di AgCl, è disposto in una cavità riempita di gel elettrolitico e posto in contatto con la superficie della pelle attraverso un anello di nastro biadesivo. Il vantaggio è che il gel non si muove rispetto al disco metallico eliminando così le perturbazioni meccaniche del doppio strato di carica.

5.5 ELETTRODI USA E GETTA

A partire da sottili fogli metallici, tipicamente in argento, sono stati prodotti elettrodi monouso. Una tipologia molto diffusa è quella riportata in figura.



Figure 14: Elettrodi metallici usa e getta.

Sono costituiti da un disco relativamente ampio di resina espansa, con un disco rivestito di argento su un lato, collegato ad un terminale, anch'esso rivestito di argento sul centro del lato opposto. Il disco di Ag funge da elettrodo e può essere rivestito di AgCl. Uno strato di gel elettrolitico ricopre l'elettrodo. Il disco plastico dal lato dell'elettrodo è rivestito di materiale adesivo compatibile con la pelle. L'elettrodo è protetto da un foglio a strappo e sigillato in confezioni che non permettono l'evaporazione della componente liquida del gel. Hanno nel complesso uno spessore ridotto per cui si adattano facilmente alla superficie corporea del paziente.

Sono utilizzati spesso per misure prolungate nel tempo, su pazienti ricoverati in terapia intensiva e per registrazioni ambulanti. Sono poco costosi, facili e veloci da utilizzare e riducono il rischio di infezioni.

5.5.1 ELETTRODI FLOTTANTI USA E GETTA



Figure 15: Elettrodo flottante usa e getta.

La struttura è sostanzialmente la stessa di quelli a piastra metallica, alla quale però, è stato aggiunto un sottile disco in resina espansa riempito di gel elettrolitico. Il disco in resina è saldamente collegato all'elettrodo metallico, fornendo così uno strato intermedio di gel tra la pelle e l'elettrodo. Gli artefatti da movimento sono ridotti poiché il disco è solidale con l'elettrodo metallico ed il gel è meccanicamente stabile all'interfaccia con l'elettrodo.

5.6 ELETTRODI FLESSIBILI

Gli elettrodi flessibili sono stati inventati per adattarsi al meglio alla superficie irregolare della pelle e ai cambiamenti a cui è soggetta durante la pratica di registrazione ECG con il risultato di minimizzare gli artefatti da movimento.

In figura è rappresentato un elettrodo flessibile costituito da un supporto in silicone drogato con particelle di carbonio, che gli conferiscono le proprietà elettriche necessarie.

Questa categoria di elettrodi è particolarmente importante per il monitoraggio sui neonati, quelli convenzionali infatti, non si adattano alla superficie corporea dei piccoli e a causa della loro pressione gli possono provocare delle ulcere. Inoltre, ogni volta che sono richieste analisi radiografiche, poiché oscurerebbero porzioni troppo ampie essi devono essere rimossi, fatto che aumenta la probabilità dell'insorgenza di irritazioni cutanee dovute a cause meccaniche.



Figure 16: Elettrodi flessibili.

Fu così che, nel 1973, Neuman ha sviluppato degli elettrodi realizzati con film sottile di Mylar (è il nome commerciale del polietilene tereftalato o polietilenteleftalato, fa parte della famiglia dei poliesteri è una resina termoplastica) spesso 13 μm sul quale vengono deposti Ag e AgCl. Il cavo di collegamento è legato al substrato in Mylar attraverso un adesivo conduttivo e uno strato approssimativamente di 1 μm è depositato sul collegamento e sul Mylar. Uno strato di AgCl è poi depositato per via elettrolitica.

I vantaggi sono quindi dati dal fatto che lo strato di Ag è talmente sottile da risultare trasparente ai raggi X e nel complesso la struttura è così flessibile da adattarsi perfettamente al corpo del neonato.



Figure 17: Elettrodi flessibili per neoneti.

5.7 ELETTRODI AD ACCOPPIAMENTO CAPACITIVO

Utilizzano come principio di funzionamento lo spostamento di carica piuttosto che il trasporto di carica attraverso il circuito. Sono costituiti da una strato metallico separato dalla pelle da un fine strato isolante. Il contatto con la pelle potrebbe anche non esserci, poiché ai fini dell'accoppiamento capacitivo basterebbe anche un sottile strato d'aria ma, si preferisce avere un contatto fisico per evitare variazioni di posizionamento nel corso della misura.

Lo strato dielettrico è costituito da alluminio, silicone, o tantalio ossidato.

5.8 WEALTHY

WEALTHY è uno strumento innovativo basato sull'utilizzo di fili conduttivi e piezoresistivi, con funzione di sensori ed elettrodi, integrati su di un indumento allo scopo di monitorare continuamente lo stato di salute delle persone. E' utilizzato per assistere le persone che soffrono di malattie cardiovascolari, soprattutto dopo la fase di riabilitazione post intervento o post crisi, per monitorare quei pazienti che presentano delle anomalie cardiache irregolari ai fini di individuare la cura ed il trattamento più idonei, può inoltre essere usato per assistere quelle figure professionali soggette a stress fisico e psicologico od occupate in ambienti nei quali la salute è a rischio.

Affinché sia possibile un monitoraggio continuo è necessario che gli strumenti atti a tale scopo si basino su di un'interfaccia di sensing confortevole, facile da usare, personalizzabile e che deve interferire il meno possibile sull'attività giornaliera del paziente concorrendo quindi all'obbiettivo principale, cioè quello di monitorarlo nella sua reale vita quotidiana.

L'idea di incorporare gli elementi di sensing nei tessuti rappresenta il fulcro del sistema. Sensori basati su fili piezoresistivi ed elettrodi basati su fili metallici permettono la realizzazione di di indumenti che possono essere indossati comodamente dal paziente in sostituzione dei suoi vestiti ordinari. Vengono perciò monitorati la respirazione, l'attività cardiaca e muscolare, la temperatura e poi tali informazioni vengono elaborate ed utilizzate o per ricavare tabelle contenenti i risultati dell'attività di monitoraggio (estrazione di parametri clinici), o per generare segnali d'allarme comunicati tempestivamente al sistema sanitario.

5.8.1 STRUTTURA E FUNZIONI

In figura sono rappresentate le varia funzioni di WEALTHY: la parte di sensing, condizionamento del segnale, elaborazione e trasmissione.



Figure 18: Funzioni di WEALTHY.

In pratica la parte di sensing è collegata ad un processore locale chiamato PPU (Portable Patient Unit), che si occupa dell'elaborazione locale dei dati raccolti e della loro trasmissione al sistema sanitario.

Molti segnali possono essere trasmessi non elaborati al sistema di monitoraggio centrale dove possono essere analizzati off-line, altri invece, subiscono una prelaborazione per l'estrazione di alcuni parametri d'interesse (quindi direttamente nella PPU). Questo è il caso del segnale ECG, esso è campionato a 250 Hz dal PPU, attraverso l'elaborazione locale vengono estratti la frequenza cardiaca e la durata del complesso QRS (in modo molto accurato visto la frequenza di campionamento). Allo scopo di decrescere la quantità di dati da trasmettere via GPRS, si attua un processo di decimazione ottenendo un tasso di campionamento pari a 100 Hz. L'ulteriore elaborazione viene fatta off-line dal sistema di monitoraggio centrale, vengono prelevati i livelli dell'onda T rispetto l'onda R, l'area dell'onda T, viene svolta un'analisi spettrale. L'attività respiratoria e muscolare viene campionata a 16 Hze trasmessa inalterata.

Il PPU è progettato per essere semplice da utilizzare. E' costituito da due LEDs ed un cicalino con lo scopo di avvisare l'utente e un bottone per permettere a lui stesso di lanciare messaggi d'allarme.

La trasmissione dei dati avviene in tempo reale e segue il protocollo standard (TCP/IP) per la comunicazione GPRS.

5.8.2 REALIZZAZIONE: GLI ELETTRODI

Gli elettrodi sono costituiti da due fili di acciaio inossidabile attorcigliati attorno ad un filo di viscosa. Essi sono lavorati a maglia usando una tecnica d'intarsio tubolare per ottenere una doppia faccia, dove la parte esterna è non conduttiva per isolare l'elettrodo dall'ambiente circostante. Il resto dell'indumento è fatto sempre in viscosa.

Per migliorare la qualità del segnale elettrico quando il paziente è in movimento, viene utilizzata una membrana di idrogel (diventa un fattore cruciale quando il paziente sta svolgendo attività fisica). I miglioramenti sono dovuti al fatto che la membrana è appiccicosa da entrambi i lati favorendo il contatto tra il tessuto e la pelle ed inoltre contenendo ioni favorisce il transito della corrente. Gli stessi miglioramenti si verificano in presenza di forte sudorazione: il tessuto bagnato aderisce maggiormente alla pelle e anche il sudore contiene ioni. Inoltre, la presenza della membrana di idrogel rende l'indumento più confortevole poiché essa va a ridurre la sensazione di rugosità del tessuto dovuta alla presenza del 30% di metallo in esso.

Invece, la fibre piezoresistive, realizzate utilizzando lycra (fibra sintetica di poliuretano, molto usata per elasticizzare i tessuti) rivestita con carbonio caricato in gomma e fili conduttivi, vengono utilizzate per indagare l'attività respiratoria. Presentano comportamenti e proprietà differenti in base alla direzione dello sforzo e della deformazione applicata, infatti, vengono svolti dei test, per ottenere il migliore compromesso tra sensibilità e stabilità, per decidere l'orientamento più appropiato nell'indumento di tali fibre.

WEALTHY utilizza un'ulteriore strategia per misurare l'attività respiratoria cioè la tecnica pneumografica (registrazione della frequenza e della profondità dei movimenti respiratori). Quattro elettrodi sono posizionati sul torace: i due esterni sono utilizzati per immettere una corrente ad alta frequenza, mentre i due interni registrano la variazione di tensione dovuta alla variazione dell'impedenza delle fibre causata dai movimenti toracici.

Per le connessioni vengono utilizzati gli stessi fili metallici che costituiscono gli elettrodi.

Per quanto riguarda la realizzazione, lo schema dei sensori è implementato sul tessuto a maglia e poi attraverso l'uso di modelli è possibile cucire la stoffa in modo tale che i sensori occupino la posizione desiderata.

In figura sono rappresentate le posizioni dei sensori.



Figure 19: E+W, Einthoven e Wilson (derivazioni bipolari e unipolari); R, riferimento; P, derivazioni precordiali; B, sensori attività respiratoria.



Figure 20: Sensori di movimento, posizione degli elettrodi per l'impedenza pneumografica.

Come si può notare, l'indumento è elastico per adattarsi perfettamente alla superficie corporea e gli elementi conduttivi sono integrati nel tessuto per assicurare una perfetta comodità durante la registrazione dei segnali.

5.8.3 CERTIFICAZIONE

Numerosi esperimenti sono stati condotti dall'ospedale San Raffaele di Milano per valutare l'attendibilità dei risultati ottenuti tramite WEALTHY.

A dei pazienti è stato chiesto di indossare questo sistema mentre dormivano e riposavano, camminavano e svolgevano normali attività giornaliere ai fini di rilevare pregi e difetti dell'indumento (comodità/ingombro, facilità/difficoltà nell'indossarlo, ecc...). Tutti i dati raccolti sono stati favorevoli all'utilizzo del sistema.

Altri test si basano sul confronto tra i risultati ottenuti con WEALTHY e quelli ottenuti con elettrodi standard. Le acquisizioni avvengono in modo simultaneo da entrambi i sistemi (gli elettrodi standard venivano posizionati il più vicino possibile agli elettrodi tessuti sull'indumento).

L'acquisizione dell'ECG in più di una direzione da la possibilità di selezionare per l'analisi il tracciato più significativo, cioè quello affetto dal minor numero possibile di artefatti da movimento.

Un confronto tra le derivazioni precordiali V2 e V5 registrate con i due sistemi è rappresentato in figura.



Figure 21: Confronto delle derivazioni precordiali V2 e V5 con WEALTHY(fabric) e standard elettrodi.

A prima vista si può notare che non c'è una significativa differenza tra i tracciati ottenuti dai due sistemi. Attraverso algoritmi per l'estrazione dei principali parametri clinici sono state confermate le ottime prestazioni di WEALTHY, prestazioni confermate anche dall'analisi spettrale.



Figure 22: Analisi spettrale delle derivazioni precordiali V2 e V5 con WEALTHY e elettrodi standard. La differenza nell'ampiezza (derivazioneV5) è dovuta alla sola differente posizione degli elettrodi.

5.9 ELETTRODI ATTIVI IN TESSUTO NON TESSUTO

Un ulteriore tipo di elettrodo è quello denominato elettrodo attivo in tessuto non tessuto(una specie di feltro). Grazie alle proprietà di tale materiale è così possibile inserire in modo confortevole l'elettrodo attivo nei vestiti permettendo la registrazione elettrocardiografica per un lungo periodo di tempo ed in qualsiasi situazione.

L'obbiettivo principale di tali elettrodi è quello di limitare le interferenze dovute alla linea di rete (60 o 50 Hz) e di diminuire gli artefatti da movimento. I test effettuati infatti, dimostrano che si riescono a rilevare tracciati ECG buoni anche quando il paziente sta svolgendo una intensa attività fisica.

5.9.1 STRUTTURA E REALIZZAZIONE

Un modo per prevenire le interferenze dovute alla linea elettrica è quello di avere un'impedenza dell'elettrodo il più bassa possibile. Il ruolo degli elettrodi attivi è quello di prelevare il segnale garantendo una bassa impedenza d'uscita, riducendo così i disturbi elettrici e meccanici. Essi sono realizzati inserendo nell'interfaccia del circuito del sensore un amplificatore a buffer, un inseguitore di tensione. Lo schema del circuito è quello rappresentato in figura:



Figure 23: Diagramma schematico di un elettrodo attivo.

Come si vede dal punto di vista elettrico è richiesto un amplificatore operazionale in configurazione da inseguitore di tensione, cha ha alta impedenza d'ingresso, due resistenze ed un condensatore. Il tutto è posizionato vicino al trasduttore.

In passato non venivano presi in considerazione, perché oltre a richiedere una linea di alimentazione che rendeva la fabbricazione dell'elettrodo più complessa, i prototipi venivano implementati su supporti rigidi che non si adattavano alla superficie corporea, richiedevano colle od adesivi per rimanere in posizione ed inoltre non erano facilmente integrabili nei vestiti oltre ad essere non confortevoli per il paziente.

Invece, ora, il circuito in figura, viene integrato in un substrato di tessuto non tessuto assieme al trasduttore. Il materiale scelto è l'Evolon, un non tessuto commercialmente disponibile, resistente, che ha una superficie liscia con fibre aventi uno spessore di circa 2 μm di diametro. La struttura complessiva del materiale è realizzata con l'alternanza di fibre di poliestere e nylon, legate attraverso processi di idroaggrovigliamento per ottenere un materiale flessibile, stabile, lavabile, morbido e liscio. Il tessuto è inoltre non estensibile ed è inoltre facilmente stampabile, in modo tale che l'inchiostro d'argento, che andrà a costituire la parte conduttiva, penetri nelle fibre.



Figure 24: Implementazione dell'elettrodo attivo con i due strati collegati allo stesso supporto.

In figura è rappresentata la struttura dell'elettrodo implementata in un unico substrato di Evolon, dove un lato costituisce la parte del trasduttore (top layer), l'altro la parte contenente il circuito (botton layer). Il percorso ad alta impedenza tra il trasduttore e l'amplificatore è estremamente breve, requisito essenziale per garantire l'immunità al rumore.

Un primo step per la realizzazione dell'elettrodo è quello di trattare entrambe le superfici con materiale isolante per ritardare la penetrazione dell'inchiostro, diversamente infatti, esso penetra a seconda dello spessore della fibra andando a creare dei cortocircuiti non desiderati tra i due strati. In più, questo trattamento rende le superfici del tessuto più lisce.

Dopo il trattamento delle superfici, il trasduttore $(3 \ cm \ge 3 \ cm)$ viene stampato a mano con l'inchiostro su una parte del supporto, dall'altra viene attaccato l'amplificatore operazionale al tessuto con una super colla e poi vengono stampate sempre con l'inchiostro le linee di conduzione del segnale e dell'alimentazione (spessore 5 mm). Prima della realizzazione delle linee però vengono anche montate le resistenze ed il condensatore. In seguito viene operato un foro di 1 mm per collegare, attraverso una colata d'inchiostro, lo strato del trasduttore alla resistenza d'ingresso dell'amplificatore operazionale. Fili flessibili ed isolati sono legati ai punti finali delle linee conduttive del segnale, della messa a terra, dell'alimentazione. Poi questo strato che contiene il circuito è rivestito di materiale dielettrico per prevenire cortocircuiti.



Figure 25: (a) Parte del trasduttore. (b) Parte del circuito. (c) Parte del circuito con i fili di connessione.

Per proteggere il circuito inoltre, viene utilizzato un ulteriore strato flessibile sempre in non tessuto. L'elettrodo nel complesso è rappresentato in figura.



Figure 26: Electrodo attivo nel complesso.

6 STANDARD PER ELETTRODI

L'associazione per l'avanzamento della strumentazione medica (AAMI), sancisce delle restrizioni sia elettriche che di altra natura per la costruzione e l'uso di apparecchiature mediche, al fine di restare all'interno di accattabili livelli di sicurezza ed efficacia.

Qui di seguito si riportano le specifiche imposte per elettrodi standard usa e getta per ECG [ANSI/AAMI EC12(2000)].

- IMPEDENZA: Il valore medio dell'impedenza a 10 Hz di 12 coppie di elettrodi collegati gel-gel, ad un livello di corrente impressa non superiore ai 100 μA_{p-p} , non deve superare i 2 $k\Omega$. Elettrodi a bassa impedenza sono adottati per evitare l'attenuazione e la distorsione del segnale e per minimizzare le interferenze della rete (50-60 Hz). Impedenze d'elettrodo elevate possono dare luogo a gravi ustioni quando questi sono utilizzati in presenza di scariche da defibrillatore. Poiché abbiamo riscontrato che l'impedenza della pella da un forte contributo sull'impedenza complessiva, gli Standard Committe hanno deciso che, un limite accettabile dell'impedenza dell'impedenza dell'impedenza di scariche da defibrillatore non eccessivo.
- OFFSET DI TENSIONE: Dopo un periodo di stabilizzazione, 60 s, una coppia di elettrodi collegati gel-gel, non deve presentare una tensione di offset maggiore di 100 mV. Idealmente, il potenziale di tutte le coppie di elettrodi dovrebbero essere identiche e quindi il loro contributo alla registrazione dovrebbe elidersi. Tuttavia ciò non accade a causa di leggere differenze nel metallo, nel gel e nel sito della pelle stessa. Se la complessiva differenza di potenziale tra elettrodo e pelle è superiore ai 300 mV, l'amplificatore potrebbe saturare e noi non osserviamo più il tracciato ECG. il limite massimo accettabile è stato posto così a 100 mV, limite che meglio interpreta risultati su test in vivo.
- INSTABILITA' DELL'OFFSET E RUMORE INTERNO: Dopo il primo periodo di stabilizzazione (60 s), una coppia di elettrodi connessi gel-gel, non dovrebbero generare una tensione superiore ai 150 μV_{p-p} in banda passante da 0.15 a 100 Hz per i 5 minuti seguenti il periodo di stabilizzazione. Questo standard è connesso al problema dell'allontanamento della baseline, la quale introduce a bassa frequenza dei componenti nel biosegnale monitorato che rendono difficile un'analisi accurata. La Task Force dell'American College of Cardiology, sigla che il tasso di deriva della baseline deve essere inferiore ai 400 $\mu V s^{-1}$. Sono stati riscontrati dei problemi nel verificare una correlazione tra i test fatti in vivo, analizzando cioè la risposta ad elettrodi posti in contatto con pelle umana e quelli ottenuti con elettrodi posti gel-gel. Così è stato trovato un limite di 150 $\mu V s^{-1}$ dividendo i 400 $\mu V s^{-1}$ per 2,5 considerando questa costante come il massimo fattore di fluttuazione del potenziale della pelle rispetto a quelle dell'interfaccia elettrodo-gel. Si tratta chiaramente di una semplificazione.
- RECUPERO DA SOVRACCARICO DA DEFIBRILLATORE: Cinque secondi dopo la scarica del defibrillatore, il valore assoluto del potenziale di polarizzazione di una coppia di elettrodi connessi gel-gel dovrebbe non superare i 100 mV. Anche durante i 30 s seguenti, il tasso di carica residuo del potenziale di polarizzazione dovrebbe non essere superiore ai $\pm 1mVs^{-1}$. E' importante che un medico, dopo aver defibrillato il paziente, sia in grado di vedere il tracciato ECG entro 5-10 s al fine di valutare l'efficacia dell'impulso fornito e per decidere se ne è necessario un altro. La tensione di offset, che aumenta drasticamente in seguito all'impulso, deve quindi tornare al di sotto dei 300 mV entro 5 s dopo la scarica. Ancora una volta, utilizzando il fattore 2,5 per rappresentare meglio i test in vivo, questo requisito si traduce in una necessità di avere una tensione di offset inferiore ai 100 mV dopo 5 s in seguito ad una sovratensione di 2 mC. Dopo i primi 5 s la traccia ECG, non solo deve essere visibile sul monitor, ma deve essere anche clinicamente utile quindi, dettagliata e precisa. Da qui la precisazione che la tensione di offset non deve derivare nel tempo più di $\pm 1mVs^{-1}$.
- TOLLERANZE SULLA CORRENTE DI BIAS: I cambiamenti nella tensione di offset per una coppia di elettrodi connessi gel-gel non dovrebbero essere superiori a 100 mV quando una corrente continua di 200 mA è applicata per un periodo di tempo indicato dal costruttore e di solito non inferiore alle 8 h. Quando una corrente continua attraversa l'interfaccia elettrodo- elettrolita, il potenziale dell'elettrodo devia dal suo valore di equilibrio e l'elettrodo è polarizzato. Se la corrente scorre per un lungo periodo di tempo, i reagenti si

esauriscono causando una ulteriore deriva del potenziale dell'elettrodo andando ad oltrepassare i limiti imposti all'ingresso dell'elettrocardiografo. Il livello di corrente tollerabile è quindi posto a 200 mA.

• CONSIDERAZIONI: Va tenuto in considerazione che gli standard AAMI sono stati redatti su prove che vanno ad indagare l'interfaccia elettrodo-gel. Risultati estesi per l'uso in vivo, che quindi vanno a considerare l'interfaccia gel-pelle, sono stati semplicemente dedotti in base alle conoscenze sull'interfaccia stessa.

7 BIBLIOGRAFIA

- "Encyclopedia of medical devices and instrumentation" , John G. Webster, vol 1, prima edizione, Wiley-Interscienze;
- "Encyclopedia of medical devices and instrumentation" , John G. Webster, vol 1, seconda edizione, Wiley-Interscienze;
- "Medical instrumentation, Application and design", John G. Webster, cap. 4-5, quarta edizione, John Wiley&Sons;
- "Sensori per misure biomediche", Danilo de Rossi, Arti Ahluwalia, Alberto Mazzoldi, Danilo Pede, Enzo Pasquale Scilingo, cap. 5, collana di ingegneria biomedica 10, Patron editore;
- "Strumentazione biomedica: progetto ed impiego dei sistemi di misura", Guido Avanzolini, cap. 8, collana di ingegneria biomedica 4, Patron editore;
- "Biomateriali: introduzione allo studio dei materiali per uso biomedico", Carlo di Bello, cap. 5, collana di ingegneria biomedica 9, Patron editore;
- IEEE transactions on information technology in biomedicine, vol 9, no. 3, September 2005, "A Wearable Health Care System Based on Knitted Integrated Sensor", Rita Paradiso, Giannicola Loriga, Nicola Taccini;
- "First Results with the Wealthy Garment ElectroCardiogram Monitoring System", L. Bourdon (CRSSA, Grenoble, France), S. Coli (San Raffael Hospital, Milano, Italy), G. Loriga (Smartex, Novacchio, Italy), N. Taccini (Smartex, Novacchio, Italy), B. Gros (CSEM, Neuchatel, Switzerland), A. Gemignani (University of Pisa, Pisa, Italy), D. Cianflone (San Raffael Hospital, Milano, Italy), F. Chapotot (CRSSA, Grenoble, France), A. Dittmar (INSA, Lyon, France), R. Paradiso (Smartex, Novacchio, Italy), IEEE Computers in Cardiology 2005; 615-618;
- IEEE transactions on information technology in biomedicine, vol 9, no. 3, September 2005, "Flexible Technologies and Smart Clothing for Citizen Medicine, HomeHealthcare, and Disease Prevention", Fabrice Axisa, Pierre Micheal Schmitt, Claudine Gehin, Georges Delhomme, Eric McAdams, and André Dittmar;
- "The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface", E. T. McAdams, A. Lackermeler, J. A. McLaughlin & D. Macken, The Northern Ireland Bio-Engineering Centre, University of Ulster at Jordanstown, Co. Antrin, N. Ireland, BT37 OQB, UK, J. Jossinet, INSERM Unit 281, 151 Cours Albert Thomas, 69424 Lyon, Cedex 03; France, Biosensor&Bioelectronics 10 (1995) 67-74;
- "Electrode polarization impedence and measurements in biological materials", H. P. Schwan, The Moore School of Electrical Engineering, Electromedical Division, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, Annals New York Academy of Sciences;
- "Linear AC Electrode Polarization Impedence at Smooth Noble Interfaces", Joseph F. DeRosa, member, IEEE, and Richard B. Beard, member, IEEE;
- "Historical Evolution of Circuit Models for the Electrode-Electrolyte Interface", L. A. Geddes, Hillenbrand Biomedical Engineering Center, Purdue University, West Lafayette, IN, Annals of Biomedical Engineering, Vol. 25, pp. 1-14, 1997;
- "Minimizing Electrode Motion Artifact by Skin Abrasion", Hak W. Tam, member, IEEE, and John G. Webster, senior member, IEEE;
- IEEE transactions on biomedical engineering, vol. 55, no. 1 January 2008, "Nonwoven Fabric Active Electrodes for Biopotential Measurement During Normal Daily Activity", Tae-Ho Kang, Carey R Merritt, Edward Grant, Senior Member, IEEE, Behnam Pourdeyhimi, and H.Troy Nagle, Fellow, IEEE;

- Standards for Biosignal Monitoring Electrodes, Standards for Disponsable ECG Electrodes. ANSI/AAMI EC 12 (2000);
- www.biomedica.unica.it;
- www.wikipedia.it;
- www.fisicamente.net;
- www.treccani.it/enciclopedia;