

Detección de explosivos mediante micropalanca de silicio funcionalizadas con materiales nanoporosos

Ismael Pellejero, Mario Miana, M. Pilar Pina

Resumen: En el campo científico-tecnológico, el desarrollo de dispositivos capaces de realizar análisis objetivos de muestras gaseosas con unas prestaciones similares al sentido del olfato que poseen humanos y animales es un tema de indudable interés. Entre los componentes de estas “narices electrónicas”, las zeolitas y otros materiales nanoporosos pueden desempeñar un papel relevante gracias a sus propiedades de adsorción específica y catalítica. Este artículo aborda el diseño, simulación y fabricación de micropalanca de silicio funcionalizadas con zeolitas; así como su aplicación como sensores másicos de gas, en particular de explosivos de la familia de nitroderivados. Incluye ejemplos de detección de *o*-nitrotolueno en fase gas por debajo de 100 ppmV, que ponen claramente de manifiesto las ventajas derivadas del empleo de zeolitas como elementos de reconocimiento molecular.

Palabras clave: Microfabricación, micropalanca, detección de explosivos, zeolitas, interacción fluido-estructura.

Abstract: Nowadays, there is a great interest to develop new microdevices that mimic mammalian olfaction system to carry out reliable trace chemical analysis of gas mixtures. Among the components of these “electronic noses”, zeolites and other nanoporous materials could play a crucial role due to their specific adsorption and catalytic properties. This paper deals with the design, simulation and fabrication of silicon microcantilevers modified with zeolites. In a step further, their deployment as mass sensors for nitroderivate- explosives detection has been successfully attempted. Some examples on *o*-nitrotoluene sensing at low ppm level highlight the benefits imposed by the use of zeolites as molecular recognition elements.

Keywords: Microfabrication, microcantilever, explosive detection, zeolites, fluid-structure interaction.

Introducción

Un explosivo se puede definir como un material que, después de la iniciación apropiada (del fuel o combustible en presencia del agente oxidante), experimenta una reacción de descomposición muy rápida y automatizada, que da lugar a una elevada liberación de calor y a la formación súbita de una onda de presión. Los nitroderivados constituyen la familia más común de los explosivos, donde el agente oxidante es el grupo $-NO_2$. Dentro de esta familia se distinguen tres categorías: nitroarenos [trinitrotolueno (TNT) y ácido pícrico], nitroaminas (ciclotrimetilentrinitramina, RDX) y nitratos de ésteres (nitroglicerina y pentrita).

En el ámbito de la seguridad y defensa, la identificación y cuantificación de explosivos “in situ” y en tiempo real es uno de los retos tecnológicos pendientes de resolver en el siglo XXI.¹ Los desafíos en este ámbito están relacionados con la amplia variedad de sustancias explosivas existentes, incluyendo los artefactos explosivos improvisados (*Improvised Explosive Devices*, IEDs). Muchas de ellas son difíciles de detectar en fase vapor debido a su baja presión de vapor (entre 10^{-7} y 10^{-2} Pa a 25 °C), que puede ser reducida por un factor de 1000 mediante un apropiado sellado o enmascaramiento en matrices poliméricas.²

Si bien los fabricantes de explosivos incorporan en la formulación de los mismos sustancias relativamente volátiles o “taggants” (2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano $P_v = 0,28$ Pa a 25 °C; *o*-nitrotolueno $P_v = 20$ Pa a 25 °C) que facilitan su identificación para controlar su tráfico ilegal; los cada vez más frecuentes artefactos explosivos improvisados (IEDs) caen fuera de esta categoría.

En teoría, cualquier esquema de análisis químico podría ser utilizado, y de hecho, casi todos los métodos instrumentales conocidos ya han sido investigados para la detección de explosivos.³ Sin embargo, muchos de los análisis clásicos no son aplicables debido al tiempo requerido, y solamente son usados como ensayos de confirmación a posteriori. Los métodos que deben ser utilizados son aquellos que permiten la detección en tiempo real, como pueden ser los rayos X, el detector de captura de electrones (*Electron Capture Detector*, ECD), la espectrometría de masas, la espectrometría de campo de iones, la espectrometría de movilidad de iones (*Ion Mobility Spectrometry*, IMS) o la espectroscopia de descomposición inducida por láser (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS). Sin embargo, todos estos presentan restricciones económicas y problemas de operación y manejo. En la actualidad, el método más eficaz y



I. Pellejero¹



M. Miana²



M. P. Pina^{1,3}

¹ Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, Edificio I + D, 50018 Zaragoza

² Desarrollo y Servicios Tecnológicos, Instituto Tecnológico de Aragón, Mara de Luna 7, 50018 Zaragoza

³ Centro de Investigación en Red de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN) Zaragoza

C-e: ismapel@unizar.es; mmiana@ita.es; mapina@unizar.es

Recibido: 25/01/2013. Aceptado: 23/05/2013.

eficiente para la detección de explosivos es el empleo de perros adiestrados.⁴ Sin embargo, la variación del comportamiento del animal con el tiempo y con la carga de trabajo constituye una seria limitación en su rendimiento. En consecuencia, numerosos grupos de investigación están orientando sus esfuerzos al desarrollo de plataformas multisensoras innovadoras, rápidas y eficaces, con un principio de funcionamiento similar al olfato de los perros para garantizar la detección temprana de explosivos.^{5,6} Estos sistemas se denominan “narices electrónicas” y están constituidos por multitud de sensores poco específicos donde se combinan principios de transducción muy variados con el mismo fin. Como resultado del conjunto, se obtiene una huella característica de la mezcla gaseosa; que mediante técnicas adecuadas de procesamiento de señal permite la identificación y cuantificación de las sustancias que se persiguen.

Ninguno de los métodos de detección investigados hasta la fecha resuelve simultáneamente los problemas de sensibilidad, selectividad, fiabilidad y velocidad de detección que se requieren para una “nariz electrónica”. A pesar de la inclusión de “etiquetas químicas” en la formulación de los explosivos, sigue siendo necesario un nivel de detección realmente bajo, a nivel de trazas. Para considerar a un método de detección como eficaz, éste debe ser capaz de detectar concentraciones por debajo de 1 ng/l. Además, se busca que los métodos tengan bajo consumo de energía, sean de bajo coste, portátiles y fáciles de manejar. En este sentido, los avances logrados en micro y nanofabricación en el campo de los sensores químicos durante la última década han sido realmente excepcionales, dando lugar a una reducción continua de los límites de sensibilidad y a dispositivos sencillos, baratos y fáciles de integrar en multiplataformas de distintos sensores.^{6,7} Entre los tipos de transductores destacan las micropalanca, dada la alta sensibilidad que se puede obtener, de hasta atogramos, y la versatilidad de modos y formas de detección y actuación tanto en el modo dinámico como de medida de la deflexión.^{8,9}

Aparte de la sensibilidad, la selectividad del sensor es el otro parámetro fundamental para la selección del dispositivo. Es decir, el sensor debe ser capaz de discriminar entre los explosivos y la gran variedad y cantidad de sustancias volátiles que acompañan a la mayoría de los viajeros de hoy en día (cosméticos, perfumes, telas sintéticas...) Para aportar la selectividad necesaria en la detección de explosivos se requieren recubrimientos o funcionalizaciones específicas. Estos receptores deben proporcionar al sensor la especificidad deseada. Por ejemplo, para la detección de TNT se han reportado en la literatura recubrimientos de anticuerpos altamente específicos en sensores de fibra óptica,¹⁰ metaloporfirinas¹¹ como recubrimientos en microbalanzas de cuarzo (*Quartz Crystal Microbalances*, QCMs); aminoración de la superficie de nanohilos de silicio¹² y otros recubrimientos específicos normalmente de base polimérica¹³ sobre diferentes tipos de transductores.

Dentro de las distintas posibilidades de recubrimientos funcionales, la estrategia seguida en este trabajo para dotar de sensibilidad y selectividad a las micropalanca resonantes de Si actuando como sensores de masa ha consistido en la utilización de materiales nanoporosos, concretamente zeolitas y materiales relacionados¹⁴. Con este fin, los materiales nanoporosos específicos se han depositado en la superficie de los transductores mecánicos con el objeto de servir como destino-sorbente de la especie deseada-sorbato.

Recubrimientos porosos nanoestructurados

Existe una amplia variedad de materiales nanoporosos que pueden ser utilizados en la funcionalización de sensores. Los materiales zeolíticos destacan entre los más relevantes debido a sus excelentes propiedades de adsorción específica, tamizado molecular, catalíticas, así como, por su alta estabilidad térmica y química.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos con canales y cavidades dentro de los cuales pueden alojarse moléculas de agua y cationes de compensación como Na⁺, K⁺ y Ca²⁺. La estructura zeolítica consta de un esqueleto cristalino resultante de la combinación tridimensional de tetraedros TO₄ (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co...), generalmente Si o Al, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno. La densidad estructural de este tipo de materiales microporosos puede definirse como el número de tetraedros por cada 1000 Å³, de tal manera que sólo se consideran de tipo zeolítico aquellas estructuras que tienen una densidad estructural entre 11,1 y 21. Este esqueleto cristalino forma canales y cavidades de tamaño nanométrico en los que se alojan los cationes de compensación, moléculas de agua y otros adsorbatos o sales. La superficie interna de estos materiales es mucho mayor que la externa debido precisamente a la presencia de estos canales microporosos abiertos que permiten la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que le rodea. Esta transferencia está gobernada por el diámetro de poro que limita el acceso a aquellas moléculas con tamaño superior al determinado por la estructura de canales y cavidades característica de cada estructura zeolítica. De este fenómeno derivan las propiedades de las zeolitas como tamices moleculares.

En general, la estructura y la composición química de las zeolitas son las dos variables principales que definen sus propiedades físico-químicas. Entre éstas destaca su elevada superficie específica, del orden de 300-700 m²/g, que deriva de su estructura ordenada y microporosa (tamaño de poro inferior a 1,2 nm) y que es la responsable de su capacidad de adsorción y de tamizado molecular. Al mismo tiempo, las propiedades de adsorción para una misma estructura zeolítica pueden ajustarse mediante su composición química: relación Si/Al y naturaleza de los cationes de compensación. De esta forma es posible modular la selectividad o afinidad de adsorción hacia determinadas sustancias (hidrofobicidad o hidrofiliidad). Otro de los rasgos distintivos es la capacidad de intercambio de los cationes de compensación de la red cristalina que permite modular la distribución de cargas dentro de los poros, las propiedades ácido-base, o les dota de propiedades catalíticas.

La Figura 1 ilustra la correlación existente entre las propiedades de algunas de las zeolitas más comunes y algunos vapores y moléculas gaseosas. En particular, para las zeolitas se muestra el tamaño de canal y relación Si/Al, que le dará el carácter hidrófilo o hidrófobo anteriormente mencionado. En los ejes secundarios se representa la inversa del momento dipolar y el diámetro cinético de algunas moléculas. Así pues, el o-nitrotolueno (*o*-MNT) con un carácter polar elevado ($\mu_D = 3,9$ D) está más atraído por zeolitas hidrófilas, es decir, aquellas que presenten una baja relación Si/Al. Sin embargo, el diámetro cinético de esta molécula,

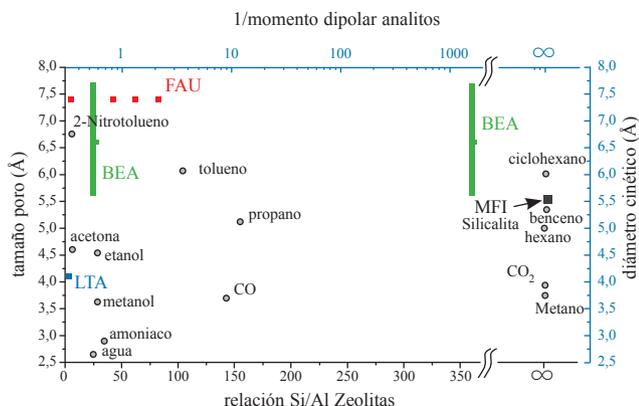


Figura 1. Correlación entre las propiedades de las zeolitas más comunes y algunas moléculas gaseosas representativas.

impide su adsorción en la superficie interna de zeolitas con estructura LTA (tamaño de poro inferior a 0,45 nm); en cambio sí lo haría en una estructura BEA o FAU (tamaño de poro en torno a 0,7 nm). Este gráfico puede ser utilizado para determinar a priori qué zeolitas son adecuadas para la detección preferencial de unos compuestos frente a otros coexistentes en una mezcla real.

En los últimos años se han producido avances significativos en la síntesis de nuevos sólidos porosos nanoestructurados, tanto microporosos <2 nm, como mesoporosos <50 nm, con estructuras ordenadas, denominados “porous-tailored materials”. Muchos de estos nuevos tamices moleculares no forman parte de la familia de las zeolitas dada su composición, pero debido a sus propiedades y características similares, comúnmente se relacionan con ellas, de modo que en algunos casos se les denomina pseudozeolitas o zeotipos. El logro de estos nuevos materiales ha pivotado sobre el éxito en el control del tamaño, forma y uniformidad de los poros que definen la estructura. Dentro de estos destacan los materiales microporosos derivados de la combinación de estructuras octa-penta-tetra coordinadas (OPTs), entre los que destaca la familia de los titanosilicatos (ETS-10 y la ETS-4);¹⁵ y los de poro grande resultado de la sustitución de Si y Al por otros metales (AIPOs, SAPOs, GaPOs, MeAPOs).¹⁶ Paralelamente han surgido los materiales deslaminados¹⁷ caracterizados por una distribución de poros bimodal, las estructuras porosas metal-orgánicas (MOFs)¹⁸ de estabilidad térmica limitada y la familia de materiales mesoporosos ordenados M41S¹⁹ tipo MCM y SBA.

Todas estas propiedades y el conjunto tan amplio de estructuras zeolíticas y nuevos materiales relacionados, así como las posibilidades de modificación de las propiedades químicas de una misma estructura, han hecho que los campos de aplicación industrial y de investigación de estos nuevos materiales nanoporosos hayan crecido de manera considerable. A nivel industrial destacan las aplicaciones en catálisis, en separación y purificación de gases y en procesos de intercambio iónico. Entre las aplicaciones de vanguardia destacan aquellas que se encuentran enmarcadas en la pequeña y micro escala.²⁰

La Figura 2 es un completo esquema de las nuevas posibilidades que surgen del cambio de escala y que están siendo estudiadas en el grupo de investigación NFP (Nanostructured



Figura 2. Esquema de las diferentes aplicaciones emergentes para recubrimientos zeolíticos en el ámbito de la microescala (adaptado de ref. 20,b).

Films and Particles) del Instituto de Nanociencia de Aragón INA. El esquema está dividido en cuatro partes dependiendo de la funcionalidad que tiene el recubrimiento poroso dentro de la aplicación. De estas líneas de investigación se pueden destacar las aplicaciones más ampliamente demandadas como son los recubrimientos bactericidas, la liberación controlada de fármacos, el desarrollo de membranas protónicas híbridas para pilas de combustibles y, por último, la integración de estos materiales como sólidos adsorbentes y funcionales en sensores y otros sistemas de análisis comúnmente conocidos como *lab-on-a-chip*, que es el campo de aplicación donde se ha desarrollado la presente investigación.

La incorporación de materiales porosos a los sensores de gases se realiza para mejorar la sensibilidad y selectividad de los dispositivos.^{14,21} El objetivo es aprovechar las capacidades de encapsulación de moléculas y de tamizado molecular y la excelente adsorción selectiva. Estas ventajas convierten a las zeolitas y a los materiales relacionados en candidatos ideales para su aplicación en sensores de gases y vapores. Por ejemplo, en un sensor másico, el recubrimiento poroso es el responsable de la adsorción selectiva de moléculas gaseosas presentes en mezclas multicomponentes.

Continuando con este concepto, en los últimos años el NFP-INA ha desarrollado diversos tipos de sensores utilizando diferentes zeolitas como material activo de los mismos. Cabe citar como ejemplos un sensor óptico de humedad,²² un sensor de etanol basado en semiconductores de óxido de estaño,²³ un sensor de vapores de tipo capacitivo²⁴ basado en interdigitados realizados mediante microfabricación y distintos sensores másicos basados en microbalanzas de cuarzo (QCM)²⁵ y en micropalanca de silicio.²⁶ Estos últimos sensores másicos basados en micropalanca han sido seleccionados para desarrollar un sensor de explosivos debido a su alta sensibilidad de detección y a su facilidad de fabricación e integración utilizando las tecnológicas de microfabricación en silicio.

Este artículo describe el principio de funcionamiento, el diseño, la fabricación y la caracterización de micropalanca de silicio operando en modo dinámico como sensores de masa para la detección de explosivos en fase vapor. El carácter multidisciplinar de este trabajo se completa con la colaboración del Instituto Tecnológico de Aragón para la caracterización de la interacción fluido-estructura resonante en voladizo mediante simulaciones computacionales.

Sensores másicos tipo micropalanca

Un sensor es un dispositivo que detecta una determinada perturbación externa (cambios de temperatura, presión, concentración etc.) y la convierte en una señal fácilmente procesable (normalmente de tipo eléctrico) que puede ser entendida por un observador o por un instrumento. Dentro de las distintas familias de sensores, los aquí estudiados son sensores químicos de gas puesto que pretenden medir concentraciones de especies químicas en fase gas. El principio de transducción de las micropalancas que operan en modo dinámico se basa en la medición de los cambios de la frecuencia de resonancia de la estructura que se producen cuando hay una variación de la masa efectiva de la misma. De ahí que se denominen sensores másicos tipo resonadores. A partir del cambio de frecuencia observado es posible cuantificar la masa depositada sobre la micropalanca o adsorbida por el receptor específico (las zeolitas en nuestro caso) aplicando las leyes de la mecánica clásica.

El comportamiento mecánico de una micropalanca se basa en el principio de un oscilador armónico forzado y amortiguado. Para una palanca como la del esquema de la Figura 3, donde la longitud L es mucho mayor que las otras dimensiones (w = anchura y h = espesor), la inercia rotacional y la deformación se pueden considerar despreciables.

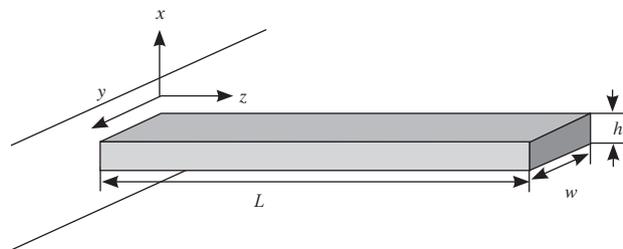


Figura 3. Esquema de la geometría de una micropalanca similar a las utilizadas en este trabajo.

La frecuencia de cada uno de los modos vibracionales se puede calcular para una palanca de sección rectangular mediante la siguiente ecuación:

$$\omega_i = \frac{\lambda_n^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI_z}{\rho wh}} \rightarrow f_i = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

donde $I_z = h^3 w/12$ y siendo $\omega_i = 2\pi f_i$.

Agrupando términos, esta ecuación se suele expresar para el modo fundamental ($n = 1$; $\lambda_1 = 1,875$) como:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m_{\text{eff}}}}$$

Un cambio en la masa de la palanca, ya sea porque se haya depositado una pequeña masa o porque se haya adsorbido algún compuesto sobre su superficie, conlleva una disminución de la frecuencia de resonancia, siendo éste el principio de transducción de la micropalanca. La relación entre un incremento de masa y la frecuencia cuando la relación $\Delta m/m$ es lo suficientemente pequeña se puede calcular como:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m}$$

A partir de esta ecuación se determina la sensibilidad de la micropalanca como sensor de masa.

$$\text{Sensibilidad [Hz} \cdot \text{kg}^{-1}] = S = \frac{\Delta f}{\Delta m} = -\frac{1}{2} \frac{f_0}{m}$$

La resolución es la menor cantidad de masa detectable por el sensor y viene dada por la variación de frecuencia mínima registrable por el sistema de medida (a su vez limitada por el ruido) dividido por la sensibilidad de la palanca.

$$\text{Resolución [kg]} = \Delta m_{\text{min}} = S^{-1} \cdot \Delta f_{\text{min}}$$

La fabricación y uso de palancas micrométricas estuvo inicialmente ligada al desarrollo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM) en 1986.²⁷ Unido a esto, en 1990 se fabricaron las primeras micropalancas con puntas de AFM integradas; pero no fue hasta 1994 cuando Thundat y cols.²⁸ del *Oak Ridge National Laboratory* (USA) empezaron a explorar las grandes posibilidades de este tipo de estructuras como posibles sensores de propiedades químicas y físicas. El área de investigación es relativamente nueva, y desde su inicio ha sido cada vez mayor el número de publicaciones y grupos de investigación implicados. A este fenómeno también ha contribuido el avance en las técnicas de microfabricación, que ha permitido el desarrollo e integración de muy variados sistemas de actuación y detección de la señal,⁸ y con ello, el progreso en dispositivos de sentido altamente sensibles y selectivos, de bajo coste, rápida detección, portátiles y de bajo consumo para aplicaciones tan diversas pero demandantes como el diagnóstico clínico, seguridad o vigilancia medioambiental.

Existen diversos métodos de detección para caracterizar el movimiento oscilatorio en la micropalanca y cuantificar la variación de la frecuencia de resonancia frente a un estímulo externo. Los principales métodos que se pueden encontrar en la bibliografía son los basados en la detección óptica (por medio de un láser), capacitiva y piezorresistiva o piezoeléctrica. El método de actuación de las estructuras resonantes tiene que estar en consonancia con el método de lectura elegido. En muchas configuraciones experimentales la micropalanca es accionada utilizando una plataforma externa de piezoeléctricos. Este es un método sencillo y fácil de implementar, y junto con la detección óptica, se emplea frecuentemente para la caracterización de estructuras y diseño preliminar del resonador. Sin embargo, mediante la miniaturización y microfabricación se pueden realizar sistemas con actuación y detección integrados. Aparte de la actuación piezoeléctrica, los principios de actuación integrados incluyen el electrostático, térmico y electromagnético. En la Figura 4 se puede ver el esquema de actuación electromagnética y detección piezorresistiva integrada que ha sido el utilizado en este trabajo.

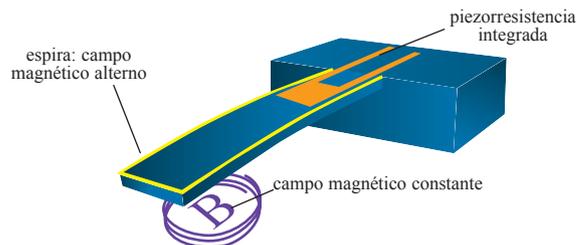


Figura 4. Esquema de actuación electromagnética y detección piezorresistiva integrada para micropalancas de silicio operando en modo dinámico.

Detección de explosivos

Descripción y fabricación de la micropalanca

Las micropalanca utilizadas en esta investigación se han diseñado con los elementos necesarios para que la actuación sea de tipo electromagnética utilizando un imán permanente externo, mientras que la detección piezorresistiva se realiza mediante un puente de resistencias. De esta manera, la detección y la actuación se encuentran integradas en el mismo sensor. Además, se ha integrado un novedoso sistema de calefacción para agilizar la desorción de los vapores adsorbidos de la zeolita depositada una vez realizada la detección (ver Figura 5) y, eventualmente, detectar a temperatura variable.

La microfabricación de los chips se ha realizado mediante tecnologías clásicas de silicio.²⁹ Consta de 5 etapas de fotolitografía con sus correspondientes grabados selectivos, en los cuales se definen las piezorresistencias, los contactos y pistas metálicas y por último la estructura final de la micropalanca. El proceso de microfabricación se llevó a cabo en el Centro Nacional de Microelectrónica-Instituto de Microelectrónica de Barcelona (CNM-IMB-CSIC), con un sustrato de partida son de tipo SOI (*Silicon On Insulator*), con un sustrato de silicio de 300 μm de grosor, un óxido enterrado de 0,5 μm y una capa de silicio de 15 μm . Dicha capa de silicio es de tipo N dopada con fósforo y resistividad de entre 1-5 Ωcm . El aluminio en el cual se han diseñado las conexiones eléctricas tiene 1,5 μm de espesor. Para las capas de óxido y nitruro, que deben aislar el aluminio del sustrato y que a la vez son utilizadas como máscara de implantación, se toma un grosor de 0,4 + 0,1 μm . Cada chip fabricado consta de 8 micropalanca de silicio de 200 μm de anchura por 500 μm de longitud (ver Figura 6).

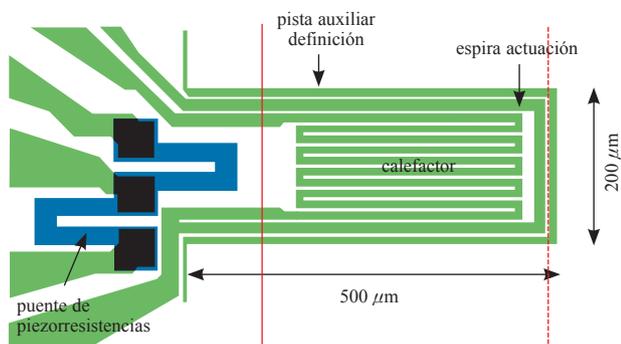


Figura 5. Esquema del diseño de la micropalanca utilizada con los sistemas de actuación, detección (puente de piezorresistencias) y calefacción integrados.

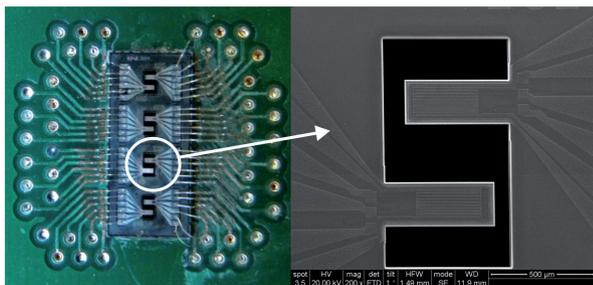


Figura 6. Chip microfabricado con 8 micropalanca integradas. Imagen SEM en detalle de dos de ellas.

Caracterización de la micropalanca

Para la generación de la señal excitación y la detección de la vibración se ha utilizado un amplificador *Lock-In* (Signal Recovery 7265). Este equipo dispone de una salida de corriente alterna (generador de señales) utilizada como señal de referencia y que genera la corriente de excitación en la espira exterior. El puente de piezorresistencias se encuentra alimentado por dos baterías de 9V, en cuyo punto medio se mide la variación del voltaje que se produce cuando la micropalanca está vibrando. Esta variación de voltaje que se da en el punto medio del puente de piezorresistencias es alimentado al *Lock-In* de esta manera, el instrumento es capaz de medir la amplitud y la fase del voltaje de entrada de la misma frecuencia que el de referencia, discriminando cualquier otra interferencia y proporcionando gran precisión en la medida. Cuando el cantiléver está en reposo, el voltaje en el punto medio es nulo ya que ambas piezorresistencias son idénticas.

El sistema de adquisición de datos se realiza mediante un programa específico basado en el entorno de programación *LabView* y ha sido desarrollado por el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza. El programa registra los datos de frecuencia, amplitud y fase de la señal de entrada del *lock-in*, permitiendo seguir con exactitud el cambio de frecuencia que experimenta la micropalanca ante cualquier variación del medio.

La Figura 7 muestra un barrido de frecuencias para una palanca de 500 μm de longitud. Durante el barrido se registra la amplitud de movimiento, obteniéndose el pico de resonancia y el cambio de fase producido justamente en el punto de resonancia de la estructura. De la amplitud y anchura del pico se obtiene el factor de calidad de la respuesta resonante (Q) (cómo de estrecho es el pico de resonancia; esto es, cómo de acusada es la variación de la fase en la resonancia). El factor de calidad Q depende del diseño, de las características del material con el que se ha hecho el resonador, y de las condiciones ambientales de medida.

Una vez caracterizada la frecuencia de resonancia inicial de la micropalanca, se deposita sobre ella el material adsorbente. Para este trabajo se ha partido de zeolita comercial

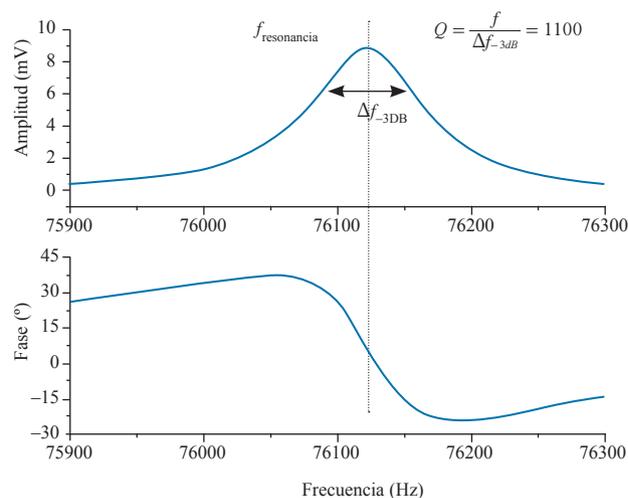


Figura 7. Amplitud y fase de la vibración de una micropalanca de 15 micras de espesor como las mostradas en las Figuras 5 y 6, obtenida mediante un barrido de frecuencia en torno a la vibración.

(Zeolyst CP814E; Si/Al=12,5; forma NH_4^+) de tipo BEA,^{26,30} que tras calcinación para pasar a la forma protónica ha sido intercambiada con cobalto y cobre (HBEA-Co y HBEA-Cu respectivamente) por su especial afinidad hacia compuestos nitroderivados. Para la deposición sobre la superficie de sondas micropalanca se ha utilizado una dispersión al 4% de las mismas en etanol (ver Figura 8). Del cambio de frecuencia se obtiene que la cantidad de zeolita depositada es de 58,3 ng para la HBEA-Co y 69,5 ng para la HBEA-Cu.

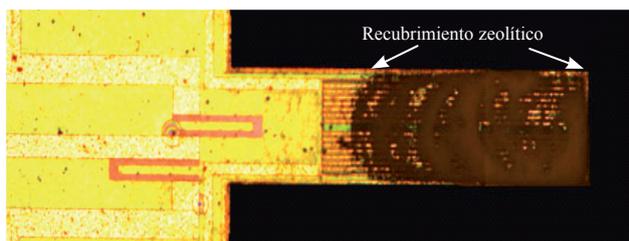


Figura 8. Micropalanca con 58,3 ng de zeolite HBEA-Co, depositada mediante la técnica de la microgota.

Predicción del factor de calidad mediante simulaciones numéricas

Las técnicas experimentales proporcionan una medición precisa del factor de calidad de las micropalanca. Sin embargo, la información obtenida durante los ensayos se limita únicamente a las magnitudes físicas (temperatura, frecuencia, amplitud, etc.) y a los puntos de medida considerados. Los métodos numéricos, en cambio, resuelven todas las variables (presión, temperatura, velocidad, etc.) en todo el dominio computacional considerado y a lo largo de todo el intervalo temporal calculado. En esta investigación se ha desarrollado una metodología numérica cuyos objetivos son predecir el factor de calidad de las micropalanca seleccionadas a presión y temperatura atmosféricas, evaluar la influencia del calentamiento en el factor de calidad y caracterizar el proceso de transferencia de calor desde el dispositivo hacia el aire ambiente en régimen laminar que lo rodea. Si bien estas condiciones no se corresponden con las utilizadas en los experimentos de detección en fase gas, ponen de relieve el comportamiento térmico del sensor en sus condiciones de funcionamiento.

La metodología se basa en primer lugar, en la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan el transporte de cantidad de movimiento y de energía del aire que rodea a la micropalanca. Esta solución se consigue mediante el Método de Volúmenes Finitos³¹ utilizando la versión 12.1 del *solver* segregado basado en la presión del programa comercial ANSYS-FLUENT. En segundo lugar, la micropalanca se deforma, oscila y genera calor en su interior, debido a que una corriente eléctrica circula a través de la espira de aluminio durante su funcionamiento en condiciones reales de operación. El aire a su alrededor ejerce una fuerza opuesta a este movimiento y una resistencia a la transferencia de calor, lo cual obliga por un lado a calcular la evolución temporal de la temperatura, posición y la velocidad de las paredes del sólido y por otro lado, a transmitir toda esta información al dominio fluido.

El campo térmico en el sólido se resuelve directamente en ANSYS-FLUENT, imponiendo una generación volumétrica

de calor en el interior del aluminio, por efecto Joule, constante a lo largo del tiempo y calculando la transferencia de calor en la interfase sólido-fluido. Con respecto al movimiento de la micropalanca, se considera que la oscilación del sólido se produce únicamente en dirección vertical, modelizándose mediante la ecuación de un sistema masa-muelle-amortiguador:³²

$$\ddot{Y} + 2\zeta\omega_n\dot{Y} + \omega_n^2Y = \frac{1}{m_{eq}}F$$

Donde ζ es el coeficiente de amortiguamiento. El factor de calidad Q se define como $Q = 1/(2\zeta)$, de forma que los resultados numéricos permiten obtener este factor mediante el ajuste exponencial de la caída de la amplitud de vibración.

La oscilación del sólido se resuelve mediante el Método de Elementos Finitos, discretizando la micropalanca en 10 elementos viga y aplicando la reducción de Guyan³³ para simplificar el problema calculando únicamente los desplazamientos de los nodos. La sencillez de este esquema permite su programación en una subrutina, de forma que la interacción entre el fluido y la estructura se acoplan directamente al terminar cada paso temporal. La deformación de la malla fluida se realiza dividiendo el dominio en los mismos elementos que el sólido, y conectando estos volúmenes con interfaces con el fin de aprovechar la flexibilidad de las mallas no conformes para adaptarse a estas fronteras móviles.

La presente metodología se valida comparando el factor de calidad de una micropalanca de 220 μm de longitud, 45 μm de anchura y 1,15 μm de espesor analizado por Lee y cols.,³⁴ publicando un valor experimental de 36,28 y reportando un valor de 37,00 obtenido mediante simulación numérica. La metodología numérica definida en este proyecto obtiene un factor de calidad de 37,13, lo cual demuestra su validez para la simulación de los fenómenos de interacción fluido-estructura en la oscilación de micropalanca amortiguadas por aire. La Figura 9 compara la oscilación de la micropalanca obtenida mediante la metodología propuesta con el valor experimental del factor de calidad reportado.³⁴

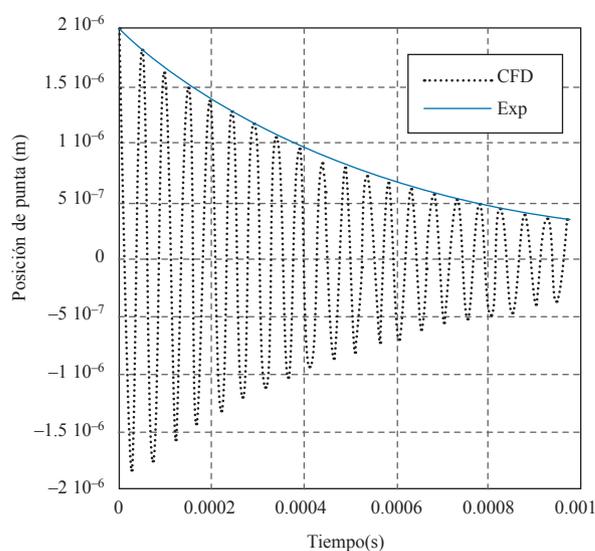


Figura 9. Comparación del decaimiento exponencial de la oscilación de la punta de una micropalanca (220 × 45 × 1,15 μm) con resultados experimentales,³⁴ (adaptado de ref.³⁵).

La metodología se aplica a continuación al análisis de 150 oscilaciones de la micropalanca (aproximadamente 5 días de tiempo computacional) caracterizada según el apartado anterior, pero de dimensiones $350 \times 200 \times 19,5 \mu\text{m}$. El factor de calidad se reduce de 706,8 a 670,0 cuando se desconecta el calentador, debido al cambio de la densidad y viscosidad del aire con el incremento de la temperatura.

La Figura 10 describe cualitativamente el calentamiento de la micropalanca a través de los contornos de temperatura en la pared del sólido al finalizar las 150 oscilaciones. Para simplificar el dominio, computacional, únicamente se resuelve la mitad de la anchura del cantiléver. Esta imagen permite detectar las zonas más calientes donde pueden producirse diferentes comportamientos en la desorción de analitos.

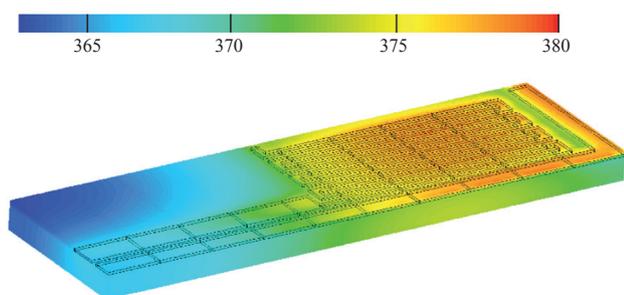


Figura 10. Contornos de temperatura en la pared externa de la micropalanca. Los puntos más calientes se localizan en los elementos cercanos al extremo oscilante (adaptado de ref.³⁵).

El calor generado en el interior de la micropalanca se almacena en su mayor porcentaje en el interior del sólido. La Figura 11 indica que, tras 150 oscilaciones, se transmite por convección menos del 3% del calor generado. La amplitud de la oscilación aumenta conforme avanza el tiempo, debido a que en la pared horizontal superior el fluido calentado debe formar un penacho inestable para abandonar la superficie, y esta inestabilidad se ve aumentada por el propio movimiento oscilatorio de la pared.³⁶

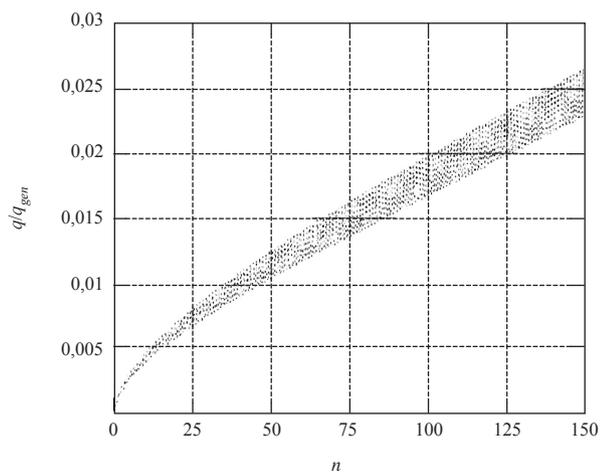


Figura 11. Evolución del flujo de calor transferido desde las paredes de la micropalanca durante las 150 oscilaciones simuladas.³⁵

Detección de nitrotolueno

Para la detección de explosivos se ha elegido como molécula de ensayo el 2-nitrotolueno (*o*-MNT), porque se utiliza como “*taggant*” y por ser utilizada comúnmente en investigación, lo que facilita la comparación de resultados.

Se han realizado experimentos de detección del *o*-MNT en condiciones de concentración y temperatura controladas. La Figura 12 muestra la evolución de la frecuencia de resonancia para una micropalanca recubierta con 58,3 ng de HBEA-Co. La relación Co/Al estimada por SEM-EDX es de 0,78, es decir superior a la teórica de 0,5 correspondiente a un 100% de intercambio del protón. Este resultado está indicando la presencia de cobalto no intercambiado en la superficie del material microporoso. Se eligió esta zeolita por tamaño de poro, acidez y propiedades catalíticas en la reacción de nitración de aromáticos.³⁷ Las concentraciones de vapor de *o*-MNT en el experimento van desde 0,5 hasta 100 ppmV. Se realizaron tres procesos de adsorción seguidos de tres procesos de desorción en nitrógeno seco. Se puede observar claramente en la Figura 12 que la menor concentración de 0,5 ppmV puede ser detectada. Este valor es del mismo orden de magnitud que el calculado para el límite de detección (LOD) teórico del sensor a partir del ruido de la señal y de la sensibilidad del sensor expresada en Hz/ppmV; y que es de 0,4 ppmV.

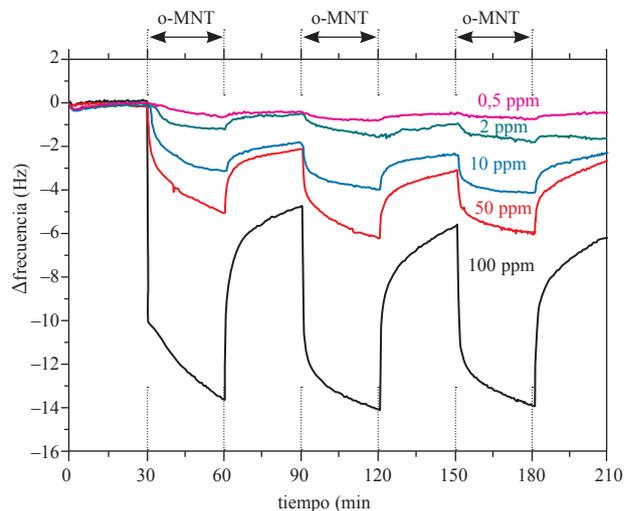


Figura 12. Evolución de la frecuencia de resonancia en experimentos de detección de vapor de *o*-MNT (saltos de 100 ppmV, 50 ppmV, 10 ppmV, 2 ppmV y 0,5 ppmV) micropalanca con 58,3 ng de HBEA-Co.

En todas las experiencias es particularmente notable que en la primera etapa de adsorción se aprecia un cambio considerable de frecuencia, parte del cual, posteriormente, no se recupera en la desorción con nitrógeno seco. Este efecto también se observa en las etapas siguientes, aunque con menor intensidad que en el primer paso. Dicho comportamiento se debe a que parte del analito queda irreversiblemente adsorbido debido a las fuertes interacciones entre la zeolita BEA y el nitrotolueno, siendo necesaria la etapa de desgasificación a alta temperatura mediante el calefactor integrado en la micropalanca para recuperar la capacidad de adsorción de la zeolita. La integración del circuito calefactor en el seno del chip es indispensable para mejorar la operatividad del sensor y per-

mitir el rápido acondicionamiento del material adsorbente, mejorando la reproducibilidad y repetitividad de la respuesta.

Este mismo tipo de ensayos se realizaron para 1000 ppmV y 5000 ppmV de tolueno. Los resultados se muestran en la Tabla 1, en la cual también se incluyen los resultados para otra micropalanca funcionalizada con 69,5 ng de zeolita BEA, pero en este caso, intercambiada con Cu^{2+} (relación Cu/Al = 0,35) (HBEA-Cu).

Tabla 1. Resultados de detección de diferentes analitos para el sensor.

	HBEA-Co		HBEA-Cu	
	<i>o</i> -MNT	Tolueno	<i>o</i> -MNT	Tolueno
Sensibilidad (mHz/ppm/ng)	10,29	0,047	8,12	0,061
LOD	0,4	510	0,5	102

Se aprecia que la micropalanca con zeolita intercambiada con cobalto tiene un mejor comportamiento que la intercambiada con cobre. La selectividad ideal $S_{o\text{-MNT}}/S_{\text{tolueno}}$ para el sensor con zeolita HBEA-Co es de 220, y para el sensor con HBEA-Cu es de 140. La sensibilidad hacia la detección del nitroderivado es siempre más alta que para el homólogo aromático no-nitrado (tolueno) lo que indica la alta afinidad de las zeolitas utilizadas hacia los compuestos que contienen grupos nitro, y por lo tanto su idoneidad para esta aplicación.

Conclusiones

Los ensayos de detección de sustancias explosivas (*o*-MNT) en fase gas presentes en corrientes sintéticas realizados con microcantilevers de silicio funcionalizados con zeolitas confirman la viabilidad de los mismos para su implantación y múltiple réplica en narices electrónicas. Utilizando una micropalanca de silicio con frecuencia natural de resonancia 75 kHz y recubierta con 58 ng de zeolita BEA intercambiada con cobalto se consiguen límites de detección teóricos inferiores a 1 ppmV operando a presión y temperatura atmosférica. La elevada sensibilidad registrada se combina con una alta selectividad hacia el grupo nitro: $S_{o\text{-MNT}}/S_{\text{tolueno}}=220$. Gracias al calefactor integrado en la propia micropalanca es posible la regeneración del material adsorbente mediante un aumento localizado de la temperatura, permitiendo su reutilización en ciclos sucesivos y alargando de esta manera la vida útil del sensor.

Además, se ha propuesto y validado una metodología numérica para la predicción del factor de calidad de la micropalanca, permitiendo analizar la influencia del calentamiento en este parámetro, detectar los puntos con mayores temperaturas en el sólido y evaluar la transferencia de calor desde la palanca al aire ambiente.

Los siguientes pasos y objetivos van orientados al desarrollo de un sistema de actuación y detección para una plataforma multisensora que engloba múltiples micropalancas modificadas con recubrimientos diversos, y de algoritmos de cálculo para el procesado de la señal que permitan identificar y cuantificar sustancias explosivas en mezclas complejas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (CTQ2010-19276), del Gobierno de Aragón (PI110/08), así como al CNM-CSIC por la concesión de sendos accesos GICSERV (87, 138).

Bibliografía

1. a) K. A. Singh, *Detection of explosives. Observatory Nano, Technology Sector – Security, Sub Sector – Detection, Segment - Explosives*, **2009**; b) R. L. E. Woodfin, *Trace Chemical Sensing of Explosives*, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, **2007**.
2. P. Kolla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 800–811.
3. J. Yinon, en *Handbook of Analytical Separations* (Ed.: M. J. Bogusz), Elsevier, Amsterdam, **2008**; Vol. 6, Chapter 24.
4. a) K. G. Furton, L. J. Myers, *Talanta* **2001**, *54*, 487–500. b) R. J. Harper, J. R. Almirall, K. G. Furton, *Talanta* **2005**, *67*, 313–327.
5. a) J. Yinon, *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 292–301. b) D. Moore, *Reviews Scientific Instruments* **2004**, *75*, 2499. c) M. Nambayah, T. I. Quickenen, *Talanta* **2004**, *63*, 461–467.
6. K. Brudzewski, S. Osowski, W. Pawlowski, *Sensors Actuators B: Chem.* **2012**, *161*, 528–533.
7. M. S. Schmidt, N. Kostasheva, F. Bosco, J. K. Olsen, C. Johnsen, et al., *Proc. SPIE 8031, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III*, 803123, **2011**, doi:10.1117/12.884050.
8. A. Boisen, S. Dohn, S. S. Keller, S. Schmid, M. Tenje, *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 036101.
9. a) L. A. Pinnaduwa, A. Gehl, D. L. Hedden, G. Muralidharan, T. Thundat, R. T. Lareau, T. Sulchek, L. Manning, B. Rogers, M. Jones, J. D. Adams, *Nature* **2003**, *425*, 474–474. b) D. Yi, A. Greve, J. H. Hales, L. R. Senesac, Z. J. Davis, D. M. Nicholson, A. Boisen, T. Thundat, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 154102–3.
10. E. Ehrentreich-Forster, D. Orgel, A. Krause-Griep, B. Cech, V. Erdmann, F. Bier, F. Scheller, M. Rimmel, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 1793–1800.
11. a) P. Montmeat, S. Madonia, E. Pasquinet, L. Hairault, C. P. Gros, J. M. Barbe, R. Guilard, *IEEE - Sensors J.* **2005**, *5*, 610–615. b) S. Tao, G. Li, H. Zhu, *J. Mat. Chem.* **2006**, *16*, 4521–4528.
12. Y. Engel, R. Elnathan, A. Pevzner, G. Davidi, E. Flaxer, F. Patolsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6830–6835.
13. a) E. J. Houser, T. E. Mlsna, V. K. Nguyen, R. Chung, R. L. Mowery, R. A. McGill, *Talanta* **2001**, *54*, 469–485; b) X. Yang, X. X. Du, J. Shi, B. Swanson, *Talanta* **2001**, *54*, 439–445.
14. M. Urbiztondo, P. Pina, J. Santamaría, V. Valentin, M. Svetlana, T. Michael, *Ordered Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, **2009**, 387–411.
15. S. Kuznicki, *Us Patente n° 4853202*, **1989**.
16. a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147. b) J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 653–685.
17. A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353–356.
18. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.

19. a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712. b) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552.
20. a) J. Coronas, J. Santamaria, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 4879–4885. b) M. P. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, N. Navascués, O. de la Iglesia, J. Santamaria, *Microporous Mesoporous Mat.* **2011**, 144, 19–27.
21. a) X. Xu, J. Wang, Y. Long, *Sensors* **2006**, 6, 1751–1764. b) Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, *Sensors* **2012**, 12, 5170–5194.
22. I. Pellejero, M. Urbiztondo, D. Izquierdo, S. Irusta, I. Salinas, M. P. Pina, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2335–2341.
23. M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, J. Santamaria, *Sensors Actuators B: Chem.* **2007**, 124, 99–110.
24. M. Urbiztondo, I. Pellejero, A. Rodriguez, M. P. Pina, J. Santamaria, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 157, 450–459.
25. M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria, *Sensors Actuators B: Chem.* **2006**, 117, 143–150.
26. a) M. A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M. P. Pina, I. Dufour, J. Santamaria, *Sensors Actuators B: Chem.* **2009**, 137, 608–616. b) M. A. Urbiztondo, A. Peralta, I. Pellejero, J. Sesé, M. P. Pina, I. Dufour, J. Santamaria, *Sensors Actuators B: Chem.* **2012**, 171–172, 822–831.
27. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56 (9), 930.
28. T. Thundat, G. Y. Chen, R. J. Warmack, D. P. Allison, E. A. Wachter, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 519–521.
29. M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*. Second ed., CRC Press, **2002**.
30. M. P. Pina, I. Pellejero, M. Urbiztondo, J. Sese, J. Santamaria, *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and III, SPIE*, Orlando, Florida, USA, **2011**, pp 803124–16.
31. H. K. Versteeg, W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, Addison Wesley Longman Limited, **1995**.
32. W. T. Thomson, *Theory of Vibrations with Applications*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1993**.
33. R. J. Guyan, *AIAA J.* **1960**, 3, 380.
34. J. H. Lee, S. T. Lee, C. M. Yao, W. Fang, *J. Micromech. Microeng.* **2007**, 17, 139–146.
35. M. Miana, E. Bernal, J. Paniagua, J. R. Valdés, S. Izquierdo, I. Pellejero, *Microfluidic Nanofluid* **2012**, 13, 131–140.
36. J. H. Lienhard-IV, J. H. Lienhard-V, *A Heat Transfer Textbook*, Phlogiston Press, Cambridge, Massachusetts, **2008**.
37. a) D. Vassena, A. Kogelbauer, R. Prins, *Catal. Today* **2000**, 60 (3–4), 275–287 ; b) Z. Sobalik, A. A. Belhekar, Z. Tvaruzková, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A: General* **1999**, 188, 175–186.

IX Congreso Ibérico XI Congreso Nacional de GEOQUÍMICA

Soria, 16-18 septiembre 2013
Campus Universitario | Duques de Soria

www.icog.es/gq2013

ORGANIZAN

Ilustre Colegio Oficial de Geólogos
Colegio Oficial y Asociación de Químicos de Madrid
Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas
Grupo de Geoquímica de Sociedad Geológica de Portugal





Colaboradores y patrocinadores

