

Nanotecnología en Defensa: narices electrónicas para detección de explosivos

Urbiztondo Castro, Miguel

Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza (CUD)
Instituto de Nanociencia de Aragón (INA)

Pina Iritia, María Pilar

Instituto de Nanociencia de Aragón (INA)

La nanotecnología está en clara expansión, una revolución industrial y económica que ya aporta un valor añadido y nuevas posibilidades para el beneficio de la población. En la actualidad, existen multitud de ejemplos donde se hace patente la aplicación de la nanociencia.

Primeros pasos

Las primeras referencias a la nanociencia son de hace más de 50 años. En aquel tiempo, diferentes Premios Nobel estaban investigando sobre la materia. Richard Feynman, padre de los famosos diagramas del mismo nombre, ayudaba a entender las interacciones y propiedades de las partículas subatómicas. James Dewey Watson y Francis Crick, descubridores de la estructura de la molécula del ADN, afirmaban que los átomos y moléculas formaban parte determinante en los procesos de la vida.

Feynman fue el primer científico en hablar de la posibilidad de manipular directamente los átomos en el ámbito de la síntesis química, llegó a proponer, incluso, la realización futura de computadoras cuánticas. Sin embargo, hasta finales de los años ochenta, no se empezó a disponer de la capacidad técnica para poder llegar a plantearse los retos que Feynman propuso 25 años antes. El sueño se materializó en 1991. Don Eigler y Eric Schweizer, científicos de IBM-Zurich, escribieron el nombre de la empresa en la que trabajaban usando 35 átomos de xenón, manipulándolos a través de un microscopio de efecto túnel. Paradójicamente,

en 2012, un equipo de investigadores de la misma compañía recibe el Premio Feynman en Nanotecnología por ser los primeros en mostrar imágenes detalladas de los orbitales moleculares y las cargas electrónicas de una molécula.

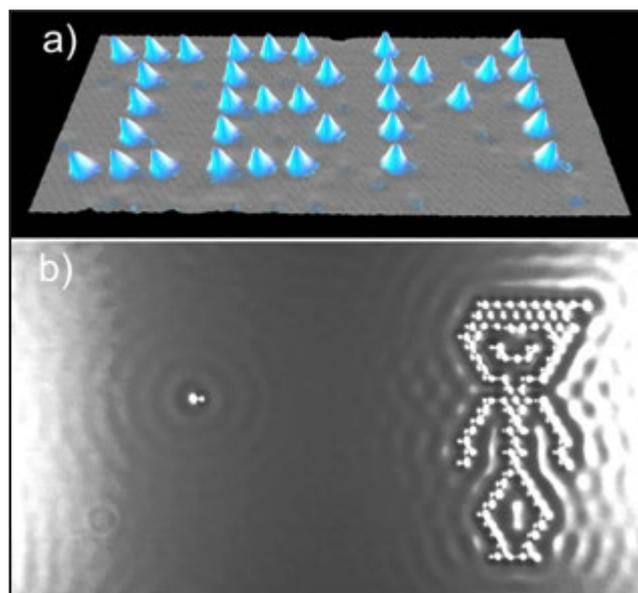


Imagen del logo de IBM tomada en 1990 mediante un microscopio de fuerza túnel formada por átomos de xenón sobre níquel. Captura de pantalla de "La película más pequeña del mundo" realizada por IBM mediante el mismo fundamento.

¿Qué es la nanociencia y la nanotecnología?

Diferenciar entre nanociencia y nanotecnología, o lo que es lo mismo, diferenciar entre ciencia y tecnología a escala nanométrica, es sencillo. La "ciencia" se define como el conjunto de conocimientos obtenidos mediante la observación y el razonamiento, sistemáticamente estructurados y de los que se deducen principios y leyes generales; y, la "tecnología" es el conjunto de teorías y de técnicas que permiten el aprovechamiento práctico de este conocimiento científico.

Ambas, la ciencia y la tecnología están íntimamente ligadas e interrelacionadas. Los conocimientos de la ciencia se aplican en desarrollos tecnológicos y determinados aspectos tecnológicos son imprescindibles para avanzar en el trabajo científico.

Un claro ejemplo de esto último se encuentra en la escala "nano", el desarrollo de instrumentos o tecnologías capaces de manipular, ver, caracterizar a esta escala, ha hecho posible que la nanociencia avance más de lo que estaba previsto.

Ambas disciplinas se ocupan de la escala nanométrica, pero, ¿qué es lo nanómetro?

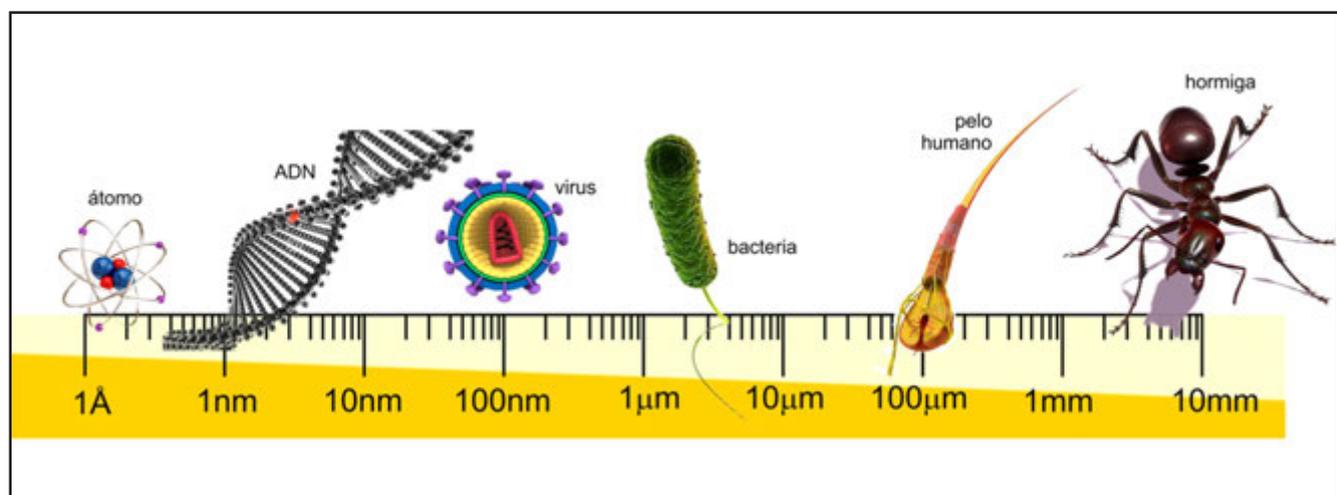
Escala nanométrica

Un nanómetro es igual a 10^{-9} m, es decir, mil millones más pequeño que un metro. La figura 2 puede ayudar a comprender la escala en la que se trabaja cuando se habla de dispositivos nanométricos. Por ejemplo, un pelo humano es cien mil veces más grande.

¿Por qué es tan interesante la escala nanométrica?

De forma muy general podríamos citar tres razones: (i) a escala nanométrica las propiedades físicas y químicas cambian, los materiales no responden igual que en la escala macro y esto aumenta el número de aplicaciones potenciales; (ii) estamos en la escala de los procesos biológicos, células, cadenas de ADN, etc.; y (iii) las relaciones superficie/volumen son elevadísimas, algo que aumenta la reactividad de los materiales.

Un ejemplo sencillo donde se puede ver cómo afecta la nanoescala a las propiedades físicas y químicas podría ser el color de los metales. Podríamos afirmar que el color del hierro o del oro es "gris o dorado con reflejos metálicos", pero, ¿qué ocurriría si redujéramos el tamaño de estos metales a dimensiones micro o nanométricas? A esta escala, los electrones que conforman la densidad electrónica de la red metálica interactúan fácilmente con la luz. Existen casos particulares donde estas interacciones hacen que los electrones se muevan de manera ordenada, y no de forma libre como lo hacen habitualmente. Ello da como resultado un movimiento colectivo de electrones denominado plasmón superficial. La forma o tamaño de la partícula va a controlar este tipo de plasmones, y, en consecuencia, la interacción de la luz con la superficie, es decir, el color. En la figura 3 se muestran nanopartículas de forma y tamaño diferentes de oro y plata. El lector puede apreciar como el plasmón superficial responsable del color es diferente dentro de un mismo metal (nanoprismas de plata son de color rojo y las esferas de 40 nm son de color azul oscuro).



Escala milimétrica a atómica.



(a) Representación gráfica de distintos tamaños y formas de nanopartículas de oro y plata.
 (b) Ejemplo curioso de la nanociencia en plantas e insectos

Al reducir la escala, también pueden observarse otros efectos curiosos (ver figura 3 (b)), como que los insectos pueden andar sobre el agua o las propiedades hidrófobas de algunas plantas. Fenómenos fácilmente explicables e imitados por la nanotecnología.

Relacionado con la segunda razón que justifica el interés por la nanociencia, analizar unas dimensiones cercanas a las de las células o las cadenas de ADN, abre nuevos campos de investigación, como la nanomedicina. Otro campo de interés por la nanociencia. Actualmente, se están diseñando vectores para poder entrar en células tumorales y, únicamente, liberar los fármacos dentro de ellas para disminuir los efectos de las quimioterapias actuales.

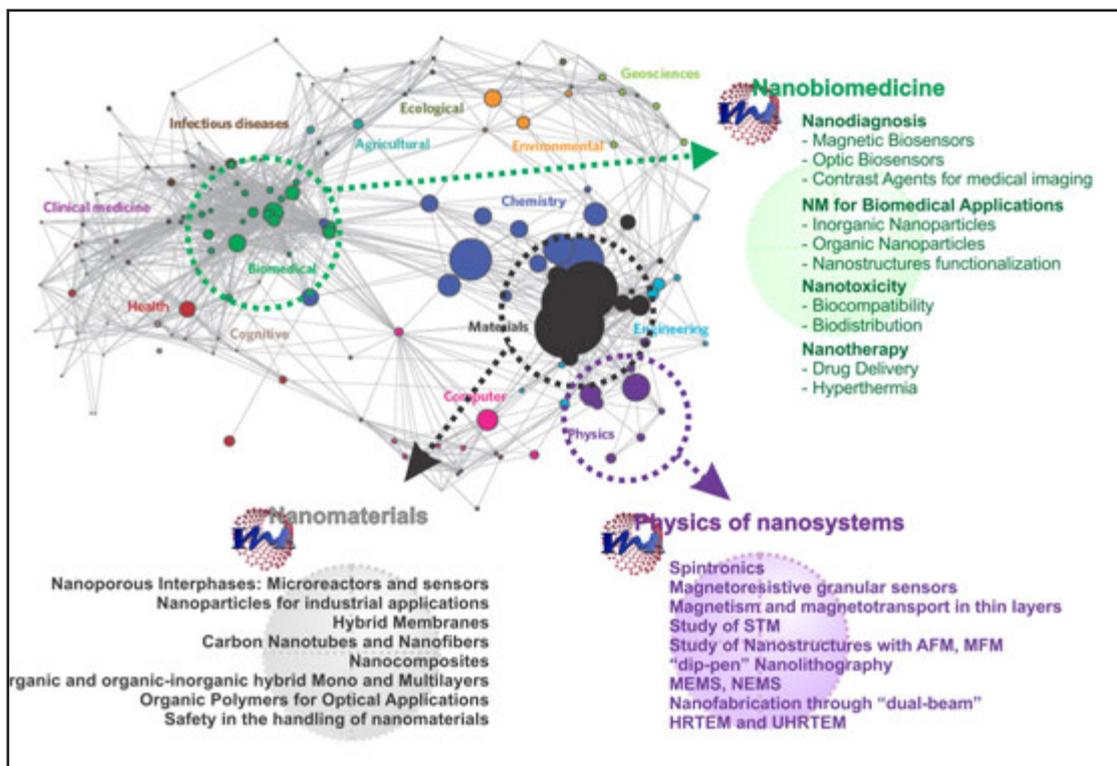
Finalmente, abordar la tercera de las razones anteriormente comentada: entender la importancia de la relación entre la superficie de una partícula y el volumen que ocupa. Imaginemos una reacción de combustión sobre un catalizador disperso sobre la superficie de un cubo de 1 metro de arista. La superficie que nos proporcionaría esta estructura sería de 6 m^2 en un volumen de 1 m^3 . Si ese mismo cubo lo troceamos en cubos de 100 micras de arista, obtendríamos un total de 1.000 cubos. Con ello conseguiríamos aumentar 10 veces la superficie de reacción en un mismo volumen. Si el tamaño del cubo fuera a escala nanométrica, alcanzaríamos más de 10.000 veces la superficie de reacción. Como conclusión, podríamos decir que si aumentamos la relación superficie/volumen, aumentamos la reactividad de una partícula. Un ejemplo de este

fenómeno lo encontramos en las harineras. Un grano de trigo no es inflamable, sin embargo, este mismo grano molido a escala nanométrica puede provocar graves accidentes por su inflamabilidad. Lo que sucede cuando reducimos su tamaño, es que aumentamos la relación superficie/volumen haciéndolo mucho más reactivo al oxígeno.

La Nanotecnología en la actualidad

A finales del siglo XX, quizás promovido por desarrollos como los llevados a cabo por IBM-Zurich y otros, la nanociencia y nanotecnología empezaron a reclamar algo más de atención por parte de gobiernos y población. Países, como Estados Unidos, comenzaron a interesarse. El país norteamericano fundó un programa, con una inversión inicial de 464 M\$, porque creyó que esta ciencia sería uno de los pilares de nuestra sociedad futura. El nombre del programa fue NNI (National Nanotechnology Initiative) y fue anunciado en el año 2000. Actualmente, este programa mantiene una inversión anual de 1.700 M\$¹.

Otros países, como Alemania, China, Japón y Korea, también se unieron a esta iniciativa y fundaron sus propios programas para invertir en esta disciplina. La Unión Europea, a través de sus Programas Marco (FP), también inició su andadura en este tema, de forma algo más tímida en el FP6, pero de forma más activa en el FP7. Hoy en día, 60 países disponen de programas nacionales de financiación centrados principalmente en la nanotecnología.



Mapa en el que se representa las distintas áreas donde más aplicaciones nanotecnológicas se usan y remarcadas aquellas donde el INA está presente.

Se ha despertado cierto interés entre las empresas conforme los países han ido invirtiendo y obteniendo frutos en forma de publicaciones, patentes, spin-offs, etc. De hecho en 2008, del total de las inversiones realizadas en Estados Unidos en este campo fueron de 17000 M\$, de los que 8600 M\$ vendrían del ámbito privado.

De forma similar, aunque con algún retraso, las inversiones en nanociencia también llegaron a nuestro país, principalmente, a través de la Unión Europea y de inversión nacional, a través de programas específicos. Uno de los principales objetivos de estos programas era la adquisición de infraestructura para ganar competitividad. Fruto de esta inversión, nació el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Este instituto perteneciente a la Universidad de Zaragoza se centra en la investigación y desarrollo en el campo de la nanociencia y nanotecnología con un enfoque multidisciplinar y de cooperación. Dispone de un equipo de investigación con excelente formación en diversas disciplinas, como la Física, Química o Biología y otras más contemporáneas como el medioambiente, la Biotecnología y la ciencia de materiales. La siguiente figura muestra un mapa de tela de araña sobre las distintas áreas en las que la nanociencia participa actualmente y se remarcadas las líneas en las que concretamente trabaja el INA.

Nanotecnología en defensa

Pero, ¿cómo podría ayudar la nanotecnología en la Defensa? Para poder dar respuesta a esta pregunta, debemos plantear otra: ¿Qué necesidades se nos plantean en la Defensa que la ciencia y la tecnología podrían resolver? En la figura 5 se muestran unas antiguas fotografías de principios del siglo XX. Ya entonces existían problemas o necesidades que la técnica trataba de dar solución. Hoy en día, algunos de estos problemas todavía intentamos solventarlos.

Existen ejemplos de la nanociencia con aplicaciones para la Defensa que, aunque parezcan de ciencia ficción, ya se están comercializando. En Estados Unidos, se encuentra el ISN (Institute for Soldier Nanotechnologies), financiado por el departamento de investigación del Ejército de EEUU, en colaboración con el MIT (Massachusetts Technology Institute). Su investigación aborda cinco áreas, centradas únicamente en el soldado. Un ejemplo es la búsqueda de un traje de asalto ultraligero, antibalas, que monitorice constantes y que reaccione automáticamente con el ambiente, frente a agentes químicos o biológicos. Este instituto también investiga en: quantum dots para comunicaciones; grafeno para gafas de visión nocturna; nuevos materiales híbridos,



Probando chaleco antibalas
Washington D.C., 1932
Wikipedia



Francotiradores camuflados
1ª Guerra Mundial, 1917-18
<http://www.formerdays.com/2012/05/americans-in-world-war-one.html>

Resolver antiguas preocupaciones



Mascaras de gas británicas, 1916
<http://www.defence.pk/forums/land-warfare/230831-protective-ballistic-gas-masks-nbc-suits.html>

Aplicaciones tecnológicas básicas

más resistentes, ligeros e hidrófobos basados en nanofibras y polímeros; o, en la liberación automática de fármacos.

Otros grupos están investigando metamateriales con índices de refracción negativos (NIM). Éstos permitirán mejorar los camuflajes, tejer trajes que disipen la energía de un atacante, fabricar vehículos voladores no tripulados de escala micrométrica, u obtener fibras textiles inteligentes que ayuden en la cicatrización de heridas, entre otros. Aunque parezca ciencia-ficción: no lo es. Muchos de estos ejemplos son reales y pueden encontrarse rápidamente en Internet.

El Ministerio de Defensa español ha trazado las directrices que deberán guiar a la I+D durante los próximos años, a través de la denominada ETID 2010 (Estrategia de Tecnología e Innovación para la Defensa). Dentro de estas directrices, no existe una específica sobre nanotecnología o nanomateriales; pero, de forma explícita, la podemos ver reflejada

en todas las distintas Áreas y Líneas de Actuación Funcional propuestas en la ETID. Quizás, de forma más clara, se puedan encontrar aplicaciones más directas dentro de Áreas como la mejora del Combatiente o de las Plataformas. Por ejemplo, la incorporación de nanotubos de carbono o grafeno para mejorar las placas antibalas de los chalecos o la mejora en el blindaje de algunos carros. Aunque, como se ha mencionado, en todas las áreas la nanotecnología podría jugar un papel decisivo.

Un ejemplo concreto: narices electrónicas para la detección de explosivos

Antes de continuar, conviene aclarar algunos conceptos que nos ayudarán a una mejor comprensión de lo que se va a tratar en los siguientes párrafos. Hay que conocer las partes de las que está formado un sensor (figura 6). Éstas son principalmente tres: el material sensible,

responsable de detectar la especie objetivo; el transductor, que traduce el cambio producido en el material sensible por la especie objetivo en una señal cuantificable; y, el procesado de señal. Las características que definen a un sensor vendrán dadas por su selectividad, ligada al material sensible, capaz de discriminar entre los explosivos y la gran variedad de sustancias volátiles presentes en el aire. También por su sensibilidad, ligada al transductor, definida como la cantidad mínima que es capaz de detectar el sensor. Asimismo, es necesario señalar que cada uno de estos sensores se puede preparar con distintos materiales sensibles y que pueden analizarse de forma conjunta, en lo que se denominaría plataforma sensora. Por otro lado, y con relación a la detección en fase gaseosa, debe recordarse que todo líquido y sólido dispone de una presión de vapor, que denota la facilidad de un material a pasar a fase gas. Como la detección de estos sensores es fase gas, cuanto más alta sea esta presión, más “olerá” el sólido, y más fácil será su detección.

Una vez repasados estos conceptos previos, y atendiendo a esto último, podemos entender la dificultad de detectar este tipo de compuestos. Presentan presiones de vapor muy bajas (entre 10^{-7} y 10^{-2} Pa a 25°C), es decir, “huelan” muy poco. Además normalmente, se disponen sellados con recipientes poliméricos disminuyendo 1.000 veces su de por sí ya baja concentración ².

Existen multitud de técnicas que podrían servir para la detección de estas especies. Sin embargo, muchas de éstas no son aplicables, bien por el tiempo requerido de medida, bien por restricciones económicas o bien por problemas de operación y manipulación. La espectrometría de masas, la espectrometría de movilidad de iones (Ion Mobility Spectrometry-IMS) o la espectroscopía de descomposición inducida por láser (Laser-induced breakdown spectroscopy-LIBS) serían algunos ejemplos de estas técnicas.

En la actualidad, el método más eficaz y eficiente para la detección de explosivos es el empleo de perros adiestrados ³⁻⁴. Sin embargo, la variación

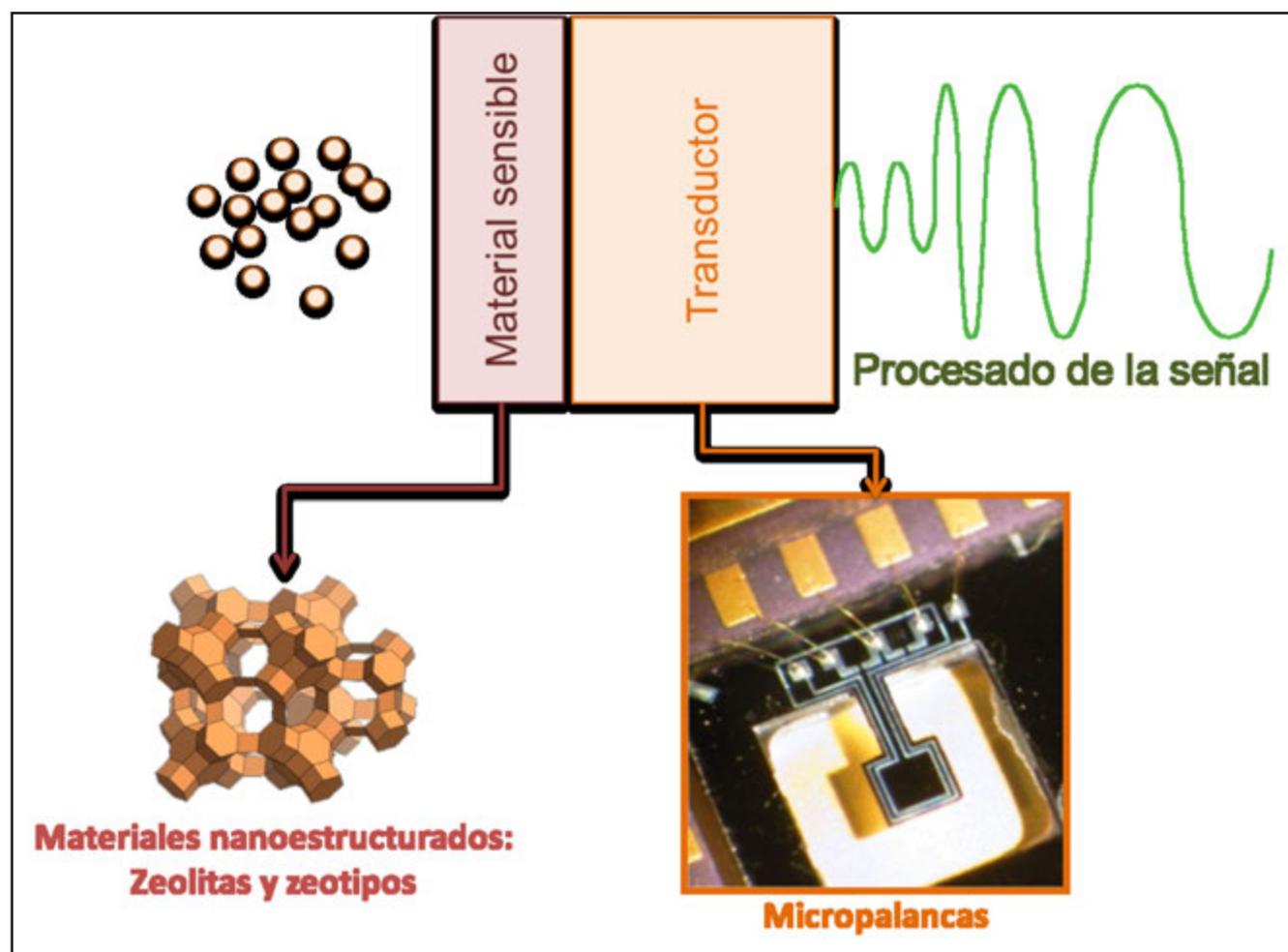


Figura 6. Esquema de la configuración de un sensor particularizando en los desarrollados en este grupo de investigación.

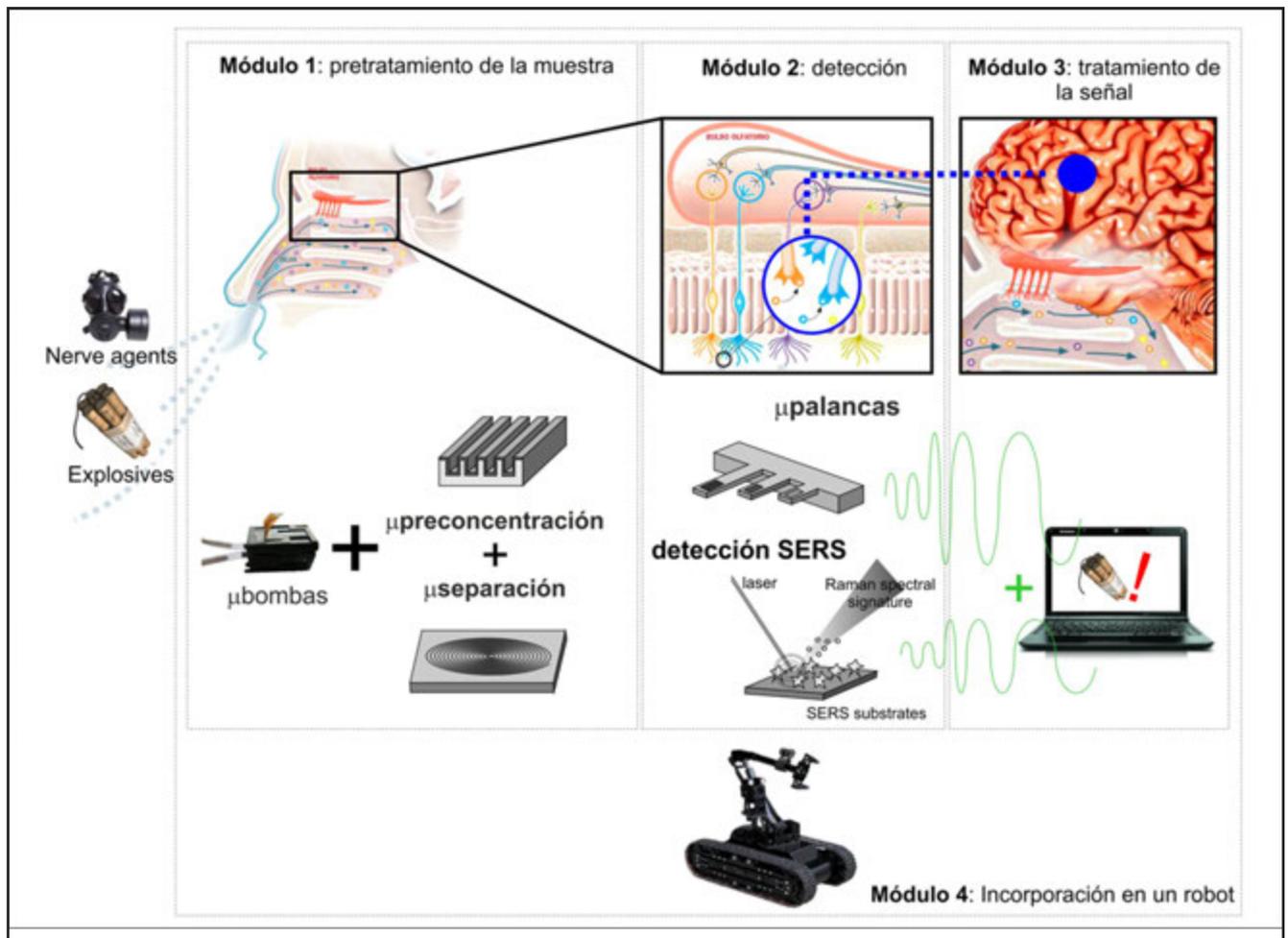
del comportamiento del animal con el tiempo y con la carga de trabajo constituye una seria limitación en su rendimiento.

Las plataformas multisensoras se postulan como una posible solución a este reto. Este tipo de sistemas se basan en la combinación de respuestas de distintos sensores poco específicos, combinando distintos materiales sensibles y principios de transducción. Como resultado del conjunto, se obtiene una huella característica de la mezcla gaseosa. Ésta, mediante técnicas adecuadas de procesado de señal, permite la identificación y cuantificación de las sustancias que se persiguen. Estas plataformas multisensoras se denominan "narices electrónicas", ya que funcionan imitando el sistema olfativo.

La plataforma sensora que se ha desarrollado dentro del grupo de investigación NFP (Partículas y Capas Nanoestructuradas), perteneciente al INA, utiliza como transductores micropalanca de silicio dada la alta sensibilidad que se puede obtener, de hasta atogramos, además de la versatilidad de

modos y formas de detección y actuación tanto en el modo dinámico como de medida de la deflexión. Con este tipo de transductores se resuelven los requerimientos de sensibilidad de 1 ng/l de esta aplicación. Para hacer selectivos a estos sensores se han utilizado materiales nanoporosos, concretamente zeolitas y materiales relacionados⁵. Además, se cuenta con la detección transversal SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). El SERS proporcionaría un análisis espectroscópico complementario a la medida de las micropalanca, y, de este modo, obtener una mayor fiabilidad en la determinación cualitativa y cuantitativa del explosivo u otra sustancia que se pretenda detectar.

En la siguiente figura se muestra el esquema de los distintos módulos de los que constará la plataforma sensora, para la detección de explosivos y agentes químicos de guerra. Actualmente, esta plataforma se está desarrollando dentro de un proyecto del Plan Nacional liderado por el Centro Universitario de la Defensa (CUD) y el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). En el



Representación gráfica de la propuesta de plataforma sensora propuesta dentro del proyecto de investigación liderado por el INA y el CUD.

primer módulo, se preconcentra la muestra en 3 órdenes de magnitud para que la detección de especies en trazas sea factible por los sensores. La parte sensora, formada por las micropalanca y el sistema SERS, manda la respuesta a un sistema informático que procesa la señal distinguiendo un posible explosivo o agente de guerra química del resto de sustancias presentes en la atmósfera.

El objeto de este breve artículo ha sido explicar de forma sencilla lo que la nanociencia y nanotecnología suponen y las oportunidades que nos puede brindar en los distintos ámbitos que conforman nuestra sociedad. La nariz electrónica,

que está desarrollando este grupo de investigación, es fruto del esfuerzo de todos, de los investigadores implicados directa e indirectamente y de la sociedad en conjunto. Es justo que el resultado final, ya sea en forma de equipo comercial o en forma de transferencia de conocimiento a través de artículos como éste, revierta de vuelta al conjunto de la ciudadanía.

Bibliografía

¹ P. Shapira, *Nature* 2010, 468, 627-628.

² P. Kolla, *Angewandte Chemie International Edition in English* 1997, 36 (8), 800-811.

³ K. G. Furton, L. J. Myers, *Talanta* 2001, 54 (3), 487-500.

⁴ R. J. Harper, J. R. Almirall, K. G. Furton, *Talanta* 2005, 67 (2), 313-327.

⁵ M. Urbiztondo, P. Pina, J. Santamaría, V. Valentin, M. Svetlana, T. Michael, *Ordered Porous Solids*, Elsevier: Amsterdam, 2009, 387-411.