

REFLEXIONES SOBRE EL DESARROLLO DE LOS NANOMATERIALES ADSORBENTES

JEAN ROUQUEROL

Maitre de Recherches, CNRS

Señora Rectora, Señoras y Señores Profesores, Señoras y Señores,

La Universidad Nacional de Educación a Distancia me hace hoy un gran obsequio al conferirme, a propuesta de su Facultad de Ciencias, el grado de Doctor Honoris Causa. Y es un obsequio que me emociona particularmente:

- en primer lugar, porque resulta de la libre elección de quien lo hace siendo, por tanto, en cierta manera inmerecido
- porque el esmero con que se hace su presentación corresponde a un obsequio excepcional, como convendrán todos los asistentes
- finalmente, y de especial manera, porque es un signo de amistad que me emociona tanto por tratarse de la UNED, con la que he desarrollado desde hace tiempo sólidas y amistosas colaboraciones, como porque se trata de España, país con el que hace mucho mantengo una relación especial.

En efecto, pasé en Perú los diez primeros años de mi vida, donde España se presentaba, igual que Francia, como un país un poco ideal e inaccesible. Cuando, en los años 50, mis padres pasaron un mes en España, trajeron una película en color sobre las maravillas de Granada, el palacio de la Alambra y los jardines del Generalife; la vimos en familia más de diez veces y ello acabó por hacer de España, a mis ojos, un país mítico. Sin embargo, fue con 30 años, cuando las colaboraciones científicas me dieron la ocasión, que comencé realmente con España una relación regular que después nunca ha cesado y que

parece que yo mismo he transmitido, puesto que hemos tenido el placer de casar a nuestro segundo hijo con una española, en Toledo, hace ya tres años.

Llego al tema oficial de mi exposición, los "nanomateriales adsorbentes", que me interesan desde hace más de 40 años, tal y como interesan a algunos de los asistentes. La moda les ha cambiado el nombre varias veces o se ha centrado solamente sobre alguno de los aspectos de estos materiales para denominarlos, en distintos momentos, como carbones, arcillas o alúminas activadas, soporte de catalizadores, materiales superadsorbentes, tamices moleculares, materiales porosos organizados y, muy recientemente, nanomateriales adsorbentes. Sin embargo se trata, frecuentemente, del mismo material, por ejemplo, el carbón, que es capaz de tomar casi todos los nombres citados para permitir al laboratorio que lo estudia recibir una financiación apropiada. Digamos, para ser positivos, que la moda ha tenido la ventaja de conferir especial valor, una tras otra, a las especiales características de estos materiales. ¿Cuáles son? ¿cómo se preparan? ¿cómo se caracterizan? Es a esto a lo que he consagrado, con gran placer, una gran parte de mi carrera científica, es por ello por lo que he estado en contacto con científicos españoles y es a estas tres preguntas a las que voy brevemente a dar respuesta a continuación.

A/ ¿QUÉ SON LOS NANOMATERIALES ADSORBENTES Y LOS PROCESOS QUE LOS UTILIZAN?

Todavía no he dicho la razón de mi interés por los nanomateriales adsorbentes. Fue una razón fortuita: en el momento de elegir un laboratorio para preparar una Tesis en la Sorbona, en París, dudaba entre un laboratorio de electroquímica y un laboratorio de catálisis: una persona, presente en la sala, que ya había optado por el laboratorio de catálisis fue quien estableció la diferencia, antes de convertirse a la vez en mi esposa y en mi colega científico más próximo.

¿A qué llamamos *nanomateriales adsorbentes*? Se trata de materiales, bien pulverulentos o porosos, capaces de adsorber grandes

cantidades de gas o de sustancias en disolución en un líquido y de eliminarlas en ciertos casos casi completamente: es el caso del familiar ejemplo del gel de sílice que se encuentra en los tapones de los tubos de medicamentos o en las bolsitas que acompañan a los aparatos de óptica, de electrónica o de fotografía para preservarlos de la humedad. Puesto que la adsorción es un fenómeno únicamente de superficie (a diferencia de la absorción que tiene lugar en profundidad y que habitualmente se acompaña de un hinchamiento), sólo es apreciable si el material presenta un área superficial importante. Para ello el material tiene que ser muy finamente pulverulento o poroso, con el fin de presentar un área superficial comprendida, por ejemplo, entre 100 y 2600 m² por gramo. Por ejemplo, el gel de sílice al que nos acabamos de referir (y que, en realidad, se presenta como fragmentos vítreos, habiendo perdido completamente el aspecto transitorio de gel húmedo que le dio su nombre) tiene, comúnmente, un "área específica" de 100 a 500 m²g⁻¹. Por el contrario, un cemento Pórtland cuya granulometría es del orden de un micrometro y que produce una impresión de gran finura, sólo tiene un área específica de 1 a 2 m²g⁻¹, muy inferior a la que esperamos para un adsorbente. En efecto, los adsorbentes que investigamos deben tener entre 1 y 10% de sus átomos directamente en la superficie, capaces de interactuar directamente con el medio gaseoso o líquido de su entorno y disponibles para la adsorción. Por ello las dimensiones de los poros o de los granos no deben ser micrométricas, como para el cemento, sino nano-métricas, es decir, en el dominio del tamaño de las moléculas.

Evoquemos brevemente los más característicos de estos nanomateriales adsorbentes y alguna de sus aplicaciones típicas. En primer lugar, el *carbón activo*, estudiado y mejorado en España por varios laboratorios de renombre internacional, que es a la vez el más antiguo (junto con el carbón vegetal), uno de los más modernos (con los nanotubos de carbono, sintetizados hace solamente una decena de años), aquél cuya área específica puede alcanzar el valor más elevado que se puede considerar teóricamente (2600 m²g⁻¹ cuando todas las láminas gráficas están separadas unas de otras) y, finalmente, el más utilizado en la industria. En efecto, es el adsorbente por excelencia para la eliminación de todas las moléculas orgánicas: "afinado" del

agua potable (última etapa en su purificación), purificación de los aceites de soja, de girasol, de aráquida, "refinado" del azúcar de caña o de remolacha, recuperación y regeneración de disolventes a la salida de los túneles de pintura de automóviles, recuperación de los vapores de gasolina producidos por los automóviles estacionados al sol, purificación y desodorización del aire en todos los aviones.

Las *arcillas activadas* constituyen otra familia de adsorbentes muy antiguos e igualmente muy estudiados en España, que posee buenos yacimientos (como el de sepiolita en la región de Madrid). Utilizadas en decoloración y en cierto número de aplicaciones médicas (gástricas, como los carbones) o cosméticas (para mascarillas de belleza), son también transformadas en "arcillas pilareadas" en las que agrupaciones moleculares se intercalan entre las láminas y posteriormente se "suelan" para constituir adsorbentes laminares con espaciado a medida, sobre cuyas aplicaciones, especialmente en catálisis heterogénea, se investiga activamente.

Las *zeolitas* son aluminosilicatos, naturales o artificiales, que tienen la particularidad de existir como *cristales nanoporosos*; esto significa que la organización perfecta del cristal es también la de la red porosa: los poros tienen todos la misma forma, las mismas dimensiones, la misma disposición relativa y, cuando existe, la misma interconexión. Además, sus aberturas, de 0,3 a 1,2 nm están exactamente en la gama de dimensiones de los átomos, de las moléculas inorgánicas y de las moléculas orgánicas no polimerizadas, lo que hace que estas zeolitas sean materiales idóneos para separar moléculas según su tamaño, ya que sólo las moléculas más pequeñas pueden penetrar los nanoporos y aprovechar sus propiedades adsorbentes. Por esta razón se les da el nombre evocador, pero un poco ambiguo, de "tamiz molecular"; en efecto, no operan sino parcialmente como un tamiz: dejan a un lado las moléculas más gruesas, pero no dejan pasar al otro lado las más pequeñas, ya que de hecho las retienen, a modo de una esponja cuyos poros estuviesen calibrados. Así, una zeolita "4A", previamente deshidratada (por ejemplo a 450 °C) va a permitir eliminar, en pocos minutos, el agua residual de cualquier líquido orgánico, dejando sólo algunas ppm. Es el método para pasar de un alcohol etí-

lico destilado al 95% a un alcohol absoluto. Es hoy el desecante de alta eficacia más utilizado. Escondidas en el borde de los dobles cristales, las zeolitas evitan la condensación de humedad en su interior. Entre las otras aplicaciones de las zeolitas debemos citar primero la más importante de todas (en tonelaje), que es la catálisis heterogénea, principalmente en la industria petrolera, que se apoya sobre esta propiedad de tamiz molecular para conferir una gran selectividad al catalizador (ya que sólo serán transformadas las moléculas suficientemente pequeñas como para penetrar en los poros de la zeolita). Debemos también mencionar la separación de los gases del aire que, desde hace una decena de años, se efectúa esencialmente por el procedimiento de "Pressure Swing Adsorption" (PSA) en el que, en algunos minutos a temperatura ambiente, la compresión del aire a una decena de bars en la zeolita, seguida de una descompresión, permite obtener un oxígeno del 95%, a pesar de los tamaños muy próximos de las moléculas de oxígeno y nitrógeno: la zeolita es aquí modificada por intercambio catiónico para entrar en interacción muy preferencial con la molécula de nitrógeno (que, a diferencia de la de oxígeno, posee un momento cuadrupolar eléctrico muy sensible a los sitios polares de la superficie). Se han instalado pequeñas unidades de este tipo directamente en los lugares de utilización que son, sobre todo, hospitales e industrias aprovechando que la materia prima, el aire, está disponible siempre y en todos los lugares. Es también la adsorción de aire (pero esta vez a la temperatura del nitrógeno líquido) la que permite a las bombas de vacío criogénicas funcionar silenciosamente, sin motor y sin electricidad. Finalmente, debido a que el fenómeno de adsorción sobre las zeolitas es extremadamente exotérmico, comienzan a desarrollarse aplicaciones térmicas: máquinas frigoríficas solares para la conservación de medicamentos en algunas regiones de África, acondicionadores de aire para coches eléctricos (ya que la regeneración de la zeolita puede hacerse por medio de la electricidad, por efecto Joule, durante la recarga de las baterías) o dispositivos de calentamiento instantáneo de platos cocinados para alpinistas.

Las *alúminas* y *silíce-alúminas* activadas, aunque frecuentemente reemplazadas por las zeolitas, todavía son interesantes y más baratas, por ejemplo, para la deshidratación menos completa de gases,

para la catálisis o para la retención de flúor sobre las cubas de electrolisis de la alúmina (con vistas a la protección del ambiente) para la producción de aluminio.

Finalmente, los *materiales mesoporosos ordenados*, inventados hace sólo una decena de años, vienen a complementar a las zeolitas hacia los tamaños de poro mayores, principalmente entre 2 y 10 nm de ancho. La organización no es cristalina por lo que el orden es menos perfecto, pero aun así estos sistemas porosos sorprenden por su regularidad y su homogeneidad, directamente visibles por microscopía electrónica de transmisión.

B/ SU PREPARACION TÉRMICA

Antes de abordar la preparación térmica de estos nanomateriales absorbentes, me gustaría evocar la manera fortuita en que el análisis térmico de los materiales ha llegado a ser una de mis principales especialidades. Cuando comencé mi tesis sobre los óxidos porosos de aluminio y de berilio, mi director de tesis que prudentemente deseaba que yo partiese desde el principio, no me dio muestras preparadas, sino que me proporcionó, para cada una, un Kg del hidróxido precursor, diciéndome: Rouquerol (¡ya que en esa época todavía no se usaban habitualmente los nombres en nuestros laboratorios!) he aquí dos hidróxidos que usted debe comenzar por descomponer 8 horas a 250 °C; para operar de la forma más limpia posible, lo hará bajo vacío. Mis primeros ensayos fueron infructuosos. A partir de 190 °C el hidróxido de aluminio (que en Francia denominamos hidrargilita y que los anglosajones llaman gibbsita), que es capaz de perder el 35% de su masa en forma de vapor de agua, lo producía en suficiente cantidad como para arrastrar el polvo hacia las bombas de vacío y como para hacer subir el seudo "vacío", de manera incontrolada, hasta más de 25 mbar. Para el hidróxido de berilio la situación era totalmente catastrófica: su granulometría era del orden del micrometro, su densidad muy pequeña (la masa atómica del berilio es sólo de 9 g/mol), la cantidad de agua que podía perder —esencialmente entre 160 y 165 °C— podía llegar al 42% de su masa inicial, de manera que era — y hoy lo sigue siendo —

imposible descomponerlo en vacío por un tratamiento térmico convencional, sin enviar la mayor parte de este polvo a las bombas. Por otra parte, el polvo de óxido de berilio (la "glucina") así producido estaba considerado como eminentemente tóxico: se estimaba que una suspensión en el aire de 100 mg por m³ determinaba la muerte por parada cardíaca en menos de dos horas para quien lo respirase. Por tanto, yo regresaba al laboratorio el sábado por la tarde, para proceder solo, con máscara y guantes, a la limpieza de mi aparato. Este lento trabajo de descontaminación me dejaba todo el tiempo para reflexionar sobre una experiencia que, como por milagro, permitiera efectuar un tratamiento térmico en un vacío verdadero y manteniendo la muestra en su ampolla o su crisol. Fortuitamente mi esposa consiguió entonces, por una generosidad de nuestro común director de tesis, un magnífico manómetro de vacío, reciente producto de la industria electrónica sueca y destinado a sus estudios de adsorción. Siempre me ha gustado leer con cuidado, cuando podía, las instrucciones de empleo de los aparatos y en esa época tenía tiempo para hacerlo. Lo hago gustosamente, no sólo porque ello me garantiza la mejor utilización del aparato y su longevidad, sino, al menos en igual medida, porque veo en ello la expresión actual de lo que la ciencia, la técnica, la inteligencia y la astucia humanas son capaces de realizar, leo, por tanto, estas instrucciones de manejo con curiosidad pero también, por qué negarlo, con un cierto orgullo de pertenecer al género humano que, colectivamente, ha creado la pequeña maravilla técnica que estoy descubriendo. Concretando, diré brevemente que aquella tarde leí atentamente el modo de empleo de este manómetro de vacío, que descubrí una particularidad prácticamente nunca empleada, pero que aportaba el eslabón que faltaba para realizar la experiencia de mis sueños y, esa misma tarde, el nuevo montaje estaba terminado y puesto en marcha un experimento para la noche. El día siguiente se asemejó a lo que para un niño es una mañana de Navidad: el experimento había transcurrido magníficamente toda la noche, en el papel del registro una espléndida traza de temperatura, ligeramente sinusoidal se deslizaba hasta el suelo, la muestra de hidrargilita permanecía educadamente en el fondo de su ampolla y el vacío permanecía inmutable en el valor que yo había fijado la víspera. Eran los comienzos de 1961 y había tenido la fortuna de realizar el primer experimento de Análisis Térmico con

Velocidad de Descomposición Controlada que designamos hoy, tanto en francés como en español, con el acrónimo "ATVC" y que llamamos en inglés "Controlled Rate Thermal Analysis" o "CRTA". En mi candor y mi entusiasmo pensaba que esta novedad iba a extenderse entre los investigadores interesados en los materiales adsorbentes y en el análisis térmico como un reguero de pólvora. En realidad, han sido necesarios varios años, por razones que se me antojan a la vez psicológicas y técnicas. Las razones psicológicas eran simples: por una parte el método sorprendía y, por otra, había sido propuesto por un joven desconocido que ni siquiera había logrado convencer a su propio director de laboratorio. La aproximación sorprendía porque su principio era exactamente el inverso del utilizado en análisis térmico convencional, donde se impone un programa de temperatura y se registran las reacciones de la muestra. Digamos esquemáticamente que en esta nueva aproximación se selecciona la velocidad a la que se desea ver transformarse la muestra que va a ser la que, en alguna manera, decide en cada momento cuál es la temperatura que le conviene para transformarse a la velocidad deseada. Esto sorprendía, podía incluso ser chocante e incluso parecía a primera vista imposible a mi director de tesis a quien tardé más de ocho años en convencer (¡¡afortunadamente ya había defendido antes mi tesis!!) En alguna manera, si pude mostrar este nuevo experimento de análisis térmico fue porque, todavía joven en el oficio, no sabía que era imposible... Cuando llegó el momento de publicar este nuevo método en el Bulletin de la Société Chimique de France, mi director de tesis, desconfiado, me dijo: "usted sabe, Rouquerol, cuesta mucho construir una reputación científica... y puede perderse rápidamente. Por ello, si a usted no le importa, preferiría verle publicar solo". No quería asumir el riesgo pero no le importaba, de manera completamente honesta, dejarme todo el beneficio si ello funcionaba como, felizmente para mí, ocurrió. Las razones técnicas del lento despegue del procedimiento eran igualmente simples. En primer lugar el método era muy exigente y delicado en el plano del control automático y los dispositivos electrónicos no se encontraban en el mercado. Tras el experimento volante "inaugural" que había funcionado más allá de toda esperanza, fueron en realidad necesarios varios años, con la colaboración de los servicios técnicos de nuestro centro de investigación, para llegar a un aparato terminado realmente satis-

factorio, construyendo toda la electrónica in situ por un buen ingeniero electrónico. La llegada de los microprocesadores y los microordenadores hizo caer este obstáculo técnico, pero aún quedaba otro: la ciencia de materiales, en general, no tenía todavía una necesidad real de un análisis térmico tan bien controlado y tan fino como el que yo proponía. Se consideraba que los materiales adsorbentes, incluso frecuentemente heterogéneos, tal y como se sabía prepararlos, tenían ya propiedades excepcionales suficientes para las aplicaciones deseadas. Sólo una decena de años después las exigencias en este campo se hicieron lo suficientemente puntuales y específicas. Así, se está pendiente a la vez de contaminar menos (reteniendo principalmente por adsorción los contaminantes) y de economizar recursos (reciclando, por ejemplo, disolventes y reactivos no utilizados, lo que supone una regeneración de los adsorbentes sin degradar las moléculas adsorbidas). Igualmente la búsqueda de nuevas energías plantea de nuevo problemas de adsorción (para el almacenamiento del hidrógeno de las pilas de combustible o del gas natural para vehículos). De repente el "ATVC" encuentra poco a poco su lugar en distintos campos.

En este contexto, constato con agrado que los investigadores españoles han estado entre los primeros, a la vez en Sevilla y en Madrid, aquí en la UNED y en la Universidad Complutense, junto con los investigadores ingleses, en confiar en este método y comprender el interés que ahora voy a exponer. (Varias veces evocaré colaboraciones fructíferas con investigadores españoles. Sin embargo, en esta breve charla, no tengo tiempo para citar sino alguna de estas colaboraciones y no quisiera ser injusto. Me limitaré, por tanto, a citar el laboratorio o la ciudad de los investigadores y ellos se reconocerán).

En primer lugar, como se trata esencialmente de un tratamiento térmico que no es impuesto a priori, pero que evoluciona automáticamente en función de la respuesta de la muestra, ésta en cierto modo es respetada. Es también un tratamiento capaz de poner todos los granos de la muestra en condiciones experimentales tan idénticas que se transforman sincronizadamente. Resulta una resolución muy grande del análisis térmico (como consecuencia de la ausencia de solapamiento entre etapas sucesivas), explotada en la actualidad por los

principales fabricantes de instrumentación científica. Para el investigador es este sincronismo lo que permite a las observaciones macroscópicas efectuadas sobre un conjunto de granos (medidas de temperatura, de masa, análisis espectroscópicos infrarrojos, X o de resonancia magnética nuclear) ser inmediatamente interpretables a la escala microscópica del grano o del cristal, lo que se revela una herramienta valiosa para la comprensión del mecanismo de formación de la red porosa.. Una vez comprendido el mecanismo, el tratamiento permite fabricar sólidos nanoporosos a medida como, por ejemplo, alúminas con (a elección) áreas específicas comprendidas entre 4 y 450 m²g⁻¹, poros de tamaño comprendido entre 0,3 y 3,5 nm e incluso poros con forma de embudo. Permite también evitar la fisura de los cristales de zeolita durante el último tratamiento térmico de su preparación y eliminar, sin degradarlo, el estructurante orgánico (que los anglosajones denominan "template") utilizado en la preparación de los nuevos adsorbentes nanoporosos organizados, de los que el más estudiado se conoce con el nombre de "MCM-41" (Mobil Catalytic Material nº 41). Para el cinético, que se interesa en las leyes que rigen las velocidades de reacción, esta aproximación permite, a la inversa de los métodos habituales, imponer una velocidad de reacción constante y medir la temperatura necesaria para asegurar esta velocidad. Siendo constante la velocidad de reacción, se determina con mucha más precisión que cuando es medida de alguna manera "al vuelo" en los métodos tradicionales. Se puede igualmente imponer una modulación a esta velocidad y analizar la respuesta en temperatura de la muestra para distinguir claramente las etapas sucesivas de la transformación. En fin, como lo han demostrado de manera clara dos investigadores sevillanos, este método permite una discriminación eficaz entre los diferentes mecanismos de reacción posibles en cada una de las etapas.

C/ EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ADSORBENTES, PRINCIPALMENTE POR MICROCALORIMETRIA

La microcalorimetría es la medida de las muy pequeñas cantidades de calor absorbidas o producidas por cualquier clase de fenómenos físicos, químicos o biológicos. Es una técnica desarrollada en

Marsella, a partir de 1925, sucesivamente por Albert Tian, inventor del microcalorímetro a termopila y de compensación Peltier, y después por su alumno Edouard Calvet quien, entre 1950 y 1965, racionalizó este microcalorímetro, le aumentó la sensibilidad y la isoterminia (utilizando hasta 1000 termopares para drenar el calor entre la muestra y un termostato muy elaborado, isotermo en el rango de 10 mK) así como la estabilidad (haciéndolo diferencial) y, en suma, por todos los investigadores que han trabajado desde 1960 en el centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS y, desde hace dos años, en el laboratorio MADIREL del CNRS y de la Université de Provence, donde se acaba de inaugurar un anfiteatro Tian-Calvet. Para ser exacto, la vocación de Marsella por la calorimetría databa de los primeros años de la Facultad de Ciencias ya que su primer Profesor de Química, Antonin Favre, era ya un calorimetrista original y reputado. Fue él, en efecto, quien, entre 1852 y 1871, ha sido el primer y único investigador en publicar trabajos sobre la calorimetría de adsorción de los gases por los materiales nanoporosos (carbones activos, esencialmente) tradición que todavía continuamos en nuestro Laboratorio MADIREL.

También aquí me lancé a la microcalorimetría de manera completamente fortuita. Haciendo en Toulon mi servicio militar en la marina (donde recuerdo, con motivo de unas maniobras con la Marina española, haber servido de oficial de enlace con el escolta "Jorge Juan" de la escuadra de Cartagena) quise aprovechar para visitar, a 60 km de allí, el "templo" reputado de la microcalorimetría. Esta técnica nos faltaba en la Sorbona y deseaba pedir consejo sobre la manera de sumarme a ella. Así pues, visité a Edouard Calvet, físico-químico entusiasta, con gancho, lleno de ideas, por supuesto apasionado por la calorimetría y que no tardó mucho en convencerme de que en vez de intentar poner a punto un microcalorímetro en la Sorbona haría mejor haciéndolo en Marsella, en el Centro de Microcalorimetría, en un entorno mejor para ello. He aquí por qué me hice microcalorimetrista en Marsella. He obtenido de ello tantas satisfacciones como del análisis térmico. Después de haber empleado dos años en el desarrollo de un microcalorímetro de adsorción gaseosa a la temperatura del nitrógeno líquido, quise probarlo con un sistema considerado como

muy conocido, el del nitrógeno o el argón adsorbido por un adsorbente muy homogéneo, el grafito. Este equipo tenía la particularidad de suministrar directamente, "on line" como dicen los ingleses, una curva continua de la energía de adsorción en función de la cantidad de gas introducida, de manera que se podía seguir directamente el fenómeno de la adsorción. ¿Qué se observó en la primera experiencia sobre el sistema nitrógeno/grafito? En primer lugar, un aumento regular de la energía de adsorción que se interpretó como el resultado de una interacción creciente entre las moléculas adsorbidas, cada vez más numerosas, fenómeno ya observado por otros investigadores en otros sistemas de adsorción. Por el contrario, de manera sorprendente, cuando la capa monomolecular terminaba de llenarse, de repente la pluma del registro partía en la dirección de las grandes energías de adsorción y se bloqueaba algunos minutos al extremo de la escala antes de regresar. ¿Qué podía ser este fenómeno que ningún investigador había observado antes sobre un adsorbente tan estudiado como el grafito? Los especialistas franceses de este tipo de adsorción me dijeron tranquilamente que ese pico era seguramente un artefacto debido a mi modo experimental, puesto que asociaba dos técnicas (la microcalorimetría de adsorción isoterma a 77 K y la manometría de adsorción continua en cuasi-equilibrio) sin haber hecho pruebas de ninguna de las dos. Este razonamiento era lógico, ya que era el primer experimento que yo hacía con este montaje y los resultados eran diferentes de los esperados. Fueron necesarios dos años de trabajo sistemático para verificar que no se trataba de un artefacto sino de un fenómeno simplemente puesto en evidencia porque la técnica es más sensible que las precedentes, y a continuación para comprender el fenómeno. Los estudios de estructura de la fase adsorbida antes y después de este fenómeno, por difracción de neutrones, nos dieron finalmente la respuesta: ese "pico" calorimétrico revelaba la brusca pérdida de movilidad de la capa de nitrógeno adsorbida que, desde que se completa, se estructura colocando una molécula de nitrógeno sobre tres hexágonos del grafito subyacente. Hemos encontrado a continuación fenómenos parecidos para otros sistemas y pudimos determinar en qué condiciones la adsorción gaseosa podía permitir (en función del estado de la molécula adsorbida) acceder con precisión al área específica de esos sólidos.

Fue con un investigador de la UNED que hicimos una incursión en catálisis, explicando por medidas de microcalorimetría de adsorción directas, por qué la actividad de un catalizador de paladio soportado sobre alúmina no es necesariamente mayor cuando la dispersión del paladio es alta: la energía de adsorción de los productos aumenta en efecto cuando aumenta la dispersión y cuando disminuye, en consecuencia, el tamaño de los cúmulos ("clusters") de paladio, hasta el punto de bloquear progresivamente el catalizador, que no puede desembarazarse de lo que produce.

Fue con un investigador de Oviedo que pudimos mostrar cómo la microcalorimetría de inmersión de carbones microporosos en líquidos orgánicos permite medir directamente el área microporosa de estos sólidos, con mucha más seguridad que el método de Brunauer, Emmett y Teller (el método "BET") muy utilizado, sin embargo, incluso para los adsorbentes microporosos para los que dicho método no da sino una relativa indicación de interpretación. Hoy utilizamos este método en colaboración con dos laboratorios españoles de renombre, muy especializados en el estudio de los carbones activos, uno en Alicante y el otro en Oviedo. Desarrollamos en la actualidad, con un investigador llegado a la vez de la UNED y de Granada, una versión particular que utiliza una técnica completamente novedosa de microcalorimetría de inmersión en argón líquido.

CONCLUSIONES

Ciertamente un trabajo científico no termina nunca y quiero aceptar la broma de que si a mi edad continúo buscando ¡es porque no he encontrado nada!. En efecto, queda trabajo por hacer, pero es trabajo de orfebre, sin duda en el espíritu de lo que hemos efectuado por ATVC o por microcalorimetría: ajustar los tamaños de los poros, su interconectividad, fabricar estructuras porosas "jerarquizadas", modificar la superficie por injerto con vistas a mejorar notablemente los procesos de separación (gastar menos energía), almacenamiento de hidrógeno, las máquinas refrigeradoras, la cromatografía separativa (moléculas de interés y/o origen biológico), el almacenamiento de energía, la liberación controlada de medicamentos.

He evocado algunos recuerdos intensos, como todos los científicos de esta sala los tendrán propios, estoy seguro de ello. Tenemos el placer de contribuir, unos y otros, al progreso del conocimiento, aportando cada uno nuestro ladrillo a la mejora de los medios de que dispone nuestra civilización. Nos decepcionamos cuando vemos esos medios al servicio de una mala causa, pero podemos estar orgullosos de participar en un mejor entendimiento entre los pueblos. No es por azar que la Unión Europea ha favorecido mucho y financiado las estancias de jóvenes investigadores en diferentes países; cuando regresan a su país, solteros o en ocasiones casados, vuelven siempre diferentes, capaces de comprender a otros pueblos y de trabajar en las redes internacionales sin las que la ciencia no sería posible, ni agradable ni útil para todos.

Finalmente, les aseguro que es para mí, en esta ocasión especial, un placer particular evocar a todos los amigos científicos que tengo en este país, pero tengo demasiado miedo a olvidar siquiera a uno, comenzando una lista completa, tanto más cuanto que con frecuencia tengo tanto placer en recibir en el laboratorio a un joven becario español como a un antiguo colega. Por tanto, me contentaré con evocar, por orden alfabético para no molestar a nadie, y con una sola excepción para la Universidad que hoy me recibe, los lugares donde tengo tales colegas: la UNED, con los Profesores Antonio Jerez y Juan de Dios López González, pero también las Universidades de Alicante, Extremadura, Granada, Madrid (la Universidad Complutense), Oviedo, Pamplona, Salamanca, Santiago de Compostela, Sevilla, así como varios Centros de Investigación del CSIC, como los Institutos del Carbón, de la Catálisis, del Frío o el Instituto Rocasolano. Y para terminar, aunque ella no sea española, estoy muy feliz de compartir este momento particular con mi esposa, la Profesora Françoise Rouquerol, con quien he compartido más de cuarenta años de una vida científica de la que, quizás porque soy prósbita, todavía no veo el fin.