

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA EM PORTUGAL

INTRODUÇÃO

Na Assembleia Geral da Sociedade Portuguesa de Electroquímica realizada nas Açóreas, Algarve, por ocasião do 3º Encontro da Sociedade, foi aprovada uma proposta de elaboração de um Guia sobre a investigação em Electroquímica em Portugal.

A metodologia da realização do Guia foi discutida no Conselho Administrativo. Entendeu-se que o Guia teria de ser precedido por um inquérito e decidiu-se que esse inquérito seria baseado num questionário elaborado de modo a:

- Conhecer os objectivos da investigação realizada e o seu âmbito, indicado quer pela área da electroquímica em que a investigação se inserisse, quer pelo seu relacionamento com outras áreas científicas;
- Obter uma descrição sumária da investigação em curso em cada um dos diversos projectos, bem como informação sobre os respectivos meios humanos e materiais;
- Privilegiar respostas por grupos de investigação sem contudo impedir respostas individuais.

Uma vez preparado segundo estes princípios (ver o modelo anexo), foi o questionário distribuído de forma a garantir o seu alcance nacional e a assegurar que ele chegasse também a grupos de investigação que, embora não cultivassem a Electroquímica como domínio fundamental, a integrassem no entanto como componente significativa. Deste modo o questionário foi enviado aos sócios portugueses da Sociedade e a 39 instituições, incluindo departamentos e institutos universitários onde se suspeitava poder existir actividade de investigação em Electroquímica, diferentes departamentos do LNETI, o LNEC, o INIC e a INICT.

Foram recebidas respostas de numerosos grupos cobrindo a maior parte dos projectos de investigação em Electroquímica em curso no País. Lamentam-se

algumas (felizmente muito poucas) ausências de grupos que não puderam ou quiseram colaborar.

O atraso relativamente a prazos estabelecidos com que foram enviadas grande parte das respostas impediu a sua publicação sob a forma de um Guia por ocasião do 4º Encontro da Sociedade tal como estava planeado. Porém, como na Sessão Comemorativa do 5º aniversário da Sociedade, realizada por ocasião desse mesmo Encontro, foram apresentadas análises históricas detalhadas da evolução da Electroquímica nas Universidades de Coimbra, Lisboa, Porto e Minho, pareceu ao Conselho Administrativo que se justificava a publicação das informações recolhidas no inquérito, enquanto testemunhos da realidade actual, como um complemento dessas análises.

Surgiu assim a 2ª parte deste número da *Portugaliae Electrochimica Acta* comemorativa do 5º aniversário da Sociedade Portuguesa de Electroquímica. Nela se incluem o modelo de questionário enviado às pessoas e grupos contactados durante o inquérito e as respostas recebidas, agrupadas, segundo o tema, por instituições, por sua vez ordenadas de acordo com a sua localização geográfica, de norte para sul do País. Em cada instituição, que é devidamente identificada (com indicação da morada completa, etc.), os respectivos projectos são agrupados em temas científicos gerais no domínio da Electroquímica.

Procurou-se apresentar com a maior fidelidade possível as respostas recebidas que, na sua maioria, são apresentadas tal como foram redigidas pelos autores e, assim, são da sua inteira responsabilidade.

Porém, nem todas as respostas obedeceram aos mesmos critérios de projecto ou de grupo, apresentando diferentes graus de generalidade e extensão. Assim, obtiveram-se desde respostas globais de um centro de investigação com vários temas de Electroquímica em que se inserem diversos projectos, até respostas referentes a projectos específicos de um grupo restrito. Além disso, na constituição de certos grupos são mencionados os colaboradores de outros grupos, ainda que pertencentes a diferentes instituições (que, no entanto, sempre que possível, são indicadas), enquanto que, noutros casos, são apenas mencionados os investigadores directamente afectos ao projecto e inseridos num só grupo particular. Os próprios títulos dos projectos apresentavam, por vezes, uma excessiva generalidade enquanto que outros eram demasiado particulares. As disparidades mencionadas invalidam, desde logo, qualquer possível tentativa para comparar a dimensão ou o valor científico dos vários projectos — o que, aliás, desinserir-se-ia dos objectivos deste trabalho — e levaram, em certos casos, à necessidade da adaptação das respostas recebidas de modo a garantir uma certa uniformidade de sistematização. Porém, as alterações introduzidas limitaram-se sempre ao mínimo indispensável e traduziram-se de preferência — e, sempre que possível, após a concordância dos responsáveis com quem se procurou estabelecer

diálogo — em pequenas notas informativas e na adaptação dos títulos.

As informações sobre os projectos 2.1 a 2.4 foram coligidas a partir de dados facultados pelo responsável da linha de investigação em que aqueles se inserem. No caso do tema 7.2, na ausência de resposta directa ao questionário, publica-se a informação disponível contida nos sumários dos painéis de projectos de investigação apresentados aquando da celebração do 5º Encontro da Sociedade.

Apesar das limitações já referidas, pensa-se que mereceu a pena o esforço dispendido com a organização e publicação deste inquérito. Com efeito, este trabalho irá contribuir certamente para um melhor conhecimento mútuo dos investigadores em Electroquímica portugueses e poderá vir a sugerir no futuro colaborações frutuosas. Por outro lado, a sua planeada divulgação no estrangeiro garantirá que a actividade de investigação em Electroquímica em Portugal venha a ser melhor conhecida internacionalmente. O Conselho Administrativo da Sociedade Portuguesa de Electroquímica agradece por isso a todos aqueles que se dispuseram a colaborar nesta iniciativa.

O CONSELHO ADMINISTRATIVO DA
SOCIIDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

SEDE:
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA - 3000 COIMBRA
TEL. 234 34 - 238 28

Presidência
COMPLEXO I
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
AV. RUISECO PAIS - 1096 LISBOA CODEX
TEL. 64 38 80 - 67 30 96

Assunto: Elaboração de um Guia de Investigação Electroquímica em Portugal

Na prossecução dos objectivos consignados nos respectivos Estatutos (incentivar a investigação científica em electroquímica e promover o estudo e o ensino da electroquímica, suas aplicações e relações com outras ciências), a Sociedade Portuguesa de Electroquímica está empenhada na preparação de um guia sobre a investigação efectuada em Portugal no domínio da Electroquímica, testemunho da qualidade e da vivacidade da pesquisa científica nacional nesta área do conhecimento.

Para o efeito, pretende efectuar, através do questionário anexo, um levantamento a nível nacional dos recursos humanos envolvidos e dos projectos em curso que integrem uma componente apreciável (ainda que possa não ser a fundamental) de investigação em qualquer área científica inserida no domínio lato da Electroquímica.

O Guia em preparação permitirá uma apresentação sumária da investigação nacional em Electroquímica, e dos seus investigadores, atendendo ainda à sua inserção nas diversas áreas desta Ciência e a possíveis interacções com outras áreas científicas, aspectos estes não contemplados nos Encontros Científicos em que são fundamentalmente apresentados os últimos resultados, inéditos, obtidos em estudos específicos.

A actividade de cada investigador deverá ser integrada, de preferência e sempre que possível, na do grupo ou projecto a que pertence, pelo que se encoraja a resposta em grupo, em vez de individual, ao questionário anexo, de modo a evitarem-se repetições desnecessárias e a obter-se uma descrição integrada e melhor sistematizada da investigação nacional.

Dado que se pretende dar a máxima divulgação a esta publicação, dando-a a conhecer não só à comunidade científica nacional como à internacional, solicita-se que a resposta ao questionário seja dada em Português e em Inglês,

de modo a permitir uma edição bilingue a distribuir não só no País mas também por numerosos laboratórios e centros de investigação em Electroquímica no estrangeiro.

Uma vez que a publicação deste Guia deverá integrar-se nas actividades de celebração do 59.º aniversário da Sociedade — devendo a sua distribuição iniciar-se durante o próximo Encontro — possivelmente só poderão ser admitidos para publicação os formulários preenchidos (dactilografados) e enviados até à data limite de 30 de Setembro de 1988, para o Secretário da Sociedade:

Prof. G.A.S. Palitico
Departamento de Química,
Universidade de Coimbra,
3000 Coimbra — Telef. 23826

Este convite é dirigido não só a todos os membros da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, como também, com o pedido de divulgação, às sociedades científicas afins, aos diversos centros de investigação do INIC, à JNICT, aos departamentos (Química, Metalurgia, etc.) das várias Universidades em que a Electroquímica possa ter aplicação, às instituições (LNETI, etc.) e aos laboratórios em que se presume decorrer investigação em Electroquímica.

Agradecendo antecipadamente toda a colaboração prestada, apresento os meus melhores cumprimentos.

Lisboa, 31 de Maio de 1988

O Presidente da Sociedade Portuguesa de Electroquímica

Armando J.L. Fombeiro

SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

SEDE:
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA - 3005 COIMBRA
TEL. 1 30 30 - 1 30 30

Presidência
COMPLEXO I
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
AV. ROVISCO PAIS - 1096 LISBOA CODEX
TEL. 36 20 20 - 37 20 20

A INVESTIGAÇÃO ELECTROQUÍMICA em PORTUGAL, 1989

ELECTROCHEMICAL RESEARCH in PORTUGAL, 1989

Responda, por favor, em texto destitografado, em Português e em Inglês, e envie até à data limite de 30 de Setembro de 1989, para o Secretariado da Sociedade Portuguesa de Electroquímica:

Prof. G.A.S. Paliteiro
Departamento de Química, Universidade de Coimbra,
3000 COIMBRA - Telef. 22626

1. NOME/NAME:

2. DOMÍNIO da ELECTROQUÍMICA:

ELECTROCHEMICAL AREA:

3. INSTITUIÇÃO/INSTITUTION:

MORADA/MAIL ADDRESS:

Tel.

(Indicativo/Area Code):

4. SECTOR de ACTIVIDADE/TYPE of ACTIVITY:

☐

Estado (incluindo os centros de investigação do INIC) / Government (including the research centres of the INIC)

☐

Ensino Superior/Universities

☐

Instituição privada sem fins lucrativos/Non-profit private institution

☐

Empresa/Company

☐

Outro (especificar/Other (specify))

SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

5. TIPO de RESPOSTA/TYPE of ANSWER

☐

Em grupo (preferível) /
For the group (preferably)

☐

Enviada neste formulário /
Enclosed herein

☐

Enviada separadamente pelo grupo /
Sent separately

☐

Individual (só no caso de não poder ser dada pelo grupo) /
Individual (only if not given for the group)

- Se a resposta é dada em grupo, passe a 7. / If the answer is given for the group, go to 7.
- Se a resposta é individual, passe a 6. / If the answer is given individually, go to 6.

6. INTEGRAÇÃO num GRUPO de ELECTROQUÍMICA / INCLUSION in an ELECTROCHEMICAL GROUP

☐

Sim/yes

☐

Não/no

7. CONSTITUIÇÃO do GRUPO / GROUP COMPOSITION

RESPONSÁVEL(ES) / RESPONSIBLE TEAM MEMBER(S):

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS:

- Se a resposta é dada em grupo e é enviada separadamente, envie apenas a parte já preenchida / If the group answer is sent separately, please send now only the filled part.
- Se a resposta é individual ou se é em grupo e enviada neste formulário, continue a responder / If the answer is an individual one or if it is for a group and is enclosed herein, continue to answer.



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

8. PROJECTO(S) DE INVESTIGAÇÃO em ELECTROQUÍMICA/PROJECT(S) OF ELECTROCHEMICAL RESEARCH

8.1 - TÍTULO(s)/TITLE(s):

8.2 - CONSTITUIÇÃO de(s) EQUIPA(s) (se diferente da indicada em 7.) / TEAM COMPOSITION (if different from that given in 7.)

RESPONSÁVEL(ES)/RESPONSIBLE TEAM MEMBER(s):

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS:

8.3 - DESCRIÇÃO DO(S) PROJECTO(S)/DESCRIPTION OF THE PROJECT(S)

Recorra a outra folha, se necessário/Add another sheet, if necessary

8.3.1 - ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS

- MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS

8.3.2 - OBJECTIVOS (máx. 15 linhas)

- AIMS (max. 15 lines)



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

8.3.3 - SUMÁRIO (máx. 30 linhas)

- SUMMARY (max. 30 lines)

8.3.4 - EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO (de custo superior a 200 contos ou considerado raro pelas suas características)

- RELEVANT EQUIPMENT (with cost above ca. £800 or with unusual specifications)

8.3.5 - PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS (máx. 5)/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS(max. 5)

9. INFORMAÇÃO ou COMENTÁRIOS ADICIONAIS que JULGUE de INTERESSE MENCIONAR/ADDITIONAL INFORMATION or COMMENTS.

ÍNDICE DOS PROJECTOS

DE INVESTIGAÇÃO ELECTROQUÍMICA EM PORTUGAL

	Pág.
1. UNIVERSIDADE DO MINHO	
1.1 Estudos electroquímicos em análise e especiação	285
1.2 Estudo cinético e mecanístico de reacções electroorgânicas	287
1.3 Aplicação de microelectrodos ao estudo de sistemas electroquímicos	290
1.4 Baterias de lítio com electrodos poliméricos	293
1.5 Síntese e estudos electroquímicos de complexos Bisciclopentadienilo de Mo, W e Ti com ligandos azotados	295
2. UNIVERSIDADE DO PORTO	
2.1 Complexos de catiões metálicos como possíveis modelos de complexos naturais	299
2.2 Estudo voltamétrico de purinas e seus eventuais complexos com catiões metálicos	299
2.3 Propriedades de interface com aplicações em electroquímica	299
2.4 Doseamento electroquímico de certos produtos comercializados	299
2.5 Construção e utilização de electrodos selectivos de iões	304
3. UNIVERSIDADE DO PORTO - FACULDADE DE ENGENHARIA	
3.1 Propriedades interfaciais de biomateriais	309
4. UNIVERSIDADE DE COIMBRA	
4.1 Estudo da interacção soluto/solvente	317
4.2 Estudo de fenómenos de interface	317
4.3 Estudo de mecanismos de oxidação ou redução de espécies com interesse biológico, ambiental, analítico e na corrosão de metais	317
4.4 Electrocatalise de processos de electrodo de interesse tecnológico	317
4.5 Difusão em soluções de electrólitos	323
5. UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR	
5.1 Aplicação de técnicas computacionais à potenciometria	327
6. UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA - INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO (IST)	
6.1 Electroquímica molecular de compostos de coordenação	333
6.2 Estudo de mecanismos nas águas naturais por métodos electroquímicos	339

6.3 Estudos de corrosão e protecção de materiais e de electrodeposição	Pág.	342
6.4 Processos de electrodeposição e corrosão em sistemas aquosos e de sais fundidos		345
6.5 Preparação, propriedades e aplicações electroquímicas de materiais condutores iónicos		347
7. UNIVERSIDADE DE LISBOA - FACULDADE DE CIÊNCIAS		
7.1 Conversão electroquímica de energia		353
7.2 Células galvânicas		356
7.3 Desenvolvimento de sensores electroquímicos com controlo computadorizado		359
7.4 Preparação e estudo electroquímico de materiais		362
7.5 Electrolixação de minérios sulfuretados e tratamento de resíduos metalúrgicos		365
8. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI) - INSTITUTO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (Lumiar)		
8.1 Desenvolvimento de novos materiais; optimização do comportamento de materiais em sistemas industriais		369
8.2 Mecanismos de corrosão atmosférica em materiais metálicos		372
8.3 Estudo de revestimentos anticorrosivos por técnicas electroquímicas		374
8.4 Determinação de catiões por potenciometria de redissolução; automação em electroanálise		376
9. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI) - INSTITUTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA NUCLEAR (Sacavém)		
9.1 Electrodeposição de películas de silício amorfo a partir de solventes não aquosos		381
9.2 Desenvolvimento de materiais sintéticos condutores		384
10. UNIVERSIDADE DO ALGARVE		
10.1 Deposição de compostos semicondutores sobre vidro		389
10.2 Especificação de metais pesados e quantificação de metalotionina em sistemas marinhos		391

LIST OF RESEARCH PROJECTS ON ELECTROCHEMISTRY IN PORTUGAL

	Pág./page
1. UNIVERSITY OF MINHO	
1.1 Electrochemical studies on analysis and speciation	285
1.2 Kinetic and mechanistic study of electroorganic reactions	287
1.3 Application of microelectrodes to the study of electrochemical systems	290
1.4 Lithium batteries with polymeric electrodes	293
1.5 Synthesis and electrochemical studies of dicyclopentadienyl complexes of Mo, W and Ti with nitrogenated ligands	295
2. UNIVERSITY OF PORTO - FACULTY OF SCIENCES	
2.1 Complexes of metal cations as possible models of natural complexes	303
2.2 Voltammetric study of purines and their complexes with metal cations	302
2.3 Interfacial properties with applications in Electrochemistry	302
2.4 Electrochemical determination of certain components of commercialized products	302
2.5 Construction and use of ion selective electrodes	304
3. UNIVERSITY OF PORTO - FACULTY OF ENGINEERING	
3.1 Interfacial properties of biomaterials	309
4. UNIVERSITY OF COIMBRA	
4.1 Solute/solvent interaction	320
4.2 Interfacial phenomena	320
4.3 Mechanism of oxidation or reduction of chemical species with importance in biological, environmental and analytical processes and in metal corrosion	320
4.4 Electrocatalysis of electrode processes with importance in technology	320
4.5 Diffusion in electrolyte solutions	323
5. UNIVERSITY OF BEIRA INTERIOR	
5.1 Computing techniques applied to potentiometry	327

6. TECHNICAL UNIVERSITY OF LISBON - INSTITUTO SUPERIOR
TÉCNICO (IST)

6.1 Molecular electrochemistry of coordination compounds	333
6.2 Study of mechanisms in the natural waters by electrochemical methods	339
6.3 Corrosion, protection of materials and electrodeposition	342
6.4 Electrodeposition and corrosion processes in aqueous molten salt systems	345
6.5 Preparation, properties and electrochemical applications of ion conductive materials	347

7. UNIVERSITY OF LISBON - FACULTY OF SCIENCES

7.1 Electrochemical energy conversion	353
7.2 Galvanic cells	356
7.3 Development of electrochemical sensors with computer control	359
7.4 Electrochemical preparation and study of materials	362
7.5 Electroetching of sulphide ores and treatment of metallurgical residues	365

8. NATIONAL LABORATORY OF ENGINEERING AND INDUSTRIAL
TECHNOLOGY (LNETI) - INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
(at Lumiar)

8.1 Development of new materials; optimization of material behaviour in industrial systems	369
8.2 Mechanisms of atmospheric corrosion in metallic materials	372
8.3 Study of anticorrosive coatings by electrochemical techniques	374
8.4 Determination of cations by stripping potentiometry; automation in electroanalysis	376

9. NATIONAL LABORATORY OF ENGINEERING AND INDUSTRIAL
TECHNOLOGY (LNETI) - INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCES AND
ENGINEERING (at Sacavém)

9.1 Electrodeposition of amorphous silicon films from non-aqueous solvents	380
9.2 Development of conducting synthetic materials	384

10. UNIVERSITY OF ALGARVE

10.1 Deposition of semiconductors on glass	389
10.2 Heavy metal speciation and quantification of metallothionein in marine systems	391

1. UNIVERSIDADE DO MINHO

UNIVERSITY OF MINHO

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Centro de Química Pura e Aplicada da Universidade do Minho

Morada/Address: Universidade do Minho, Largo do Paço, 4719 Braga codex, Telf. (053) 27007

DOMÍNIO(s) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(s):

- Electroquímica analítica (projecto 1.1)/Analytical electrochemistry (project 1.1)
- Electroquímica molecular de compostos orgânicos (projecto 1.2)/Molecular electrochemistry of organic compounds (project 1.2)
- Electroquímica molecular de compostos de coordenação (projecto 1.5)/Molecular electrochemistry of coordination compounds (project 1.5)
- Baterias. Electrólitos poliméricos (projecto 1.4) / Batteries. Polymeric electrolytes (project 1.4)
- Microelectrodos (projecto 1.3)/Microelectrodes (project 1.3)

1.1 - ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS EM ANÁLISE E ESPECIAÇÃO

ELECTROCHEMICAL STUDIES IN ANALYSIS AND SPECIATION

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: J.E. Simão*

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Henrique Marques Tavares

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroanálise

OBJECTIVOS/AIMS

Neste projecto estuda-se a interacção das purinas com iões de metais de transição com interesse biológico, tendo um duplo objectivo: por um lado, tentar esclarecer o mecanismo biológico dos sistemas ião-metálico/purinas, e, por outro, utilizar esses sistemas para a determinação analítica de purinas em águas naturais.

SUMARIO/SUMMARY

Depois de fazer o estudo da interacção dos iões cobre com a adenina, usando as técnicas da polarografia de impulsos diferencial (DPP) e da voltametria cíclica (publicações 1 e 2), a investigação incidirá nos seguintes aspectos:

- Detecção polarográfica de purinas em águas naturais tirando partido do facto de as purinas complexarem preferencialmente com os iões cobre (I) e promoverem, assim, a redução escalonada dos iões cobre (II). O pico de redução do cobre (I) é proporcional à concentração da purina presente. Estudaram-se condições experimentais de pH, força iónica e tempo de pré-concentração. O

*Na Universidade de Aveiro desde Junho de 1988

limite de detecção, que é de 10^{-6} M em DPP, atinge, com pré-concentração, o valor de 10^{-9} M.

- Comportamento polarográfico do sistema cobre-cafeína em meio sulfúrico. Aqui a redução escalonada do cobre na presença de cafeína só se observa quando a concentração desta é igual ou maior que 10 vezes a concentração do cobre. Em voltametria cíclica, verifica-se que os íons cobre (II) são reduzidos em dois passos no varrimento catódico, mas no varrimento anódico só aparece um pico de oxidação.
- Deste mesmo sistema se estudou a influência do electrólito suporte quer na sua natureza quer nas respectivas forças iónicas, bem como da amplitude dos impulsos em DPP. Compararam-se as constantes de estabilidade dos complexos com os obtidos em H_2SO_4 0,25 M.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Polarographic Analyser 174A PAR, Universal Programmer PAR 175, Registadores XY, Polarógrafo Metrohm 626, Osciloscópio Nicolet Explorer I

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- J. Simão, H.M. Tavares, *Port. Electrochim. Acta*, 5, 1987, 201
- J. Simão, M.H. Lopes, M.Hutchings, *Port. Electrochim. Acta*, 6 (1988), 191
- J. Simão, H.M. Tavares, *Port. Electrochim. Acta*, in press

1.2 - ESTUDO CINÉTICO E MECANÍSTICO DE REACÇÕES ELECTRO-ORGANICAS

KINETIC AND MECHANISTIC STUDY OF ELECTROORGANIC REACTIONS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: M. Irene Montenegro, H.L.S. Maia

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. José Medeiros, Cristina M. Delerue Matos e Ana Paula Bettencourt

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica. Interação com química orgânica

OBJECTIVOS/AIMS

Durante os últimos 20 anos tem-se verificado um interesse crescente na utilização de métodos electroquímicos em síntese. De facto, um grande número de indústrias químicas lançaram-se definitivamente no campo da electrossíntese e, hoje em dia, já se encontram muitas aplicações que resultaram de estudos detalhados das reacções envolvidas.

Este projecto contempla aspectos fundamentais de reacções de interesse em síntese e com possibilidade de aplicação industrial. Em particular serão realizados estudos cinéticos e mecanísticos e procuradas as condições em que são obtidos melhores rendimentos nas reacções electrossintéticas.

SUMÁRIO/SUMMARY

A equipa afecta a este projecto tem vindo a desenvolver, durante os últimos anos, estudos electroquímicos que permitem perspectivar a utilização da electrolise como método eficaz em reacções sintéticas.

No âmbito destes trabalhos foi dado especial relevo à investigação de reacções de clivagem de grupos protectores utilizados em síntese orgânica. Em particular foi estudada a clivagem de grupos protectores das funções amina e hidroxilo tendo sido estabelecidos os respectivos mecanismos. Estes trabalhos foram iniciados com o estudo de moléculas modelo sendo depois estendidos a moléculas usadas em síntese nomeadamente aminoácidos e alguns casos, péptidos.

Foram já também obtidos alguns resultados referentes ao estudo da remoção electroquímica de grupos protectores das funções carboxilo e sulfidrido. Na literatura são escassos os exemplos de grupos protectores destas funções, passíveis de clivagem electroquímica, pelo que planeamos desenvolver outros grupos que permitam abrir o leque de possibilidades. Particularmente, pretendemos estudar grupos para a função sulfidrido cuja remoção seja seguida da formação de ligações S-S.

Este projecto envolve assim os seguintes passos:

- a) Estudo da cinética e mecanismo das reacções de clivagem para uma série de grupos protectores em moléculas simples, usando as técnicas de voltametria cíclica, coulometria, electrolises exaustivas a potencial controlado e cromatografia.
- b) Estudos semelhantes aos realizados em a) mas aplicados a moléculas mais complexas, nomeadamente aminoácidos e péptidos.

No âmbito deste projecto são ainda estudadas outras reacções electrossintéticas, nomeadamente as que resultam de bases geradas electroquimicamente, em solventes apróticos. Temos aplicado estas bases nas reacções de Wittig e Wittig-Horner.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostato Hi-Tek modelo DT 2101, Gerador de ondas Hi-Tek PPR1, Registador XY Philips modelo PM 8043, Integrador Hi-Tek DIBS2, Cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu modelo GC-9A, Cromatógrafo de fase líquida Shimadzu, Osciloscópio Nicolet modelo 3091, Computador ACER 910, plotter Roland.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M.I. Montenegro, *Electrochim. Acta*, 31 (1986), 607.
- H.L.S. Maia, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 164 (1984), 347.
- *idem*, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986), 363.
- *idem*, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1988), 409.
- C.M. Delerue-Matos, H.L.S. Maia, M.I. Montenegro e D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin II*, aceite para publicação.

1.3 - APLICAÇÃO DE MICROELECTRODOS AO ESTUDO DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

APPLICATION OF MICROELECTRODES TO THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: M. Irene Montenegro

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. Arlete Queirós, M. José Medeiros, António Maurício Fonseca, Ana Paula Bettencourt

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica

OBJECTIVOS/AIMS

Microelectrodos são electrodos com dimensões muito reduzidas tipicamente inferiores a 10 µm. Durante a década de 70 foram estabelecidas as suas propriedades únicas e vantajosas, nomeadamente as elevadas velocidades de transporte de massa, a capacidade de reduzir drasticamente o problema da queda óhmica e a possibilidade de se realizarem experiências em escalas de tempo muito curtas. Além disso, devido às suas dimensões, eles são particularmente úteis noutras aplicações, por exemplo, como sensores, em investigações *in vivo*, etc. Deste modo o desenvolvimento de microelectrodos conduziu a novos campos de actividade no domínio da Electroquímica e também possibilitou pela primeira vez a investigação de várias áreas da ciência por métodos electroquímicos.

Neste programa de trabalho pretendemos explorar a possibilidade de levar a cabo experiências electroquímicas em condições não convencionais, de modo a aprofundar o conhecimento de novos sistemas electroquímicos.

SUMÁRIO/SUMMARY

Na literatura encontram-se alguns exemplos de respostas electroquímicas perfeitamente respeitáveis na ausência de electrolito suporte, na presença de apenas pequenas quantidades de electrolito e também numa variedade de meios novos tais como solventes de baixa polaridade. Em voltametria convencional, a adição do electrolito destina-se a minimizar a resistência eléctrica da solução. Este facto é uma desvantagem dos métodos electroquímicos quando comparados com métodos espectroscópicos como NMR, ERS, etc. Além disso um electrolito altera as propriedades cinéticas e termodinâmicas e a força iónica e consequentemente as conclusões tiradas de medidas electroquímicas convencionais deverão ser consideradas cuidadosamente. Assim pretende-se estudar um número considerável de sistemas quando a concentração do electrolito é diminuída de modo a compreender o seu papel na cinética e mecanismo de processos de electrodo.

Por outro lado, soluções contendo uma concentração elevada de material redox conduzem a perdas óhmicas da ordem de vários volts e por essa razão electroquímicos usam normalmente soluções contendo uma concentração baixa da substância electroactiva. Nestas circunstâncias são normalmente feitas grandes extrapolações de propriedades físicas e químicas das reacções de electrodo ao prever as propriedades das mesmas reacções em reactores electroquímicos. Foi, contudo já provado que os microelectrodos permitem o estudo de reacções electrossintéticas orgânicas em condições muito próximas das usadas na prática industrial, isto é, quando a espécie electroactiva está presente em concentrações elevadas. Vários processos industriais podem agora ser investigados sob o ponto de vista cinético e mecanístico e neste trabalho planeamos estender estudos prévios por nós realizados sob a redução do acrilonitrilo e do formaldeído a outros processos igualmente importantes como a metoxilação do furano e a redução do ácido oxálico.

A aplicação de microelectrodos abre ainda novas perspectivas ao estudo do comportamento electroquímico de complexos organometálicos. A redução e oxidação destas moléculas conduzem frequentemente a intermediários muito instáveis cujos tempos médios de vida são demasiado curtos para poderem ser detectados por técnicas convencionais. Também aqui os métodos que utilizam microelectrodos permitem aprofundar estudos cinéticos e mecanísticos como já demonstramos no caso de complexos de molibdénio. Pretendemos agora estender estes estudos a outros complexos contribuindo assim com a determinação de novos parâmetros no domínio da electroquímica de organometálicos.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostato Hi-Tek modelo DT 2101

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M.I. Montenegro, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 3 (1985) 165
- M.I. Montenegro e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 371
- M.I. Montenegro e M.A. Queirós, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 5 (1987) 207
- M.I. Montenegro e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 248 (1988) 229
- M.I. Montenegro, D. Pletcher, E.A. Lofos e D.J. Mazur, *J. Appl. Electroch.*, aceite para publicação.

1.4 - BATERIAS DE LÍCIO COM ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS LITHIUM BATTERIES WITH POLYMERIC ELECTRODES

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Michael Smith

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Carlos Jorge Silva

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica, Química Física de Polímeros

OBJECTIVOS/AIMS

Desenvolvimento de vários polímeros condutores e células galvânicas avançadas.

SUMÁRIO/SUMMARY

Nos últimos anos têm-se feito consideráveis esforços no sentido de desenvolver baterias que sejam capazes de fornecer mais energia por unidade de volume e peso do que as baterias "convencionais".

Desenvolveram-se várias células, primárias (não-recarregáveis) e secundárias (recarregáveis), com base no eléctrodo de lítio. Estas células envolvem o uso de electrólitos líquidos não aquosos ou camadas finas de electrólitos sólidos. Os principais problemas relacionados com estes sistemas incluem a vedação da célula, a limitada gama de temperaturas de funcionamento da célula, a curta vida de armazenamento e a perda de capacidade do ânodo durante o processo carga-descarga. Este projecto envolve a aplicação de polímeros condutores iónicos no estudo de vários materiais a serem usados como cátodos e ânodos em baterias

melhoradas. O objectivo final do projecto é o desenvolvimento de células primárias e de células secundárias mais eficientes.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Caixa de luvas, galvanostato, voltímetros, computador

1.5 - SÍNTESE E ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS DE COMPLEXOS BISCYCLOPENTADIENILO DE Mo, W e Ti COM LIGANDOS AZOTADOS

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF BISCYCLOPENTADIENYL COMPLEXES OF Mo, W and Ti WITH NITROGENATED LIGANDS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria Arlete Queirós

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: António Maurício da Fonseca

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica. Interação com síntese de complexos

OBJECTIVOS

Pretende-se estudar, por métodos electroquímicos, a influência de alterações de ligandos amidinatos nas propriedades redox dos complexos nomeadamente nos potenciais redox e na estabilidade dos intermediários.

AIMS

To study, using electrochemical methods, the influence of structural changes on the ligands on the redox behaviour of the complexes, namely on the redox potentials and on the stability of the intermediates.

SUMÁRIO/SUMMARY

Sabe-se que a "riqueza electrónica" de centros metálicos de complexos de metais depende da natureza e interacção dos ligandos coordenados a estes centros metálicos. Os potenciais redox são uma medida da riqueza electrónica referida, pelo que o seu conhecimento é indispensável para investigar a influência de alterações estruturais de ligandos coordenados nas propriedades de complexos.

Estudos por voltametria cíclica e electrólise a potencial constante permitem, ainda, averiguar a estabilidade de intermediários e estudar a cinética de reacções acopladas à transferência electrónica, bem como os seus mecanismos. Procura-se sempre relacionar os dados electroquímicos com outras propriedades (espectros IV, RMN e electrónicos, reactividade) com o objectivo de estabelecer ligações entre a estrutura e a reactividade dos complexos estudados.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

O mesmo que nos restantes projectos.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M. I. Montenegro e M.A. Queirós, Portugaliae Electrochimica Acta, 5 (1987) 207
- A.R. Dias, M.A. Queirós, J.E. Simão, Proceedings of XXVI International Conference on Coordination Chemistry, Porto, 1988
- M.A.M. Queirós, J.E.J. Simão e A.R. Dias, J. Organomet. Chem., (1987) 329, 85

2. UNIVERSIDADE DO PORTO - FACULDADE DE CIÊNCIAS

UNIVERSITY OF PORTO - FACULTY OF SCIENCES

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Centro de Química da Universidade do Porto/
Departamento de Química da Universidade do Porto,
Faculdade de Ciências do Porto

Morada/Address: Universidade do Porto, 4000 Porto
Tel. (02) 310290

DOMÍNIO(s) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(s):

- Electroquímica molecular de compostos de coordenação (projectos 2.1 e 2.2)/
Molecular electrochemistry of coordination compounds (projects 2.1 and 2.2)
- Electroquímica interfacial (projecto 2.3)/Interfacial electrochemistry
(project 2.3)
- Electroquímica analítica (projecto 2.4)/Analytical electrochemistry (project
2.4)
- Electrodo selectivo de iões - Sensores potenciométricos (projecto 2.5)/Ion
selective electrodes - Potentiometric sensors (project 2.5)

**2.1-2.4 - COMPLEXOS DE CATIONES METÁLICOS. ELECTROQUÍMICA
APLICADA**

A linha de investigação "Complexos de cationes metálicos. Electroquímica aplicada" está integrada no Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, do INIC, anexo ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto e nela são abordados os seguintes temas:

**2.1 ESTUDO DE COMPLEXOS DE CATIONES METÁLICOS COMO
POSSÍVEIS MODELOS DE COMPLEXOS NATURAIS;**

**2.2 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DE PURINAS E SEUS EVENTUAIS
COMPLEXOS COM CATIONES METÁLICOS;**

**2.3 ESTUDO DE PROPRIEDADES DE INTERFACE COM
APLICAÇÕES EM ELECTROQUÍMICA;**

**2.4 DOSEAMENTO ELECTROQUÍMICO DE CERTOS CONSTI-
TUENTES DE PRODUTOS COMERCIALIZADOS.**

Integram a linha os seguintes INVESTIGADORES:

João Cabral - Professor Catedrático (Responsável pela linha)
Maria Helena Lopes - Professora Associada
Maria Teresa Leite - Professora Associada
António Fernando Silva - Professor associado
Aquilas Barros - Professor Auxiliar
Maria Fernanda Cabral - Investigadora Auxiliar
Maria João Sottomayor - Assistente
Coame Moura - Assistente
Carlos Pereira - Assistente
José António Rodrigues - Assistente

ACTIVIDADE DESENVOLVIDA

Dentro do primeiro tema tem sido feito o estudo electroquímico de compostos de coordenação com interesse bioinorgânico. Os sistemas estudados têm envolvido cationes de Mn, Co, Ni e Cu com ligandos do tipo de diaminas aromáticas e de tipo macrocíclico, ou formando oxalato-complexos com ligandos piridínicos substituídos. Estes estudos são dirigidos pelo investigador João Cabral.

A investigação feita no âmbito do 2º tema é orientada pela investigadora

Maria Helena Lopes. Têm sido estudados polarograficamente complexos de Cu e Co com os ligandos adenina e purina em diferentes condições de meio, particularmente pH.

Os estudos de propriedades de interface (tema 2.3) são dirigidos pelo investigador António Fernando Silva, tendo sido efectuados trabalhos relacionados: com o estudo da adsorção da ureia, sorbitol, manitol e dulcitol em mercúrio e da adsorção de ácido glutâmico em monocristais de ouro; com o estudo da interface de monocristais de ouro com soluções aquosas de HClO_4 a várias temperaturas; e com o estudo da interface entre duas soluções imiscíveis de electrólitos (sistemas abordados: água/1,2-dicloroetano e água/acetofenona) com vista à sua caracterização termodinâmica e à elucidação da cinética de transferência iónica entre as duas fases imiscíveis.

Os estudos no âmbito da electroanálise (tema 2.4) são da responsabilidade dos investigadores António Fernando Silva e Aquiles Barros que têm dirigido investigações sobre: o doseamento "on line" de cations de metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) em vinhos, a aplicabilidade de microelectrodos à electroanálise e à análise polarográfica de corantes utilizados como aditivos alimentares.

Nos estudos acima referidos têm sido aplicadas as técnicas da voltametria cíclica, polarografia de impulso de potencial e análise de impedância.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS

- "Electrochemical studies on some mono- and dinuclear copper (II) complexes of macrocyclic Schiff-base ligands", J.O. Cabral, M.F. Cabral, M.Mc.Cann e S.M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta*, 86 L 15 (1984).
- Complexes of Co(II) and Ni(II) with 3- and 4-acetylpyridine", M.F. Cabral e J.O. Cabral, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2595.
- "The redox properties of [1,6-bis(benzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexane]chloro-copper(II) chloride as studied by cyclic voltammetry", M.F. Cabral, J.O. Cabral, Ivan Rijn e J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 87, 87 (1984).
- "Complexes of a macrocyclic ligand having both mono- and binucleating capability: Binuclear Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) complexes", M.F. Cabral, B. Murphy e J. Nelson, *Inorg. Chim. Acta*, 169, 90 (1984).
- "Unusual electrochemical behaviour of an unusual copper (II) macrocyclic complex", M.F. Cabral, J.O. Cabral e S.M. Nelson, *Portug. Electrochim. Acta*, 329, 3 (1985).
- "Estudos polarográficos do sistema cobre/adenina", J.E. Simão, M.H. Lopes e M. Hutchings, 2º Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Ofir, 1986.
- "Complexos com derivados da piridina.VIII. Halogeno- e Pseudohalogenocomplexos de Co(II) e de Ni(II) com 2-, 3- e 4-hidroxi-piridina", M.T.P. Leite, *Anais Fac. Ciênc. Porto*, 45 (1984), 19.
- "Temperature coefficient of interfacial properties", A. Fernando Silva in

"Trends in Interfacial Electrochemistry", Ed.: A. Fernando Silva, Reidel Publishing Company, 1986.

- "The temperature dependence of the double-layer of Au in perchloric acid solutions. Part I - The (210) face", A.F. Silva, A. Hamelin e L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 107.
- "Differential-pulse adsorptive stripping voltammetry of food and cosmetic synthetic matters and their determination and partial identification in tablet coatings and cosmetics", A.G. Fogg, A. Barros e J. Cabral, *Analyst*, 11 (1986) 831.

2.1-2.4 - COMPLEXES OF METAL CATIONS. APPLIED ELECTROCHEMISTRY

The research group "Complexes of metal cations. Applied electrochemistry" is included in the Chemistry Research Center of the University of Porto (INIC), annex to the Department of Chemistry of the Faculty of Sciences of Porto. The main research interests of the group are:

2.1 THE STUDY OF COMPLEXES OF METAL CATIONS AS POSSIBLE MODELS OF NATURAL COMPLEXES;

2.2 THE VOLTAMMETRY STUDY OF PURINES AND THEIR COMPLEXES WITH METAL CATIONS;

2.3 THE STUDY OF INTERFACIAL PROPERTIES WITH APPLICATIONS IN ELECTROCHEMISTRY;

2.4 THE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CERTAIN COMPONENTS OF COMMERCIALIZED PRODUCTS.

The group has the following MEMBERS:

João Cabral - Full Professor (Group Leader)
Maria Helena Lopes - Associate Professor
Maria Teresa Leite - Associate professor
António Fernando Silva - Associate professor
Aquilas Barros - Assistant Professor
Maria Fernanda Cabral - Researcher
Maria João Sottomayor - Assistant Lecturer
Cosme Moura - Assistant Lecturer
Carlos Pereira - Assistant Lecturer
José António Rodrigues - Assistant Lecturer

RESEARCH ACTIVITY

In the first area of research the primary goal is to study electrochemically coordination compounds with importance in bioinorganic chemistry. The systems investigated so far include cations of Mn, Co, Ni and Cu with aromatic diimine ligands and macrocyclic ligands or forming oxalatocomplexes with substituted pyridine ligands. These studies are oriented by João Cabral.

The research done within the second topic is oriented by Maria Helena Lopes. Complexes of Cu and Co with adenine and purine ligands have been studied polarographically in different experimental conditions.

The studies on interfacial properties are oriented by António Fernando Silva. Work has been done on: the study of the adsorption of urea, sorbitol, manitol and dulcitol on mercury and of the adsorption of glutamic acid on gold single crystals; the study of the interface of gold single crystals with aqueous solutions of HClO_4 at several temperatures; the study of the interface between immiscible solutions of electrolytes (systems studied: water/1,2-dichloroethane and water/acetophenone) in order to characterize thermodynamically the interface and to elucidate the kinetics of ionic transfer between the two immiscible phases.

The studies on electroanalysis are oriented by Aquilas Barros and António Fernando Silva and have been concerned with: the "on line" determination of cations of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) in wines, the applicability of microelectrodes in electroanalysis and the polarographic analysis of dyes used as food additives.

The techniques usually applied in the above-mentioned studies are cyclic voltammetry, potential pulse polarography and impedance analysis.

REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

Already included in the Portuguese version presented above.

2.5 - CONSTRUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES

CONSTRUCTION AND USE OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Adélio A.S.C. Machado.

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Maria Teresa S.D. Vasconcelos, Luís M. B.C.A. Ribeiro, Alberto P.G. Santos, Joaquim E. da Silva, Júlia M. Magalhães

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electroquímica, Química Analítica, Química Inorgânica, Química Ambiental

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electrochemistry, Analytical Chemistry, Inorganic Chemistry, Environmental Chemistry

OBJECTIVOS

Construção de ISEs com suporte de resina epoxilica condutora (membrana cristalina ou de P.C.V.).

Construção de detectores potenciométricos de fluxo (nomeadamente para F.I.A.).

Estudo das propriedades dos eléctrodos construídos nomeadamente dos efeitos da temperatura nas características de resposta.

Aplicações de E.S.I. na determinação de constantes de estabilidade e em análise química (especialmente ambiental).

AIMS

Construction of ISEs with crystalline or P.V.C. membrane applied to conductive epoxies.

Construction of flow-through potentiometric detectors (for use in F.I.A.).

Determination of the response characteristics of the electrodes specially of the influence of the temperature on the characteristics.

Applications of ISEs in the determination of stability constants and in analytical chemistry (specially in environmental analysis).

SUMÁRIO

Desenvolveu-se um processo geral de construção de ESI's que foi sucessivamente aplicado à preparação de eléctrodos da maioria dos tipos: - eléctrodos de forma e dimensões clássicas com membranas cristalinas, heterogêneas, ou de PCV (condutor móvel) eléctrodos de fluxo (de forma "sandwich" ou tubular); microeléctrodos; eléctrodos enzimáticos. O processo consiste em usar resinas epoxilicas condutoras como suporte para aplicação ou constituição da membrana sensora.

Presentemente, estuda-se o efeito da temperatura nas características de resposta deste tipo de eléctrodos.

Inclui-se, também, no projecto o estudo de aplicações de ESI's. Presentemente, estuda-se, por exemplo, o uso de ESI's na caracterização de materiais húmidos.

SUMMARY

A procedure for the construction of "all-solid-state" ISEs has been developed and has been successively extended to the construction of most types of electrodes; classic shape/size electrodes with crystalline, heterogeneous and PCV ("mobile carrier") membranes; flow-through electrodes ("sandwich" or tubular) with both types of membranes; microelectrodes; enzymatic electrodes. It consists in using conductive epoxies as supports for the application/constitution of the sensor membrane.

At the moment, the effects of temperature on the response characteristics of this type of electrodes are being studied*.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Titulador automático Titroprocessor Metrohm 636

RELEVANT EQUIPMENT

Automatic titrator Titroprocessor Metrohm 636

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A.S.C. Machado, "Use of Hysteresis Curves as an Alternative Procedure for Studying the Temperature Effects on ISEs Responses", *Anal. Lett.*, em impressão (1988).
- M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A.S.C. Machado, "Effect of the Temperature on the Response Characteristics of ISEs Based on Solid Silver Salts Applied to Electrically Conductive Epoxy Supports", *Analyst*, **113**, 49/55 (1988).
- Salvador Alegret e Adélio A.S.C. Machado, "Extension to Enzymatic Electrodes of a General Procedure for the Construction of Flow-through ISEs Based on the Use of Conductive Epoxy as Support of the Sensor", em G.G. Guilbault e M. Mascini (editores), *Analytical Uses of Immobilized Biological Compounds for Detection - Medical and Industrial Uses*, D. Riedel Publishing Co., Dordrecht, 1988, p.309/17.
- M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A. S. C. Machado, "Acid-Base Ionization Equilibria of 1-(2-Carbamylethyl)-2-alkylimidazoles", *Talanta*, **34**, 525/7 (1987).
- M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A. S. C. Machado, "Simultaneous Determination of the Acid and Basic Ionization Constants of Imidazole", *Talanta*, **33**, 919/22 (1986).

* The study of applications of ISEs is also included in the project. At the moment they are being used, for instance, in the characterization of humic materials.

3. UNIVERSIDADE DO PORTO - FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSITY OF PORTO - FACULTY OF ENGINEERING

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Departamento de Engenharia Metalúrgica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Morada/Address: Rua dos Bragas, 4099 Porto codex
Tel. (02) 29297, FAX - 319280

DOMÍNIO(S) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(S):

- Electroquímica dos Materiais e Tecnologia Electroquímica (corrosão, electrodeposição) (projecto 3.1)/Materials Electrochemistry and Electrochemical Technology (corrosion, electroplating) (project 3.1)

3.1 - PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE BIOMATERIAIS
INTERFACIAL PROPERTIES OF BIOMATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION*

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Mário A. Barbosa (FEUP) (responsável pela componente electroquímica)

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Degradação de materiais/Materials Degradation (FEUP): Rui A. Silva (doutorado), Susana R. Sousa (bolseira), Cristina Ribeiro (bolseira), Luis A. Rocha (assistente U.M.), Eugénia F. Leitão (bolseira); Revestimento de Materiais/Coatings (FEUP): Fernando J. Monteiro (doutorado), José D. Santos (assistente), Paula Braga (bolseira); Materiais Dentários/Dental Materials (FEUP): José R. Cavalheiro (doutorado), Rogério Branco (Fac.Med.Dent., UP); Imunologia/Immunology (ICBAS)**: Maria de Sousa (doutorada), Maria da Graça Simões de carvalho (doutorada), Isabel Bravo (mestre); Acompanhamento Clínico/Clinical Follow-up (Hospital St. António)**: Augusto Costa (Médico ortopedista); Experimentação Animal/Animal Experimentation (Clínica Veterinária, Penafiel)**: José Mota (Médico Veterinário), José C. Ribeiro (Médico ortopedista)

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Química e produção de Biomateriais. Electroquímica, Medicina e Biologia

OBJECTIVOS

Pretende-se caracterizar e modificar as propriedades físicas e químicas das

* FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. IIM - Universidade do Minho. ICBAS - Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar

** - Sem envolvimento directo no domínio da Electroquímica

interfaces dos materiais de implante, por forma a facilitar a integração óssea e a diminuir a incidência das reacções alérgicas associadas à libertação de iões metálicos tóxicos, oriundos da corrosão das próteses.

O projecto ocupa-se tanto dos materiais metálicos não revestidos (aços inoxidáveis, ligas de cobalto e titânio e suas ligas), como de materiais revestidos (revestimentos de fosfatos e de alumina sobre metais).

Um dos objectivos fundamentais é reduzir a incidência da corrosão localizada, particularmente do tipo intersticial. Através do aperfeiçoamento dos tratamentos de superfície, pretende-se melhorar as propriedades de adesão de revestimentos aplicados sobre substratos metálicos.

A compreensão das características electroquímicas das interfaces metal / meio fisiológico e metal / revestimento / meio fisiológico é um dos objectivos de base de todo o projecto, o qual está intimamente ligado ao estudo das reacções imunológicas induzidas pelos materiais e pelos produtos da sua degradação.

AIMS

The aims of the project are to characterize and modify the physical and chemical properties of the interfaces of implant materials, in order to assist in their osseous integration and to decrease the incidence of allergic reactions associated with release of toxic metal ions originated by corrosion of the implants.

The project deals both with uncoated (stainless steels, cobalt alloys and titanium and its alloys) and coated (phosphates and alumina) metals.

One of the main objectives is to reduce the incidence of localized attack, particularly of the crevice corrosion type. Using improved surface treatments it is hoped to obtain better adhesion between coating and metallic substrate.

The understanding of the electrochemical properties of the metal/physiological medium and metal/coating/physiological medium interfaces is one of the basic aims of the work, which is intimately related to the study of immunological reactions induced by biomaterials and their degradation products.

RESUMO

O projecto tem-se desenvolvido tanto no âmbito dos materiais ortopédicos como no dos materiais dentários. Neste último campo, foram desenvolvidas amalgamas dentárias, recorrendo a um processo de atomização por água. A equipa responsável é constituída por José Roberto Cavalheiro e por Rogério Branco.

Tem sido no domínio dos materiais para ortopedia que a maioria do trabalho se tem realizado. Tendo-se iniciado em 1984, com um estudo de casos de corrosão verificados em próteses extraídas pelo serviço de ortopedia do Hospital Rodrigues Semide, prossegue actualmente noutras áreas.

A simulação, *in vitro*, das condições de ocorrência intersticial e da possibilidade de aceleração da corrosão por processos galvânicos, constitui uma das áreas mais importantes. No último caso, estudaram-se pares constituídos por carbono e pelos metais mais correntemente usados em ortopedia (aço inoxidável AISI 316L, e ligas Co - Cr - Mo e Ti - Al - V).

Foram também estudadas, pelas técnicas da impedância electroquímica e de análise de superfícies (AES e XPS), as características dos filmes de passivação, tanto em soluções normais como em meios simuladores de infecção.

No domínio dos tratamentos de superfície, foram ensaiados vários métodos, nomeadamente revestimento de aço inoxidável com alumina e de titânio com hidroxiapatite. A caracterização electroquímica destinou-se, fundamentalmente, a detectar a possibilidade de ocorrência de corrosão localizada.

Outras partes do trabalho, se bem que não tenham uma componente electroquímica expressa, são igualmente muito importantes. A realização de estudos imunológicos, realizados sobre os materiais e seus produtos de degradação, o acompanhamento clínico de doentes e a experimentação animal são componentes essenciais deste projecto. Estas três áreas de trabalho são desenvolvidas por equipas pertencentes a outras instituições, com as quais colaboramos em projectos financiados pela JNICT e por programas europeus.

SUMMARY

The project deals with biomaterials for orthopaedic and dental applications. In the latter field the most important work consists in the development of dental amalgams, using an water atomization process. The researchers responsible for this work are José R. Cavalheiro and Rogério Branco.

Most of the work has been developed in the field of materials for orthopaedic surgery. Although initiated in 1984, with a retrieval study on corroded implants removed at Hospital Rodrigues Semide, it covers nowadays a large number of situations.

Two of them are *in vitro* simulation of crevice corrosion and the possibility of occurrence of galvanic processes when carbon materials are used in conjunction with common metallic material (316 L stainless steel, and Cu - Cr - Mo and Ti - Al - V alloys).

Employing electrochemical impedance and surface analyses (AES and XPS) techniques, the characteristics of passivating films were also investigated, both in normal physiological solutions and in a simulated infected medium.

Several methods of surface preparation have been tested. Of particular relevance are plasma spraying coating of stainless steel with alumina and of titanium with hydroxiapatite. The electrochemical studies done with these coated materials were essentially aimed at detecting the possibility of occurrence of localized corrosion.

Other parts of the project, although not having a clear electrochemical nature, are equally important. Immunological studies, carried out at ICBAS (U.P.), the clinical follow-up done at Hospital de St. António, and animal experimentation, done at a veterinary clinic, are essential components of research projects financed by JNICT and by european programmes.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Sistema de aquisição de dados com 16 canais; analisador de resposta de frequência; potenciostato programável e lock-in ampl.

RELEVANT EQUIPMENT

Data acquisition system with 16 channels; frequency response analyser; programmable potentiostat and lock-in amplifier.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- F.J. Monteiro, M.A. Barbosa, D.R. Gabe and D.H. Ross, Surface Pretreatments of Aluminium for Electroplating, *Surf. and Coatings Tech.*, **35**, 321-331 (1988).
- M.A. Barbosa e L.A. Rocha, Comportamento de Aços Inoxidáveis em Soluções de Ácidos Orgânicos Utilizados na Indústria Alimentar, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **7**, 203-208 (1988).
- E. Leitão, M.A. Barbosa, M.F. da Silva, J.C. Soares and J.P. Muller, Electrochemical Studies of Magnesium Implanted with High Doses of Light Ions, *Nucl. Inst. and Meth.*, **B39**, 559-562 (1989).
- M.A. Barbosa, Changes Induced in Anodic Behaviour of Stainless Steel in H₂SO₄ solutions by Preanodic Treatment and Potential Sweep Rate, *Br. Corros. J.*, **23**, 47-153 (1988).
- M.A. Barbosa, A Model for the Kinetics of Repassivation I: Straining Electrodes, *Corrosion*, **43**, 309-318 (1987); *ibid.* II: Scratching Electrodes, *Corrosion*, **44**, 149-153 (1988).

4. UNIVERSIDADE DE COIMBRA
UNIVERSITY OF COIMBRA

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Centro de Química da Universidade de Coimbra,
Departamento de Química da Universidade de Coimbra

Morada/Address: Departamento de Química
Universidade de Coimbra
Telf. (039) 22826, 29174

DOMÍNIO(S) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(S):

- Propriedades termodinâmicas e de transporte de soluções (projectos 4.1 e 4.5)/
Thermodynamic and transport properties of solutions (projects 4.1 and 4.5)
- Electroquímica interfacial (projecto 4.2)/Interfacial electrochemistry
(project 4.2)
- Mecanismos de processos redox (projecto 4.3)/Mechanisms of redox processes
(project 4.3)
- Electrocatalise (projecto 4.4)/Electrocatalysis (project 4.4)

4.1-4.4 - ESTRUTURA DE SOLUÇÕES E PROCESSOS DE ELÉCTRODO

A linha de investigação "Estrutura de Soluções e Processos de Eléctrodo" está integrada no centro de Química de Coimbra do INIC anexo ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra e nela são abordados os seguintes temas:

4.1 ESTUDO DA INTERACÇÃO SOLUTO/SOLVENTE

4.2 ESTUDO DE FENÓMENOS DE INTERFACE

**4.3 ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO OU REDUÇÃO DE
ESPÉCIES COM INTERESSE BIOLÓGICO, AMBIENTAL,
ANALÍTICO E NA CORROSÃO DE METAIS**

**4.4 ELECTROCATÁLISE DE PROCESSOS DE ELECTRÓDO DE
INTERESSE TECNOLÓGICO.**

Integram a linha os INVESTIGADORES:

José Simões Redinha - Professor Catedrático (responsável pela linha)
Ana Maria Brett - Professora Auxiliar
Christopher Brett - Professor Auxiliar
Maria Luisa Leitão - Professora Auxiliar
Carlos Palheiro - Professor Auxiliar
José Caridade Costa - Professor Auxiliar
Ermelinda Eusébio - Assistente
Feisbela Costa - Assistente da Faculdade de Farmácia
António Veiga - Auxiliar de Investigação
Valentim Nunes - Auxiliar de Investigação

ACTIVIDADE DESENVOLVIDA

Dentro do primeiro tema tem-se usado fundamentalmente a termodinâmica como método de estudo da hidratação de não electrólitos, procurando caracterizar a acção específica sobre o solvente de cada tipo de grupos existentes na molécula dos solutos. Tem merecido atenção especial o efeito das diferenças de isomeria na interacção dos solutos com a água, problema de importância não só em química mas também em variadíssimos sistemas bioquímicos. Estes estudos têm-se estendido a elevado número de solutos, seleccionados de modo a simular diferentes situações estruturais, e a vários solventes, a fim de melhor esclarecer o

comportamento da água. As propriedades usadas com maior incidência são o volume molar parcial, a viscosidade e propriedades calorimétricas. Estão envolvidos neste tema de estudo os investigadores José Simões Redinha, Maria Luísa Leitão, Ermelinda Eusébio, Felisbela Costa e Valentim Nunes.

Desde há muito tempo que os fenómenos interfaciais têm vindo a ser objecto de estudo dentro desta linha, quer nos aspectos fundamentais quer, designadamente a floculação coloidal, em aplicações a problemas práticos.

A investigação realizada tem sido baseada nas medidas de potencial e carga de superfície e dos potenciais electrocinéticos. Estas últimas propriedades têm sido largamente estudadas usando principalmente a microelectroforese e a electroosmose. Nos trabalhos sobre a dupla camada eléctrica têm vindo a ser incluídas interfaces utilizadas como sensores potenciométricos de electrodos selectivos de iões. Sobre estes electrodos têm-se desenvolvido trabalhos com vista a interpretar a estrutura da dupla camada eléctrica em diferentes meios, principalmente na presença de agentes complexantes, e trabalhos com a finalidade da sua utilização analítica. É de salientar o estudo realizado sobre os electrodos selectivos de Ag^+ e Cu^{2+} . Estão envolvidos nestes estudos os investigadores José Simões Redinha, Maria Luísa Leitão e José Curidade Costa.

Dentro dos processos de electrodo a atenção tem-se dirigido para vários sistemas de interesse químico, bioquímico e energético.

Numa das linhas de orientação seguidas (tema 4.3) têm-se estudado mecanismos de oxidação ou redução de várias espécies com interesse biológico, ambiental, analítico e na corrosão de metais. Foram abordados a redução electroquímica de porfirinas, a degradação de herbicidas, a corrosão do alumínio em meio ácido na presença do ião cloreto e a determinação de elementos metálicos vestigiais por voltametria de redissolução anódica em sistemas de fluxo. Estão envolvidos nestes estudos os investigadores Ana Maria Brett e Christopher Brett.

Uma segunda linha de actividade dentro dos processos de electrodo (tema 4.4) é dirigida para o estudo físico-químico da redução de oxigénio. Os sistemas explorados têm envolvido superfícies puras e modificadas de grafite e ouro, sendo a modificação da superfície conseguida quer electroquimicamente quer por deposição de compostos com propriedades catalíticas. Estes estudos têm sido realizados pelo investigador Carlos Palitiro.

As técnicas usadas nos estudos dos processos de electrodo têm sido fundamentalmente a voltametria cíclica, o electrodo rotativo de disco e de disco e anel, as técnicas de impulso de potencial e a análise de impedância.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Dispõe esta linha de equipamento básico importante em espectrofotometria (de absorção electrónica e vibracional e de absorção atómica), em cromatografia gás-líquido e em electroquímica. Existe também equipamento especializado do qual se destaca o seguinte:

Equipamento de precisão de medida de viscosidade; densímetro para medida de densidade de soluções pelo método de vibração; aparelhagem para medida de entalpias de solução e de vaporização; calorímetro de varrimento diferencial; aparelhagem de medida de potenciais zeta por microelectroforese e electroosmose; aparelhagem de determinações potenciométricas de precisão; equipamento de voltametria por técnicas de electrodo rotativo de disco e anel, voltametria cíclica e de impulsos; equipamento de análise de impedância; instrumentação para análise por injeção em fluxo.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS

- "Volume molar parcial e estrutura de soluções aquosas de não-electrólitos", J. Simões Redinha e Maria Luísa Leitão, Memórias da Academia de Ciências de Lisboa, Classe de Ciências, 27, 7 (1986);
- Behaviour of the silver sulphide selective electrode as silver sensor in alkaline media" J. Simões Redinha e Maria Luísa Leitão, Anal. Chem. Symp. Ser., 22, 663 (1985);
- "Hydrodynamic Electrodes", C.M.A. Brett e A.M.C.F. Oliveira Brett, in "Comprehensive Chemical Kinetics", Ed. C.M. Banford e R.G. Compton, Elsevier, Amsterdam, vol 26, 1986, capítulo 3, pp 355-441;
- "Voltammetric studies and stripping voltammetry of Mn(II) at the wall-jet ring-disc electrode", C.M.A. Brett e M.M.P.M. Neto, J. Electroanal. Chem., 258, 345 (1989);
- "The electrochemical reduction of oxygen", C. Palitiro, Port. Electrochim. Acta, em publicação.

4.1-4.4 - STRUCTURE OF SOLUTIONS AND ELECTRODE PROCESS

The research group "Structure of Solutions and Electrode Processes" is included in the Chemistry Research Center (INIC) of Coimbra annex to the Department of Chemistry of the University of Coimbra. The main research interests of the group are:

4.1 THE STUDY OF THE SOLUTE/SOLVENT INTERACTION;

4.2 THE STUDY OF THE INTERFACIAL PHENOMENA;

4.3 THE STUDY OF THE MECHANISM OF OXIDATION OR REDUCTION OF CHEMICAL SPECIES WITH IMPORTANCE IN BIOLOGICAL, ENVIRONMENTAL AND ANALYTICAL PROCESSES AND IN METAL CORROSION

4.4 THE STUDY OF THE ELECTROCATALYSIS OF ELECTRODE PROCESSES WITH IMPORTANCE IN TECHNOLOGY

The group has the following MEMBERS:

José Simões Redinha - Full Professor (Group Leader)
 Ana Maria Brett - Assistant professor
 Christopher Brett - Assistant professor
 Maria Luisa Leitão - Assistant Professor
 Carlos Paliteiro - Assistant Professor
 José Caridade Costa - Assistant Professor
 Ermelinda Eusébio - Assistant Lecturer
 Felisbela Costa - Assistant Lecturer of the Faculty of Pharmacy
 António Veiga - Research Assistant
 Valentim Nunes - Research Assistant

RESEARCH ACTIVITY

Within the first area of interests, thermodynamics has been used as the main research method to study the hydration of non-electrolytes. The goal is to

characterize the specific influence of each chemical group of the solute molecule on the solvent. Given to its great importance both in chemistry and biochemistry, special attention has been given to the effect of differences in isomerism on the interaction of solutes with water. These studies have been extended to a great number of solutes (chosen to simulate different structural arrangements) and to several solvents, in order to get a better understanding of the behaviour of the water. The properties usually measured are the partial molar volume, the viscosity and calorimetric properties. This research has been carried out by José Simões Redinha, Maria Luisa Leitão, Ermelinda Eusébio, Felisbela Costa and Valentim Nunes.

The interfacial phenomena have been studied within this group for a long time; both fundamental problems and practical applications have been tackled. Research has been based on measurements of surface potential, surface charge and electrokinetic potential by application of microelectrophoresis and electroosmosis techniques. Special attention has been given to interfaces used as potentiometric sensors in ion selective electrodes. Work was done to interpret the double layer structure in different media, namely in the presence of complexing agents; in particular, the work done on selective electrodes of Ag^+ and Cu^{2+} must be stressed. José Simões Redinha, Maria Luisa Leitão and José Caridade Costa have been involved in this topic.

The research on electrode processes has been directed to systems with importance in chemistry, biochemistry and energy production.

One line of activity has been dedicated to studies of the mechanism of oxidation and reduction of chemical species with importance in biological, environmental and analytical processes and in metal corrosion. Work was done on the electrochemical reduction of porphyrins, on the degradation of herbicides, on the corrosion of aluminium in acid media in the presence of chloride and on the determination of metals by anodic stripping voltammetry in flowing liquids. This research is oriented by Ana Maria Brett and Christopher Brett.

Another line of activity in electrode processes is concerned with the study of the electrocatalysis of oxygen reduction. Pure and modified surfaces of graphite and gold have been investigated so far. Surface modification has been obtained by electrochemical treatment and by deposition of compounds with catalytic properties. This research has been carried out by Carlos Paliteiro.

The techniques applied in the studies of electrode processes are cyclic voltammetry, RDE and RRDE, potential pulse techniques and impedance analysis.

RELEVANT EQUIPMENT

This research group has available important basic laboratory equipment (electronic, vibrational and atomic absorption spectrophotometry, gas-liquid chromatography and electrochemistry). There is also other more specialized equipment such as: precision equipment for measurement of viscosity; densimeter based on the vibration method; equipment to measure solution and vaporization enthalpies; differential scanning calorimeter; equipment to measure zeta potentials by microelectrophoresis and electroosmosis; precision equipment for potentiometric measurements; and equipment for cyclic voltammetry, RDE and RRDE, potential pulse techniques, impedance analysis and flow injection analysis.

REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

Already included in the Portuguese version presented above.

4.5 - DIFUSÃO EM SOLUÇÕES DE ELECTROLITOS

DIFFUSION IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Victor M.M. Lobo

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: J.L. Quaresma

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Propriedades termodinâmicas e de transporte em soluções de electrólitos, com particular interesse na difusão

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Thermodynamic and transport properties in electrolyte solutions, with particular interest in diffusion

OBJECTIVOS

Estudo da estrutura das soluções de electrólitos.

Medidas de difusão em soluções de electrólitos (com célula desenvolvida pelo responsável do projecto). Auto-difusão em soluções de electrólitos.

Compilação e tratamento de dados referentes a propriedades termodinâmicas e de transporte em soluções de electrólitos.

AIMS

Research on the structure of the electrolyte solutions.

Measurements of diffusion in electrolyte solutions (with cell developed by the responsible team member). Self-diffusion in electrolyte solutions.

Thermodynamic and transport properties in electrolyte solutions: compilation and treatment of data.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Célula de difusão e equipamento auxiliar (voltímetro digital de 7 dígitos e alta precisão, fonte AC de alta estabilidade, computadores, etc.).

RELEVANT EQUIPMENT

Diffusion cell and auxiliary equipment (DVM of 7 digits and high precision, Ac source of high stability, computers, etc.).

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICAÇÕES

- Handbook of Electrolyte Solutions, Elsevier (em publicação).

5. UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

UNIVERSITY OF BEIRA INTERIOR

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Universidade da Beira Interior

Morada/Address: Rua Marquês de Ávila e Bolama
6200 Covilhã
Tel. (075) 25141/2/3/4

DOMÍNIO(s) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(s):

- Electroquímica analítica/Analytical electrochemistry.
- Soluções electrolíticas/Electrolyte solutions.

5.1 - APLICAÇÃO DE TÉCNICAS COMPUTACIONAIS À POTENCIOMETRIA

COMPUTING TECHNIQUES APPLIED TO POTENTIOMETRY

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria Isabel Almeida Ferra

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Maria Helena dos Santos Bandeira Nunes

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS

As Técnicas Potenciométricas baseiam-se no estudo de efeitos, tais como composição e temperatura, nos potenciais de eléctrodos de células electroquímicas e incluem:

- a) Estudo termodinâmico de células electroquímicas, tendo em vista a obtenção de potenciais padrão de eléctrodos e de coeficientes de actividade de espécies iónicas em solução.
- b) Titulações potenciométricas para a determinação de concentrações analíticas de espécies químicas, constantes de acidez e de complexação, usando Eléctrodos Selectivos de Iões.
- c) Determinação de pH.

Este estudo envolve aplicações em Ciências do Ambiente (ex: Especificação em Águas Naturais) e Química Médica (ex: Análise Iónica de fluidos fisiológicos). Há ainda outras áreas importantes onde estas técnicas podem ser aplicadas, tais como ciências biomédicas, estudo dos alimentos, agricultura, tecnologia da informação (sensores).

As Técnicas Computacionais são utilizadas para aquisição de dados, tratamento de dados e cálculos teóricos necessários à interpretação dos

resultados.

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS:

Potentiometry is the study of the electrode potential variation with composition, temperature, etc, of suitable electrochemical cells and includes:

- a) Thermodynamic study of electrochemical cells to obtain standard electrode potentials and activity coefficients.
- b) Potentiometric titrations to obtain species concentrations, acidity and complexation constants using ion-selective electrodes.
- c) pH measurements.

This study involves applications of potentiometric techniques to Environmental Science (e.g. Speciation in natural waters) and Clinical Chemistry (e.g. Analysis of body fluids for ions). There are other important areas where these techniques can be applied, such as biomedical science, food science, agriculture, information technology (sensors).

Computing Techniques are used for data acquisition, data analysis and calculations of a theoretical nature required for interpretation of results.

OBJECTIVOS

- Aplicação de técnicas potenciométricas na determinação de constantes de acidez e de complexação, por meio do programa SCOGS ("Stability Constants of General Species").
- Cálculo de coeficientes de actividade de iões em soluções mistas de electrólitos, tendo em vista a determinação de concentrações iónicas em fluidos fisiológicos, nomeadamente o sangue. Para isso, é necessária a aplicação de teorias do comportamento termodinâmico de soluções mistas de electrólitos.

AIMS

- Application of potentiometric techniques to the determination of acidity and complexation constants, by means of the programme SCOGS ("Stability Constants of General Species").

- Calculation of ionic activity coefficients in mixed electrolyte solutions, for the evaluation of ionic concentrations in body fluids, namely, blood. A theoretical approach involving the theories of mixed electrolyte solution thermodynamics is required.

SUMÁRIO

Estão a ser usadas técnicas potenciométricas para a determinação de constantes de acidez e de estabilidade de complexos, por meio do programa de cálculo SCOGS. Este estudo tem aplicações em ciências do ambiente (ex: especiação em águas naturais e efluentes industriais) e em química médica (ex: análise iónica de fluidos fisiológicos).

No campo biomédico, há interesse na determinação de actividades iónicas em fluidos fisiológicos. Uma vez que há valores que não podem ser medidos experimentalmente, é necessária a aplicação de teorias sobre o comportamento termodinâmico de soluções mistas de electrólitos para o cálculo de coeficientes de actividade iónicos.

Usam-se técnicas computacionais para a aquisição de dados, análise de resultados e cálculos teóricos necessários para interpretação dos resultados.

SUMMARY

Potentiometric techniques are used for determination of acidity and complexation constants, by means of the programme SCOGS. This study involves applications to environmental science (e.g. speciation in natural waters and industrial effluents) and to clinical chemistry (e.g. analysis of body fluids for ions).

In the biomedical field, there is interest in the evaluation of single ion activities in body fluids. Since there are immeasurable quantities, a theoretical approach involving the theories of mixed electrolyte solution thermodynamics is required for those calculations.

Computing techniques are used for data acquisition, data analysis and calculations of a theoretical nature required for interpretation of results.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Titulador automático: Titroprocessador 686 METHROM, Dosimat 665, METHROM

Sistema Microcomputador: Sistema Pessoal PS/2, Modelo 80 - 8580 - P41, IBM

RELEVANT EQUIPMENT

Titroprocessador 686, METHROM Dosimat 665, METHROM

Personal Computer PS/2, Model 80 - 8580 - P41, IBM

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- A.K. Covington e M.I.A. Ferra, "Buffer Solutions for Testing Glass Electrode Performance in Aqueous Solutions over the pH Range 0-14 at 25°C", Anal. Chem., **49**, 1363 (1977)
- A.K. Covington, M.I.A. Ferra e R.A. Robinson, "Ionic Product and Enthalpy of Ionization of Water from Electromotive Force Measurements", J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, **73**, 1721 (1977).
- A.K. Covington, H.P. Butikofer, M.F.G.F.C. Camões, M.I.A. Ferra e M.J.F. Rebelo, "Procedures for Testing pH Responsive Glass Electrodes at 25, 37, 65 and 85°C and Determination of Alkaline Errors up to 1 mol dm⁻³ Na⁺, K⁺, Li⁺", Pure and Appl. Chem., **57**, 887 (1985).
- A.K. Covington, M.I.A. Ferra e Z.-Y. Zou, "Applications of Multilinear Regression Analysis to the Evaluation of Standard pH Values for Potassium Hydrogen Phthalate Reference Value Standard Solutions at Temperatures up to 498 K", Electrochim. Acta, **30**, 805 (1985).
- A.K. Covington e M.I.A. Ferra, "Calculation of Single Ion Activities in Solutions Simulating Blood Plasma", submetido a Scand. J. Clin. Lab. Invest. (1988).

6. UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

TECHNICAL UNIVERSITY OF LISBON

- INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Instituto Superior Técnico

Centro de Química Estrutural, Complexo I (projectos 6.1 e 6.2/projects 6.1 and 6.2)

Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (projecto 6.3/project 6.3)

Morada/Address: Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa codex

Tel. (01) 527809, 572096 (projectos 6.1 e 6.2/projects 6.1 and 6.2)

Tel. (01) 804589 (projecto 6.3/project 6.3)

Tel. (01) 783594 (projectos 6.4 e 6.5/projects 6.4 and 6.5)

Domínio(s) da Electroquímica/Electrochemical area(s):

- Electroquímica molecular de compostos de coordenação (projecto 6.1)/Molecular electrochemistry of coordination compounds (project 6.1)
- Electroquímica analítica (projecto 6.2)/Analytical Electrochemistry (project 6.2)
- Electroquímica dos materiais e tecnologia electroquímica (incluindo corrosão e protecção dos materiais) (projectos 6.3, 6.4 e 6.5)/Materials Electrochemistry and electrochemical technology (including corrosion and protection of materials) (projects 6.3, 6.4 and 6.5).

6.1 - ELECTROQUÍMICA MOLECULAR DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

MOLECULAR ELECTROCHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Armando J.L. Pombeiro

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. Fernanda N.N. Carvalho, M. Amélia N.D. Lemos, M. Fátima C. Guedes da Silva, Sílvia S.P.R. Almeida, M. Fátima S.D. Borrego, Ana Sales Luis M. Seco, M. Emília N.P.R.A. Silva, Tânia Jacometo de Cantilho

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electroquímica Molecular, Química de Coordenação (Inorgânica, Bioinorgânica e Organometálica).

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Molecular Electrochemistry, Coordination Chemistry (Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Chemistry).

OBJECTIVOS

- Investigação, por métodos electroquímicos, das propriedades dos compostos de coordenação, designadamente de tipo redox e electrónicas; estudo de efeitos estruturais e de ligando no potencial redox; desenvolvimento de expressões para quantificação ou previsão das propriedades redox e doadoras/aceitadoras electrónicas de centros metálicos e ligandos.
- Electrossíntese de compostos de coordenação.
- Electroactivação de moléculas (coordenadas a centros metálicos) com

significado biológico ou industrial, tais como, alcinos, alcenos, isonitrilos, nitrilos, diazoto, dióxido e monóxido de carbono, halogenetos orgânicos e di-hidrogénio; desenvolvimento de processos electrocatalíticos.

- Estudos mecanísticos de reacções químicas e processos electroquímicos, bem como da afinidade relativa (selectividade) de centros metálicos insaturados em relação a diversos substratos.

AIMS

- Investigation, by electrochemical methods, of the properties of coordination compounds, namely of the redox and electronic type; study of ligand and structural effects on their redox potential; development of expressions for electrochemical quantification or prediction of redox and electron donor/acceptor properties of metal sites and ligands.
- Electrosynthesis of coordination compounds.
- Electroactivation of molecules (coordinated to metal centres) with biological or industrial interest, such as, alkynes, alkenes, isocyanides, nitriles, alkenes, dinitrogen, carbon dioxide and monoxide, organohalides and dihydrogen; development of electrocatalytic processes.
- Mechanistic studies of chemical reactions and electrochemical processes, as well as of the relative affinity (selectivity) of metal centres towards different substrates (see above).

SUMÁRIO

- Propriedades redox, efeitos estruturais e de metal/ligando, correlações e previsão do potencial redox

No âmbito do estudo da activação de moléculas pequenas com significado biológico ou industrial por centros de metais de transição, prepararam-se séries de complexos com estas espécies, ou derivadas, (L), coordenadas a centros de alta riqueza electrónica, com metais dos grupos VI (Mo ou W), VII (Re) ou VIII (Fe, Co ou Ni) e co-ligandos do tipo fosfinas, fosfitos ou fosfonitos (P), tais como: $[ML_2P_4]$ (M = Mo ou W), $[ReClP_4]$, $[ReL_2P_4]^+$ ou $[FeHLP_4]^+$. Tais substratos são então susceptíveis de activação em relação a reacções de adição electrófila δ , com formação de uma variedade de espécies, particularmente com

ligações múltiplas metal-carbono, tais como, carbinos, carbenos ou η^2 -vinilos.

Aplicaram-se técnicas de VC e EPC no estudo das propriedades redox destes complexos, tendo sido estabelecidas correlações entre o potencial redox e a estrutura e composição, propriedades espectroscópicas e a constante σ_p de Hammett (ou constantes relacionadas). Para diversos ligandos e centros metálicos, foram estimados os valores de parâmetros electroquímicos medidores do carácter accitador/doador electrónico do ligando, da riqueza electrónica e polarisabilidade do centro metálico; a definição destes parâmetros e a sua correlação foram estendidos a vários tipos de centros metálicos e foram derivadas expressões que permitem prever o potencial redox dos complexos correspondentes.

Investigaram-se as propriedades redox de derivados do ferroceno com substituintes de interesse sintético bioorgânico, tendo estes sido comparados segundo o seu carácter doador/accitador electrónico.

- Electroactivação de ligandos e centros metálicos. Electrossíntese e electrocatálise

Foram aplicados métodos electroquímicos no estudo de reacções de transferência protónica, designadamente em processos de desidrogenação induzidos por via redox.

Ocorreu a electroactivação de isonitrilos à protonação até ruptura completa, redutiva, da ligação CN, em centros derivados de tiomolibdato em que o ligando sulfureto apresenta um papel activo.

Nos centros $(MoX(dppe)_2)$ (X = Br ou I, $dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), gerados electroquimicamente, detectou-se a redução electrocatalítica de halogenetos orgânicos a hidrocarbonetos.

Observaram-se reacções de ataque nucleófilo electroinduzidas, por exemplo, no centro $(FeH(dppe)_2)^+$ em que, segundo um processo anódico ECE, ocorre a ruptura da ligação metal-hidreto (evolução protónica) e fluorinação metálica.

- Estudos mecanísticos

Estudou-se (colaboração com J.C. Pickett) por VC o mecanismo de substituição do diazoto por isonitrilos nos centros (ML_4) (M = Mo ou W), concluindo-se que a perda de N_2 constituía o passo limitante da velocidade e que a sua labilização por outros ligandos insaturados era determinada por interacção π .

A formação de $[\text{MoL}_2(\text{dppe})_2]$, $[\text{MoL}_2(\text{dppe})_2]$ e $[\text{MoLL}'(\text{dppe})_2]$ ($\text{L}, \text{L}' = \text{isocianitrilo}, \text{CO}$ ou N_2) por reação dos substratos com centros insaturados, gerados electroquimicamente, foi estudada por técnicas voltamétricas que permitiram comparar a afinidade dos substratos pelos centros de coordenação.

SUMMARY

Redox properties, metal/ligand and structural effects, correlations and prediction of the redox potential

During the course of our study on the activation of small molecules with biological or industrial interest (see above) by transition metal centres we have prepared series of complexes with these or derived species (L) ligating an electron-rich group VI (Mo or W), VII (Re) or VIII (Fe, Co or Ni) metal site with phosphine, phosphite or phosphonite co-ligands (P), such as: $[\text{ML}_2\text{P}_4]$ (M = Mo or W), $[\text{ReClP}_4]$, $[\text{ReL}_2\text{P}_4]^+$ or $[\text{FeHLP}_4]^+$. Such substrates may then be activated towards π -electrophilic addition to give a variety of species, e.g., with multiple metal-carbon bonds, such as carbynes, carbenes or η^2 -vinyls.

The redox properties of these complexes were studied by CV and CPE, and correlations recognized between the redox potential and the structure and composition, i.e. and other spectroscopic data, and the Hammett's σ_p or related constants. For many of those ligands and metal centres, we have estimated the values of electrochemical parameters which measure the net electron acceptor/donor character of the ligand, the electron-richness and polarisability of the metal site; the definition of these parameters and their relationship were extended to various types of metal centres, and expressions were derived in order to allow the prediction of the redox potential of the corresponding complexes.

The redox properties of ferrocene derivatives were investigated for different types of substituents with bioorganic synthetic interest and the electron donor/acceptor properties of the latter were compared.

Electroactivation of ligands and metal site, Electrosynthesis and electrocatalysis

Proton transfer reactions were investigated by electrochemical methods which indicated that, e.g., the protonated complexes may undergo redox induced dehydrogenation processes.

The electroactivation of isocyanides towards protonation until complete CN bond reductive cleavage was achieved at thiomolybdate-derived centres where the sulfido ligand appears to play an active role.

Organohalides undergo electrocatalytic reduction to hydrocarbons at the electrochemically generated $(\text{MoX}(\text{dppe})_2)$ (X = Br or I, dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) sites.

Electrochemically-induced nucleophilic attack was observed, e.g., at the $(\text{FeH}(\text{dppe})_2)^+$ site which undergoes an anodic ECE process with metal-hydride bond rupture (proton-loss) and metal fluorination.

Mechanistic studies

The mechanism of the displacement reactions of dinitrogen by isocyanides at (ML_4) (M = Mo or W) was studied (collabor. with C.J. Pickett) by CV which showed that N_2 loss was the rate limiting step and its labilisation by other unsaturated ligands was determined by π -interaction.

The formation of $[\text{MoL}_2(\text{dppe})_2]$, $[\text{MoL}_2(\text{dppe})_2]$ and $[\text{MoLL}'(\text{dppe})_2]$ ($\text{L}, \text{L}' = \text{isocyanide}, \text{CO}$ or N_2) by reaction of the substrates with electrogenerated unsaturated metal centres was monitored by voltammetric techniques which established the relative kinetic affinity of those substrates for the binding sites.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Potenciostato/galvanostato EG&G PAR 173; Programador universal EG&G PARC 173; Potenciostato HI-TEK DT 2101; Gerador de ondas HI-TEK PP R1; Bipotenciostato Bruker E 350; Rotor ASR e controlador Pine Instr. Co.; Osciloscópio digital de memória Gould OS 4100; Minicomputador IBM PS/2; Registradores XY; Criostato.

RELEVANT EQUIPMENT

Potentiostat/galvanostat EG&G PAR 173; Universal programmer EG&G PARC 173; Potentiostat HI-TEK DT 2101; Waveform generator HI-TEK PP R1; Bipotentiostat Bruker E350; Rotator ASR and Speed Control Pine Instr. Co.; Digital storage scope Gould OS 4100; Personal computer IBM PS/2; XY recorders; Cryostat.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- A.J.L. Pombeiro, "Electrochemistry of transition Metal Complexes", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 1983, 1, 19-144.
- A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 103, 95.
- A.J.L. Pombeiro, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 1985, 3, 41.
- M.F.N.N. Carvalho, A.J.L. Pombeiro, *J.C.S. Dalton*, 1989, 1209.
- M.A.N.D.A. Lemos, A.J.L. Pombeiro, *J. Organometal. Chem.*, 1988, 356, C79.

6.2 - ESTUDO DE MECANISMOS NAS ÁGUAS NATURAIS POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

STUDIES OF MECHANISMS IN NATURAL WATERS BY ELECTROCHEMICAL METHODS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION*

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria de Lurdes T.S. Simões Gonçalves (CQE, IST)

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Ana Maria Almeida Mota (CQE, IST), Margarida Maria Correia dos Santos (CQE, IST), Maria Teresa Leal Duarte (CQE, IST) - project in collaboration with M.A. Carrondo - CQE, IST), António Lopes Conceição (CQE, IST), Maria Fernanda Vilhena (CQE - part-time), Isabel Peres (UNL - project in collaboration with Univ. Nova de Lisboa), Maria Ascensão Trancoso (LNETI - project in collaboration with M.I. Montenegro - Univ. Minho), Cidália Botelho (Fac. Eng. Porto - project in collaboration with R. Boaventura - Fac. Eng. Porto), Maria Lucília Gomes (Fac. Farm. Lisboa - project in collaboration with L.F. Vilas Boas (IST), Maria João Bebião (Univ. Algarve - project in collaboration with Plymouth Mar - Laboratory), Leopoldo Cortês (Serv. Nac. Parques - project in collaboration with M.T. Pera, Serv. Nac. Parques), Maria Zaira Caldeira (LNETI - project in collaboration with M.C. Penada (LNETI), Pedro Lopes Vieira (Escola Secundária - project in collaboration with M.T. Vinhas - Instituto Hidrográfico), José Paulo Farinha (Student IST - project in collaboration with A.M. Almeida Mota - CQE, IST), Paulo Coutinho (Student IST - project in collaboration with M.M. Correia dos Santos - CQE, IST)

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/ MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREA

- Applications of voltammetry methods to the study of mechanisms in several types of natural waters. Studies of application and the relationship with bioavailability and toxicity.

* - CQE - Centro de Química Estrutural IST - Instituto Superior Técnico UNL - Universidade Nova de Lisboa

OBJECTIVOS/AIMS

The objectives of this project include:

- Studies of mechanisms in solution in natural waters by electrochemical methods, including determination of stability constants and rate constants of chemical reactions coupled with the electrochemical processes. Thermodynamic and kinetic studies in the presence of ligands that can stabilize less stable oxidation states of metal ions such as Cu(I), Au(II) and Au(I) produced electrochemically at the interface.
- Studies of processes of interface in natural waters by electrochemical methods, including adsorption of organics and complexes on hydrophobic interfaces. Determination of equilibrium constants and rate constants of adsorption and of the surface area of the molecule at the interface. Determination of rate constants and transfer coefficients of electrochemical reactions.
- Developing of electroanalytical methods including the possibilities of voltammetric methods in the presence of particles, of anodic stripping voltammetry of heavy metals in the presence of ligands and the use of gradient FIA titrations in analytical chemistry.

SUMÁRIO/SUMMARY

D.C. Polarography, A.C. voltammetry, normal and differential pulse polarography as well as cyclic voltammetry and anodic stripping voltammetry have been used to study adsorption mechanisms on interfaces and complexes in solution in natural water conditions.

Equilibrium constants of complexes with well-characterized ligands, of biological origin and with homologous compound groups including suspended particles have been determined, the kinetic aspect having also been considered.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M.L.S. Simões Gonçalves, L. Sigg, W. Stumm, Voltammetric methods for

distinguishing between dissolved and particulate metal ion concentrations in the presence of hydrous oxides. A case study on lead(II). *Env. Sci. Technology*, 19, 141 (1985).

- A.M. Almeida Mota, J. Buffle, J.P. Kounaves, M.L.S. Simões Gonçalves, The importance of concentration effects at the electrode surface in anodic stripping voltammetric measurements of complexation of metal ions at natural concentrations. *Anal. Chim. Acta*, 172, 13 (1985).
- M.M. Correia dos Santos, M.L.S. Simões Gonçalves, Electroanalytical chemistry of copper, lead and zinc complexes of aminoacids at the ionic strength of seawater, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 137 (1986).
- J. Buffle, A.M. Almeida Mota, M.L.S. Simões Gonçalves, Adsorption of fulvic-like organic ligands and their Cd and Pb complexes at the mercury electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 223, 235 (1987).
- M.L.S. Simões Gonçalves, A. Lopes Conceição, Metal ion binding of copper(II), zinc(II) and lead(II) by algae *Selenastrum Capricornutum* Printz, *Sci. of Total Env.*, 78, 155 (1989).

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Collaboration with: W. Stumm and L. Sigg (EAWAG - Technical University of Zurich, Switzerland), J. Buffle (University of Geneva, Switzerland), D. Turner and M. Whitfield (Plymouth Marine Laboratory, England), M. Antónia Sampayo and C. Vale (Instituto Nacional de Investigação das Pescas, Fisheries Institute), J.J. Moura and M.H. Dias dos Santos (Universidade Nova de Lisboa), J. Castro Romero and J. Fernandez Solis (Polytechnic of Ferrol, Espanha).

Support to: Sílvia Costa (CQE, IST), Rita Delgado (CQE, IST), M. Amélia Santos (CQE, IST), M. Manuela Mota (Univ. Évora).

6.3 - ESTUDOS DE CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS E DE ELECTRODEPOSIÇÃO

CORROSION, PROTECTION OF MATERIALS AND ELECTRO-DEPOSITION

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: Mário Ferreira, Isabel Gago

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Alda Simões, João Salvador Fernandes, Adriano Pacheco, Teresa Moura e Silva

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Tecnologia Química, Ciência de Materiais

MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Chemical Technology, Materials Science

OBJECTIVOS

Neste projecto em que existem vários subprojectos pretende-se estudar o comportamento face à corrosão de metais nus e revestidos em diferentes meios. Os estudos incidem quer sobre materiais mais clássicos quer sobre novos materiais. Paralelamente o estudo da electrodeposição de metais e ligas em diferentes condições operatórias é também o objectivo deste programa.

AIMS

In this programme with different projects it is intended to study the corrosion behaviour of bare and coated metals in different environments. The studies are on more classical materials and on advanced materials.

Simultaneously the study of metals and alloys electrodeposition in different operating conditions is also an aim of this programme.

SUMÁRIO

- Estudos de Passivação e Corrosão localizada
- Corrosão do Aço e Zinco em Atmosferas Industriais e Marinhas
- Estudos da Degradação de Materiais Pintados
- Estudo da Corrosão de Biomateriais usados em Cirurgia Operatória
- Propriedades das interfaces de Alumínio Implantado iónicamente com Li e W
- Electrodeposição em camada fina com corrente pulsante

SUMMARY

- Studies of Passivation and Localized Corrosion
- Corrosion of Steel and Zinc in Marine and Industrial Atmospheres
- Studies of degradation of Painted Metals
- Corrosion of Biomaterials used in Orthopedics Surgery
- Properties of Li and W ion implanted aluminium interfaces
- Electrodeposition under thin layers with pulsed current

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Analisador de respostas de frequência, Microcomputadores e interfaces, Potenciostatos e Geradores de Sinais, Microscópios, Osciloscópios

RELEVANT EQUIPMENT

Frequency response analyser, Microcomputers and interfaces, Potentiostats and signal generators, Microscopes, Oscilloscopes

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- I.M.M. Gago, *Electrometalurgia das Soluções Aquosas (Princípios Fundamentais)*, ed. INIC, 1987 (livro).
- J.L. Dawson and M.G.S. Ferreira, "Electrochemical Studies of the Pitting of Austenitic Stainless Steel", *Corros. Sci.*, **26**, 1027-1040 (1986).
- A.M.P. Simões and M.G.S. Ferreira, "Crevice Corrosion on Stainless Steel using Electrochemical Noise Measurements", *Br. Corros. J.*, **22**, 21-25 (1987).
- A.L. Dawson and M.G.S. Ferreira, "Crevice Corrosion on 316 Stainless Steel in 3% NaCl Solution", *Corros. Sci.*, **26**, 1009-1026 (1986).
- A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Cunha Belo and B. Rondot, "Characterization of Passive Films on Stainless Steel by Photoelectrochemical and Impedance Techniques", *Port. Electrochem. Acta*, **5**, 59-69 (1987).

6.4 - PROCESSOS DE ELECTRODEPOSIÇÃO E CORROSÃO EM SISTEMAS AQUOSOS E DE SAIS FUNDIDOS

ELECTRODEPOSITION AND CORROSION PROCESSES IN AQUEOUS AND MOLTEN SALT SYSTEMS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: C.A.C. Sequeira

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: J.M.M.A. Castro (Marconi, Lagos), M.I.C. Plancha (LNETI, Lisbon), A.M.G. Pacheco (IST, Lisbon), C.M.G.S. Nunes (UNL, Lisbon)

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Industrial Electrochemistry, Materials Science, Electrometallurgy, Kinetics and Thermodynamics

OBJECTIVOS/AIMS

Electrodeposition and metallic corrosion are two aspects of the same basic phenomenon: both involve the transfer of a metal ion through an energy barrier which exists at the interface between a metal and an electrolyte, and each is often influenced in the same way by surface-active agents adsorbed at that interface. There is also a marked similarity between these processes in aqueous solutions and in fused salts. Naturally, there are differences in detail, but the similarities are sufficiently well marked to make it worth while stressing the thermodynamics and kinetics bases on which these various processes rest. This project attempts to make clear these similarities and differences, adopting new approaches in analysing basic mechanisms of electrodeposition and corrosion, and in comparing the mechanisms in molten salt systems with accepted mechanisms in aqueous systems.

SUMÁRIO/SUMMARY

The kinetics of pit initiation on 304L austenitic stainless steel in aqueous sodium sulphate solutions containing various concentrations of sodium chloride have been investigated by induction time measurements using the potentiostatic test method. It has been suggested that the mechanism of single ion transport through the film is the rate determining step.

The corrosion of zinc has been studied in oxygen- and nitrogen- saturated distilled water at room temperature. The results have led to a mechanistic model which takes into account the rate of growth of film and the rate of metal ion diffusion through the "channels" which penetrate the film.

The cathodic reduction of titanium in molten chlorides of sodium and potassium containing potassium hexafluorotitanate has been studied.

In addition, a database, of the relational type, for high temperature corrosion and corrosion protection has been proposed.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- C.A. Sequeira, *J. Electroanal. Chem.*, 239, 203-208 (1988).
- M.S. de Sá, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *Brit. Corros. J.*, 23, 186-189 (1988).
- C.A.C. Sequeira, M.J. Alves and A.C. Costa, "Microbial Corrosion" - 1. eds. C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, Elsevier Applied Science, London, pp. 266-284 (1988).
- C.A.C. Sequeira, A.M.G. Pacheco and C.M.G.S. Nunes, *Surface Engineering*, 4(1), 65-81 (1988).
- C. A. C. Sequeira and J.M.M.A. Castro, *Dechema-Monographs*, vol. 116-VCH Verlagsgesellschaft, pp. 161-166 (1989).

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Senior Collaborators: A.C. Guastaldi (Univ. Alabama, USA), M.S. de Sá (Wayne State Univ., USA), C.M. Rangel (LNETI, Lisbon), P.T. Sumodjo (Univ. São Paulo, Brasil)

Industrial Relevance: Metal Extraction, Refining and Recovery, Corrosion Protection

6.5 - PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES ELECTRO-QUÍMICAS DE MATERIAIS CONDUTORES IÓNICOS

PREPARATION, PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS OF ION CONDUCTIVE MATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: C.A.C. Sequeira

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M.A.G. Martins (EDP, Lisbon), J.M.B. Fernandes Diniz (EST. Tomar), C.A.S. Faria (Tudor, Lisbon), A.V.V.A. Costa (IST, Lisbon), L.P.S. Araújo (Univ. Ag. Neto, Angola)

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electrochemistry of Materials, Electronics, Engineering, Materials Science

OBJECTIVOS/AIMS

The rediscovery of fast ion conduction in solids in the 1960's stimulated interest both in the science community in which fundamentals of diffusion, order-disorder phenomena, and crystal structure evaluation required reexamination, and in the technical community in which novel approaches to energy conversion and chemical sensing became possible with the introduction of the new field of "solid state ionics".

This project attempts to pursue this novel and vital field, with special emphasis on electrochemical energy conversion and storage and on the synthesis of energy-rich materials. The two major topics are the electrical and electrochemical characterization of new ion conductive materials, and the development of advanced electrochemical devices which incorporate these materials.

SUMÁRIO/SUMMARY

The electrical properties of metal/polymer/metal and metal/polymer/oxide structures were considered with a view to the applications of thin polymer films as polymer electrolytes in advanced electrochemical devices.

The studies of the effect of age, storage conditions, molecular weight and molecular weight distribution of the matrix polymer PEO on the conductivity, structural and mechanical behaviour of zinc polymeric electrolytes were started using VTPM and DSC. DC and AC impedance studies were performed to determine the transport number of the ion Zn^{2+} in a $(PEO)_{15}ZnI_2$ film.

The diffusivity constant, D , for NaOH through Nafion^R 120 was found to be $19.34 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ at 25° . The current efficiency and transport number of sodium ions through the perfluorinated membrane were also investigated. The key parameters (limiting cd and current efficiency) for a proposed 6 cell pair apparatus were estimated.

Multi-layer Langmuir-Blodgett films were coated on substrates to provide an electronically conducting substrate for a solvent cast polymeric electrolyte layer. The LB film is being characterised by IETS and FTIR.

A structure comprising a sandwich of glass fiber and a polyethylene radiated film is being produced and will be tested in a sealed lead acid battery under deep discharge conditions, to find out whether dendrite formation can be avoided.

Complementary studies about conduction processes in oxide solid electrolytes, semiconducting oxides and metallic organic polymers, CWEs and ISFETs, are pursuing leading to papers published in the open literature. Moreover, a mechanistic analysis of the oxygen-oxide electrochemistry with intrinsic value for high-temperature high-energy density batteries and fuel cells, has been performed by steady state and transient measurements.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- C.A.C. Sequeira, "Solid State Batteries", eds. C.A.C. Sequeira and A. Hooper, Martinus Nijhoff Publishers, The Netherlands, pp. 219-260, 1985.
- C.A.C. Sequeira and J.M.B. Fernandes Diniz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 108, 155-162 (1988).
- C.A.C. Sequeira, J.P. Joseph and J.M.B. Fernandes Diniz, *Solid State Ionics*, 26, 197-201 (1988).
- C.A.C. Sequeira and F.D.S. Marques, *Chemtronics*, 3, 236-239 (1988).
- C.A.C. Sequeira, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2751-2755 (1989).

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

- Senior Collaborators: G.C. Farrington (Univ. Pennsylvania, USA), R.G. Linford (Leicester Polytechnic, UK), F.D.S. Marques (South Dakota Univ. USA), J.P. Joseph (SRI International, USA), M.N. Pinho (IST, Lisbon)
- Industrial Relevance: Energy Storage and Conversion, Effluent Treatment, Microelectronics

7. UNIVERSIDADE DE LISBOA - FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSITY OF LISBON - FACULTY OF SCIENCES

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (CECUL).
Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa

Morada/Address:

Projectos 7.1, 7.2, 7.4 e 7.5
Rua Escola Politécnica, 58
1294 Lisboa codex
Tel. (01) 606138

Projecto 7.3
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14
1200 Lisboa
Tel. (01) 659628

DOMÍNIO(s) DA ELECTROQUÍMICA/ELECTROCHEMICAL AREA(s):

- Electrocatalise (projecto 7.1)/Electrocatalysis (project 7.1)
- Fotoelectroquímica (projecto 7.1)/Photoelectrochemistry (project 7.1)
- Electroquímica analítica (projectos 7.2 e 7.3)/Analytical electrochemistry (project 7.2 and 7.3)
- Electroquímica interfacial (projecto 7.4)/Interfacial Electrochemistry (project 7.4)
- Electrometalurgia (projecto 7.5)/Electrometallurgy (project 7.5)

7.1 - CONVERSÃO ELECTROQUÍMICA DE ENERGIA
ELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: Maria Isabel da Silva Pereira e Inês Teodora Elias da Fonseca

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Maria Irene Santos Lopes, Maria José B.V. Melo, Helena Maria S. Carapuça, Maria de Fátima Bento, Gervásio Pimenta, Maria Elmina B. Lopes

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electrocatalise e Ciência dos Materiais

MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electrocatalysis and Material Science

OBJECTIVOS

Estudo da actividade electrocatalítica e fotocatalítica de eléctrodos metálicos modificados por adátomos e óxidos metálicos mistos e outros.

AIMS

Study of the catalytic and photocatalytic activity of metallic electrodes modified by adatoms, mixed oxides and other materials.

SUMÁRIO

- i) -Preparação e caracterização de novos materiais por técnicas electroquímicas e de estado sólido:
 - Substratos de metais de transição modificados por deposição de adatomos
 - Óxidos mistos do tipo perovskite e outros
- ii) - Estudo da estabilidade química e electroquímica dos materiais referidos em (i)
- iii) - Estudo da actividade electro e fotocatalítica dos materiais referidos em (i) relativamente às reacções de oxidação de pequenas moléculas orgânicas e alcoóis e da evolução do oxigénio e do cloro bem como da redução do oxigénio.

SUMMARY

- i) -Preparation and characterization of new materials by electrochemical and solid state techniques:
 - Substrates of transition metals modified by adatoms
 - Mixed oxides with spinel and perovskite structures
- ii) - Study of the chemical and electrochemical stability of the materials mentioned on (i).
- iii) - Study of the catalytic and photocatalytic activity of the materials mentioned in (i) relatively to the oxidation of small organic molecules and alcohols and also to the evolution of O₂ and Cl₂ and reduction of O₂.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Electrodo rotativo de disco e anel e Espectroscopia de Fotocorrente/
Rotating ring disc electrode and Photocurrent Spectroscopy

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- As células de combustível, Inês T.E. Fonseca e A.C. Marin, Anais das 1^{as} Jornadas de Ciência e Engenharia Electroquímica, 139 (1985).
- A potential Step study of the influence of metal adatoms and solution pH on the rate of formic acid oxidation at Pt electrodes, Inês Fonseca, Jiang Lin-

Cai e Derek Pletcher, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2187.

- Photocurrent spectroscopy of semiconducting anodic films on mercury, M.I. da Silva Pereira and L.M. Peter, J. of Electroanalytical Chem., 131 (1982) 167.
- A study of the hexacyanoferrate redox couple at porous BaSn_{0.9}Sb_{0.1}O₃ perovskite electrodes, M.I. da Silva Pereira, M.J.B.V. Melo, F.M.A. da Costa, M.R. Nunes and L.M. Peter, Electrochimica Acta, 34 (1989) 663.
- "In situ" Infrared Reflectance Spectroscopic study of the Adsorbed species resulting from CH₃OH Adsorption on Polycrystalline Pt in Acid Solution, M. Irene S. Lopes, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger and C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 463.

7.2 - CÉLULAS GALVÂNICAS

GALVANIC CELLS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria Filomena G.F.C. Camões

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. Isabel A. Ferra, M. José Guiomar H.M. Lito, M. Cristina F. Oliveira, M. Fátima M. Bento, M. José F. Rebelo, Cristina Maria R.R. Oliveira, Carlos M.G.P. Ferreira

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Química Electroanalítica

MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroanalytical Chemistry

OBJECTIVOS/AIMS

The research projects under development in the Electroanalytical Chemistry area, particularly in the field of Potentiometry, aiming at:

- Establishment of reference solution and methodologies
- Reevaluation of Conventions
- Automatization of data acquisition
- Application to real samples

They concentrate on the following studies:

SUMÁRIO/SUMMARY

- 1 - Multiple equilibria in solution

- i) Citrate buffer - purification of KH_2Cit towards its promotion to Reference Material
- ii) Effect of Ionic Strength on conventionally assigned pH values
- iii) Calculation of pH values for reference standard buffer solutions from the corresponding acidity constants
- iv) Composition and evolution of solution used in the electrodeposition of Ni
- v) Thermodynamic functions of Ionization Reactions
- vi) Development and application of computing procedures to the evaluation of equilibrium constants

- 2 - Liquid junction potentials and their effect on the operational evaluation of pH

- i) Residual junction potentials between pH buffer solutions with mono and divalent ions; capillary junction with and without bridge solution
- ii) Effect of ionic strength on the behaviour of liquid junction

- 3 - Flow Injection Analysis (FIA)

- i) Development of a potentiometric cell adaptable to different ISE
- ii) Precipitation Titrations in FIA
- iii) Application to NO_3^- evaluation in real samples
- iv) Clinical applications to pH measurements

- 4 - Stability constants of Macrocyclic compounds and Metal ion Complexes. Potentiometric Selectivity

- i) Potentiometric evaluation of stability constants for Bis-Crown Ether - Metal ion Complexes
- ii) Development and application of other techniques (conductimetry, ITIES voltammetry)
- iii) Reanalysis of selectivity concepts and relations

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Enthalpy of Ionization of water from Electro-motive force measurements, P. Bezboruah, M. Filomena G.F.C. Camões, A.K. Covington and J.V. Dobson, *J.C.S. Faraday I* (1973), **69**, 949.
- Capacidade Tampão de Soluções de Borax, M. Filomena G.F.C. Camões, M.J. Guiomar H.M. Lito, *Portuguese Electrochimica Acta*, (1983), **1**, 145.
- Procedures for Testing pH responsive Glass Electrodes at 25,65 and 85°C and Determination of Alkaline Errors up to $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}^+$, K^+ , Li^+ , A.K.

- Covington, H.P. Butikofer, M. Filomena G.F.C. Camões, M.I.S. Ferreira and M.J.F. Rebelo, Pure Appl. Chem., (1985), 57, 887.
- Stability Constants of Bis-Crown Ether - Metal Ion Complexes, M. Filomena G.F.C. Camões, K. Tóth, I. Farkas, E. Pungor, Portugaliae Electrochimica Acta, (1987), 5, 223.
 - Determination of pH values over the temperature range 5-60°C for some operational reference standard solutions and values of the conventional residual liquid-junction potentials, A.K. Covington and M.J.F. Rebelo, Anal. Chim. Acta, (1987), 200, 245.

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Topic 4 is being developed in collaboration with the Institute of General and Analytical Chemistry, Technical University, Budapest, Hungary.

7.3- DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS COM CONTROLO COMPUTORIZADO

DEVELOPMENT OF ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: César Augusto Nunes Viana

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Maria Manuel P. Mendes Neto, Maria Manuela G.S. Rocha, João Henrique A. Alexandre

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electro-análise

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electro-analysis

OBJECTIVOS

Desenvolvimento de sensores electroquímicos hidrodinâmicos para controlo computadorizado de soluções nutritivas usadas em hidroponia e outras matrizes aquosas.

AIMS

The purpose of this project is the development of a set of electrochemical transducers together with microprocessor controlled instrumentation for the measurement and control of nutrients in hydroponics.

SUMÁRIO

- Investigação e aperfeiçoamento de diferentes sensores electroquímicos.
- Determinação de baixas concentrações de espécies químicas em solução aquosa com eléctrodos hidrodinâmicos usando técnicas amperométricas e de preconcentração electroquímica.
- Controlo automático com microprocessador dos sensores desenvolvidos.
- Elaboração e ajustamento de software adequado aos problemas específicos do controlo em linha de diferentes matrizes aquosas.

SUMMARY

- Development of electrochemical sensors.
- Determination of different metals in aqueous solution using hydrodynamic electrodes by amperometric and preconcentration methods. These enable the estimation of very low levels.
- Control by microprocessor of the developed electrochemical transducers.
- Writing of suitable software to be used in on-line monitoring.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Eléctrodos hidrodinâmicos: eléctrodo rotativo de disco e anel e eléctrodo wall-jet. Interface electroquímica.

RELEVANT EQUIPMENT

Hydrodynamic electrodes: rotating ring-disc electrode and wall-jet electrode. Interface rack.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- An Electroanalytical Technique for the Determination of Total Iron in Nutrient Solutions, W. John Albery and Maria M.P.M. Neto, Portugaliae Electrochim. Acta, 1985, **3**, 67.
- Trace Metal Analysis in Nutrient Solutions for Hydroponics, C.M.A. Brett and Maria M.P.M. Neto, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1986, **82**, 1071.
- Voltammetric Studies and Stripping Voltammetry of Mn(II) at the Wall Jet Ring Disc Electrode, C.M.A. Brett and Maria M.P.M. Neto, J. Electroanal. Chem., 1989, **258**, 345.

7.4 - PREPARAÇÃO E ESTUDO ELECTROQUÍMICO DE MATERIAIS ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND STUDY OF MATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: L.M. Abrantes

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: J.C. Mesquita, J.P. Correia, M.L. Urmal, Paula Ricardo, Fátima Viegas, Natividade Soares, Cristina Oliveira

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL: Electroquímica interfacial, Cinética Electrólítica

MAIN SCIENTIFIC AREA: Interfacial Electrochemistry, Electrode Kinetics

INTERAÇÃO COM OUTRAS ÁREAS: Conversão energética, Tratamento de Superfícies, Electrónica, Biomateriais

INTERACTION WITH OTHER AREAS: Energy conversion, Surface Treatment, Electronics, Biomaterials

OBJECTIVOS/AIMS

a) Estudo de Polímeros Condutores.

Research on Conductive Polymers.

b) Estudo do mecanismo Reaccional da Deposição Electroless; Formação de filmes finos e sua caracterização

Study of Electroless Deposition Mechanism; Thin Films formation and characterization

c) Avaliação das condições electroquímicas para análise do comportamento de materiais de implantes ortopédicos, tendente ao estabelecimento dum critério normativo.

Evaluation of electrochemical conditions for behaviour analysis of orthopedic implant materials with the aim of standardization criterium.

SUMÁRIO/SUMMARY

a) Preparação de polímeros condutores (e.g. Polipirrólo, Polianilina, Poliofeno e alguns derivados) por oxidação anódica de monómeros. Estudo da influência das condições de crescimento nas propriedades redox dos filmes poliméricos formados. Investigação do comportamento redox em diferentes meios, com eléctrodos normais e ultramicroeléctrodos. Caracterização fotoelectroquímica e desenvolvimento de modelos interpretativos dos mecanismos envolvidos.

Preparation of conductive polymers (e.g. PPy, Pan, Pth and some derivated compounds) by anodic oxidation of the monomers. Study of the growing conditions' influence on redox properties of formed polymers. Research of redox behaviour in different media with normal electrodes and ultramicroelectrodes. Photoelectrochemical characterization and development of interpretative models of involved mechanisms.

b) Estabelecimento do mecanismo do processo electroless. Investigação das condições de adsorção e oxidação do agente redutor em diferentes meios e condições experimentais. Formação e caracterização de filmes com matriz de Ni e Co. Desenvolvimento de banhos de baixa temperatura.

Establishment of electroless process mechanism. Research on the adsorption and oxidation of reducing agent under different bath and experimental conditions. Formation and characterization of the films with Ni and Co matrix. Development of low temperature baths.

c) Ensaios cronamperométricos em meios biológicos simulados, usando eléctrodos de composição e preparação de superfície iguais à dos materiais empregues em implantes ortopédicos. Caracterização das soluções resultantes de biodegradação controlada, para permitir estudos de biocompatibilidade.

Chronoamperometric tests using simulated biologic fluids and electrodes with the same composition and surface finishing of materials for orthopedic

implants. Characterization of resulting solutions from the controlled biodegradation for allowing biocompatibility studies.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Estudo da Cinética Reaccional da Deposição Electroless de Ni-B", J.M. Alexandre, J.P. Correia, L.M. Abrantes, Ed. DER, LNETI, 1988.
- "On the Diffusion Impedance of Microdisc Electrodes", L.M. Abrantes, M. Fleischmann, L.M. Peter, S. Pons, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988).
- "The behaviour of Microdisc and Microring Electrodes: Chronoamperometric Response of Microdisc and Microring Electrodes", M. Fleischmann, L.J. Li, M. Hawkins, J. Daschbach, S. Pons, L.M. Abrantes, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 45.
- "Optical Studies on Polymers prepared by Anodic Oxidation", L.M. Abrantes, J.C. Mesquita, L.M. Peter, *Materials Science Forum*, Vol.42 (1989).
- "The Behaviour of Microdisc Electrodes: Chronopotentiometric and Voltammetric Experiments", L.M. Abrantes, L.J. Li, M. Hawkins, J. Daschbach, S. Pons, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 55.

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Colaboração, no domínio da investigação realizada, com/Collaboration on research areas with:

Departamento de Química da Universidade de Southampton, Departamento de Química da Universidade de Utah, Laboratoire de Electrochimie Interfacial du CNRS (Meudon - Bellevue, França), LNETI

Projectos de cooperação com empresas, nomeadamente/Cooperation Projects with enterprises, namely:

Quimigal, S.A.; EDM, S.A.; OGMA.

7.5 - ELECTROLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS SULFURETADOS E TRATAMENTO DE RESÍDUOS METALÚRGICOS

ELECTROLEACHING OF SULPHIDE ORES AND TREATMENT OF METALLURGICAL RESIDUES

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: L.M. Abrantes

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: L.L. Araújo, Helena Maurício, M. Clara Costa

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL: Electrometalurgia

MAIN SCIENTIFIC AREA: Electrometallurgy

INTERAÇÃO COM OUTRAS ÁREAS: Hidrometalurgia, Extração por Solventes

INTERACTION WITH OTHER AREAS: Hydrometallurgy, Solvent Extraction

OBJECTIVOS

Investigação da oxidação anódica de minérios sulfuretados naturais, com simultânea deposição catódica dos metais básicos e obtenção de Enxofre Elemental. Tratamento de resíduos metalúrgicos para extração de metais contidos.

AIMS

Research on the anodic oxidation of natural sulphide ores with simultaneous cathodic deposition of the basic metals and sulphur recovery. Treatment of metallurgical residues for recovery of contained valuable metals.

SUMÁRIO

Investigação de processo electrometalúrgico para tratamento de minérios sulfuretados através da electrooxidação de ânodos particulados com simultânea recuperação metálica e produção de enxofre elementar. Análise e interpretação da acção de diferentes meios electrolíticos (lixiviantes) para a electrolixiviação de sulfuretos de Cu, Pb e Zn. Desenvolvimento de nova configuração anódica. Estudo dos mecanismos reaccionais envolvidos. Desenvolvimento do processo em meios não cianídricos para a recuperação de metais preciosos em resíduos metalúrgicos. Adequação das soluções para eficiente electroextração.

SUMMARY

Research on electrometallurgical process for treatment of sulphide ores by electrooxidation of particulated anodes with simultaneous metallic recovery and elemental sulphur production. Analysis and interpretation of the action of different electrolyte (leaching) solutions on the electroleaching of Cu, Pb and Zn sulphides. Development of a new anodic configuration. Study of reaction mechanisms. Development of no cyanidric agents for the recovery of precious metals contained in metallurgical residues. Adequation of solutions for efficient electrowinning.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

Ver projecto 7.4/See project 7.4

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Ver projecto 7.4/See project 7.4

8. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA E
TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI)

- INSTITUTO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (Lumiar)

NATIONAL LABORATORY OF ENGINEERING AND
INDUSTRIAL TECHNOLOGY (LNETI)

- INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY (at Lumiar)

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
Instituto de Tecnologia Industrial

Morada/Address: Azinhaga dos Lameiros à Estrada do Paço do Lumiar
1699 Lisboa codex
Tel. (01) 7587211 (projecto 8.1), 586141 projectos 8.2 - 8.4),
7582712 (projecto 8.4)

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA/ ELECTROCHEMISTRY AREAS:

- Electroquímica dos materiais e tecnologia electroquímica (incluindo corrosão e protecção dos materiais) (projectos 8.1-8.3)/Materials electrochemistry and electrochemical technology (including corrosion and protection of materials) (projects 8.1-8.3)
- Electroquímica analítica (projecto 8.4)/Analytical electrochemistry (project 8.4)

8.1 - DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS. OPTIMIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS EM SISTEMAS INDUSTRIAIS

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS. OPTIMIZATION OF MATERIALS BEHAVIOUR IN INDUSTRIAL SYSTEMS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Carmen Mireya Rangel

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M.H. Simplicio, M.A. Travassos, A.I. de Sá, F.S. de Sousa, F.L. Cruz, P. Baptista, A. Moreira

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS:
Electroquímica de materiais. Corrosão

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Electrochemistry of Materials. Corrosion

OBJECTIVOS/AIMS

- Electrochemistry on New Materials namely of Steels and Aluminium Modified by Ion Implantation.
- Stress Corrosion Cracking of Brasses and Aluminium Alloys, Electrochemical Prediction, Selection of Materials and Failure Analyses.
- Corrosion Control in Simulated Recirculating Systems, Corrosion in Solar Collectors.

SUMÁRIO/SUMMARY

Electrochemistry of New Materials.

The research involves optimization of surface modification by ion implantation, evaluation of mechanical properties and corrosion resistance as well as mechanism of passivation and localized corrosion.

Stress Corrosion Cracking.

The mechanisms of stress corrosion cracking under potentiostatic control are studied using the slow strain rate techniques. Emphasis is given to the inhibiting effect of Arsenite and Arsenate ions and its relation to dezincification in Brasses in low conductivity media.

Corrosion Control in Simulated Recirculating Systems.

The electrochemical behaviour of conventional materials is studied by means of DC and AC Electrochemistry. The effect of plastic deformation on the mechanism of steels is studied in both acidic and neutral media.

Film formation on resistive control is also studied by cyclic voltammetry.

The mechanisms of corrosion in the presence of heat transfer are researched into from the view point of application to: Passive solar collectors and Bacteria induced processes.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Equipamento Convencional para Electroquímica Ac e DC.

RELEVANT EQUIPMENT

Conventional Equipment for Ac and Dc.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- R.N. Parkins, C.M. Rangel, J.Su, "Stress Corrosion Cracking of Brasses in Water with and without Additions", Metallurgical Transactions, Vol. 16A, Nº 9, 1975 (1985).
- C.M. Rangel, M.H. Simplicio, P.B. Carneira, "Corrosão da Liga em Água da Rede de Distribuição de Lisboa", Corrosão e Protecção de materiais, Vol. 5, Nº 5, 150 (1986).

- C.M. Rangel, M.L. Quinta, M.E. Simas, F.S. Sousa, "Microbial Corrosion 1", p. 346, Pergamon Press Oxford (1988).
- M.S. Sá, C.M. Rangel, C.A. Sequeira, "Chloride induced pitting Initiation on 304 L Stainless Steel in Acidic Sulphate Solutions", British Corrosion Journal, Vol. 23, Nº 3, 186 (1988).
- C.M. Rangel, R.A. Leitão, I.T. Fonseca, "Voltammetric Studies of the Transpassive Dissolution of Mild Steel in Carbonate/Bicarbonate Solutions", Electrochimica Acta, Vol. 34, Nº 42, 255 (1989).

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

CONTRATOS: Colaboração da FEUP (Prof. M.A. Barbosa) e IST (Prof. M.G.S. Ferreira) no projecto JNICT - Propriedades das Interfaces do Alumínio Implantado Ionicamente com Li e W - Correlação com o Comportamento Face à Corrosão/Desgaste de Meios em Cloretos

OUTROS: Colaboração com a FEUP (Dra. Inês Fonseca), com a Universidade de Newcastle (Prof. R.N. Parkins) e com o IST (Prof. C. Sequeira).

8.2- MECANISMOS DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM MATERIAIS METÁLICOS

MECHANISMS OF ATMOSPHERIC CORROSION IN METALLIC MATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: M. Elisabete M. Almeida, M. Júlia da Cunha Justo

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. Adelaide Santos Maia, Ana Maria Soares Vieira

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/ MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Ciência e tecnologia de materiais. Corrosão e protecção de materiais

OBJECTIVOS/AIMS

Tentar através de métodos electroquímicos obter parâmetros que permitam nos processos corrosivos, uma compreensão dos fenómenos que passam a nível da interface metal/meio de modo a serem desenvolvidos processos de inibição adequados.

SUMÁRIO/SUMMARY

Estudo de mecanismos e cinética da corrosão do aço, zinco e alumínio com meios simulados de atmosferas industriais por métodos de impedância electroquímica, amperometria de resistência zero e polarização.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Analisador de resposta, gerador de rampa, potenciostato, multímetros.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M. Júlia Justo, M.G.S. Ferreira e M. Elisabete Almeida "Influência da difusão do oxigénio no mecanismo dos processos em filmes de electrólitos de espessura reduzida", 3º Encontro da S.P.E., Algarve, Outubro (1987).
- M. Júlia Justo, Mário G.S. Ferreira e Maria Elisabete Almeida, "Estudos de corrosão atmosférica do aço não ligado a atmosferas de SO₂", *Materials* 87, Braga (1987).
- M. Júlia Justo e M.G.S. Ferreira, "Corrosion of mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres", *Corrosion Science* (em publicação), (1989).
- M. Júlia Justo e M.G.S. Ferreira, "A.C. Impedance studies of mild steel corrosion in a simulated industrial atmosphere", 3º Congresso Iberoamericano de Corrosão, Brasil (1989).

8.3 - ESTUDO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

STUDY OF ANTICORROSIVE COATINGS BY ELECTRO-CHEMICAL TECHNIQUES

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: M. Elisabete M. Almeida, Dulcínea R. Santos Pereira

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: M. Adelaide Santos Maia, Ana Maria Soares Vieira

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/ MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Ciência e tecnologia de materiais. Corrosão e protecção de materiais

OBJECTIVOS/AIMS

Avaliar quais os ensaios electroquímicos mais eficientes nos estudos de comportamento de revestimentos anticorrosivos e conducentes ao esclarecimento dos mecanismos intervenientes na protecção por eles conferida a materiais metálicos.

SUMÁRIO/SUMMARY

Estudo de revestimentos anticorrosivos por métodos electroquímicos: revestimentos para condições operacionais reais e pré-tratamentos protectores de superfícies corroídas.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Analisador de resposta, gerador de rampa, potenciostatos, multímetros

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Maria Elisabete Almeida, M. Adelaide Maia e A. Baptista, "Preliminary Survey on the Macrofouling Occuring on Experimental Steel Panels in the Peniche Port", Comunicação apresentada no 7º Congresso Internacional de Corrosão Marinha e Incrustações, Valência, Espanha, Novembro, (1988)
- Dulcínea Pereira, M.G.S. Ferreira e E. Almeida, "Some aspects of the assessment and selection of zinc rich primers". Comunicação apresentada no 10 ICMC, Madras, Índia, Nov. (1987), Vol. II, 1255.
- Elisabete Almeida, Dulcínea Pereira and M.G.S. Ferreira, "An Electrochemical and exposure Study of Zinc Rich Coatings". Comunicação apresentada no "Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings", Cambridge, April (1989).
- E. Almeida, D. Pereira e M.J. Justo, "Study of behaviour of several zinc coatings in atmospheres containing sulphur dioxide". Comunicação apresentada no 10 ICMC, Madras, Índia, Nov. (1987), Vol. I, 49.
- Maria Elisabete Almeida, Dulcínea Pereira e Ondina Figueiredo, "Zinc coatings degradation in salty atmosphere", Progress in Organic Coatings" (em publicação) (1989).

8.4 - DETERMINAÇÃO DE CATIONES POR POTENCIOMETRIA DE REDISSOLUÇÃO. AUTOMAÇÃO NA ELECTROANÁLISE

DETERMINATION OF CATIONS BY STRIPPING POTENCIOMETRY. AUTOMATION IN ELECTROANALYSIS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: António da Silva Júnior

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: António da Conceição Pedro e Maria Helena Sá

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electroanálise. Interacção com a área de informática e de automação

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Electroanalysis. Interaction with the computerized data acquisition and automation area.

OBJECTIVOS

- A determinação, por potenciometria de redissolução, de zinco, cádmio, tálio, índio, estanho, chumbo, cobre, bismuto e mercúrio, em teores da ordem de p.p.b.
- Aplicar a alguns métodos electroanalíticos a computação e a automação.

AIMS

- Determination, by stripping potentiometry, of Zn, Cd, Tl, In, Sn, Pb, Cu, Bi and Hg, in order of parts per billion concentration.
- Data acquisition and automation of some electroanalytical methods.

SUMÁRIO

Estudo da resposta do eléctrodo de carbono vítreo aos iões mencionados, assim como a optimização do seu comportamento, tendo por desiderato a sua determinação analítica, numa gama de concentração de 2500 a 0,2 p.p.b.

- Memorização e tratamento dos resultados provenientes da aplicação de métodos electroquímicos de análise.
- Optimização, rentabilização, gestão e automação de cada uma das fases dos processos analíticos.

SUMMARY

- The response of the glassy carbon electrode to the referred ions, as well as the optimisation of its behaviour, in order to the analytical determination, will be studied, in a range of 2500 to 0,2 p.p.b.
- Storage of experimental data, user-defined data processing, compilation and documentation of results of some electrochemical methods of analyse will be studied.
- Optimisation of the control parameters, regulation and automation of the entire analytical process.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Aparelho de potenciometria de redissolução ISS 820 Radiometer. SIMAC - Sistema informático modular de aquisição e controlo.

RELEVANT EQUIPMENT

ISS 820 Ion Scanning System Radiometer. SIMAC - Modular data acquisition and control System.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- O Renascimento da Polarografia, A. Silva Júnior, LNETI, DCEAI, 52, C-6, 1981.
- A Importância do Método Polarográfico na Hidrogeologia, A. Silva Júnior, Publ. Sociedade Geológica de Portugal, III Semana de Hidrogeologia, 1982.
- A Determinação Polarográfica de Alguns Aniões, A. Silva Júnior e M. Helena Sá, LNETI, DCEAI, nº 176, C-34.
- Contribuição para o Estudo da Determinação Polarográfica do Nióbio e do Tântalo em Minérios, A. Silva Júnior, LNETI, DCEAI nº 223, C-59, 1986.
- A Determinação Analítica de Alguns Cátions por Potenciometria de Stripping, A. Silva Júnior e M. Helena Sá, LNETI, DCEAI nº 222, C-58, 1986.

9. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI)

- INSTITUTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA NUCLEARES
(Sacavém)

NATIONAL LABORATORY OF ENGINEERING AND INDUSTRIAL
TECHNOLOGY (LNETI)

- INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCES AND ENGINEERING
(at Sacavém)

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI)
Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares
Departamento de Química

Morada/Address: Estrada Nacional, 10
2686 Sacavém codex
Tel. (01) 9550021

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA/ ELECTROCHEMICAL AREAS:

- Electroquímica de materiais e tecnologia electroquímica (incluindo electrodeposição) (projectos 9.1 e 9.2)/Materials electrochemistry and electrochemical technology (including electrodeposition) (projects 9.1 and 9.2).

**9.1 - ELECTRODEPOSIÇÃO DE PELÍCULAS DE SILÍCIO AMORFO
A PARTIR DE SOLVENTES NÃO-AQUOSOS**

**ELECTRODEPOSITION OF AMORPHOUS SILICON FILMS
FROM NON-AQUEOUS SOLVENTS**

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS/RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: Manuel Leite de Almeida, Luis Alcácer, António Pires de Matos

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Vasco P.S. da Gama, Gervásio Pimenta

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Electroquímica. Interações: física do estado sólido, estudo de superfícies, espectroscopia óptica

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Electrochemistry. Interactions: solid state physics, surfaces, optical spectroscopy

OBJECTIVOS

Produção de películas de silício amorfo com vista ao estudo das suas propriedades, nomeadamente condutividade eléctrica, absorção óptica, composição e estabilidade química. Estudo da viabilidade da sua utilização na produção de células fotovoltaicas.

AIMS

Production of amorphous silicon films in order to study their properties, namely, electrical conductivity, optical absorption, chemical composition and stability. Study of possible applications in manufacturing photovoltaic cells.

SUMÁRIO

Neste estudo são testados os vários precursores para a electrodeposição de silício amorfo bem como os solventes, electrólitos de suporte e substratos. A caracterização química das películas obtidas é feita pelas técnicas de espectroscopia de infravermelhos, RBS (retrodispersão de Rutherford) e PIXE (emissão de raios-X induzida por protão). O estudo das propriedades físicas envolve a espectroscopia de ultravioleta/visível, difracção de raios-X e medidas de condutividade eléctrica.

Os melhores resultados foram obtidos com o sistema $\text{SiHCl}_3/\text{TBAPC}/\text{PC}$ - ausência de contaminantes, hiato óptico de 1.06 eV e comportamento semicondutor, embora as películas não sejam totalmente amorfas.

SUMMARY

Several chemical precursors for the electrodeposition of amorphous silicon as well as solvents, supporting electrolytes and substrates are tested. Chemical characterisation of the films obtained are studied by IR spectroscopy, RBS (Rutherford backscattering) and PIXE (proton induced X-ray emission). The study of physical properties implies UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction and electrical conductivity measurements.

So far the best results were obtained with the system $\text{SiHCl}_3/\text{TBAPC}/\text{PC}$ (absence of chemical contaminants, optical gap of 1.06 eV and semiconductive behaviour) although the films are not completely amorphous.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Potenciostato/galvanostato PAR 173, Programador universal EG&G PARC 175

RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostat/galvanostat PAR 173, Universal programmer EG&G PARC 175

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- V. da Gama, G. Pimenta, A. Pires de Matos, M. Almeida, L. Alcácer "Preparação e caracterização de filmes de silício amorfo obtidos por electrodeposição catódica" in Proceedings 3º Encontro Nacional da Soc. Port. Materiais "Materiais 87" (1987).
- G. Pimenta, V. da Gama, M. Almeida "Electrodeposition of amorphous silicon films from non-aqueous solvents" in NATO-ASI "Spectroscopy and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry" Puerto de la Cruz, Espanha (1988).

9.2 - DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS SINTÉTICOS CONDUTORES

DEVELOPMENT OF CONDUCTING SYNTHETIC MATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Manuel Leite de Almeida

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS: Rui Teves Henriques, Vasco P.S. da Gama, Elsa Branco Lopes, António P. Gonçalves, Isabel Cordeiro dos Santos, Constatino Rosa, Cristina Dias, Manuel José Matos

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS: Física do estado sólido. Interações: química orgânica, electroquímica, cristalografia, ciência dos materiais

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Solid state physics. Interactions: organic chemistry, electrochemistry, crystallography, materials science

OBJECTIVOS

Determinação de correlações entre propriedades eléctricas e magnéticas de materiais sintéticos condutores (cristais moleculares, cerâmicos, polímeros) e as estruturas cristalina e molecular.

AIMS

Determination of correlations between electrical and magnetic properties of synthetic conducting materials (molecular crystals, ceramics, polymers) and the crystalline and molecular structures.

SUMÁRIO

Os materiais são preparados, recorrendo às técnicas de síntese em Química Orgânica e à cristalização electroquímica ou por difusão e arrefecimento lentos, no caso dos condutores orgânicos, ou por reacção no estado sólido no caso dos supercondutores cerâmicos. A determinação da estrutura cristalina, o estudo das propriedades de transporte (resistividade, poder termoeléctrico, condutividade térmica) e das propriedades magnéticas (susceptibilidade magnética, ressonância paramagnética electrónica) são correntemente realizados, tendo em vista o estabelecimento de correlações entre propriedades eléctricas e magnéticas por um lado e as estruturas cristalina e molecular por outro.

SUMMARY

The materials are prepared using the techniques of organic chemistry synthesis and electrocrystallization or slow diffusion/cooling crystal growth for the organic conductors, or by solid state reaction in a furnace for the ceramic superconductors. The determination of the crystalline structure, the study of transport properties (resistivity, thermopower, thermal conductivity) and of magnetic properties (magnetic susceptibility, EPR) are currently made, with the purpose of establishing correlations between electrical and magnetic properties on one side and crystalline and molecular structures on the other side.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

(Nota: este equipamento é relevante na área principal do projecto mas não forçosamente em electroquímica)

- Amplificadores de detecção síncrona (EG&G PARC 5301; ATNE ADS1; PAR 128).
- Electrómetro/multímetro (Keithley 619)
- Criostato de ciclo fechado 10-300 K (Air Products)
- Criostato 1,5-300 K de hélio líquido sob campos magnéticos até 10 T (Oxford Instruments)
- Balança de Faraday (Oxford Instruments)
- Gerador de funções (Leader LFG-1300)
- Células de medida de poder termoeléctrico e condutividade térmica
- Evaporadora de vácuo e canhão de electrões (Univex 300).

RELEVANT EQUIPEMNT

(Note: This equipment is relevant in the main area of the project but not necessarily in electrochemical research)

- Lock-in amplifiers (EG&G PARC 5301; ATNE ADS1; PAR 128).
- Electrometer/multimeter (Keithley 619)
- Close cycle cryostat 10-300 K (Air Products)
- Liquid helium cryostat 1.5-300 K for magnetic fields up to 10 T (Oxford Instruments)
- Faraday balance (Oxford Instruments)
- Function generator (Leader LFG-1300)
- Cells for thermopower and thermal conductivity measurements.
- Vacuum/electron beam evaporator (Univex 300).

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- A.P. Gonçalves, I.C. Santos, E.B. Lopes, R.T. Henriques, M. Almeida, M.O. Figueiredo "Transport properties of the oxides $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$. (0 < x < 1): effects of band filling and lattice distortion on superconductivity", *Phys. Rev. B* **37**, 7476 (1988).
- R.T. Henriques, L. Alcácer, J.P. Pouget, D. Jérôme "Electrical conductivity and X-ray diffuse scattering in a family of organic conductors (Perylene)₂M(mnt)₂ (M=Pt, Au, Pd), *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5197 (1984).
- E.B. Lopes, M. Almeida, J. Dumas and J. Marcus "Thermal conductivity of $K_{0.3}MoO_3$ ", *Phys. Lett. A* **130**, 98 (1988).
- M. Almeida, L. Alcácer, A. Lindegaard-Andersen "The growth of large single crystal of complex TCNQ salts: a comparative study on TEA(TCNQ)₂, MNEB(TCNQ)₂ and MTPP(TCNQ)₂", *J. of Crystal Growth*, **72**, 567 (1985).
- M. Almeida, L. Alcácer, S. Oostra "Anisotropy of thermopower in MEM(TCNQ)₂ in the region of high temperature phase transitions", *Phys. Rev. B* **30**, 2839 (1984).

10. UNIVERSIDADE DO ALGARVE

UNIVERSITY OF ALGARVE

INSTITUIÇÃO/INSTITUTION: Universidade do Algarve
Unidade de Ciências Exatas e Humanas (projecto 10.1)
Unidade de Ciências e Tecnologia dos Recursos Aquáticos (projecto 10.2)

Morada/Address: Campus de Gambelas, Apartado 322,
8004 Faro codex
Tel. (089) 87166, 87761 (projecto 10.1)
29761, 28177, 21166 (projecto 10.2)

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA/ ELECTROCHEMISTRY AREAS:

- Fotoelectroquímica (projecto 10.1)/Photoelectrochemistry (project 10.1)
- Electroquímica analítica; electroquímica do meio marinho (projecto 10.2)/Analytical electrochemistry; marine electrochemistry (project 10.2)

10.1 - DEPOSIÇÃO DE COMPOSTOS SEMI-CONDUTORES SOBRE VIDRO
DEPOSITION OF SEMICONDUCTORES ON GLASS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Abílio Marques da Silva

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS ÁREAS/MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Fotoelectroquímica

OBJECTIVOS/AIMS

Depósito de óxidos, sulfuretos, etc., de metais sobre lâminas de vidro. Estudo das suas propriedades físicas e fotoelectroquímicas.

SUMÁRIO/SUMMARY

A deposição por spray e formação de compostos por acção do calor é estudada de modo à obtenção de camadas finas, homogêneas e de diâmetro de partícula controlada, à superfície de lâminas de vidro.
As propriedades semi-condutoras são estudadas por voltametria cíclica.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO/RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostato, espectrofotómetro UV - visível

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- O efeito do túnel na junção semi-condutor-electrólito
- Cinética de eléctrodos semi-condutores
- Formation of semiconducting iron pyrite by spray pyrolysis (submetido a publicação).

10.2 - ESPECIAÇÃO DE METAIS PESADOS E QUANTIFICAÇÃO DE METALOTIIONINA EM SISTEMAS MARINHOS

HEAVY METAL SPECIATION AND QUANTIFICATION OF METALLOTHIONEIN IN MARINE SYSTEMS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA/TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL/RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria João da Anunciação Franco Bebiano

DESCRIÇÃO DO PROJECTO/DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL e INTERACÇÃO com OUTRAS AREAS: Poluição Marinha - Bioquímica, Toxicologia e Oceanografia

MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION with OTHER AREAS: Marine Pollution - Biochemistry, Toxicology and Oceanography

OBJECTIVOS

Os níveis de contaminação da Ria Formosa têm vindo a aumentar devido ao lançamento na mesma Ria de compostos de natureza antropogénica, tais como metais pesados e em particular o cádmio.

Por outro lado, a utilização dos metais pesados por parte dos organismos vivos é altamente dependente da especiação química desses compostos que é por isso uma área importante de estudo. Além disso estes poluentes podem dar origem à indução de sistemas de desintoxicação (como sejam as metaloproteínas) nos organismos marinhos o que é uma indicação de potenciais efeitos adversos.

O conhecimento destes mecanismos aumentará a possibilidade de prever os efeitos de sobrevivência e de qualidade para consumo humano desses mesmos organismos marinhos.

AIMS

There are in the Ria Formosa Lagoon rapidly increasing levels of antropogenic releases of contaminants such as heavy metals, particularly cadmium. Therefore it is important to investigate the potential for bioaccumulation and effects in marine organisms due to these releases.

On the other hand the uptake of metals by molluscs is highly dependent on the chemical speciation of these compounds which is therefore an important area of study. In addition these pollutants can produce the induction of detoxification systems (such as metallothionein) in marine organisms which are a possible indication of deleterious effects.

This understanding will increase the possibility for predicting effects of survival of the marine animals and their suitability for human consumption.

SUMÁRIO

Análises de especiação de cádmio em água do mar serão realizadas por Voltametria de Redissolução Anódica utilizando amostras de água colhidas na Ria Formosa.

Além disso será desenvolvido um método electroquímico utilizando Polarografia Diferencial por Impulsos para detectar e quantificar uma proteína (metalotionina) que pode estar envolvida em processos de sequestro e desintoxicação dos metais pesados.

Experiências laboratoriais para estudar os processos de bioacumulação do cádmio e a possível indução de metalotionina serão realizados utilizando gastrópodos e bivalves. A gama de concentração de cádmio a utilizar nas experiências será de 0.4 a 400 ug/l.

A metalotionina será quantificada no citosol da glândula digestiva e dos restantes tecidos dos animais.

Níveis de metalotionina serão também quantificados em amostras de campo para comparar os efeitos da poluição no meio ambiente natural com os efeitos induzidos em condições experimentais.

SUMMARY

Analysis of the speciation of cadmium in seawater has been carried out by Anodic Stripping Voltammetry using water samples collected from Ria Formosa Lagoon.

In addition a new electrochemical method using Differential Pulse Polarography has been developed to detect and quantify a protein (metallothionein) which may be evolved in a sequestration and detoxification of heavy metals.

Static laboratory experiments to study the bioaccumulation of cadmium and the possible induction of metallothionein will be carried out using gastropods and bivalves. The seawater concentration range used in the experiment will be 0.4 to 400 ug/l.

Metallothionein will be quantified in the cytosol of the digestive gland and of the remaining tissues of the animals.

Levels of metallothionein will also be quantified in field samples in order to compare the effects of pollution in the natural environment with the effects induced under experimental conditions.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Polarógrafo PARC Modelo 174 e SMDE PARC/EG&G Modelo 303
Polarógrafo Metrohm composto de processador VA 646 e Célula 647

RELEVANT EQUIPMENT

Polarograph PARC Model 174 analyser, PARC/EG&G Model 303 DMDE
Polarograph Metrohm composed of a processor VA 646 and Post Cell

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS/REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Bebianao, M.J., 1987, "Cadmium and Lead Levels in the Ria Formosa", Portugaliae Electrochim. Acta, 5, 333-337.

INFORMAÇÃO ADICIONAL/ADDITIONAL INFORMATION

Estes projectos estão a ser realizados em colaboração com o Plymouth Marine Laboratory (Inglaterra).

These projects are being carried out in collaboration with the Plymouth Marine Laboratory (United Kingdom).