

SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA
PORTUGUESE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA
EM PORTUGAL

ELECTROCHEMICAL RESEARCH
IN PORTUGAL

COIMBRA
1995

ÍNDICE GERAL / GENERAL INDEX

Introdução / <i>Introduction</i>	5
Investigação em Electroquímica em Portugal / <i>Research on Electrochemistry in Portugal</i>	17
Índice dos Projectos de Investigação em Electroquímica em Portugal / <i>List of Research Projects</i>	19
1. Universidade do Minho / <i>University of Minho</i>	23
1.1 - Estudo de reacções tipo Wittig induzidas por bases electrogeradas / <i>Study of Wittig-type reactions induced by electrogenerated bases.</i>	24
1.2 - Estudos electroquímicos em meios de baixa força iónica / <i>Electrochemical studies in low ionic strength media.</i>	24
1.3 - Determinações electroanalíticas de contaminantes em embalagem alimentar / <i>Electroanalytical determinations of contaminants in food packaging.</i>	24
1.4 - Síntese e electropolimerização de compostos contendo unidades pirrólicas / <i>Synthesis and electropolymerization of compounds with pyrrolic units.</i>	28
1.5 - Síntese e reacções químicas e electroquímicas de complexos de molibdénio e tungsténio / <i>Synthesis and chemical and electrochemical reactions of molybdenum and tungsten complexes.</i>	31
1.6 - Estudos de electrólitos poliméricos baseados em catiões multivalentes / <i>Studies of polymer electrolytes based on multivalent cations.</i>	
2. Universidade do Porto - Faculdade de Ciências / <i>University of Porto - Faculty of Sciences</i>	37
2.1 - Complexos de catiões metálicos como possíveis modelos de complexos naturais / <i>Complexes of metal ions with biological interest</i>	38
2.2 - Estudo voltamétrico de vitaminas e seus eventuais complexos com catiões metálicos / <i>Voltammetric studies of vitamins and their complexes with metal ions</i>	38
2.3 - Métodos analíticos aplicados ao controlo de qualidade / <i>Analytical methods for quality control</i>	38
2.4 - Detectores enzimáticos baseados em suportes de quitina, quitosano e derivados para utilização em FIA / <i>Enzymatic detectors based on supports of chitin, chitosan and derivatives for use in FIA</i>	42
3. Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia / <i>University of Porto - Faculty of Engineering</i>	47
3.1 - Desenvolvimento de biosensores metálicos para caracterização electroquímica de biomateriais Estudos de corrosão e de biocompatibilidade de biomateriais ortopédicos / <i>Development of metallic</i>	

	<i>biosensors for electrochemical characterization of biomaterials. Corrosion and biocompatibility studies of orthopedic biomaterials</i>	49
3.2 -	<i>Biomineralização de materiais de implante / Biomineralization of implant materials</i>	49
3.3 -	<i>Electroquímica de interfaces metal-cerâmico obtidas por brazagem activa / Electrochemistry of metal-ceramic interfaces obtained by active metal brazing</i>	49
3.4 -	<i>Electrodeposição catalítica do cobre em superfícies metálicas e não metálicas / Catalytic electrodeposition of copper on metal and non-metal surfaces</i>	51
3.5 -	<i>Caracterização electroquímica de catalizadores em reacções de química fina / Electrochemical chracterization of catalysts for fine chemistry reactions</i>	51
3.6 -	<i>Influência da composição estrutural no comportamento fisico-químico dos aços / Influence of the composition structure on the physical-chemistry behaviour of steel</i>	51
4.	<i>Universidade do Porto - Faculdade de Farmácia / University of Porto - Faculty of Pharmacy</i>	53
4.1 -	<i>Análises bioquímicas, ambientais e industriais / Biochemical, environmental and industrial analysis</i>	55
5.	<i>Universidade de Aveiro / University of Aveiro</i>	57
5.1 -	<i>Desenvolvimento de sensores baseado em estudos de voltametria do ião nitroprusseto e dos productos de reacção / Development of sensores based on cathodic stripping voltammetric studies of the nitroprusside ion and its reaction products</i>	58
5.2 -	<i>Interações de substâncias húmicas com iões metálicos em ambientes costeiros / Interactions of humic substances with metal ions in coastal environments</i>	60
6.	<i>Universidade de Coimbra / University of Coimbra</i>	63
6.1 -	<i>Termodinâmica de Solvatação / Solvation Thermodynamics</i>	65
6.2 -	<i>Electroquímica interfacial. Electrocatálise / Interfacial electrochemistry. Electrocatalysis</i>	65
6.3 -	<i>Sensores potenciométricos / Potentiometric sensors</i>	65
6.4 -	<i>Estudos de especiação da água por aplicação de técnicas electroanalíticas / Studies of water speciation by application of electroanalytical techniques</i>	65
6.5 -	<i>Difusão em soluções de electrólitos e em polímeros. Corrosão / Diffusion in electrolyte solutions and in polymers. Corrosion</i>	69
6.6 -	<i>Bioelectroquímica. Electroanálise / Bioelectrochemistry, Electroanalysis</i>	70
6.7 -	<i>Cinética e mecanismo de reacções de eléctrodo. Corrosão. Electroanálise / Kinetics and mechanism of electrode reactions. Corrosion. Electroanalysis</i>	72

7. Universidade da Beira Interior / <i>University of Beira Interior</i>	75
7.1 - Interações iónicas em soluções electrolíticas / <i>Ionic interactions in electrolyte solutions</i>	76
7.2 - Reacções electroquímicas em solventes aquo-orgânicos / <i>Electrochemical reactions in aqueous organic electrolytes</i>	79
8. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico (IST) / <i>Technical University of Lisbon - Instituto Superior Técnico (IST)</i>	83
8.1 - Electroquímica molecular de compostos de coordenação / <i>Molecular electrochemistry of coordination compounds</i>	85
8.2 - Estudo de mecanismos nas águas naturais por métodos electroquímicos / <i>Studies of mechanisms in natural waters by electrochemical methods</i>	89
8.3 - Corrosão, protecção e desenvolvimento de novos materiais / <i>Corrosion, protection and development of advanced materials</i>	91
8.4 - Electroquímica de materiais / <i>Electrochemistry of materials</i>	93
8.5 - Electrólitos poliméricos. Sensores / <i>Polymer electrolytes. Sensors</i>	95
9. Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências / <i>University of Lisbon - Faculty of Sciences</i>	99
9.1 - Electrooxidação e electroadsorção de álcoois em eléctrodos à base de platina / <i>Electrooxidation and electroadsorption of alcohols on Pt based metal electrodes</i>	101
9.2 - Biocorrosão de metais e ligas / <i>Biocorrosion of metals and alloy</i>	102
9.3 - Metodologias de referência em potenciometria / <i>Reference methodologies in potentiometry</i>	104
9.4 - Desenvolvimento de imunossensores electroquímicos / <i>Electrochemical immunosensors</i>	108
9.5 - Preparação e caracterização de novos materiais condutores / <i>Preparation and characterization of new conducting materials</i>	109
9.6 - Mecanismos envolvidos em processos de interface S/L e L/L / <i>Mechanisms involved in S/L and L/L interfacial processes</i>	112
9.7 - Desenvolvimento de técnicas voltamétricas com eléctrodos hidrodinâmicos - aplicação a estudos de nutrição vegetal / <i>Development of voltammetric techniques with hydrodynamic electrodes - application to plant nutrition studies</i>	116
9.8 - Estudo de novos óxidos com actividade electrocatalítica relativamente à reacção de evolução do oxigénio / <i>Study of novel oxides for oxygen evolution</i>	118
9.9 - Electrodeposição de sulfuretos semicondutores: sua utilização em dispositivos fotovoltaicos / <i>Electrodeposition of transition metal sulphides semiconductors for photovoltaic devices</i>	119

10. Universidade Nova de Lisboa / <i>New University of Lisbon</i>	121
10.1- Electroquímica de metaloproteínas / <i>Electrochemistry of the metalloproteins</i>	122
11. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) / <i>National Laboratory of Engineering and Industrial Technology (INETI)</i>	125
11.1- Corrosão e tratamentos de superfície / <i>Corrosion and surface treatments</i>	126
12. Universidade do Algarve / <i>University of Algarve</i>	129
12.1-Deposição de compostos semi-condutores sobre vidro / <i>Deposition of semiconductors on glass</i>	130
12.2- Estudos comparativos da indução de metalotioninas em moluscos das costas do Atlântico Norte / <i>Comparative studies of metallothionein induction in molluscs from North Atlantic shores</i>	131
12.3- Impacte da qualidade ambiental nas ameijoas da Ria Formosa / <i>Impact of environmental quality on Ria Formosa's cockles</i>	131
Anexo I / <i>Annexe I</i> - Encontros Científicos - Lições Plenárias / <i>Scientific Meetings - Plenary Lectures</i>	135
Anexo II / <i>Annexe II</i> - Estatutos da Sociedade de Electroquímica / <i>By-Laws of the Portuguese Electrochemical Society</i>	141
Anexo III / <i>Annexe III</i> - Lista dos Sócios da Sociedade Portuguesa de Electroquímica / <i>List of the Members of the Portuguese Electrochemical Society</i>	151

INTRODUÇÃO
INTRODUCTION

Este "Guia da Investigação Electroquímica em Portugal" agora publicado pela Sociedade Portuguesa de Electroquímica constitui uma actualização do Guia incluído no número especial (vol. 7, Junho de 1989) do órgão científico da Sociedade, *Portugalia Electrochimica Acta*, comemorativo do seu 5º aniversário e foi elaborado com base num levantamento de âmbito nacional dos recursos humanos e dos projectos de investigação em curso no domínio da Electroquímica.

A elaboração e a publicação do Guia foram aprovadas na Assembleia Geral da Sociedade realizada em Coimbra em Fevereiro de 1994, na sequência de uma proposta nesse sentido apresentada pela Direcção e na previsão de que, com as significativas alterações de estrutura e constituição do sistema nacional de investigação em Electroquímica decorrentes da extinção do INIC e do lançamento, em particular pela JNICT, de programas subsidiados por fundos comunitários, a informação contida na primeira versão do Guia estaria francamente desactualizada.

A metodologia seguida na realização do Guia foi a mesma da versão anterior. A recolha de informação foi feita através de um inquérito cujo texto (ver o modelo anexo) apresenta ligeiras alterações relativamente ao utilizado em 1989, introduzidas essencialmente para o simplificar, para melhorar a sua estrutura e para facilitar a organização da informação recolhida. O questionário procurou cobrir toda a comunidade científica nacional no domínio da Electroquímica, independentemente dos investigadores afectos aos projectos serem ou não sócios da Sociedade Portuguesa de Electroquímica. Assim, ele foi enviado não só aos Sócios portugueses da Sociedade, o que desde logo garantiu o seu alcance nacional e assegurou que ele chegasse a todos os grupos que têm a investigação em Electroquímica como actividade principal (de facto, todos os responsáveis por esses grupos são actualmente Sócios efectivos da Sociedade), como também a investigadores ou a grupos de investigação que embora não cultivando a Electroquímica como domínio fundamental se sabia integrarem-na como componente significativa.

Apraz-nos registar o modo favorável como o inquérito foi acolhido pela quase totalidade dos grupos de investigação a que foi enviado. Foi recebida informação sobre 60 projectos número que representa a maior parte dos projectos de investigação em Electroquímica em curso no País. Lamentam-se, no entanto, as ausências de alguns grupos, felizmente em número muito escasso, que mesmo depois de repetidamente solicitados não puderam, ou não quiseram, colaborar.

Na apresentação das respostas manteve-se o arranjo seguido na primeira versão do Guia. Assim, as respostas recebidas estão agrupadas por instituições, ordenadas, por sua vez, segundo a sua localização geográfica de norte para sul do País. Para cada instituição, a enumeração dos projectos e a sua arrumação em temas científicos gerais no domínio da Electroquímica precede a apresentação de informação mais pormenorizada relativa a esses projectos.

De um modo geral as respostas são apresentadas tal como foram redigidas pelos seus autores e são, por isso, da sua responsabilidade. As informações sobre os projectos 3.4 a 3.6 e sobre o projecto 8.6, foram coligidas a partir de dados facultados pelos responsáveis das linhas de investigação em que esses projectos se inserem. Em alguns casos, as respostas foram construídas em torno do enunciado de vários projectos específicos de um mesmo tema. Para

uniformizar a organização do Guia, a informação recolhida é apresentada nesses casos englobando os projectos restritos num projecto mais geral com a mesma designação do tema. Noutros casos ainda, os grupos optaram por não especificar os seus projectos, apresentando-os sob uma perspectiva globalizante e unificadora traduzida pelo tema em que se inserem. Assim, por si só, o número de projectos descritos afectos a cada grupo ou a cada instituição, pode não traduzir a sua dimensão ou versatilidade em termos de projectos específicos, pelo que não pode ser feita a comparação entre as actividades dos vários grupos com base nesse indicador.

Um número significativo das respostas foi enviado com atraso considerável relativamente aos prazos estabelecidos. Este facto, conjugado com a vontade deliberada de tornar a informação deste Guia tão alargada e compreensiva quanto possível, impediu a sua publicação por ocasião do 7º Encontro da Sociedade como tinha sido inicialmente planeado.

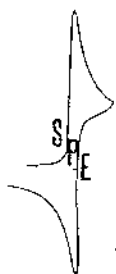
Pensamos no entanto que a demora valeu a pena pois ela permitiu repetir a ampla recolha de informação sobre a actividade científica da comunidade electroquímica portuguesa já conseguida em 1989. E relativamente ao quadro transmitido pelo Guia de 1989, as informações recolhidas neste Guia parecem mostrar que a investigação electroquímica em Portugal está mais pujante e qualitativamente mais rica. Acedeu a novos domínios, cativou mais praticantes, melhorou significativamente o suporte experimental e a metodologia teórica aplicada à interpretação dos resultados e afirmou-se internacionalmente pelo número de trabalhos e pela variedade e qualidade das revistas científicas em que foram publicados.

A Direcção da Sociedade Portuguesa de Electroquímica agradece por isso a todos aqueles que disponibilizaram tempo e esforço para colaborar nesta iniciativa.

Dezembro de 1995

A DIRECÇÃO DA
SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

Armando Pombeiro (*Presidente*)
Abílio Marques da Silva (*Vice-Presidente*)
Carlos Paliteiro (*Secretário*)
João Simão (*Director de Publicações*)
Carmen Mireya Rangel (*Tesoureira*)



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

Assunto: *Actualização do Guia de Investigação Electroquímica em Portugal*

Procedeu, em 1988, a Sociedade Portuguesa de Electroquímica a um levantamento, a nível nacional, dos recursos humanos e dos projectos em curso no domínio lato da Electroquímica, procurando incluir todos aqueles que integrassem uma componente apreciável (ainda que não fosse a fundamental) de investigação em qualquer área daquela ciência.

Este levantamento foi traduzido na elaboração de um "Guia da Investigação Electroquímica em Portugal", o qual foi publicado no número especial (vol. 7, Junho 1989) da revista da Sociedade, *Portugaliae Electrochimica Acta*, comemorativo do seu 5º aniversário.

Desde então, e em resultado não só da evolução natural do sistema científico como ainda de acontecimentos singulares tais como a extinção do INIC (e a consequente necessidade de reestruturação dos seus Centros), o estabelecimento do sistema de financiamento plurianual da INICT e o lançamento de diversos programas subsidiados por fundos comunitários (em particular o CIENCIA, com a criação de novos institutos de investigação, a aquisição de infra-estruturas em equipamento e a formação de recursos humanos), além da promoção de redes internacionais de cooperação (e.g., no âmbito de programas comunitários), ocorreram alterações significativas na estrutura e constituição do sistema nacional de investigação em Electroquímica, o que justifica a oportunidade da actualização do Guia acima mencionado.

Tal como na versão inicial, o Guia 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.

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 (idêntico, na generalidade, ao utilizado na 1ª edição do Guia), 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 este Guia deverá ser publicado a tempo de ser distribuído no próximo (VII) Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica (que constituirá o III Encontro Ibérico de Electroquímica), a decorrer no Algarve (1-7 Outubro, 1995), só poderão ser admitidos para publicação os formulários preenchidos (dactilografados) e enviados até à data limite de *31 de Janeiro de 1995*, para o Secretário da Sociedade:

Prof. C.A.S. Paliteiro

Departamento de Química,

Universidade de Coimbra

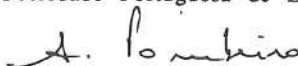
3000 Coimbra - Telef. 039-22826 ou -29174. FAX-039-27703

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 e a todos os centros ou laboratórios nacionais em que se presuma decorrer investigação em Electroquímica.

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

Lisboa, 30 de Setembro de 1994

O Presidente da Sociedade Portuguesa de Electroquímica



Armando J.L. Pombeiro



SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA

A INVESTIGAÇÃO ELECTROQUÍMICA em PORTUGAL, 1995

ELECTROCHEMICAL RESEARCH in PORTUGAL, 1995

Responda, por favor, em texto dactilografado, em Português e em Inglês, e envie, até à data limite de 30 de Janeiro de 1995, para o Secretariado da Sociedade Portuguesa de Electroquímica:

Prof. C.A.S. Paliteiro
Departamento de Química, Universidade de Coimbra
3000 COIMBRA - Telef. 039-22826 ou - 29174, FAX-039-27703

Se desejar, assinale apenas com a indicação "SEM ALTERAÇÃO", qualquer rubrica que não tenha sofrido alteração à forma constante na versão anterior do Guia (*Portugal. Electrochim. Acta*, 1989, 7, 267-394).

1. NOME/NAME:

2. DOMÍNIO da ELECTROQUÍMICA:

ELECTROCHEMICAL AREA:

3. INSTITUIÇÃO/INSTITUTION:

MORADA/FULL ADDRESS:

TEL. -

FAX -

4. SECTOR de ACTIVIDADE/TYPE of ACTIVITY:

☐

Estado (incluindo
os ex-centros de inves-
tigação do INIC/
/Government (including
the former research centres
of the INIC)

☐

Ensino Superior/
/Universities

☐

Instituição
privada sem
fins lucrativos/
/Non-profit
private institution

☐

Empresa/
Company

☐

Outro (especificar)
/Other
(specify)

5. CONSTITUIÇÃO do GRUPO/GROUP COMPOSITION

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

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS:

6. PROJECTO(S) DE INVESTIGAÇÃO em ELECTROQUÍMICA/PROJECT(S) on
ELECTROCHEMICAL RESEARCH

6.1 - TÍTULO(s)/TITLE(s):

6.2 - CONSTITUIÇÃO da(s) EQUIPA(s) (se diferente da indicada em 5.)/TEAM
COMPOSITION (if different from that given in 5).

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

OUTROS MEMBROS/OTHER TEAM MEMBERS:

6.3 - DESCRIÇÃO do(s) PROJECTOS(s)/DESCRIPTION OF THE PROJECT(s)

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

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

- *MAIN SCIENTIFIC AREA and INTERACTION WITH OTHER AREAS*

6.3.2 - OBJETIVOS (máx. 15 linhas)

- AIMS (max. 15 lines)

6.3.3 - SUMÁRIO (máx. 30 linhas)

- *SUMMARY (max. 30 lines)*

6.3.4 - EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO (de custo superior a 500 contos ou considerado raro pela suas características)/*RELEVANT EQUIPMENT (with cost above ca. £ 2000 or with unusual specifications)*

6.3.5 - PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS (máx. 6)/ *REPRESENTATIVE PUBLICATIONS (max. 6)*

6.3.6 - GRUPOS COM QUE COLABORA/*COLLABORATION GROUPS*

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

**INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA
EM PORTUGAL**
***ELECTROCHEMICAL RESEARCH
IN PORTUGAL***

ÍNDICE DOS PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA EM PORTUGAL

LIST OF RESEARCH PROJECTS ON ELECTROCHEMISTRY IN PORTUGAL

1. Universidade do Minho / <i>University of Minho</i>	23
1.1 - Estudo de reacções tipo Wittig induzidas por bases electrogeradas / <i>Study of Wittig-type reactions induced by electrogenerated bases.</i>	24
1.2 - Estudos electroquímicos em meios de baixa força iónica / <i>Electrochemical studies in low ionic strength media.</i>	24
1.3 - Determinações electroanalíticas de contaminantes em embalagem alimentar / <i>Electroanalytical determinations of contaminants in food packaging.</i>	24
1.4 - Síntese e electropolimerização de compostos contendo unidades pirrólicas / <i>Synthesis and electropolymerization of compounds with pyrrolic units.</i>	28
1.5 - Síntese e reacções químicas e electroquímicas de complexos de molibdénio e tungsténio / <i>Synthesis and chemical and electrochemical reactions of molybdenum and tungsten complexes.</i>	31
1.6 - Estudos de electrólitos poliméricos baseados em catiões multivalentes / <i>Studies of polymer electrolytes based on multivalent cations.</i>	
2. Universidade do Porto - Faculdade de Ciências / <i>University of Porto - Faculty of Sciences</i>	37
2.1 - Complexos de catiões metálicos como possíveis modelos de complexos naturais / <i>Complexes of metal ions with biological interest</i>	38
2.2 - Estudo voltamétrico de vitaminas e seus eventuais complexos com catiões metálicos / <i>Voltammetric studies of vitamins and their complexes with metal ions</i>	38
2.3 - Métodos analíticos aplicados ao controlo de qualidade / <i>Analytical methods for quality control</i>	38
2.4 - Detectores enzimáticos baseados em suportes de quitina, quitosano e derivados para utilização em FIA / <i>Enzymatic detectors based on supports of chitin, chitosan and derivatives for use in FIA</i>	42
3. Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia / <i>University of Porto - Faculty of Engineering</i>	47
3.1 - Desenvolvimento de biosensores metálicos para caracterização electroquímica de biomateriais Estudos de corrosão e de biocompatibilidade de biomateriais ortopédicos / <i>Development of metallic biosensors for electrochemical characterization of biomaterials. Corrosion and biocompatibility studies of orthopedic biomaterials</i>	49
3.2 - Biomineralização de materiais de implante / <i>Biomineralization of implant materials</i>	49

3.3 - Electroquímica de interfaces metal-cerâmico obtidas por brazagem activa / <i>Electrochemistry of metal-ceramic interfaces obtained by active metal brazing</i>	49
3.4 - Electrodeposição catalítica do cobre em superfícies metálicas e não metálicas / <i>Catalytic electrodeposition of copper on metal and non-metal surfaces</i>	51
3.5 - Caracterização electroquímica de catalizadores em reacções de química fina / <i>Electrochemical chracterization of catalysts for fine chemistry reactions</i>	51
3.6 - Influência da composição estrutural no comportamento físico-químico dos aços / <i>Influence of the composition structure on the physical-chemistry behaviour of steel</i>	51
4. Universidade do Porto - Faculdade de Farmácia / <i>University of Porto - Faculty of Pharmacy</i>	53
4.1 - Análises bioquímicas, ambientais e industriais / <i>Biochemical, environmental and industrial analysis</i>	55
5. Universidade de Aveiro / <i>University of Aveiro</i>	57
5.1 - Desenvolvimento de sensores baseado em estudos de voltametria do ião nitroprusseto e dos productos de reacção / <i>Development of sensores based on cathodic stripping voltammetric studies of the nitroprusside ion and its reaction products</i>	58
5.2 - Interações de substâncias húmicas com iões metálicos em ambientes costeiros / <i>Interactions of humic substances with metal ions in coastal environments</i>	60
6. Universidade de Coimbra / <i>University of Coimbra</i>	63
6.1 - Termodinâmica de Solvatação / <i>Solvation Thermodynamics</i>	65
6.2 - Electroquímica interfacial. Electrocatalise / <i>Interfacial electrochemistry. Electrocatalysis</i>	65
6.3 - Sensores potenciométricos / <i>Potentiometric sensors</i>	65
6.4 - Estudos de especiação da água por aplicação de técnicas electroanalíticas / <i>Studies of water speciation by application of electroanalytical techniques</i>	65
6.5 - Difusão em soluções de electrólitos e em polímeros. Corrosão / <i>Diffusion in electrolyte solutions and in polymers. Corrosion</i>	69
6.6 - Bioelectroquímica. Electroanálise / <i>Bioelectrochemistry. Electroanalysis</i>	70
6.7 - Cinética e mecanismo de reacções de eléctrodo. Corrosão. Electroanálise / <i>Kinetics and mechanism of electrode reactions. Corrosion. Electroanalysis</i>	72
7. Universidade da Beira Interior / <i>University of Beira Interior</i>	75
7.1 - Interações iónicas em soluções electrolíticas / <i>Ionic interactions in electrolyte solutions</i>	76

7.2 - Reacções electroquímicas em solventes aquo-orgânicos / <i>Electrochemical reactions in aqueous organic electrolytes</i>	79
8. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico (IST) / <i>Technical University of Lisbon - Instituto Superior Técnico (IST)</i>	83
8.1 - Electroquímica molecular de compostos de coordenação / <i>Molecular electrochemistry of coordination compounds</i>	85
8.2 - Estudo de mecanismos nas águas naturais por métodos electroquímicos / <i>Studies of mechanisms in natural waters by electrochemical methods</i>	89
8.3 - Corrosão, protecção e desenvolvimento de novos materiais / <i>Corrosion, protection and development of advanced materials</i>	91
8.4 - Electroquímica de materiais / <i>Electrochemistry of materials</i>	93
8.5 - Electrólitos poliméricos. Sensores / <i>Polymer electrolytes. Sensors</i>	95
9. Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências / <i>University of Lisbon - Faculty of Sciences</i>	99
9.1 - Electrooxidação e electroadsorção de álcoois em eléctrodos à base de platina / <i>Electrooxidation and electroadsorption of alcohols on Pt based metal electrodes</i>	101
9.2 - Biocorrosão de metais e ligas / <i>Biocorrosion of metals and alloy</i>	102
9.3 - Metodologias de referência em potenciometria / <i>Reference methodologies in potentiometry</i>	104
9.4 - Desenvolvimento de imunossensores electroquímicos / <i>Electrochemical immunosensors</i>	108
9.5 - Preparação e caracterização de novos materiais condutores / <i>Preparation and characterization of new conducting materials</i>	109
9.6 - Mecanismos envolvidos em processos de interface S/L e L/L / <i>Mechanisms involved in S/L and L/L interfacial processes</i>	112
9.7 - Desenvolvimento de técnicas voltamétricas com eléctrodos hidrodinâmicos - aplicação a estudos de nutrição vegetal / <i>Development of voltammetric techniques with hydrodynamic electrodes - application to plant nutrition studies</i>	116
9.8 - Estudo de novos óxidos com actividade electrocatalítica relativamente à reacção de evolução do oxigénio / <i>Study of novel oxides for oxygen evolution</i>	118
9.9 - Electrodeposição de sulfuretos semicondutores: sua utilização em dispositivos fotovoltaicos / <i>Electrodeposition of transition metal sulphides semiconductors for photovoltaic devices</i>	119
10. Universidade Nova de Lisboa / <i>New University of Lisbon</i>	121
10.1 - Electroquímica de metaloproteínas / <i>Electrochemistry of the metalloproteins</i>	122

11. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) / <i>National Laboratory of Engineering and Industrial Technology (INETI)</i>	125
11.1- Corrosão e tratamentos de superfície / <i>Corrosion and surface treatments</i>	126
12. Universidade do Algarve / <i>University of Algarve</i>	129
12.1- Deposição de compostos semi-condutores sobre vidro / <i>Deposition of semiconductors on glass</i>	130
12.2- Estudos comparativos da indução de metalotioninas em moluscos das costas do Atlântico Norte / <i>Comparative studies of metallothionein induction in molluscs from North Atlantic shores</i>	131
12.3- Impacte da qualidade ambiental nas ameijoas da Ria Formosa / <i>Impact of environmental quality on Ria Formosa's cockles</i>	131

1

UNIVERSIDADE DO MINHO
UNIVERSITY OF MINHO

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

MORADA / ADDRESS: Campus Universitário de Gualtar, Universidade do Minho
4709 Braga
Tel: (053) 604370
Fax: (053) 612367

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREAS

- Electroquímica Orgânica e Electroanálise (Projectos 1.1, 1.2 e 1.3) / *Organic Electrochemistry and Electroanalysis (Projects 1.1, 1.2 e 1.3)*
- Electroquímica Molecular (Projectos 1.4 e 1.5) / *Molecular Electrochemistry (Projects 1.4 e 1.5)*
- Electrólitos Poliméricos (Projecto 1.6) / *Polymer Electrolytes (Project 1.6)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 1.1 - Estudo de reacções tipo Wittig induzidas por bases electrogeradas / *Study of Wittig type reactions induced by electrogenerated bases.*
- 1.2 - Estudos electroquímicos em meios de baixa força iónica / *Electrochemical studies in low ionic strength media.*
- 1.3 - Determinações electroanalíticas de contaminantes em embalagem alimentar / *Electroanalytical determinations of contaminants in food packaging.*
- 1.4 - Síntese e electropolimerização de compostos contendo unidades pirrólicas / *Synthesis and electropolymerization of compounds with pyrrolic units.*
- 1.5 - Síntese e reacções químicas e electroquímicas de complexos de molibdénio e tungsténio / *Synthesis and chemical and electrochemical reactions of molybdenum and tungsten complexes.*
- 1.6 - Estudos de electrólitos poliméricos baseados em catiões multivalentes / *Studies of polymer electrolytes based on multivalent cations.*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projectos 1.1 a 1.3 - ELECTROQUÍMICA ORGÂNICA E ELECTROANÁLISE / ORGANIC ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROANALYSIS

Projecto 1.1 - ESTUDO DE REACÇÕES TIPO WITTIG INDUZIDAS POR BASES ELECTROGERADAS / STUDY OF WITTIG TYPE REACTIONS INDUCED BY ELECTRO-GENERATED BASES

Projecto 1.2 - ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS EM MEIOS DE BAIXA FORÇA IÓNICA / ELECTROCHEMICAL STUDIES IN LOW IONIC STRENGTH MEDIA

Projecto 1.3 - DETERMINAÇÕES ELECTROANALÍTICAS DE CONTAMINANTES EM EMBALAGEM ALIMENTAR / *ELECTROANALYTICAL DETERMINATIONS OF CONTAMINANTS IN FOOD PACKAGING.*

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / *TEAM COMPOSITION*

RESPONSÁVEL / *RESPONSIBLE TEAM MEMBER*: M. Irene Montenegro

OUTROS MEMBROS / *OTHER TEAM MEMBERS*: M. José Medeiros, Pier Parpot, A. Paula Bettencourt, M. Dulce Geraldo, M. Fátima Bento

DESCRIÇÃO DOS PROJECTOS / *DESCRIPTION OF THE PROJECTS*

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DOS PROJECTOS E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS*:

Projecto 1.1 - Electroquímica Orgânica. Química Orgânica / *Organic Electrochemistry. Organic Chemistry*

Projecto 1.2 - Electroquímica Física / *Physical Electrochemistry*

Projecto 1.3 - Electroanálise. Química Analítica / *Electroanalysis. Analytical Chemistry*

OBJECTIVOS

Projecto 1.1:

Neste projecto investiga-se a possibilidade de utilizar bases geradas electroquimicamente *in situ*, por redução catódica de precursores orgânicos (probasas), na síntese de alquenos, através das reacções de Wittig e Wittig-Horner.

As vantagens resultantes da utilização destas bases, incluem a conveniência do uso de probasas estáveis e facilmente sintetizadas, o controlo adequado da quantidade e força da base gerada, a reprodutibilidade das condições reaccionais e ainda a possibilidade de influenciar a estereoquímica da reacção variando o catião do electrólito suporte e o solvente.

Projecto 1.2:

Neste programa de trabalhos pretende-se fazer o estudo de vários sistemas electroquímicos em condições não convencionais. Na literatura já são conhecidos exemplos de experiências realizadas com microelectrodos, por exemplo, na ausência de electrólito, na fase gasosa, em polímeros e em solventes muito resistivos.

Assim, neste projecto são considerados vários sistemas e estudado o efeito da concentração do electrólito na cinética e no mecanismo das respectivas reacções. Serão testados vários mecanismos com base em simulações dos dados experimentais.

Projecto 1.3:

Neste projecto pretendem-se analisar, sob o ponto de vista químico, os contaminantes de embalagem plástica utilizada na indústria alimentar e que podem migrar para os alimentos nela contidos.

São utilizados microelectrodos por permitirem uma análise directa da amostra por simples dissolução num solvente adequado e sem preparação prévia. Os métodos assim desenvolvidos são, em geral, mais expeditos do que os indicados nas respectivas normas.

AIMS

Projecto 1.1:

In this project, the possibility of using electrogenerated bases, by cathodic reduction of organic precursors (probases), in the synthesis of alkenes, *via* Wittig and Wittig-Horner reactions, is investigated.

The advantages of such bases include the convenient use of stable and easily prepared probases, an adequate control of the amount and strength of the electrogenerated base, the reproducibility of the reaction conditions and the possibility of varying the stereochemistry of the reaction by changing the cation of the electrolyte and the solvent.

Project 1.2:

In this programme of work the electrochemical study of several systems in non-conventional conditions is undertaken. Several examples of experiments carried out in the absence of electrolyte, in the gas phase, in polymers, and in very resistive solvents, employing microelectrodes, are known in the literature.

The effect of the electrolyte concentration in the kinetics and mechanisms of several electrochemical systems is investigated.

Project 1.3:

The objective of this project is to analyse the contaminants of the plastic packaging used in food industry, that can migrate into food.

The application of microelectrodes in this study is very convenient since they allow direct analyses of the sample by simple dissolution in an appropriate solvent and without previous preparation. The methods thus developed are, in general, quicker and simpler than those indicated in the standard procedures.

SUMÁRIO

Projecto 1.1:

A síntese de alquenos é normalmente realizada através de reacções do tipo Wittig. Estas podem ser induzidas por bases electrogeradas que desprotonam um fosfonato ou sal de fosfónio apropriado originando um carbanião que reage com um aldeído ou cetona. São investigadas as condições experimentais, tais como probase, solvente, electrólito, temperatura e a presença de catiões pequenos, de modo a optimizarem-se os rendimentos reaccionais. São também determinados valores de pK_a de fosfonatos e sais de fosfónio, através de métodos electroquímicos. Neste trabalho são utilizadas técnicas electroquímicas, como voltametria cíclica, método potenciostático em degrau e electrólises exaustivas a potencial controlado. Para determinação e quantificação dos produtos obtidos em electrólises preparativas utilizam-se as cromatografias líquida de alta eficiência e gasosa.

Projecto 1.2:

As vantagens em realizar experiências electroquímicas sem electrólito resultam do facto da sua presença perturbar a termodinâmica, cinética e mecanismos de muitos sistemas e constitui, portanto, uma desvantagem inerente à electroquímica, quando comparada com outros métodos.

Neste trabalho pretende-se investigar a influência da concentração e natureza do electrólito no comportamento electroquímico de espécies neutras e carregadas. Os efeitos serão considerados teoricamente e serão desenvolvidos métodos analíticos para prever a corrente limite num voltamograma em situações em que a concentração do electrólito varia desde um excesso até valores muito baixos.

Projecto 1.3:

Este projecto consiste no desenvolvimento de procedimentos envolvendo técnicas electroquímicas que conduzem a uma análise expedita dos constituintes de plásticos utilizados em embalagem alimentar. Neste trabalho são utilizados microelectrodos de diferentes materiais para desenvolver métodos para a determinação de monómeros residuais, de plastificantes, de cargas e de solventes residuais em filmes flexíveis. Para tal é necessário encontrar um solvente no qual o polímero em estudo seja facilmente solúvel e onde seja possível realizar experiências electroquímicas de boa qualidade. As técnicas electroquímicas testadas são as voltametrias de varrimento linear e com impulsos (diferencial e de onda quadrada) e técnicas de dissolução.

SUMMARY

Project 1.1:

The synthesis of alkenes is commonly carried out by Wittig type reactions. These can be induced by electrogenerated bases which deprotonate an appropriate phosphonate or phosphonium salt to yield a carbanion which further reacts with an aldehyde or ketone. The experimental conditions, such as probase, solvent, electrolyte, temperature and the presence of small cations are investigated to optimise the reactions yields. Also, the determination of the pK_a of phosphonates and phosphonium salts by using electrochemical methods is attempted. Techniques such as cyclic voltammetry, potencial step and bulk electrolyses are used. To determine and quantify the reaction products HPLC and GC are employed.

Project 1.2:

The advantages of carrying out electrochemical measurements without electrolyte stems from the fact that its presence perturbs the thermodynamics, mechanism and kinetics of many systems and is, therefore, a disadvantage inherent to electrochemistry when compared to other methods.

In this work it is planned to investigate the influence of the electrolyte concentration and nature on the electrochemical behaviour of neutral and charged species. The effect will be theoretically considered and analytical procedures will be developed to predict the limiting currents in linear sweep voltammograms, for situations where the electrolyte concentration varies from an excess to very small values.

Experimental and theoretical data will be compared.

Project 1.3:

This project seeks the development of procedures involving electrochemical techniques, leading to simple analyses of contaminants of plastics used in packaging of foodstuffs.

In this work, microelectrodes of different materials will be used in order to develop methods for the determination of residual monomers, plastifiers, charges, and residual solvents in flexible films. For that purpose it is essential to find a solvent that easily dissolves the polymer and where good quality electrochemical experiments are conveniently carried out.

The electrochemical techniques used are cyclic voltammetry, pulse voltammetry (differential and square wave) and stripping techniques.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostatos HI-TEK, geradores de onda HI-TEK, integrador HI-TEK, potenciostato-galvanostato PAR, potenciostato-galvanostato SYCOPEL, osciloscópio NICOLET, cromatógrafo de fase gasosa SCHIMADZU, cromatógrafo HPLC SCHIMADZU / *HI-TEK potentiostats, HI-TEK wave form generators, HI-TEK integrator, PAR potentiostat-galvanostat, SYCOPEL potentiostat-galvanostat, NICOLET oscilloscope, SCHIMADZU gas chromatograph, SCHIMADZU HPLC chromatograph.*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATION

- Maia, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro and D. Pletcher, "The Cathodic Cleavage of the 4-Nitrobenzyloxycarbonyl Group in Aprotic Conditions", *J. Chem. Soc. Perkin II*, 409 (1988).
- Medeiros, M.I. Montenegro and D. Pletcher, "The Application of Microelectrodes to the Study of the Methoxylation of Furon", *J. Electroanal. Chem.*, 290, 155 (1990).
- Bettencourt, A.P. Esteves, A.M. Freitas and M.I. Montenegro, "Wittig Type Reactions Induced by Electrogenerated Bases", *Portug. Electrochim. Acta*, 9, 135 (1991).
- Geraldo and M.I. Montenegro, "Determination of Residual Styrene in Polystyrene Using Microelectrodes", *Portug. Electrochim. Acta*, 9, 99 (1991).
- Bento, M.J. Medeiros, M.I. Montenegro, C. Beriot, and D. Pletcher, "Studies of Electrode Reactions in Low Ionic Strength Media. Part I: The Reduction of Nitrobenzenes in Aprotic Media", *J. Electroanal. Chem.*, 345, 273 (1993).
- Montenegro, "Applications of Microelectrodes in Kinetics", in "Research in Chemical Kinetics", R.G. Compton and G. Hancock (eds.), vol. 2, Elsevier, The Netherlands, (1994) pg 1-80.

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

University of Copenhagen, University of London, University of Southampton, École Normale Supérieure (Paris).

Projecto 1.4 - SÍNTESE E ELECTROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS CONTENDO UNIDADES PIRRÓLICAS / SYNTHESIS AND ELECTROPOLYMERIZATION OF COMPOUNDS WITH PYRROLIC UNITS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Maria Arlete Morais Queirós

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Mário Sousa Passos, António Maurício da Costa Fonseca

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica Molecular / Molecular Electrochemistry

OBJECTIVOS

Neste projecto pretende-se usar metalo-nitretos do tipo $\text{trans-[M(N)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo, W}$; $\text{R}=\text{alkyl, aryl}$; $\text{X}=\text{halide, alkoxide}$) para:

- Sintetizar compostos orgânicos azotados;
- Investigar as possibilidades de preparar compostos quirais.

A estratégia seguida envolve reacções químicas e electroquímicas. As reacções são baseadas na nucleofilicidade do nitreto coordenado e na activação do ligando gerado. Os estudos electroquímicos são efectuados por voltametria cíclica e por electrólise a potencial controlado. As electrólises têm como objectivo a clivagem da ligação M-N com vista ao isolamento do ligando livre.

AIMS

In this project we propose to explore metallo-nitrides $\text{trans-[M(N)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo, W}$; $\text{R}=\text{alkyl, aryl}$; $\text{X}=\text{halide, alkoxide}$) for the preparation of organonitrogen compounds and to investigate the possibility of synthesizing chiral products. The strategy involves chemical and electrochemical steps. The chemical reactions are based on the nucleophilicity of the coordinated nitride and are centered on the ligand. The electrochemical studies involving cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis are aimed at the reductive cleavage of the M-N bond and isolation of the free ligand.

SUMÁRIO

Os nitretos $\text{trans-[M(N)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo, W}$; $\text{R}=\text{alkyl, aryl}$; $\text{X}=\text{halide, alkoxide}$) podem ser sintetizados a partir dos complexos $\text{trans-[M(N}_2)_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$. Os nitretos reagem com protões e outros nucleófilos com formação de imidas cationicas do tipo $\text{trans-[M(NCH}_2\text{R)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]^+$. As ligações C-H no átomo de carbono adjacente ao átomo de azoto são ácidas. Por exemplo, pode remover-se um protão de $\text{trans-[Mo(NCH}_3\text{)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$, e obter a metilenoamida $\text{trans-[Mo(NCH}_2\text{)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ que pode ser alquilada no átomo de carbono. A ligação M-N pode ser clivada electroquimicamente originando a amina livre e, em atmosfera de azoto, o complexo de diazoto inicial é regenerado.

Neste projecto temos vindo a explorar este tipo de reacções com o objectivo de desenvolver vias sintéticas para aminas, aminoácidos, nitrilos e outros compostos orgânicos azotados relevantes na fixação biológica do azoto. Pretende-se, ainda, sintetizar produtos quirais usando fosfinas mistas. Modelação em computador mostra que o grupo alquenilamida planar, $\text{NCH(CO}_2\text{Me)}$, tem uma orientação preferida nos complexos $\text{trans-[M(NCHCO}_2\text{Me)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]^+$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$). Assim, o ataque direccionado de um carbono electrófilo no átomo de carbono pode levar a um excesso enantiomérico da imida formada.

SUMMARY

Nitrides $\text{trans-[M(N)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Mo, W; R}=\text{alkyl, aryl; X}=\text{halide, alkoxide}$) can be synthesized from dinitrogen complexes $\text{trans-[M(N}_2)_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$. The nitrides react with protons or other electrophiles to form cationic imides eg $\text{trans-[M(NCH}_2\text{R)X(R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]^+$. C-H bonds on the carbon adjacent to the N atom are acidic. For example, a proton can be removed from $\text{trans-[Mo(NCH}_3\text{)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$, to give the metileneamide $\text{trans-[Mo(NCH}_2\text{)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ that can be alkylated on the -carbon. The M-N bond can be electrochemically cleaved in the presence of a weak acid to give the free amine and, under molecular nitrogen, the parent dinitrogen complex is cleanly regenerated.

In this project we have been exploring these type of reactions to develop synthetic routes to amines, aminoacids, nitriles and other organo-nitrogen compounds relevant to the biological nitrogen fixation. We are initiating the synthesis of quiral products by using mixed phosphines. In fact, computer modeling shows that the planar alkenylamide $\text{NCH(CO}_2\text{Me)}$ ligand has preferred orientation in the complexes $\text{trans-[M(NCHCO}_2\text{Me)Cl(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]^+$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$). Directional attack by a carbon electrophile on C from the least hindered direction could lead to enantiomeric excess of the imide product.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostatos HI-TEK DT 2101; Geradores de onda HI-TEK PP R1; Potenciostato-Galvanostato Sycopel Superstar; Integrador Tacussel IG6-N; Espectrofotómetro de infravermelhos Perkin Elmer 1600, e acessório de reflectância difusa; Espectrómetro de RMN VARIAN, 300 Mhz; Analisador elementar LECO.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M.I. Montenegro, M.A. Queirós and J. Daschbach (eds.), "Microelectrodes: Theory and Applications", *NATO ASI Series E*, Vol. 197, Kluwer, Dordrecht (1991).
- David L. Hughes, Saad K. Ibrahim, Gaele Querne, Andre Laouenan, Jean Talarmin, Arlete Queirós, António Fonseca and Christopher J. Pickett, "On Carboxylate as a Leaving Group at the active Site of Mo Nitrogenase: Electrochemical Reactions of some Molybdenum and Tungsten Carboxylates, Formation of Mono-, Di-, and Tri-Hydrides and the Detection of an $\text{MoH}_2(\text{N}_2)$ Intermediate", *Polyhedron*, 13, 3341 (1994).
- Shirley A. Fairhurst, David L. Hughes, Saad K. Ibrahim, Marie-Laurence Abasq, Jean Talarmin, Arlete Queirós, António Fonseca and Christopher J. Pickett, "Ligand-centered Chemistry of Molybdenum Organoimides. Formation of Carbon bonds via generation of Nitrogen Ylides, Stereo-specific conversion of an Allylimide to Alkylvinylimides, liberation of Cyanofomate or Aminoacid esters, and X-ray structures of $\text{trans-[MoCl(NCHMeCOOMe)(dppe)}_2]$ and $\text{trans-[MoCl(NCHCOOMe)(dppe)}_2]$ ", *JCS Dalton*, submetido para publicação.
- Christopher Pickett, M.A. Queirós and A. Fonseca, "Síntese de Derivados de Aminoácidos a partir de $\text{trans-[MNX(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ ", *comunicação em painel na 1ª Conferência de Química Inorgânica da SPQ, Águeda (1993)*.

- Christopher Pickett, António Fonseca, Richard Henderson, David Hughes, Saad Ibrahim, Hapipap Mohd. Ali, Colin MacDonald and Arlete Queirós, "From Molecular Nitrogen to Aminoacids", *comunicação oral em Journées d'Electrochimie 93*, Grenoble, França (1993).
- Christopher Pickett, António Fonseca, Andre Laouenan, Arlete Queirós, Gaelle Querne and Jean Talarmin, "The Binding of Molecular Nitrogen and other Substrates of Nitrogenase at Molybdenum Dihydrate Carboxylate-Sites", *Journées d'Electrochimie 93*, Grenoble, França (1993).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Universidade de Sussex (Dr. C.J. Pickett), Reino Unido / *University of Sussex, UK.*

Projecto 1.5 - SÍNTESE E REACÇÕES QUÍMICAS E ELECTROQUÍMICAS DE COMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO / *SYNTHESIS AND CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF MOLIBDENUM AND TUNGSTEN COMPLEXES.*

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / *TEAM COMPOSITION*

RESPONSÁVEL / *RESPONSIBLE TEAM MEMBER*: Maria Arlete Morais Queirós

OUTROS MEMBROS / *OTHER TEAM MEMBERS*: Mário Sousa Passos, António Maurício da Costa Fonseca

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / *DESCRIPTION OF THE PROJECT*

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS*: Interação com química de compostos inorgânicos, bioinorgânicos e organometálicos / *Interaction with chemistry of inorganic, biomorganic and organometallic compounds*

OBJECTIVOS

A electropolimerização de derivados N-substituídos do pirrolo permite a construção de eléctrodos modificados por filmes poliméricos contendo centros activos ligados à matriz. A incorporação pode também ser efectuada por ligação electrostática (troca do anião que neutraliza a carga do polímero por outros aniões).

A construção deste tipo de eléctrodos oferece a possibilidade de:

- i) electrocatalisar reacções redox de moléculas pequenas tais como azoto e hidrogénio molecular;
- ii) mediar artificialmente a transferência electrónica para moléculas biológicas em solução ou integradas no polímero;
- iii) criar um micro-ambiente cujo efeito nas propriedades cinéticas e termodinâmicas pode ser estudado;
- iv) construir eléctrodos modificados com numerosas possibilidades de aplicação em electrocatálise, electroanálise, fotocatalise e em electrónica molecular.

AIMS

Electropolymerization of N-substituted pyrrol derivatives provides a means to construct electrodes modified by films containing reactive centers encapsulated in the polymer matrix. The construction of this electrodes offers the possibility of:

- i) electrocatalysing the redox reactions of small molecules as molecular nitrogen and hydrogen;
- ii) artificially mediating electron transfer to biological molecules in solution or within the surface-bound polymer;
- iii) study the microenvironmental effects of electron-transfer reactions;
- iv) constructing modified electrodes with possible applications in electrocatalysis, electroanalysis, photocatalysis and molecular electronics.

SUMÁRIO

Neste projecto pretende-se explorar a electropolimerização de derivados pirrólicos apropriados para incorporar aminoácidos, péptidos, compostos com centros metálicos activos e outros sistemas relevantes em reacções de transferência electrónica de metalo-enzimas, em matrizes poliméricas e investigar as suas propriedades, comportamento e aplicações.

Este projecto envolve reacções de síntese, de estudos electroquímicos e de caracterização química e electroquímica de acordo com o descrito a seguir:

- Síntese de derivados pirrólicos com grupos reactivos por forma a servirem de precursores de reacções de aminoácidos, péptidos e outros substratos;
- Derivatização do pirrolo com grupos que possuam átomos electrodadores e sejam capazes de coordenar a centros metálicos, como, por exemplo, a cisteína ou o ácido lipóico;
- Electropolimerização e caracterização dos filmes produzidos a partir dos compostos sintetizados;
- Definição de novas estratégias para incorporação de compostos nas matrizes poliméricas, nomeadamente, por troca iónica ou reacção química com grupos reactivos existentes no polímero.

SUMMARY

In this project the electropolymerization of pyrrolic derivatives capable of interacting with aminoacids, peptides, transition metal compounds or other systems relevant to metallo-enzymes will be investigated.

This project involves the following aspects:

- Synthesis of pyrrolic derivatives with reactive groups capable of reacting with aminoacids, peptides and other substracts;
- Derivatization of the pyrrol with electrodonating groups to coordinate to metallic centers;
- Electropolymerization and characterization of films produced from the synthesized compounds;
- Definition of new strategies for the incorporation of compounds in the polymeric matrix, namely, by anionic exchange or chemical reaction with reactive groups of the polymer.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Ver Projecto 1.4 / See Project 1.4

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Christopher Pickett, M.A. Queirós and M. Passos, "*Síntese de Derivados Metálicos da Cisteína*", Comunicação oral na 1ª Conferência de Química Inorgânica da SPQ, Águeda (1993).
- Christopher Pickett, Jean-Claude Moutet, Mário Passos, Arlete Queirós and Karl Ryder, "*Building Artificial Metallo-Sulphur Enzyme Centers on Electrodes*", Journées d'Electrochimie 93, Grenoble, França (1993).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Ver Projecto 1.4 / See Project 1.4

Projecto 1.6 - ESTUDOS DE ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM CATIONES MULTIVALENTES / STUDIES OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON MULTIVALENT CATIONS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Michael John Smith

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Carlos Jorge Ribeiro da Silva, Maria Manuela Pires da Silva

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: *Caracterização Electroquímica. Ciência de Materiais / Electrochemical Characterization. Materials Science*

OBJECTIVOS

Os objectivos principais destes estudos de electrólitos poliméricos estão relacionados com a determinação dos níveis de condutividade iónica e com a maneira como a condutividade se altera com a concentração e natureza das espécies introduzidas no polímero hospedeiro. O polímero utilizado nos estudos anteriores, e que servirá para uma base comparativa para estudos futuros, é o poli(óxido de etileno) de elevada massa molecular.

Com o uso de técnicas térmicas, como por exemplo calorimetria diferencial de varrimento e microscopia óptica com placa aquecida, o comportamento complexo de fases de electrólitos semi-cristalinos pode ser estudado convenientemente e o diagrama de fases dos sistemas de interesse, determinado.

Se, por um lado, o mecanismo de transporte iónico em electrólitos poliméricos foi já identificado, a natureza das espécies que tomam parte neste processo não foi ainda definitivamente estabelecida. Uma técnica electroquímica está a ser desenvolvida para resolver

definitivamente estabelecida. Uma técnica electroquímica está a ser desenvolvida para resolver as dificuldades que surgiram na avaliação do número de transporte em electrólitos poliméricos.

AIMS

The principal objectives of this studies carried out on polymer electrolyte materials are to determine the levels of ionic conductivity and the manner in which the conductivity of the materials produced alter with the concentration and nature of the guest species added to the host polymer. The host polymer which has been used in previous studies, and will continue to serve as a comparative basis for future studies, is commercially available poly(ethylene oxide) of high molecular weight (5×10^6).

With the use of thermal techniques, such as differential scanning calorimetry and optical microscopy with a hot stage, the complex phase behaviour of semi-crystalline electrolytes can be studied and the form of pseudo-equilibrium phase diagrams may be determined.

While the mechanism of ion transport in semi-crystalline materials has been identified the nature of the species which take part in the mechanism has not yet been satisfactorily established. An electrochemical technique is being developed in an attempt to resolve the difficulties which have arisen in the precise evaluation of the transport number.

SUMÁRIO

Os electrólitos poliméricos são materiais que exibem vantagens únicas em relação à sua aplicabilidade em células galvânicas. Além da simplificação, que resulta do seu uso numa célula de estado sólido como electrólito/separador, o material polimérico é flexível e compensa convenientemente qualquer alteração de volume verificada durante a operação da célula. Estes electrólitos também são estáveis numa gama notável de potenciais e podem ser fabricados em filmes de grande área superficial. Por estas e outras razões, o interesse no desenvolvimento de baterias avançadas baseadas em vários polímeros hospedeiros e sais diferentes tem aumentado dramaticamente durante a última década.

Estudos recentes de electrólitos baseados em catiões multivalentes têm demonstrado que os diagramas de fase e o comportamento electroquímico deste sub-conjunto é significativamente diferente dos sistemas monovalentes que já foram mais rigorosamente caracterizados (quase exclusivamente baseados em sais de lítio). As propriedades especiais de vários sistemas multivalentes estão a começar a atrair mais atenção e é provável que os estudos futuros resultem em novas aplicações destes materiais. Algumas das aplicações que são de maior interesse comercial encontram-se nos campos de tecnologia de mostradores electroquímicos, sensores e em baterias especializadas.

SUMMARY

Polymer electrolytes are materials which offer unique advantages in relation to their applicability in advanced power sources. Apart from the simplification of the cell configuration, which results from the use of a solid state electrolyte/separator, the polymeric material is flexible adapting conveniently to volume alterations during the operation of the cell, shows a useful electrochemical stability window and can be produced in large sheets of high quality and uniformity. For these and other reasons the interest in the development of

advanced batteries based on various host polymers and salts has increased dramatically during the last decade.

Recent studies of electrolytes based on multivalent cation containing polymer electrolytes have shown that the phase diagram and electrochemical behaviour of this sub-group is significantly different from that of the more thoroughly characterized mono-valent cation (almost exclusively based on lithium as the most electroactive metal) based electrolytes. The special properties of certain multivalent salts are now attracting more attention and it seems likely that new applications of these unusual materials will be developed as a result. Current research is concentrating on the possible applications in display technology, sensors and alternative systems for specialized batteries.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Caixas de luvas com recirculação, DTA, analisador de gases (O_2 e H_2O), analisador de resposta em frequência com interface electroquímica.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- J.R. MacCallum, M. J. Smith and C. A. Vincent, "The effects of radiation crosslinking on the conductance of $LiClO_4$ -PEO electrolytes", *Solid State Ionics*, 11, 307 (1984).
- M. J. Smith and C. J. R. Silva, "Conductivity studies of polymer electrolyte based on europium trifluoromethanesulphonate", *Solid State Ionics*, 58, 269 (1992).
- M. J. Smith and C. J. R. Silva, "Conductivity studies of polymer electrolyte based on neodymium trifluoromethanesulphonate", *Port. Electrochim. Acta*, 10, 153 (1992).
- M. J. Smith, C. J. R. Silva and M. M. Silva, "The study of a lanthanum triflate based polymer electrolyte using electrochemical and thermal techniques", *Solid State Ionics*, 60, 73 (1993).
- G. Petersen, L. M. Torrel, S. Panero, B. Scrosati, C. J. R. Silva and M. J. Smith, "Ionic interactions in MCF_3SO_3 - polyether complexes containing mono-, di- and trivalent cations", *Solid State Ionics*, 60, 55 (1993).
- J. J. Cruz Pinto, M. M. Silva, M. J. Smith and C. J. R. Silva, "The use of thermal techniques in the determination of the phase diagram of lanthanide salt based polymer electrolytes", *J. Thermal Analysis*, 40, 641 (1993).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Universidades de St. Andrews (U.K.), de Gothenburg (Suécia), de Grenoble (França) e de Roma (Itália).

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Departamento de Química da Universidade do Porto
Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (Projecto 2.1 a projecto 2.3)
LAQUIPAI - Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto (Projecto 2.4)

MORADA / ADDRESS: Departamento de Química, Faculdade de Ciências,
Rua do Campo Alegre, 687
4150 PORTO
Tel: (02) 6090178
Fax: (02) 6082959

DOMÍNIO DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL RESEARCH AREA

- Complexos de catiões metálicos (Projectos 2.1 e 2.2) / *Metal cation complexes (Projects 2.1 and 2.2)*
- Electroquímica aplicada (Projecto 2.3) / *Applied electrochemistry (Project 2.3)*
- Sensores Potenciométricos (Eléctrodos Selectivos de Iões) e Biosensores (projecto 2.4) / *Potentiometric Sensors (Ion-Selective Electrodes) and Biosensors (project 2.4)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 2.1 - Complexos de catiões metálicos como possíveis modelos de complexos naturais / *Complexes of metal ions with biological interest.*
- 2.2 - Estudo voltamétrico de vitaminas e seus eventuais complexos com catiões metálicos / *Voltammetric studies of vitamins and their complexes with metal ions.*
- 2.3 - Métodos analíticos aplicados ao controlo de qualidade / *Analytical methods for quality control.*
- 2.4 - Detectores enzimáticos baseados em suportes de quitina, quitosano e derivados para utilização em FIA / *Enzymatic detectors based on supports of chitin, chitosan and derivatives for use in FIA.*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projectos 2.1-2.3 COMPLEXOS DE CATIÕES METÁLICOS. ELECTROQUÍMICA APLICADA / METAL CATIONS COMPLEXES. APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Projecto 2.1 - COMPLEXOS DE CATIÕES METÁLICOS COMO POSSÍVEIS MODELOS DE COMPLEXOS NATURAIS / COMPLEXES OF METAL IONS WITH BIOLOGICAL INTEREST

Projecto 2.2 - ESTUDO VOLTAMÉTRICO DE VITAMINAS E SEUS EVENTUAIS COMPLEXOS COM CATIÕES METÁLICOS / VOLTAMMETRIC STUDIES OF VITAMINS AND THEIR COMPLEXES WITH METAL IONS

Projecto 2.3 - MÉTODOS APLICADOS AO CONTROLO DE QUALIDADE / ANALYTICAL METHODS FOR QUALITY CONTROL

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: João L. L. C. O. Cabral

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Maria Helena Lopes, Maria Fernanda Cabral, Aquiles Barros, José A. Rodrigues, Pedro Oliveira, Paulo Almeida, Maria Isabel Rocha, Maria Teresa Oliva Teles Moreira

DESCRIÇÃO DOS PROJECTOS / DESCRIPTION OF THE PROJECTS

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS:

- Projecto 2.1 - Compostos de coordenação com ligandos análogos aos de compostos naturais. Forte interacção com Química Bioinorgânica / *Coordenation compounds with ligands similar to those of natural compounds. Strong interaction with Bioinorganic Chemistry*
- Projecto 2.2 - Química de vitaminas. Interacção com Bioquímica / *Chemistry of vitamins. Interaction with Biochemistry*
- Projecto 2.3 - Controlo de Qualidade. Interacção com Química Analítica / *Quality Control. Interaction with Analytical Chemistry*

OBJECTIVOS

Projecto 2.1:

Estudos já efectuados sobre quelatos de catiões de transição com certos ligandos heteroalíclicos insaturados permitem prever a possibilidade da obtenção de complexos com estados de oxidação pouco usuais, eventualmente com propriedades catalíticas. Estudos de criptatos com azacriptandos, com o conjunto Ng de átomos coordenadores, particularmente os de Zn, Co e Ni, terão como objectivo a hipótese de constituírem modelos sintéticos de catalisadores biológicos importantes.

Projecto 2.2:

A confirmação, por voltametria, da formação de complexos entre vitaminas e catiões metálicos têm como objectivo a eventual utilidade de vitaminas na desintoxicação de efeitos perniciosos causados por certos catiões metálicos.

Projecto 2.3:

Os principais objectivos deste projecto revestem-se, obviamente, de carácter prático, com interesse para a economia nacional, tal como o desenvolvimento de métodos para a determinação de compostos toxicologicamente importantes provenientes de rolhas.

AIMS

Project 2.1:

Previous studies on transition metal ion chelates with some unsaturated, heteroalicyclic ligands show the possibility of producing complexes with less common oxidation states of those ions, which might show catalytic properties. Studies of cryptates of azacryptands with a

set of Ng donor atoms, particularly those Zn, Co and Ni, will be carried out to see whether they act as synthetic models of important biological catalysts.

Project 2.2:

It has already been proved the possibility of detecting, by voltammetric methods, the formation of complexes between vitamin B₆ and Cd(II); as a sequel, it is planned to investigate whether that and other vitamins will be useful for the treatment of harmful effects caused by cadmium and other toxic metals.

Project 2.3:

As far as the application of analytical methods to quality control is concerned, the main objectives aim at a clearer usefulness for real problems, even relevant to the national economy, such as the development of methods for the determination of toxicologically important compounds in corks.

SUMÁRIO

Os trabalhos de investigação do Grupo têm seguido, projecto a projecto, uma evolução continuada.

Project 2.1:

De estudos iniciais sobre complexos de catiões metálicos com ligandos macrocíclicos obtidos por síntese assistida, tipo condensação de Schiff, passou-se ao estudo de complexos deste e doutros tipos, particularmente com cobre, numa tentativa de simular metaloproteínas naturais, estudos que envolviam a determinação ciclovoltamétrica de potenciais de oxidação-redução. Estes estudos foram, e continuam a ser, ampliados a outros catiões metálicos e outros ligandos.

Project 2.2:

Já se detectou, por voltametria, a formação de complexos entre vitamina B₆ e Cd(II), o que abre caminho para o estudo de idênticos complexos com outras vitaminas e outros catiões metálicos.

Project 2.3:

Estudos de reacção de derivatização de compostos de 1,2-dicarbonilo com o-diaminas aromáticas permitem obter um método novo para a determinação voltamétrica de alguns compostos relacionados com o "gosto a rolha", como o 2,4,6-tricloroanisol. Estão-se a afinar processos para a separação e indentificação deste composto em rolhas e vinhos.

SUMMARY

The research work in which this group is involved results from a continuous evolution, project by project.

Project 2.1:

From previous studies on metal ion complexes with macrocyclic ligands, obtained by template synthesis of Schiff bases, the work evolved into the study of complexes of that and other types, particularly with copper, in an attempt to simulate natural metalloproteins, the redox potentials were determined by cyclic voltammetry. These studies were, and will be, extended to other metal ions and ligands.

Project 2.2:

See Aims (Project 2.2)

Project 2.3:

Based on derivatization reactions between 1,2-dicarbonyl compounds and aromatic o-diamines, new methods for the voltammetric determination of some compounds have been developed. These methods were applied, for instance, to the determination of compounds supposedly responsible for the so-called "taste of cork", such as 2,4,6-trichloroanisol. Refinement of procedures for the separation and identification of this compound in corks and in wines is under study.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Equipamento voltamétrico, espectrofotómetro de UV/VIS/NIR, espectrofluorímetro / *Voltammetric equipment, spectrophotometer of UV/VIS/NIR, spectrofluorimeter.*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M. Fernanda Cabral, João de O. Cabral, Jadwiga Trocha-Grimshaw, Kieran P. McKillop, S. Martin Nelson and Jane Nelson, "Autoxidation of a Dicopper(I) Macrocyclic Complex: Evidence for a Mixed-valence Intermediate", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1351 (1989).
- M. Fernanda Cabral, João de O. Cabral, E. Bouwman, W.L. Driessen and J. Reedijk, "Redox Properties of Five-coordinate and Six-coordinate Chloro-bis(imidazole)bis(thioether)copper(II) Complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 167, 205 (1990).
- Willem G. Haamstra, M. Fernanda Cabral, João de O. Cabral, Willem L. Driessen and J. Reedijk, "Unusually High Redox Potentials of Two Copper(II) Compounds of 1,8-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane", *Inorg. Chem.*, 31, 3150 (1992).
- João de O. Cabral, "Electrochemical Studies of Synthetic Models of Copper Proteins", A.J.L. Pombeiro and J.A. McCleverty (eds), *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds (NATO A.R.W.)*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1993).
- José A. Rodrigues and Aquiles A. Barros, "Development of a Method for Oxalate Determination by Differential Pulse Polarography after Derivatization with o-Phenylenediamine", *Anal. Chim. Acta*, 273, 531 (1993).
- Aquiles A. Barros, José A. Rodrigues and Paulo J. Almeida, "Determination of Sulphamildic Acid in the Presence of Tartrazine by Differential Pulse Polarography after Conversion into an Azo Compound", *Anal. Chim. Acta.*, 273, 539 (1993).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

The Queen's University of Belfast, School of Chemistry (Dr. Jane Nelson), Open University, Loughborough University of Technology, Department of Chemistry (Dr. A. G. Fogg).

Projecto 2.4 - DETECTORES ENZIMÁTICOS BASEADOS EM SUPORTES DE QUITINA, QUITOSANO E DERIVADOS PARA UTILIZAÇÃO EM FIA / ENZYMATIC DETECTORS BASED ON SUPPORTS OF CHITIN, CHITOSAN AND DERIVATIVES FOR USE IN FIA.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

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

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Joaquim C.G.E. da Silva, Luís M.B.C.A. Ribeiro, Júlia M.S.S. Magalhães

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica, Quimiometria. Electroanálise. Química Ambiental / *Electrochemistry. Chemometrics. Electroanalysis. Environmental Chemistry*

OBJECTIVOS

O trabalho tem por fim a construção de detectores enzimáticos para utilização em análise por injeção em fluxo (FIA) por imobilização de enzimas em quitina, quitosano e derivados. Os detectores enzimáticos a montar são de dois tipos: eléctrodos de membrana sensora e microreactores de fluxo.

Um primeiro objectivo do trabalho é a optimização de procedimentos para imobilização de enzimas sobre quitina e quitosano por técnicas simples e a avaliação dos materiais assim obtidos como membranas para eléctrodos enzimáticos ou como pérolas para enchimento de bioreactores de fluxo para FIA.

Em fase posterior, pretende-se explorar a reactividade da quitina/quitosano para lhe fixar grupos adequados para obter materiais sensores.

De momento, investiga-se a construção de eléctrodos e bioreactores de fluxos para a determinação de ureia, por imobilização de urease sobre quitosano por técnicas simples.

AIMS

The work is focused in the use of chitin, chitosan and derivatives, as supports for enzyme immobilization for construction of enzymatic sensors to be used in Flow Injection Analysis (FIA) systems. The construction of both flow membrane electrodes and flow microreactors is contemplated.

A first purpose of the work is the optimization of the procedures for immobilization of enzymes on chitin and chitosan by simple techniques and the evaluation of such materials as membranes for sensors and beads for filling FIA bioreactors.

At a later stage of work, it is planned to explore the reactivity of chitin/chitosan to craft on them suitable groups for obtaining sensing substances.

Urea electrodes and FIA bioreactors prepared by immobilization of urease on chitosan by simple techniques are currently under investigation.

SUMÁRIO

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose. A substância é um constituinte maioritário do esqueleto dos crustáceos e existe também em insectos e fungos. A estrutura da quitina é semelhante à da celulose, com o grupo 2-OH substituído por um grupo -NHCOCH_3 . O quitosano é obtido por desacetilação da quitina. Ambas as substâncias são empregues em numerosas e variadas aplicações industriais.

Quer a quitina quer o quitosano são substâncias não tóxicas, biocompatíveis e que apresentam acção bacteriostática. Estas características fazem com que estas substâncias sejam adequadas para utilização na construção de sensores para medições e monitorização *in vivo*. Em consequência, decidiu-se investigar o seu uso como suportes para imobilização de enzimas para construção de detectores.

Pretende-se construir dois tipos de equipamento sensor: (i) membranas sensoras para uso em eléctrodos enzimáticos; (ii) pérolas para uso em bioreactores de fluxo a incorporar em detectores FIA.

SUMMARY

Chitin is the most common natural polysaccharid after cellulose. The substance is a major constituent of the skeletal integument of crustaceous and exists also in insects and fungi. Its struture is similar to that of cellulose, with the 2-OH group replaced by -NHCOCH_3 group. Upon deacetylation, chitosan is obtained. Both substances find broad application in a large number of industries.

Both chitin and chitosan show no toxicity, are biocompatible and show bacteriostatic action. These characteristics make them attractive for use in sensors for *in vivo* measurements and monitoring. Therefore, it was decided to investigate the use of these substances as supports for enzyme immobilization with the purpose of obtaining sensing devices.

Two types of sensing materials seem possible and will be investigated: (i) sensing membranes for use in enzymatic electrodes; (ii) beads for use in FIA bioreactors to be incorporated in detectors.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Sistemas automáticos para: (i) calibração e operação de eléctrodos selectivos; (ii) FIA / Automatic systems for: (i) electrode calibration and operation; (ii) FIA

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Adélio A.S.C. Machado and Júlia M.C.S. Magalhães, "Enzyme Immobilization on Chitin and Chitosan for Construction of Enzymatic Sensors", em G.G. Guilbault and M. Mascini (eds), *"Uses of Immobilized Biological Compounds for Detection, Medical, Food and Environmental Analysis"*, Kluwer, p. 191/200 (1993).
- Adélio A.S.C. Machado, "Conductive Epoxy-based Ion-selective Electrodes - A Review", *Analyst*, 119, 2263/74 (1994).
- A. Machado, P. Vadgama and J. Waterhouse, "Temporal Relationships in Relation to in vivo Monitoring", *Chemical Sensors for in vivo Monitoring ECCA Newsletter*, 15, 3/11 (1994).
- Júlia M.C.S. Magalhães and Adélio A.S.C. Machado, "Supports for Enzyme Immobilization Based on Chitin and Related Substances", *Abstracts of the Workshop on Surface Modification and Characterization, Artificial Biosensing Interfaces Scientific Programme (ESF)*, Atenas, 1994, Comunicação PA.3.
- Júlia M.C.S. Magalhães and Adélio A.S.C. Machado, "Single Bed String Enzyme Mini-Reactor for FIA Based on Urease Immobilized on Chitosan" *Sixth International Conference on Flow Analysis*, Toledo, 1994, Comunicação PIII.7, p.202.
- Júlia M.C.S. Magalhães and Adélio A.S.C. Machado, "Potentiometric Urea Biosensor based on Urease Immobilized on Chitosan", *Abstracts of the 5th European Conference on Electroanalysis, ESEAC '94*, Veneza, 1994, Comunicação, p.157.
- Júlia M.C.S. Magalhães and Adélio A.S.C. Machado, "ISE Array for the Monitorization of Chloride, Nitrate, Calcium and Magnesium in Ground Water", *Abstracts of the 5th European Conference on Electroanalysis, ESEAC '94*, Veneza, 1994, Comunicação, p.116.

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Projectos Internacionais / International Projects

- ARTIFICIAL BIOSENSING INTERFACES (ABI)
Programme of the European Science Foundation (ESF), involving more than 40 research groups in most west and central european countries, leaded by Profs. W. Gopel, R. Revoltella and M. Mascini.
- DEVELOPMENT OF THERMODYNAMICALLY DEFINED SOLID CONTACT FOR POLYMER ION SELECTIVE MEMBRANES AND APPLICATION OF SCREEN-PRINTING TECHNOLOGY FOR FABRICATION OF MINIATURE ALL-SOLID-STATE POTENTIOMETRIC SENSORS
INTAS Project, in collaboration with Profs. Y. Vlasov and A. Bratov, Chemical Sensors Laboratory, St. Petersburg University, Russia, and Prof. S. Alegret, Sensors and Biosensors Group, Chemistry Department, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain.

INFORMAÇÃO OU COMENTÁRIOS ADICIONAIS

Vários outros projectos em curso têm uma componente electroquímica mais ou menos intensa, especialmente projectos no domínio da química ambiental (sobre construção de equipamento automático para a determinação de espécies inorgânicas em água, comportamento de substâncias húmicas em presença de iões metálicos, etc).

ADDITIONAL INFORMATION OR COMMENTS

Several other projects in progress have an electrochemical component, specially projects in the environmental chemistry field (on construction of automatic equipment for determination of inorganic species in water, behaviour of humic substances in the presence of metal ions, etc).

3

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

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Instituto de Engenharia Biomédica (INEB)
(Projectos 3.1 - 3.3)
Laboratório de Catálise e Materiais
(Projectos 3.4 - 3.6)

MORADA / ADDRESS: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)
Praça do Coronel Pacheco, 1, 4050 Porto
Tel. (02) 2087131
Fax. (02) 2087310

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREAS

- Electroquímica aplicada ao estudo de interfaces entre materiais de implante e meios fisiológicos. Microeléctrodos. Sensores electroquímicos (Projecto 3.1 - 3.3) / *Applied electrochemistry - study of interfaces between implant materials and physiological media. Microelectrodes. Electrochemical sensors (Projects 3.1 - 3.3)*
- Electrodeposição (Projecto 3.4) / *Electrodeposition (Project 3.4)*
- Caracterização electroquímica de catalizadores (Projecto 3.5) / *Electrochemical characterization of catalysts (Project 3.5)*
- Corrosão (Projectos 3.1 e 3.6) / *Corrosion (Projects 3.1 and 3.6)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 3.1 - Desenvolvimento de biosensores metálicos para caracterização electroquímica de biomateriais Estudos de corrosão e de biocompatibilidade de biomateriais ortopédicos / *Development of metallic biosensors for electrochemical characterization of biomaterials. Corrosion and biocompatibility studies of orthopedic biomaterials*
- 3.2 - Biomineralização de materiais de implante / *Biomineralization of implant materials.*
- 3.3 - Electroquímica de interfaces metal/cerâmico obtidas por brazagem activa / *Electrochemistry of metal - ceramic interfaces obtained by active metal brazing.*
- 3.4 - Electrodeposição catalítica do cobre em superfícies metálicas e não metálicas / *Catalytic electrodeposition of copper on metal and non-metal surfaces.*
- 3.5 - Caracterização electroquímica de catalizadores em reacções de química fina / *Electrochemical chracterization of catalysts for fine chemistry reactions.*
- 3.6 - Influência da composição estrutural no comportamento físico-químico dos aços / *Influence of the composition structure on the physical-chemistry behaviour of steel.*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projectos 3.1-3.3 QUÍMICA INTERFACIAL DE BIOMATERIAIS / INTERFACIAL CHEMISTRY OF BIOMATERIALS.

CONSTITUIÇÃO DO GRUPO / GROUP COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Mário A. Barbosa

OUTROS MEMBROS / OTHER MEMBERS: R.A. Silva, J.P. Sousa, C. Pereira, C. Ribeiro, E. Leitão, F. Horta, L. Rocha, O. Paiva, P. Granja, S. Morais

DESCRIÇÃO DOS PROJECTOS / DESCRIPTION OF THE PROJECTS

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DOS PROJECTOS E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Biomateriais. Engenharia de materiais. Biosensores / Biomaterials. Materials engineering. Biosensors

OBJECTIVOS

Projecto 3.1 - Desenvolvimento de biosensores metálicos para caracterização electroquímica de biomateriais (J.P. Sousa, M. Pereira e S. Morais).

Desenvolvimento e concepção de microelétrodos como sensores de iões metálicos em sistemas biológicos. Determinação do teor de iões metálicos provenientes do processo de biodegradação do aço inoxidável AISI 316L em órgãos linfóides de ratinhos intoxicados com uma solução metálica preparada por dissolução anódica daquele material em meio biológico simulado de HBSS. A quantificação dos elementos far-se-á por técnicas electroquímicas, nomeadamente voltametria cíclica, cronoamperometria e técnicas de análise química.

Projecto 3.2 - Biomineralização de materiais de implante (M.A. Barbosa, J.P. Sousa, S. Morais, C. Ribeiro, P. Granja e S. Sousa)

Pretende-se estudar os mecanismos de formação de depósitos de fosfato de cálcio em de materiais de implante, nomeadamente de titânio e colagénio. No caso do titânio um dos objectivos principais é estudar o papel do potencial de eléctrodo e da adsorção de proteínas nos processos de formação de depósitos de apatite.

Projecto 3.3 - Electroquímica de interfaces metal/cerâmico (M.A. Barbosa, R.A. Silva, L. Rocha e O. Paiva)

Pretende-se estudar os processos electroquímicos que ocorrem na interface metal/cerâmico quando se usam técnicas de brazagem activa na união dos materiais. Dois sistemas, baseados na ligação titânio/vidro cerâmico e aço inoxidável/alumina, foram desenvolvidos pelo nosso grupo para encapsulamento de circuitos electrónicos utilizados em dispositivos de identificação animal e no fabrico de próteses ortopédicas instrumentadas, respectivamente.

AIMS

Project 3.1 - Development of metallic biosensors for electrochemical characterization of biomaterials (J.P. Sousa, M. Pereira e S. Morais).

Development and application of microelectrodes as sensors of low levels of metallic ions in biological systems. Determination and characterization of metal ion levels in physiological solutions due to the biodegradation process occurring on stainless steel AISI 316L upon its implantation. To simulate the *in vivo* behaviour of this material, an anodic dissolution is carried out in HBSS and applied to mice. Their lymphoid organs will be studied. Electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry are used.

Project 3.2 - Biomineralization of implant materials (M.A. Barbosa, J.P. Sousa, S. Morais, C. Ribeiro, P. Granja, S. Sousa)

To study the mechanisms of formation of calcium phosphate on implant materials, namely titanium and collagen. In the case of titanium one of the objectives is to study the role of the electrode potential and of protein adsorption in the processes of apatite deposition.

Project 3.3 - Electrochemistry of metal/ceramic interfaces (M.A. Barbosa, R.A. Silva, L. Rocha e O. Paiva)

One of the objectives is to study the electrochemical processes that occur at the metal/ceramic interface when active metal brazing is used. Two systems, based on the bonding of titanium to glass ceramic and of stainless steel to alumina, have been developed by our group for the encapsulation of electronic circuits used in animal identification systems and in instrumented nail-plates, respectively.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Sistemas Potenciostato/galvanostato (Autolab e EG&G), analisador de resposta de frequência (Solartron), absorção atómica com câmara de grafite (Perkin Elmer), FT-Raman e FTIR (Perkin Elmer), rugosímetro laser, equipamento de compactação isostática a frio, equipamento de desgaste "pino sobre disco" / *Potentiostat/galvanostat systems (Autolab e EG&G), frequency response analyser (Solartron), electrothermal atomic absorption spectroscopy (Perkin Elmer), FT-Raman e FTIR (Perkin Elmer), laser profilometer, cold isostatic pressing pin on disk wear testing machine*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- J.P. Sousa, S.B. Morais, M.C. Pereira, M.L. Pereira, G.S. Carvalho and M.A. Barbosa, 'The Use of Microelectrodes as Electrochemical Sensors of Metal Ions Released from Biomaterials', *Biomaterials*, 15 (1994) 821-826.
- R.B. Tracana, M.L. Pereira, A.M. Abreu, J.P. Sousa and G.S. Carvalho, 'Stainless Steel Products Cause Alterations on Mouse Spleen Cellular Populations', *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 6 (1995) 56-61.
- K.T. Rie, T. Stucky, R.A. Silva, E. Leitão, K. Bordji, J.Y. Jouzeau and D. Mainard, "Plasma Surface Treatment and PACVD on Ti Alloys for Surgical Implants", *Surface and Coatings Technology* (1995), in press.

- R.A. Silva, M.A. Barbosa, R. Vilar, O. Conde, M. da Cunha Belo and I. Sutherland, "Electrochemical studies of laser-treated Co-Cr-Mo alloy in a simulated physiological solution", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 5 (1994) 353-356.
- E. Leitão, C. Sá, R.A. Silva, M.A. Barbosa and H. Ali, "Electrochemical and surface modifications on N⁺-ion implanted Ti₆Al₄V immersed in HBSS", *Corr. Sci.*, accepted for publication.
- S.R. Sousa and M.A. Barbosa, "The effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from Ti₆Al₄V substrates", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, accepted for publication.
- L.A. Rocha, M.A. Barbosa and R. Puers, "Active metal brazing for joining glass-ceramic to titanium - a study on Ag-enrichment", accepted for publication.
- S.R. Sousa and M.A. Barbosa, "The effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from stainless steel substrates", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, accepted for publication.
- "Imaging Techniques in Biomaterials" (Eds. M.A. Barbosa e A. Campilho), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1994.

GRUPOS COM QUE COLABORAM / COLLABORATION GROUPS

Outros grupos no INEB / Other groups at INEB

Biocompatibilidade, Desenvolvimento de biomateriais, Arquitecturas e sistemas, Processamento de sinal, Visão por computador e processamento de imagem / *Biocompatibility, Biomaterials Development, Architectures and systems, Signal processing, Computer vision and image processing*

Outros grupos portugueses / Other portuguese groups

Universidade do Minho (Grupos de materiais, electrónica e química), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências (Departamento de Química), Universidade de Aveiro - Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências (Departamento de Química, CECUL), INETI

Colaborações internacionais / International collaborations

Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (Espanha), Université de Bordeaux (França), Université de Strasbourg (França), Università Cattolica del Sacro Cuore (Itália), Université Libre de Bruxelles (Bélgica), University of Leiden (Holanda), University of London (U.K.), University of Nottingham (U.K.), University of Singapore (Malásia).

PROJECTOS 3.4 - 3.6 CATÁLISE E MATERIAIS / CATALYSIS AND MATERIALS

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: José Luís Cabral C. Figueiredo, José Inácio P. Martins

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: José Joaquim M. Órfão, Joaquim Faria, Maria Isabel P. Correia Neves, Ana Maria A. Q. Silva, Angelina Maria C. Santos, Carlos Pedro C. F. Alves, Manuel Fernando R. Pereira, Luís Manuel S. Silva, Maria Madalena A. de Freitas e Paula Cristina P. Silva

OBJECTIVOS / AIMS

- Electrodeposição catalítica de cobre em superfícies metálicas e não metálicas.
- Caracterização electroquímica de catalizadores em reacções de química fina.
- Influência da composição estrutural no comportamento físico-químico de aços.
- Preparação oxidativa do etilbenzeno.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO

Potenciostatos Autolab e Tacussel, sistemas de titulações automáticas, espectrómetro de massa Spectramass, analisador elementar (C, H, N, O, S), analisador de gases, medidor de adsorção física e química de gases, reactores químicos, espectrofotómetro AA/VIS e UV/FTIR, análise térmica, cromatógrafos.

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Centro de Química da Universidade do Porto
Grupo de Análises Bioquímicas, Ambientais e Industriais

MORADA / ADDRESS: Departamento de Química-Física, Faculdade de Farmácia
Rua Aníbal Cunha, 164
4050 PORTO
Tel: (02) 2087132
Fax: (02) 2003977

DOMÍNIO DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREA

- Química Electroanalítica / *Electroanalytical Chemistry*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- Novas tecnologias de controlo de águas com tradutores potenciométricos (JNICT, PEAM/C/TAI/269/93) / *New technologies of control of waters with potentiometric transducers*
- Determinaciones multiparametricas en FIA utilizando detectores potenciométricos. Aplicación al análisis de alimentos. (Gobierno Vasco, PGV 92-37) / *Multiparametric FIA determinations using potentiometric detectors. Application to food analysis*
- Development of technologies for improvement of quality safety and stability of fortified wines; contributing to the maintenance of quality of unique european products. (EC 3-CT94-2468)
- Construção e desenvolvimento de equipamentos e métodos dedicados à detecção potenciométrica em FIA. (JNICT, PBIC/C/CEN/1107/92) / *Fabrication and development of equipments and methods dedicated to potentiometric detection in FIA*
- Improved flow injection system for multiparametric analysis of samples of environmental, biological and agricultural relevance. (EC, CI-CT92-0052)
- Construção e avaliação de detectores potenciométricos tubulares para FIA baseados em membranas cristalinas homogéneas. Sua utilização para a análise de produtos farmacêuticos. (INIC, 89/SAD/1) / *Fabrication and evaluation of tubular potentiometric detectors for FIA based on homogeneous crystalline membranes and their use in pharmaceutical analysis*
- Estudos electroquímicos de produtos farmacêuticos e fluidos biológicos (INIC, 89/NAT/9) / *Electrochemical studies of pharmaceutical products and biological fluids*
- Desenvolvimento de sensores e sistemas automáticos de análise para controlo em linha de biorreactores. (CRUP, E-30/92, E-26/93, E-25/94) / *Development of sensors and automatic analytical systems for on-line control of bioreactors*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projecto 4.1 ANÁLISES BIOQUÍMICAS, AMBIENTAIS E INDUSTRIAIS / BIOCHEMICAL, ENVIRONMENTAL AND INDUSTRIAL ANALYSIS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: José Luís Fontes da Costa Lima

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: M. Conceição B.M. Montenegro, Alberto da Nova Araújo, Rui Alexandre Santos Lapa, M. Cristina Delerue-Matos, Ermelinda Manuela Garrido, Aida Maria Roque da Silva, M. Beatriz Quinaz Garcia, Cristina M. Cavadas Couto, Maria Goretti Ferreira Sales

DESCRIÇÃO DOS PROJECTOS / DESCRIPTION OF THE PROJECTS

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Química Electroanalítica / *Electroanalysis*

OBJECTIVOS / AIMS

- a) Construção e desenvolvimento de eléctrodos selectivos de iões e sua aplicação na análise de fluidos biológicos, alimentos e amostras de origem ambiental.
- b) Desenho de transdutores potenciométricos visando a sua utilização com fins específicos, nomeadamente a sua miniaturização, amplificação do sinal e adaptação a sistemas de fluxo.
- c) Construção de equipamento analítico.
- d) Estudo do comportamento electroquímico de fármacos *in vivo* e *in vitro*.
- e) Desenvolvimento de metodologias para o controlo de pesticidas em produtos agro-alimentares.
- f) Uso da detecção voltamétrica em análise por injeção em fluxo.
- g) Construção e avaliação de biossensores.
- h) Aplicações analíticas de microeléctrodos.
- i) Detecção voltamétrica em fluxo contínuo com eléctrodo de jacto impingente de filme fino de mercúrio, utilizando técnicas de pré-concentração.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Autolab PSATAT 10 EcoChimie (3 unidades), Amel 433 model Polarographic Analyser, Metrohm 646 VA Processor, Metrohm Polarecord E 506, sistema de fluxo Metrohm VA 641 com detector VA 656.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- M.N.M.P. Alçada, J.L.F.C. Lima e M.C. Montenegro, "Construction and evaluation of atropine selective electrodes. Its application to ophthalmic formulations", *Anal. Sci.*, (1995) em impressão.
- J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel e M.R.S. Souto, "Flow injection determination of nitrate in vegetables using a tubular potentiometric detector", *J. Agric. Food Chem.*, 43, 704 (1995).
- R. Pérez Olmos, J. J. López, M.B. Etxebarria, J.M. Merino, J. L. F. C. Lima e M. C. Montenegro, "Determination of cloruros en baños de níquelado mediante electrodos selectivos de iones", *Química e Industria*, 5, 290 (1995).
- M.N.M.P. Alçada, J.L.F.C. Lima e M.C. Montenegro, "FIA titrations of ephedrine in pharmaceutical formulations with a PVC tetraphenylborate tubular electrode", *J. Pharm. Biom. Anal.*, 13, 459 (1995).
- R. Pérez Olmos, M.P. Ruiz, J. Echevarría e J.L.F.C. Lima, "Análisis de cervezas mediante electrodos selectivos de iones", *Alimentaria*, 259, 67 (1995).
- T.I.M.S. Lopes, A.O.S.S. Rangel, J.L.F.C. Lima e M.C. Montenegro, "Construction and use of a tubular picrate ion-selective electrode for reducing sugar determination in Porto wine by flow-injection analysis", *Anal. Chim. Acta*, 308, 122 (1995).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLLABORATION GROUPS

Grupo de Sensores e Biosensores da Universidade Autónoma de Barcelona, Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de S. Paulo, Departamento de Química Analítica da Universidade do País Basco, Departamento de Química Analítica da Universidade de Aberdeen, Grupo de Engenharia Química da Universidade Autónoma de Barcelona, Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade de West of England, Grupo de Química Analítica da Universidade de Campinas, Grupo de Química Analítica da Escola Superior de Biotecnologia (UCP), Instituto de Engenharia Biomédica, Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Centro das Zonas Costeiras e do Mar (CZCM)
(Linha de Investigação: ÁGUA)

MORADA / ADDRESS: Departamento de Química, Universidade de Aveiro
3810 AVEIRO
Tel: (034) 370200
Fax: (034) 25143

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREAS

- Química Analítica. Electroanálise (Projecto 5.1) / *Analytical Chemistry. Electroanalysis (Project 5.1)*
- Química Analítica. Química Ambiental (Projecto 5.2) / *Analytical Chemistry. Environmental Chemistry (Project 5.2)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 5.1 - Desenvolvimento de sensores baseado em estudos de voltametria do ião nitro- prusseto e dos productos de reacção / *Development of sensores based on cathodic stripping voltammetric studies of the nitroprusside ion and its reaction products.*
- 5.2 - Interações de substâncias húmicas com iões metálicos em ambientes costeiros / *Interactions of humic substances with metal ions in coastal environments.*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projecto 5.1 - DESENVOLVIMENTO DE SENSORES BASEADOS EM ESTUDOS DE VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA DO IÃO NITROPRUSSETO E DOS SEUS PRODUTOS DE REACÇÃO / DEVELOPMENT OF SENSORES BASED ON CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC STUDIES OF THE NITROPRUSSIDE ION AND ITS REACTION PRODUCTS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / *RESPONSIBLE TEAM MEMBER:* João E. J. Simão
OUTROS MEMBROS / *OTHER TEAM MEMBERS:* Helena Maria Carapuça

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS:* Química Analítica. Electroanálise / *Analytical Chemistry. Electroanalysis*

OBJECTIVOS

- Elucidar o comportamento do ião nitroprusseto (NP) a baixas concentrações ($\approx \mu\text{M}$) por aplicação de CV e SWP, explorando intervalos de valores de pH inferiores e superiores a 5.8 que é o valor de pK_a do primeiro produto da redução do NP.
- Estudar a influência dos iões cobre sobre o comportamento redox do NP e, aplicando técnicas de voltametria de redissolução catódica, desenvolver aplicações analíticas quer para determinar NP em águas por adição de iões cobre quer para determinar iões cobre em águas por adição de NP.

AIMS

- To elucidate by CV and SWV the electrochemical behaviour of the nitroprusside ion (NP) in low concentrations ($\approx \mu\text{M}$), exploring pH ranges lower and greater than 5.8, which is the value of pK_a of the first reduction product of NP.
- To study the influence of copper ions on the redox behaviour of the NP and, using adsorptive cathodic stripping voltammetric techniques, to develop analytical applications either for the determination of NP in waters by adding copper ions or for the determination of copper ions in waters by adding NP.

SUMÁRIO

O estudo da redução electroquímica e da adsorção do nitroprusseto de sódio (pentacianonitroferrato (II) de sódio) sobre o eléctrodo de mercúrio pode contribuir para a compreensão do comportamento do catião livre NO^+ em sistemas biológicos e pode fornecer também um suporte para o desenvolvimento de novos métodos electroquímicos para a determinação sensível e expedita do ião nitroprusseto em amostras biológicas.

O comportamento electroquímico bastante complicado do nitroprusseto (NP) é fortemente dependente do pH e da concentração de NP. Os primeiros estudos polarográficos sobre NP foram feitos por Zuman e Kholthoff nos anos cinquenta, e depois continuados por Masek et al. nos anos 60-70 e por Leeuvenkamp et al. nos anos oitenta. Já nesta década, Fogg e colaboradores aplicaram técnicas de voltametria de redissolução catódica ao nitroprusseto. Observaram uma extensa acumulação de uma espécie reduzida $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}_2^-]$ sobre o eléctrodo e, aplicando voltametria cíclica, encontraram um bom exemplo de comproporção a concentrações mais elevadas.

O nosso grupo está a procurar obter um conhecimento mais detalhado deste mecanismo por aplicação de voltametria cíclica (CV) e de polarografia de onda quadrada (SWP).

SUMMARY

The study of the electrochemical reduction and adsorption of sodium nitroprusside (sodium pentacyanonitroferrate (II)) on the mercury electrode may contribute to the understanding of the behaviour of free NO^+ cation in biological systems and can also provide a support for the development of new electrochemical methods for fast and sensitive determination of the nitroprusside ion in biological samples.

The rather complicated electrochemical behaviour of nitroprusside (NP) is strongly dependent on pH and on NP concentration. The first polarographic studies on NP were carried

out by Zuman and Kolthoff in the 50th's, were continued by Masek et al. in the 60th's and the 70th's and by Leeuvenkamp et al. in the 80th's. Already in the 90th's Fogg and coworkers applied cathodic stripping voltammetric techniques to the nitroprusside. They have observed extensive accumulation of a reduced product $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}_2^-]$ on the electrode and reported that a good example of comproportionation is observed at higher concentrations by cyclic voltammetry.

A further insight on this mechanism is being tried in our group using Cyclic Voltammetry (CV) and Square Wave Voltammetry (SWV).

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

BAS 100B Electrochemical Analyser, BAS 100 B/W Electrochemical Workstation Computer, E6&G/PAR Model 264A Polarographic Analyser/Stripping Voltammeter.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- J.E. Simão and H.M. Tavares, "Copper Complexes of Purine and 6-Methylpurine", *An. Chim.*, 88, 125 (1992).
- H.M. Carapuça and J.E.J. Simão, "Square Wave Voltammetry at a Glassy Carbon Electrode: the Anodic Oxidation of Uric Acid in Phosphate Buffer pH 6.9", *Port. Electrochim. Acta*, 11, 47 (1993).
- M.C. Antunes and J.E.J. Simão, "Simultaneous Determination of Copper, Cadmium, Lead and Zinc in Wines by Anodic Stripping Voltammetry", *An. Chim.*, 89, 503 (1993).
- Fátima A.R.S. Couto, Ana M.V. Cavaleiro, Júlio D. Pedrosa, João E.J. Simão, "Study of Plyoxotungstates with the Keggin Structure by Cyclic Voltammetry", *Inorg. Chim. Acta*, in press.

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Loughborough University of Technology, Department of Chemistry (Dr. Arnold G. Fogg), U.K.

INFORMAÇÕES OU COMENTÁRIOS ADICIONAIS / ADDITIONAL COMMENTS OR INFORMATION

J.E. Simão mantém colaboração com outros grupos onde é responsável pelos aspectos electroquímicos dos seus projectos / J.E. Simão collaborates with other groups where he is responsible for the electrochemistry of their projects.

Projecto 5.2 - INTERACÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM IÕES METÁLICOS EM AMBIENTES COSTEIRO / INTERACTIONS OF HUMIC SUBSTANCES WITH METAL IONS IN COASTAL ENVIRONMENTS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Armando Duarte

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: João Oliveira, Maria Eduarda Santos, Maria Teresa Gomes, Maria Eduarda Pereira, Valdemar Esteves

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS*: Química Analítica. Química Ambiental / *Analytical Chemistry. Environmental Chemistry*

OBJECTIVOS

- Descrever os aspectos químico-físicos da interacção das substâncias húmicas com iões metálicos usando técnicas electroquímicas, potenciométricas e espectroscópicas.
- Desenvolver técnicas analíticas apropriadas para seguir as alterações conformacionais das substâncias húmicas aquáticas durante titulações potenciométricas.
- Desenvolver técnicas analíticas alternativas para a determinação de constantes de estabilidade dos complexos metal-matéria húmica, usando a microbalança de cristal de quartzo.

AIMS

- To describe from the fundamental point of view the interaction of humic substances with metal ions using electrochemical, potentiometric and spectroscopic techniques.
- To develop appropriate analytical techniques able to monitor the conformational changes of the aquatic humic substances during potentiometric titrations.
- To develop alternative analytical techniques for the determination of the stability constants of the complexes metal-humic matter, using quartz crystal microbalances.

SUMÁRIO

O estudo e caracterização químico-físico das substâncias húmicas provenientes de várias fontes - água do mar, água de estuário e água doce - está a decorrer. Contudo, o uso de técnicas electroquímicas está ainda no seu começo quando comparada com outras técnicas analíticas. Foi desenvolvido neste grupo um sistema potenciométrico controlado por computador e capaz de titular substâncias húmicas. Depois de ter sido exaustivamente testado relativamente a fenómenos de histerese e instabilidade dos eléctrodos devido à alteração conformacional das substâncias húmicas, está apto para ser usado em análise de rotina.

SUMMARY

The fundamental study and characterization of the aquatic humic substances from various sources - sea, estuarine and fresh water - is in progress. However, the use of the electrochemical techniques is still in its beginning, when compared with other analytical techniques. A computerized potentiometric system tailored for the titration of the humic substances has been developed. It is now used for routine analysis, after exhaustive testing relatively to phenomena like hysteresis and unstability of the electrodes due to conformational variations of the humic substances.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- V.I. Esteves, Nereida M.A. Cordeiro, A.C. Duarte, "Variation on the adsorption efficiency of humic substances from estuarine waters using XAD resins", *Marine Chem.*, 1995, accepted for publication.
- M. Teresa Gomes, Armando C. Duarte, João P. Oliveira, "Detection of CO₂ using a quartz crystal microbalance", *Sensors and Actuators, B*, 26-27, 1991 (1995).
- M. Teresa Gomes, Armando C. Duarte, João P. Oliveira, "Comparison of two methods for counting piezoelectric crystals", *Anal. Chim. Acta*, 300, 329 (1995).
- M. Eduarda Santos, João P. Oliveira, Armando C. Duarte, "An improved automatic system for potentiometric titrations", *Talanta*, 1995, submitted for publication.

6

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
UNIVERSITY OF COIMBRA

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Departamento de Química da Universidade de Coimbra
Centro de Investigação em Química da Universidade de
Coimbra (Projectos 6.1 a 6.5)

MORADA / ADDRESS: Universidade de Coimbra
Departamento de Química
3049 COIMBRA
Tel: (039) 22826
(039) 28403 (projecto 6.9)
Fax: (039) 27703

DOMÍNIOS DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREAS

- Propriedades termodinâmicas de soluções (Projectos 6.1 e 6.5) / *Thermodynamic properties of solutions (Projects 6.1 and 6.5)*
- Electrocatalise (Projecto 6.2) / *Electrocatalysis (Project 6.2)*
- Electroquímica Interfacial (Projecto 6.2) / *Interfacial Electrochemistry (Project 6.2)*
- Electroanálise (Projectos 6.2, 6.3, 6.4, 6.6 e 6.7) / *Electroanalysis (Projects 6.2, 6.3, 6.4, 6.6 e 6.7)*
- Difusão em soluções de electrólitos e em polímeros (Projecto 6.5) / *Diffusion in electrolytes and in polymers (Project 6.5)*
- Corrosão (Projectos 6.5 e 6.7) / *Corrosion (Projects 6.5 and 6.7)*
- Cinética e mecanismo de reacções de eléctrodo (Projecto 6.7) / *Electrode kinetics and mechanism (Project 6.7)*
- Bioelectrochemistry (Projecto 6.6) / *Bioelectrochemistry (Project 6.6)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 6.1 - Termodinâmica de Solvatação / *Solvation Thermodynamics.*
- 6.2 - Electroquímica interfacial. Electrocatalise / *Interfacial electrochemistry. Electrocatalysis.*
- 6.3 - Sensores Potenciométricos / *Potentiometric Sensors.*
- 6.4 - Estudos de especiação da água por aplicação de técnicas electroanalíticas / *Studies of water speciation by application of electroanalytical techniques.*
- 6.5 - Difusão em soluções de electrólitos e em polímeros. Corrosão / *Diffusion in electrolyte solutions and in polymers. Corrosion.*
- 6.6 - Bioelectroquímica. Electroanálise / *Bioelectrochemistry. Electroanalysis.*
- 6.7 - Cinética e mecanismo de reacções de eléctrodo. Corrosão. Electroanálise / *Kinetics and mechanism of electrode reactions. Corrosion. Electroanalysis..*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / *RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS*

6.1-6.4 TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES E FENÓMENOS DE INTERFACE

Projecto 6.1 - TERMODINÂMICA DE SOLVATAÇÃO / *SOLVATION THERMODYNAMICS.*

Projecto 6.2 - ELECTROQUÍMICA INTERFACIAL. ELECTROCATÁLISE / *INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY. ELECTROCATALYSIS.*

Projecto 6.3 - SENSORES POTENCIOMÉTRICOS / *POTENTIOMETRIC SENSORS.*

Projecto 6.4 - ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO DA ÁGUA POR APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS / *STUDIES ON WATER SPECIATION BY APPLICATION OF ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES.*

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / *TEAM COMPOSITION*

RESPONSÁVEL / *RESPONSIBLE TEAM MEMBER:* José Simões Redinha

OUTROS MEMBROS / *OTHER TEAM MEMBERS:* Maria Luísa P. Leitão, Carlos Paliteiro, José M. Caridade Costa, Maria Ermelinda Eusébio, Jorge M. Costa Pereira, Teresa Margarida R. Maria, Maria Helena Teixeira

DESCRIÇÃO DOS PROJECTOS / *DESCRIPTION OF THE PROJECTS*

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS:*

Projecto 6.1 - Área principal: Termodinâmica de Solvatação. Interação com Química das Soluções, Bioquímica e Química-Física do Estado Sólido / *Main area: Thermodynamics of Solvation. Interaction with Solution Chemistry, Biochemistry and Solid State Physical Chemistry*

Projecto 6.2 - Área principal: Electroquímica Interfacial. Cinética Electroquímica. Interação com Catálise e Química-Física das Superfícies / *Main area: Interfacial electrochemistry. Electrochemical Kinetics. Interaction with Catalysis and Physical Chemistry of Surfaces*

Projecto 6.3 - Área principal: Química de Coordenação. Interação com Termodinâmica e Química Estrutural / *Main area: Coordination Chemistry. Interaction with Thermodynamics and Structural Chemistry*

Projecto 6.4 - Área principal: Electroanálise. Interação com Química Analítica e Química Ambiental / *Main area: Electroanalysis. Interaction with Analytical Chemistry and Environmental Chemistry*

OBJECTIVOS

Projecto 6.1:

Pretende-se dar contribuição significativa para o esclarecimento da interacção das moléculas de água com grupos polares e não polares, através da obtenção de dados sobre o efeito, nessa interacção, das ligações de hidrogénio dos grupos polares com as moléculas de água, da proximidade dos diferentes grupos na molécula do soluto e da estereoisomeria.

Relativamente ao grupo apolar, pretende-se verificar se a interacção habitualmente designada por hidratação hidrofóbica é devida à indução produzida pelo soluto sobre as moléculas de água ou se é devida à interacção soluto-sovente como acontece nos demais solventes.

Mais concretamente, pretende-se esclarecer a médio prazo, a interacção soluto-solvente de derivados do ciclohexano (ciclohexanol, 1,2-ciclohexanol, 2-metilciclohexanol, 1,3-ciclohexanodiol, 3-metilciclohexanol 1,3-dimetilciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-metilciclohexanol, 1,4-dimetilciclohexano) e de compostos de cadeia carbonada linear com vários grupos polares (butanol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol) com base nos dados obtidos por calorimetria de solução, de sublimação e de vaporização, por calorimetria diferencial de varrimento e por espectrofotometria de infravermelho a várias temperaturas a partir da temperatura do azoto líquido.

Projecto 6.2:

É objectivo deste projecto: i) o estudo de processos de superfície de eléctrodos de metais e ii) o estudo da electrocatálise de reacções de interesse industrial como a redução de O_2 , a oxidação de hidrocarbonetos e a redução de CO_2 , utilizando principalmente técnicas de voltametria hidrodinâmica e recorrendo a técnicas *in-situ* de espectrofotometria e microscopia sempre que os resultados obtidos pelas técnicas electroquímicas clássicas o justificarem. Estão planeadas as seguintes acções:

- Estudo de processos interfaciais de eléctrodos de metais utilizando reacções redox como sondas;
- Identificação de novos catalizadores da redução electroquímica de dioxigénio e estudo detalhado da sua actividade electrocatalítica. A investigação incidirá sobre i) complexos binucleares de Cu^{2+} que actuem como modelos de enzimas de cobre; ii) complexos de metais (M) de transição com ligandos macrocíclicos possuindo uma esfera interna de coordenação do tipo MN_4 ; iii) complexos de transição com ligandos fosfínicos. Estes complexos serão depositados na superfície basal de um eléctrodo de grafite pirolítica ordinária coberto ou não por uma matriz polimérica condutora;
- Estudo da oxidação electroquímica de alcanos (ou de espécies relacionáveis) catalizada por compostos inorgânicos ou organometálicos. Serão utilizadas várias estratégias experimentais que incluem a aplicação da técnica do eléctrodo rotativo de disco e anel e espectroscopia FTIR *in-situ*.

Projecto 6.3:

Pretende-se neste projecto estudar certos compostos macrocíclicos sintéticos capazes de poderem vir a ser utilizados como componentes activos de sensores potenciométricos de eléctrodos selectivos de iões.

Os compostos que estão a ser investigados possuem uma estrutura macrocíclica do tipo éter em coroa com diferentes tamanhos da cavidade do anel, ligados a um núcleo de antraquinona, que além de fazer parte do poliéter macrocíclico é a origem dos centros redox. Para além de formar complexos metálicos com diferente estabilidade, este tipo de compostos pode apresentar características de selectividade. Além disso, é possível modificar a sua força de ligação aos iões metálicos por redução electroquímica; esta modificação poderá conduzir a um aumento significativo da capacidade de coordenação e, como consequência, a um aumento da selectividade catiónica. Recorrer-se-á à voltametria cíclica para a caracterização

electroquímica dos compostos macrocíclicos e o estudo quantitativo da sua coordenação a iões dos metais alcalino-terrosos e de alguns metais de transição.

Numa fase posterior, esse estudo será alargado a compostos em que os átomos dadores de oxigénio do anel macrocíclico serão substituídos, parcial ou totalmente, por átomos de azoto e em que a unidade de antraquinona será ligada a grupos dadores ou aceitadores de electrões.

Projecto 6.4:

Neste projecto pretende-se contribuir para o desenvolvimento de métodos potenciométricos e voltamétricos adequados ao estudo físico-químico de águas. O programa que está a ser desenvolvido inclui a determinação de iões inorgânicos contendo enxofre por potenciometria com eléctrodos selectivos de iões e por voltametria de impulsos, e a especiação desses iões por via experimental e computacional.

AIMS

Project 6.1:

The goal of this project is to give a significant contribution to the clarification of the interaction between water molecules and polar and non-polar groups, by obtaining accurate data related to the influence, on such interaction, of the hydrogen bonds formed between the polar groups and the water molecules, of the proximity of the different groups in the solute molecule and of the stereoisomery.

Relatively to the non-polar group, the goal is to check whether the interaction usually called hydrophobic hydration is due to the induction of the solute on the water molecules or to the same type of solute-solvent interaction accepted for the other solvents.

In the medium term, the aim is to understand the solute-solvent interaction of derivative compounds of cyclohexane (cyclohexanol, 1,2-cyclohexanol, 2-methylcyclohexanol, 1,3-cyclohexanediol, 3-methylcyclohexanol, 1,3-dimethylcyclohexane, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-methylcyclohexanol, 1,4-dimethylcyclohexane) and of compounds with a linear carbon chain containing several polar groups (butanol, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol), based on data collected by solution, sublimation and vaporization calorimetry, by differential scanning calorimetry and by IR spectrophotometry at several temperatures starting at the liquid nitrogen temperature.

Project 6.2:

It is the aim of this project i) to study the electrochemistry of the surface of metal electrodes and ii) to study the electrocatalysis of reactions with industrial interest, like the reduction of O₂, the oxidation of hydrocarbons and the reduction of CO₂, applying mainly hydrodynamic voltammetry supported by *in-situ* spectrophotometric and microscopic techniques whenever data collected by the more classic techniques deserve more detailed examination. The following actions are planned or under way:

- Study of interfacial processes on metal electrodes using redox reactions as probes
- Identification of new catalysts for the electroreduction of dioxygen and detailed study of their electrocatalytic activity. Compounds of interest are: i) binuclear complexes of Cu(II), ii) transition metal complexes with macrocyclic and phosphinic ligands; these compounds are deposited on the basal surface of ordinary pyrolytic graphite either bare or coated with a conductive polymer matrix

- Study of the electrochemical oxidation of alkanes (or related species) catalysed by inorganic or organometallic compounds. New experimental strategies will be followed, which include the application of the rotating ring-disc electrode technique and *in-situ* FTIR spectroscopy.

Project 6.3:

This project deals with the study of synthetic macrocyclic compounds that may be used as active components of ion-selective potentiometric sensors.

Compounds now under study have a crown-ether type macrocycle structure with different ring sizes, bound to an anthraquinone nucleus, which contains the redox centers. These compounds form metal complexes of different intrinsic stability and may also show selectivity characteristics. On the other hand, it is possible to modify the binding strength of these compounds to the metal ions by electrochemical reduction; this modification may lead to a significant increase of their coordination ability and, as a consequence, of their cationic selectivity. Cyclic voltammetry is used to electrochemically characterize the macrocyclic compounds and to study their coordination to the alkaline-earth metals and to some transition metals.

In a later step, such a study will be extended to compounds where the oxygen-donor atoms of the macrocycle ring are partial or totally substituted by nitrogen atoms and where the anthraquinone unit is bound to electron-donors or electron-acceptors groups.

Project 6.4:

The aim of this project is to develop adequate potentiometric and voltammetric methods for the physicochemical study of waters. The program under way includes the determination of inorganic ions containing sulphur applying ion-selective electrodes and pulse voltammetry, and the experimental and computational speciation of those ions.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Calorímetro de solução SETARAM C80 com sistema de registo e integração de dados SETARAM, sistema de aquisição e tratamento de dados por computador e células (para determinação de calor de solução, de capacidade calorífica de sólidos e de líquidos, de vaporização e de sublimação), câmara de aço inox termostatada, equipamento para medidas de vaporização/sublimação, equipamento SETARAM para medidas de pressão de vapor, calorímetro de varrimento diferencial PERKIN ELMER DSC 7, instrumentação PAAR para determinação de volumes molares parciais por medidas de densidade, viscosímetro digital SCHOTT-GERATE, espectrofotómetro FTIR PHILIPS PU 9800, sistema para potenciometria constituído por um potenciómetro PHILIPS PW 9422, vários eléctrodos selectivos, bureta automática DOSIMAT 665 da METHROM e aquisição digital de dados, bipotenciostato/galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE 4, potenciostato/galvanostato PAR 273 com software PAR M270, rotores PINE INSTRUMENTS AFMSRNE e OXFORD ELECTRODES para eléctrodo de disco e anel com os correspondentes controladores de velocidade e vários eléctrodos, registadores X-Y PHILIPS PM 8043 E HEWLETT-PACKARD 7035 B, osciloscópio TEKTRONIX e vários multimetros digitais.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- J.S. Redinha, M. Luisa Leitão e Felisbela Costa, "A Termodinâmica e os Modelos de Hidratação Hidrofóbica", *Mem. Acad. das Ciências, classe de Ciências*, Tomo XXXI, Lisboa (1990)
- G. Pilcher, M. Luisa Leitão, Yang Meng-Yan e Robin Walsh, "Standard Enthalpy of Formation of Hexamethyldisilane", *J. Chem. Soc., Farad. Discuss.*, 87, 841 (1991)
- T.M.R. Maria, Felisbela S. Costa, M. Luisa P. Leitão e J.S. Redinha, "A calorimetric study of phase transitions for some cyclohexanediols", *Thermochim. Acta*, em impressão
- J. Broker, P.A. Christensen, A. Hamnett e C.A. Paliteiro, "Combined STM and in-situ FTIR study of dioxygen reduction on gold", *Faraday Discuss.*, 94 (1993) 339 (discussão: pp.396)
- Carlos Paliteiro, "(100)-type behaviour of polycrystalline gold towards the electroreduction of oxygen", *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1633
- J.M. Caridade Costa e D. Bethell, "Complexes of magnesium and barium cations with crown ethers attached to an anthraquinone unit in the reduced form", *Port. Electrochim. Acta*, 11 (1993) 73
- J.M. Caridade Costa, B. Jeyashri e D. Bethell, "Electrochemical behaviour and complexation with alkali metal cations of reduced synthetic macrocyclic compounds of the crown ether type attached to an anthraquinone unit", *J. Electroanal. Chem.*, 351 (1993) 259
- J.S. Redinha, C.Paliteiro e J. Costa Pereira, "Determination of sulfide by square-wave polarography", submetido a *Analytica Chimica Acta*
- J.S. Redinha, C.Paliteiro e J. Costa Pereira, "Determination of sulfite by square-wave polarography", submetido a *Talanta*

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

AEMITEQ-Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade, Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Instituto Superior Técnico, Universidade de Manchester (Dr. Pilcher), Universidade de Newcastle (Prof. A. Hamnett e Dr. P. Christensen), Universidade de Liverpool (Dr. Bethel).

**Projecto 6.5 - DIFUSÃO EM SOLUÇÕES DE ELECTRÓLITOS E EM POLÍMEROS. CORROSÃO /
DIFFUSION IN ELECTROLYTE SOLUTIONS AND IN POLYMERS. CORROSION.**

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

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

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Ana C.F. Ribeiro, Artur J.M. Valente, Luis M.P. Verissimo.

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

OBJECTIVOS

- Estudos da estrutura das soluções de electrólitos a partir das suas propriedades termodinâmicas e de transporte.

- Desenvolvimento de modelos de sorção e de interação de electrólitos com polímeros a partir de estudos de difusão.
- Corrosão: a acção do H_3PO_4 como pretreatamento de superfícies metálicas corroídas.

AIMS

- Studies on the structure of electrolyte solutions from their thermodynamic and transport properties.
- Development of models of sorption and of interaction of electrolytes with polymers from diffusion studies.
- Corrosion: the action of H_3PO_4 as a pretreatment of corroded metal surfaces.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Voltímetros digitais e fontes de tensão de alta precisão e qualidade. Ponte condutimétrica com componentes de alta qualidade.

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- R. Mills and V.M.M. Lobo, "Self-Diffusion in Electrolyte Solutions: a critical examination of data compiled from the literature", Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1989). Book, 346 Pages
- V.M.M. Lobo, "Handbook of Electrolyte Solutions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1990). Book, 2354 Pages
- E. Almeida, D. Pereira, J. Waerenborough, P. Cabral, M.O. Figueiredo, V.M.M. Lobo and M. Morcillo, "Surface Treatment of Rusted Steel with Phosphoric Acid Solutions: a Study using Physico-Chemical Methods", *Prog. Org. Coating*, 21, 327 (1993)
- V.M.M. Lobo, "Mutual Diffusion Coefficients in Aqueous Electrolyte Solutions", *Pure Appl. Chem.*, 65, 2613 (1993)
- V.M.M. Lobo and A.J.M. Valente, "Diffusion Coefficients of Electrolyte Solutions in Polymers", *Intern. J. Polymeric Mater.*, 25, 139 (1994)
- V.M.M. Lobo, A.C.F. Ribeiro and L.P.M. Veríssimo, "Diffusion Coefficients in-Aqueous Solutions of Beryllium Sulphate at 298 K", *J. Chem. Eng. Data*, 39, 726 (1994)

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Academia das Ciências, Moscovo (Prof. Zaikov), Universidade de Bruxelas (Prof. Geuskens), Universidade de Turim (Prof. Camino), INETI (Dr. E. Almeida).

Projecto 6.6 - BIOELECTROQUÍMICA. ELECTROANÁLISE / BIOELECTROCHEMISTRY. ELECTROANALYSIS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Ana Maria Oliveira Brett

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

OBJECTIVOS

Os projectos de investigação em curso visam o estudo dos mecanismos das reacções de transferência de eletrões de compostos de interesse biológico, nomeadamente o DNA e drogas utilizadas no tratamento do cancro, e o desenvolvimento de biosensores para fins clínicos ou de detecção ambiental, utilizando técnicas electroquímicas hidrodinâmicas.

AIMS

The research projects aims to study the mechanisms of electron transfer reactions of biologically relevant compounds, such as DNA and drugs used in cancer treatment, and to develop biosensors for clinical purposes or for environment detection, using hydrodynamic electrochemical techniques.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Equipamento de electroquímica necessário para investigação / *Electrochemical equipment necessary for research.*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- C.M.A. Brett e A.M. Oliveira Brett, "Electrochemistry, Principles Methods and Applications", Oxford University Press, Oxford, June 1993, 430 pg.
- A.M. Oliveira Brett, M.M.M. Grazina, T.R.A. Macedo e M.D. Raimundo, "The Effect of pH on the Anodic Oxidation Mechanism of some Vinca alkaloids with Cytostatic Activity", *Electroanalysis*, 6, 57-61 (1994)
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett e S.H.P. Serrano, "On the Adsorption and Electrochemical Oxidation of DNA at Glassy Carbon Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 366, 225-231 (1994)
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett e L.C. Mitoseriu, "Amperometric and Voltammetric Detection in Batch Injection Analysis", *Anal. Chem.*, 66, 3145-3150 (1994)
- A.M. Oliveira Brett, M.M.M. Grazina, T.R.A. Macedo, C. Oliveira e M.D. Raimundo, "A study of the Electrochemical Oxidation of Navelbine", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 11, 203-206 (1993).
- A.M. Oliveira Brett, J.L.C. Pereira e P. Déjardin, "Influence of Polymer Preadsorption on the performance of an Electrochemical Serum Biosensor", *J. Electroanal. Chem. Bioelectrochem. Bioenerg.*, 31, 311-322 (1993).

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Colaboração com grupos das Universidades de Oxford e de Coventry (U.K), Universidade de São Paulo (Brasil), Universidade de Bucarest (Roménia), Universidade Livre de Bruxelas (Bélgica), Universidade de Montpellier (França), Instituto Nacional de Saúde Ocupacional (Dinamarca), Universidade do Porto.

Projecto 6.7 - CINÉTICA E MECANISMO DE REACÇÕES DE ELÉCTRODO. CORROSÃO. ELECTROANÁLISE.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE TEAM MEMBER: Christopher M.A. Brett

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

OBJECTIVOS

Os projectos de investigação em curso visam o estudo da cinética e do mecanismo dos processos de eléctrodo, de electroanálise de vestígios de metais em sistemas de fluxo contínuo, de eléctrodos modificados especialmente por polímeros condutores, e a corrosão metálica do alumínio, de aços e de diferentes filmes finos de revestimentos duros sobre aços.

AIMS

Present research projects concern the study of the kinetics and mechanism of electrode processes, the electroanalysis of trace metals in flow systems, modified electrodes, particularly by conducting polymer, and the corrosion of aluminium, steels, and of thin films of hard coatings on steels.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Equipamento de electroquímica necessário para investigação / *Electrochemical equipment necessary for research.*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS

- C.M.A. Brett e A.M. Oliveira Brett, "Electrochemistry, Principles Methods and Applications", Oxford University Press, Oxford, June 1993, 430 pg.
- C.M.A. Brett, I.A.R. Gomes e J.P.S. Martins, "The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions", *Corros. Sci.*, 36, 915-925 (1994)
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett and S.H.P. Serrano, "On the Adsorption and Electrochemical Oxidation of DNA at Glassy Carbon Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 366, 225-231 (1994)
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett and L.C. Mitoseriu, "Amperometric and Voltammetric Detection in Batch Injection Analysis", *Anal. Chem.*, 66, 3145-3150 (1994)
- C.M.A. Brett, J.L.F.C. Lima e M.B. Quinaz Garcia, "Square wave anodic stripping voltammetry in stationary and flowing solution: a comparative study", *Analyst*, 119, 1229-1233 (1994)
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, J.L.C. Pereira e C. Rebelo, "Properties of polyaniline formed at tin dioxide electrodes in weak acid solution. Effect of the counterion", *J. Appl. Electrochem.*, 23, 332-338 (1993)

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Colaboração com grupos da Universidades de Oxford (U.K), Universidade de São Paulo (Brasil), Universidade de Bucarest (Roménia); Universidade A&M de Alabama (EUA), Universidades de München e Berlim (Alemanha), Universidade de Buenos Aires (Argentina), Universidade do Porto.

INSTITUIÇÃO / INSTITUTION: Universidade da Beira Interior
Departamento de Química

MORADA / ADDRESS: Rua Marquês d'Ávila e Bolama
6200 Covilhã
Tel: (075) 314207
Fax: (075) 26198

DOMÍNIO DA ELECTROQUÍMICA / ELECTROCHEMICAL AREA

- Potenciometria. Soluções electrolíticas (Projecto 7.1) / *Potentiometry. Electrolyte solutions (Project 7.1)*
- Baterias de lítio. Estudo cinético de soluções aquo-orgânicas (Projecto 7.2) / *Lithium batteries. Kinetic study of aqueous organic solutions (Project 7.2)*

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA / PROJECTS ON ELECTROCHEMICAL RESEARCH

- 7.1 - Interações iónicas em soluções electrolíticas / *Ionic interactions in electrolyte solutions.*
- 7.2 - Reacções electroquímicas em solventes aquo-orgânicos / *Electrochemical reactions in aqueous organic electrolytes.*

INFORMAÇÃO RELEVANTE SOBRE OS PROJECTOS / RELEVANT INFORMATION ON THE PROJECTS

Projecto 7.1 - INTERACÇÕES IÓNICAS EM SOLUÇÕES ELECTROLÍTICAS / IONIC INTERACTIONS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS.

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEL / *RESPONSIBLE TEAM MEMBER:* Maria Isabel Almeida Ferra
OUTROS MEMBROS / *OTHER TEAM MEMBERS:* Maria Helena dos Santos Bandeira Nunes, Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro, António José Gerales de Mendonça, Ana Maria Carreira Lopes

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / *MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS:* Aplicações de técnicas potenciométricas no estudo de interações iónicas. Aplicações em Química do Ambiente e Química Médica. / *Application of potentiometric techniques to the study of ionic interactions. Applications to Environmental Chemistry and Clinical Chemistry*

OBJECTIVOS

- Determinação de coeficientes de actividade iónicos em soluções mistas de electrólitos de concentrações elevadas, sendo o ião cloreto de particular importância no estabelecimento de valores de pH a soluções padrão de referência.
- Aplicação da teoria de Pitzer no estudo de soluções mistas de electrólitos.

AIMS

- Determination of ionic activity coefficients in mixed electrolyte solutions of high concentration, being the chloride ion particularly important in the assignment of pH values to reference standard solutions.
- Application of the Pitzer theory to the study of mixed electrolyte solutions.

SUMÁRIO

Em soluções electrolíticas concentradas, os desvios em relação ao comportamento ideal são essencialmente devidos a forças electrostáticas, de longo alcance, e a interações específicas que se fazem sentir a curta distância. Ao longo dos anos, muitos Químicos têm procurado estabelecer equações matemáticas que permitam o cálculo daqueles desvios e têm separado, de uma forma mais ou menos arbitrária, aquelas duas contribuições. Recentemente, Pitzer deduziu expressões que permitem o cálculo de coeficientes osmóticos e coeficientes de actividade, separando também as forças electrostáticas, dadas na forma da equação de Debye-Hückel, das interações específicas, dadas na forma de coeficientes de virial.

Estas equações têm sido aplicadas no estudo do comportamento de muitas soluções mistas, mas há sistemas importantes para os quais os coeficientes de Pitzer, específicos para cada espécie, não são ainda conhecidos. Nomeadamente, as soluções padrão da actual escala de pH têm força iónica igual ou superior a 0.1 mol Kg⁻¹ que é o limite de aplicabilidade da convenção de Bates-Guggenheim e, para estas soluções tampão, os coeficientes de Pitzer são, na grande maioria, desconhecidos. Por outro lado, o conhecimento do comportamento de electrólitos em solventes não aquosos é também muito reduzido.

A partir de medidas potenciométricas é possível determinar coeficientes de actividade de electrólitos em soluções que tenham interesse na determinação de pH, de modo a obter os coeficientes necessários nas equações de Pitzer.

SUMMARY

In concentrated electrolyte solutions, the deviations from the ideal behaviour are essentially due to electrostatic forces and specific short range interaction. For years, many Chemists have been looking for mathematical equations that enable the calculation of those deviations and have separated, more or less arbitrarily, those two combinations. Recently, Pitzer has established expressions for the calculation of osmotic and activity coefficients, also splitting the electrostatic forces, given in the form of the Debye-Hückel equation, from the specific interactions, given in the form of virial coefficients.

These equations have been applied in studies of many mixed electrolytes, but there are important systems for which the Pitzer coefficients, specific for each species, are not yet known. Namely, the standard solutions of the pH scale have ionic strengths equal or lower

than 0.1 mol Kg⁻¹, the limit of applicability of the Bates-Guggenheim convention, and, for these buffer solutions, most of the Pitzer coefficients are unknown. On another hand, the knowledge of the behaviour of electrolyte in non aqueous solvents is also very limited.

From potentiometric measurements, it is possible to determine activity coefficients of electrolytes in solutions of interest in pH determination, in order to obtain the necessary coefficients.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Titulador automático Titroprocessador (Methröm 686), Dosimat 665 (Methröm), multimetros (Hewlett Packard 3458A e Hewlett Packard 34401A), sistema de aquisição de dados (Molspin) / Titroprocessor (Methröm 686), Dosimat 665 (Methröm), multimeters (Hewlett Packard 3458A and Hewlett Packard 34401A), system for data acquisition (Molspin).

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- A. K. Covington, H. P. Bütikofer, M. F. G. F. C. Camões, M. I. A. Ferra, 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 (1985) 887.
- A. K. Covington, M. I. A. Ferra e Z-Y. Zou, "Application of Multilinear Regression Analysis to the Evaluation of Standard pH Values for Potassium Hydrogen Phthalate Reference Value Standard Solution at Temperatures up to 498K", *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 805.
- A. K. Covington, M. I. A. Ferra, "Calculation of Single ion Activities in Solutions Simulating Blood Plasma", *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 49, 667 (1989).
- M. J. G. H. M. Lito, M. F. G. F. C. Camões, M. I. A. Ferra, A. K. Covington, "Calculation of Reference pH Values for Standard Solutions from the Corresponding Acid Dissociation Constants", *Anal. Chim. Acta*, 239 (1990) 129.
- M. I. A. Ferra, A. M. M. Marques, A. Mendonça, "Ionic Interactions in Phosphate Aqueous Solutions", *Port. Electrochim. Acta*, 11 (1993) 121.
- A. K. Covington, M. I. A. Ferra, "A Pitzer Mixed Electrolyte Solution Theory Approach to Assignment of pH to Standard Buffer Solutions", *J. Solution Chem.*, 1 (1994) 23.

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Department of Chemistry, University of Newcastle upon Tyne, England (A. K. Covington);
Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (M. F. Camões).

**Projecto 7.2 - REACÇÕES ELECTROQUÍMICAS EM SOLVENTES AQUO-ORGÂNICOS /
ELECTROCHEMICAL REACTIONS IN AQUEOUS ORGANIC ELECTROLYTES.**

CONSTITUIÇÃO DA EQUIPA / TEAM COMPOSITION

RESPONSÁVEIS / RESPONSIBLE TEAM MEMBERS: Anibal Armando Inocência, Maria Alice A. M. Inocência

OUTROS MEMBROS / OTHER TEAM MEMBERS: Ana Cristina Mendes Dias, José Francisco da Silva Cascalheira, Manuel João Cordeiro Magrinho

DESCRIÇÃO DO PROJECTO / DESCRIPTION OF THE PROJECT

ÁREA CIENTÍFICA PRINCIPAL DO PROJECTO E INTERACÇÃO COM OUTRAS ÁREAS / MAIN SCIENTIFIC AREA AND INTERACTION WITH OTHER AREAS: Electroquímica, Electroanálise / *Electrochemistry, Electroanalysis*

OBJECTIVOS

Pretende-se por isso estudar algumas reacções electroquímicas em solventes aquo-orgânico, de interesse para o desenvolvimento de sensores destinados à detecção (ou mesmo à eliminação) de poluentes atmosféricos, tais como os hidrocarbonetos halogenados.

O estudo vai consistir em determinar a concentração óptima de água na composição do solvente, bem como o electrólito mais adequado e a sua concentração mais favorável ao objectivo em vista. As reacções devem ser levadas a cabo em eléctrodo de ouro e de prata onde já pode excluir-se a hipótese de envenenamento por quimisorção priori (ao contrário do que acontece em eléctrodos de platina).

AIMS

We intend to investigate some electrochemical reactions which are important to the development of sensors for the detection of environmental pollutants and some other electrochemical reactions which are also important for the development of high density lithium cells, having liquid cathodes.

SUMÁRIO

Os solventes não aquosos têm importância para o desenvolvimento de baterias de alta densidade de energia e para a electrosíntese orgânica. Entretanto no estudo dos sensores tornaram-se importantes os solventes aquo-orgânicos que relativamente aos solventes orgânicos puros apresentam a vantagem de uma maior estabilidade térmica. Mesmo no estudo da detecção pela via da decomposição electroquímica de compostos orgânicos, de relevo do ponto de vista ambiental (p.ex. hidrocarbonetos halogenados), os solventes aquo-orgânicos apresentam a vantagem de uma maior solubilidade quando comparados com sistemas aquosos puros.

Os estudos feitos até ao presente, mesmo no âmbito da investigação fundamental, concentram-se nos solventes apróticos, tão isentos de água quanto possível, tal como se necessitam, por exemplo, para baterias de lítio. Uma excepção é o estudo da estabilidade do carbonato de propileno em eléctrodos de platina. Mas particularmente no estudo dos sensores,

o solvente orgânico tem de conter sempre uma determinada percentagem de água, já que estes, ao serem utilizados na prática, vão estar em contacto com a atmosfera húmida. Além disso, para a decomposição electroquímica da substância orgânica cuja detecção se almeja, requiere-se eventualmente a água como fonte de oxigénio e de prótons.

SUMMARY

The nonaqueous electrolytes are important for the development of high density cells and for the organic electrosynthesis. In these systems, an extremely low water content has to be achieved. However, there are other applications where some water in the organic electrolyte may be necessary, e. g. electrochemical (gas) sensors. In these sensors, an organic electrolyte such as propylencarbonate offers the advantage of a large temperature stability, on the other hand, it always has to contain some water due to the water content of the atmosphere.

In the work, some electrochemical reactions are to be studied in organic electrolytes containing varying amounts of water, which are relevant for the development of electrochemical sensors, and which are also important for the destruction of environmentally harmful substances. These are, in particular, the reduction of chlorinated hydrocarbons, the electrochemical formation of AgCl, the reduction of oxygen and the formation of hydrogen.

For the development of high energy density lithium cells having liquid cathodes, the respective cathodic reaction in the same nonaqueous electrolytes is also important.

In our laboratory, these reactions will be studied using classical electrochemical methods such as cyclic voltammetry and rotating ring disc electrodes.

EQUIPAMENTO ESPECIALIZADO / RELEVANT EQUIPMENT

Potenciostato/galvanostato Tacussel (tipo PJT 35-2), interface IMT-1, polarógrafo PAR (modelo 174-A) / *Potentiostat/galvanostat Tacussel (type PJT 35-2), interface IMT-1, polarograph PAR (model 174-A).*

PUBLICAÇÕES REPRESENTATIVAS / REPRESENTATIVE PUBLICATIONS

- Física, Gerthsen/Vogel e outros, tradução de A.A. Inocêncio da 17ª edição em língua alemã, Fundação Gulbenkian, no prelo.
- A.A. Inocêncio e M.A. Inocêncio, "Potential Oscillations by anodic methanol oxidation", *Port. Electrochim. Acta*, 9 (1991) 355-372.
- A.A. Inocêncio e M.A. Inocêncio, "Comportamento electroquímico do ácido fórmico em soluções de perclorato de lítio, em carbonato de propileno", IV Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Vila Real, 1992.
- Comportamento electroquímico do ácido fórmico em soluções de perclorato de lítio, em tetrahydrofurano, Inocêncio, A. A. E Inocêncio, M. A., VI Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Lisboa, 1992.

GRUPOS COM QUE COLABORA / COLABORATION GROUPS

Departamento de Electroquímica do Instituto de Química Física da Universidade de Bonn, Alemanha (Prof. Dr. H. Baltruschat) / *Electrochemistry Group, Institute for Physical Chemistry of the University of Bonn, Germany (Prof. Dr. H. Baltruschat).*

INFORMAÇÃO OU COMENTÁRIOS ADICIONAIS / ADDITIONAL INFORMATION OR COMMENTS

É disponível em outros Departamentos da UBI o seguinte equipamento: Microscópio electrónico de varrimento, com aumento até 300.000 vezes, espectrómetro de massa com cromatógrafo de gases acoplado, espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear / *Equipment available in other Departments of this University: scanning electron microscope of 300.000 times magnification, mass spectrometer coupled to gas chromatograph, Fourier-transform Infrared-Raman, nuclear magnetic resonance (NMR).*

