

India. Four years later he came to Coimbra to complete his education. He got graduated and doctorate degrees at the local University and in 1920 he joined the staff of the 'Laboratório Químico'. In 1936 he became professor of physical chemistry. Since 1937 until his death he was the head of the Department. Couceiro da Costa had a very complete scientific culture in the fields of inorganic and physical chemistry. His physical chemistry course was advanced for the time. He had a critical mind and to his propensity for theoretical studies he allied that of a skilful experimentalist. He published many papers on physical and analytical chemistry and on the applications of these two branches of chemistry to mineral waters. Couceiro da Costa played a very important part in the scientific development of the Chemistry Department and in the planning of the New Building for Chemistry.

8. COSTA, R.G. Couceiro da, *O Instituto*, 89, 342, 393 (1935); *XIII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências*, IV, 145 (1950); *Publicações do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade de Coimbra*, 12, 65, 77, 78, (1951); *Clinica, Higiene e Hidrologia*, 19, 108 (1953).

O DESENVOLVIMENTO DA INVESTIGAÇÃO EM ELECTROQUÍMICA NAS UNIVERSIDADES E OUTRAS INSTITUIÇÕES LOCALIZADAS EM LISBOA

CÉSAR A. NUNES VIANA

Faculdade de Ciências de Lisboa (C.E.C.U.L.); Instituto Bento da Rocha Cabral

1. INTRODUÇÃO

A investigação científica em electroquímica, na área de Lisboa, tem uma tradição relativamente recente se, apenas, se tiver em conta a existência de laboratórios disponíveis e minimamente estruturados e equipados para a realização permanente de projectos de investigação e, sobretudo, no que se refere à constituição de equipas de investigadores devidamente habilitados.

Apesar disso, particularmente, nos últimos vinte e cinco anos, a presença de investigadores por esta área tem sido frequente e tem contribuído para um desenvolvimento rápido e fecundo da electroquímica como resultado dos impulsos dados por diferentes grupos que se foram constituindo, sobretudo, na Faculdade de Ciências e no Instituto Superior Técnico. Esta situação não aconteceu por acaso. Na verdade, no decurso da década de sessenta, tal resultado de duas circunstâncias que se conjugaram: existirem, nestas Escolas, alguns antecedentes no âmbito da electroquímica e no facto de ter sido adoptada, pelo, então, Instituto de Alta Cultura, uma política dinâmica que permitiu o envio de um número significativo de jovens para o estrangeiro para se especializarem em diferentes áreas, entre elas a que aqui se trata, bem como a concessão de subsídios a projectos liderados por pessoas que, em grande parte dos casos, revelaram o necessário dinamismo, espírito de iniciativa, criatividade científica e capacidade de liderança.

Tal processo teve sequência mais estruturada com a criação de numerosos Centros de Estudo, nas diferentes Universidades por razão da saída de dois despachos - 17/75 e 19/75 - no início de 1975 por iniciativa do, então, Secretário de Estado do Ensino Superior e Investigação Científica. Na sua sequência, dois grupos de investigadores das referidas Escolas Universitárias procuraram tirar proveito da nova legislação para solidificarem e ampliarem possibilidades nos seus objectivos de investigação e académicos. Foi assim que

os membros executantes de dois projectos designados, então, por LQ/1 e LQ/3, sediados, respectivamente, no Núcleo de Química-Física e no Centro de Radioquímica da Faculdade de Ciências decidiram juntar esforços, propôr a criação e pôr em acção aquele que ficou designado por Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades de Lisboa (C.E.C.U.L.). No Instituto Superior Técnico, um dos núcleos aí existentes, mais voltado para electroquímica aplicada, veio a juntar-se ao C.E.C.U.L. e outro, mais interessado em questões analíticas e em química de coordenação, passou a desenvolver a sua actividade no Centro de Química Estrutural (C.Q.E.).

Os resultados destas decisões falam por si. De facto, a relativo breve trecho, um apreciável número de jovens foram, aí, obtendo os seus graus de doutor e de mestrado e, simultaneamente, foram os centros ganhando consagração e a ser bem referenciados, não só em Portugal mas, sobretudo, no estrangeiro, pelo valor dos seus projectos científicos e pela qualidade do que ia sendo publicado ou apresentado em diferentes reuniões.

2. ASPECTOS HISTÓRICOS RECENTES

De notar que estes impulsos, acima referidos, não partiram do nada. Na Faculdade de Ciências, por exemplo, mesmo, ainda, no tempo da Escola Politécnica, o Prof. Aquiles Machado, a partir de 1897, na sequência do que tinha realizado o Prof. Bettencourt Rodrigues, ocupou-se, largamente, do estudo dos fenómenos iónicos em solução e de outros aspectos da electroquímica, no seu curso de Química-Física. Entre outros aspectos, os seus programas teóricos e de aulas práticas incluem, desenvolvidamente, equilíbrios químicos, utilizando modelos dados pelas teorias de Arrhenius e de van t'Hoff, bem como a lei de diluição de Ostwald aplicada a electrólitos fracos. Faz-se o estudo das propriedades coligativas das soluções electrolíticas. Para tornar os cursos mais eficientes e melhorar a preparação dos docentes, o referido lente consegue financiamentos do governo para adquirir instrumentos vários para medir as propriedades dos condutores sólidos e dos electrólitos. Fazem-se, mesmo, trabalhos laboratoriais utilizando, com frequência, baterias e pequenos equipamentos construídos no laboratório.

Com mais significado objectivo em investigação científica, saliente-se o trabalho do Professor Júlio Palácios, professor de termodinâmica, em Lisboa e em Madrid, que organizou um grupo de cujo labor resultou, por exemplo, em 1957, a tese de doutoramento apresentada pelo Professor Fernando Barreira e que era intitulada "Troca catiónica entre metais e electrólitos - Estudo de alguns sistemas com o auxílio de radio-indicadores". No seio do Laboratório de Radioquímica, que vinha funcionando em investigação desde meados da década de "30", sob a orientação da Professora Branca É. Marques, desenvolveram-se alguns

trabalhos de radio-electroquímica relacionados, por exemplo, com a purificação das agulhas de rádio. Nessa linha, na sequência da realização da tese de doutoramento do Professor Ferreira de Miranda sobre a polarografia do protactínio, em Cambridge, continuam a desenvolver-se trabalhos nesta área, bem como o estudo electroquímico de compostos de coordenação. Chega-se ao fim da década de cinquenta e em 1959 o Doutor Fernando Barreira desloca-se para Londres, para o Imperial College of Science and Technology onde, integrado no grupo do Professor Graham Hills, desenvolve investigações sobre o efeito da pressão e da temperatura na condutibilidade e na viscosidade de soluções em nitro-benzeno, bem como, ali, soube colher informações úteis sobre as tendências mais significativas no âmbito das pesquisas em Electroquímica. Regressado a Portugal, funda o Núcleo de Química-Física que, passado algum tempo, beneficiando de importante apoio financeiro do Instituto de Alta Cultura, começa a realizar investigações na área das soluções electrolíticas e dos sais fundidos.

Na década de sessenta inicia-se, no centro de Radioquímica, um grupo que se começa a ocupar de estudos termodinâmicos e cinéticos de sistemas iónicos e ionogénicos em solução, por iniciativa do autor destas linhas, com a colaboração de jovens assistentes e estudantes finalistas. Este grupo veio, a curto prazo, a beneficiar de financiamentos do Instituto de Alta Cultura e era designado por LQ/3.

No Instituto Superior Técnico, em 1923, foi criada a cátedra de "Electroquímica, electrometalurgia e electrotermia" como resultado da boa visão e dinamismo do director de então, Professor Alfredo Bensaúde. Como resultado deste acto, foi sendo dada abertura ao estudo de fenómenos considerados na esfera da electroquímica nos quais se incluíam propriedades coligativas dos electrólitos bem como as propriedades termodinâmicas das células reversíveis e, em consequência, o estudo diversificado das suas aplicações industriais, assuntos que eram apresentados nos cursos de engenharia químico-industrial e de engenharia electrotécnica.

Nesta primeira fase, num período que se estende até 1950 e, durante o qual, entra, como docente do Instituto, o Professor Herculano de Carvalho, as actividades de investigação centraram-se em determinações de diferentes propriedades iónicas das águas termais de Portugal, no que aquele professor se distinguiu com actividade de relevo. Tratava-se, pois, de trabalhos de natureza aplicada e a verdade é que investigações mais inovadoras só viriam a acontecer em 1963 e, sobretudo, a partir de 1970, com a reorganização do Laboratório de Electroquímica e com a sua participação num programa internacional da N.A.T.O. conjuntamente com o Instituto de Electroquímica de Milão.

Nesta breve resenha histórica uma referência importante é devida ao Instituto Nacional de Investigação Industrial, que antecedeu o actual Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (L.N.E.T.I.) que a partir do início da década de sessenta passa a funcionar, sob a direcção do Eng^o Sidónio Geada, a secção de Electroquímica e Corrosão que, logo em 1961, promove o 1^o Simpósio Internacional de Corrosão cuja direcção pertenceu ao Professor Marcel Pourbaix e pouco depois, em 1964, empreende a realização da 1^a Semana de Corrosão com a apresentação, entre outros, de trabalhos de equilíbrios termodinâmicos, de técnicas anti-corrosivas e de tratamentos de águas, os quais reflectiam, na essência, a actividade desenvolvida neste Instituto.

3. AS INVESTIGAÇÕES ACTUAIS

Em investigação científica, no campo da electroquímica, ocupam-se, hoje, cerca de uma centena de investigadores, dos quais uns sessenta pertencem à primeira das instituições, à volta de vinte e cinco desenvolvem as suas actividades no Instituto Superior Técnico (C.E.C.U.L. e C.Q.E.); os restantes, quinze a vinte, pertencem ao já referido Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (L.N.E.T.I.). Destes investigadores, entre quarenta e cinquenta por cento, são doutorados.

No presente, desenvolvem-se, nestas instituições, uma diversidade grande de investigações. Mais em pormenor:

Na Faculdade de Ciências, no Centro de Electroquímica e Cinética, realizam-se, hoje, projectos que vão desde soluções electrolíticas, onde se incluem estudos de propriedades termodinâmicas e de catálise heterogénea, usando hales de prata, recorrendo à espectrometria de absorção atómica e técnicas electroquímicas. Entre estes trabalhos, destacam-se a catálise micelar de reacções de ataque nucleofílico ao brometo de butilo pelos iões OH^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em diferentes solventes mistos de um tensoactivo CTAB.

No âmbito de soluções electrolíticas, têm, também, sido investigadas propriedades de transporte de sais fundidos e outras, que têm conduzido a resultados interessantes e ao desenvolvimento de técnicas delicadas.

Outros projectos inscrevem-se na preparação electroquímica de materiais com interesse, por exemplo, na conversão química electroquímica de energia. Importante tem, também, sido o que se vai investigando relativamente ao uso de micro-eléctrodos conjuntamente com a preparação de cristais orgânicos condutores com dimensões adequadas à sua caracterização física, via, cristalográfica e por

métodos eléctricos. Em projecto do mesmo tipo, tomando por modelo e polipirrolo, investiga-se o comportamento de filmes de polímeros condutores, obtidos em diferentes condições, recorrendo, por exemplo, ao varrimento cíclico de potencial. Na caracterização destes têm sido usadas técnicas foto-electroquímicas.

Estas investigações têm conduzido à obtenção de novos materiais para o que, associado a isso, tem sido fundamental o que se vai conseguindo nos domínios da electrocristalização e electroquímica de sólidos, com preparação e caracterização de semi-condutores mono e policristalinos, com aplicação à conversão de energia solar.

No âmbito destes sólidos, têm sido, igualmente, preparados diferentes materiais inorgânicos com propriedades electrocatalíticas como, por exemplo, sulfureto de estanho sobre estanho amalgamado e perovesquites cujo comportamento electroquímico tem sido investigado. Nesta área tem havido, recentemente, interesse por oxidações electroquímicas de alcoois em substratos modificados por adatomos.

Sob o tema geral "células galvânicas", executam-se pesquisas sobre novos eléctrodos e de potenciometria, com particular incidência nos potenciais de junção líquida. Avaliam-se constantes de estabilidade de diferentes complexos de éteres de coroa e é de referir um projecto que implementou um sistema de análise (F.I.A.) com detecção potenciométrica, tanto na parte da engenharia de reacção, como no que respeita ao desenvolvimento de "software" relativo à automatização do processo.

Efeitos da pressão, da temperatura e de solvente na cinética e em equilíbrios de sistemas iónicos e ionogénicos, em solução, constituem o escopo de uma importante linha de investigação no âmbito da qual se incluem diferentes projectos de natureza teórica e experimental relativos a trabalhos com diferentes substratos e solventes entre os quais se distinguem a água, variados alcoois e solventes mistos. Têm sido realizadas diferentes análises respeitantes a relações lineares de energia livre e de outros parâmetros termodinâmicos, experiências a baixa temperatura, elevadas pressões, etc. Incluem-se, aqui, também, estudos de propriedades de transporte e termodinâmicas de electrólitos orgânicos e inorgânicos. Em todos estes aspectos, têm sido apresentados trabalhos de natureza teórica e de desenvolvimentos de simulação computacional por aplicação, entre outros, dos métodos de Mont Carlo e de dinâmica molecular, com aplicação, sobretudo, aos referidos sistemas iónicos e ionogénicos.

Aprofundamentos de análise teórica, em particular, de características termodinâmicas têm contribuído para o aparecimento de significativos e referenciados artigos; desenvolvimentos experimentais rigorosos adequados a

diferentes tipos de experimentação e condições de obtenção de resultados, têm conduzido ao aprimoramento do engenho experimentalista de vários dos investigadores, o que contribui muito para a boa credibilidade dos resultados experimentais e para a fundamentação dos modelos teóricos desenvolvidos e adoptados.

Noutro sector, encontram-se investigações químicas e electroquímicas que interessam a questões agrícolas e que incluem a análise dos comportamentos relativos às interfaces solo/solução e solução/planta, bem como têm sido desenvolvidos e aplicados sensores electroquímicos à análise de soluções nutritivas usadas em culturas hidropónicas, com vista à sua optimização e controlo automatizado, em contínuo, no tempo.

No Instituto Superior Técnico, no Laboratório de Electroquímica, na linha do C.E.C.U.L. que aí funciona, diversos investigadores dedicam-se a estudos de corrosão e protecção de materiais e de electrodeposição; entre eles, incluem-se questões sobre corrosão de fendas e do aço e outros materiais em diferentes ambientes corrosivos, particularmente, marítimos e atmosféricos. Fazem-se investigações sobre protecções com tintas à base de borrachas cloradas e electrodeposição de diferentes materiais. Neste laboratório pesquisa-se, ainda, sobre baterias do estado sólido e polímeros condutores.

No mesmo Instituto, no Centro de Química Estrutural, com uma história mais recente, desenvolvem-se, fundamentalmente dois projectos: um onde se faz voltametria e potenciometria com interesse electro-analítico e com aplicações, mais frequentes, a estudos de especiação de águas marinhas; noutro projecto, sobre electroquímica de compostos de coordenação de ligandos azotados, dedica-se especial atenção à electrosíntese de compostos orgânico-metálicos, bem como ao estudo das suas propriedades.

No Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, em projectos que, com frequência, colaboram investigadores da Faculdade de Ciências e do Instituto Superior Técnico, preparam-se novos materiais, aductos e polímeros, com propriedades condutoras e estuda-se o comportamento electroquímico destas substâncias. Dentro da mesma área e na tradição vinda do antigo Instituto Nacional de Investigação Industrial, investiga-se sobre corrosão atmosférica em colectores solares tal como se desenvolvem sistemas de protecção anti-corrosiva por revestimentos, cataforese e por bases de zinco. Neste aspecto, a título de exemplo, vem sendo realizado um projecto de colaboração N.E.T.I. - C.E.C.U.L. sobre o comportamento e optimização do uso de águas naturais em sistemas recirculantes.

Assim a maior parte dos grupos associados aos projectos e programas acabados de referir são reconhecidos nacional e internacionalmente e realizam,

com frequência, actividades de colaboração com outros centros do país e do estrangeiro, além de serem solicitados para apoiarem e definirem serviços e projectos de interesse, para o país, na área das suas especialidades. Com alguma frequência jovens de outros países se deslocam para aqui para completarem trabalhos de tese de doutoramento e, também, post-doutoramento. A presença com numerosos artigos nas melhores revistas da especialidade, nacionais e estrangeiras, é outro importante facto a assinalar.

4. CONCLUSÃO

Pelo que se acaba de relatar, se pode concluir que, embora de tradição não muito longa, a pesquisa em electroquímica, na região de Lisboa, tem fundamentos suficientemente sólidos e referências no país e fora dele que podem contribuir para perspectivar um futuro com algum optimismo. Na verdade, ela é animada pela real capacidade criativa daqueles que a cultivam e, como consequência, são frequentes os novos projectos que vão surgindo dos quais, na maior parte dos casos derivam resultados positivos e interessantes, que vão interessando não só investigadores experimentados mas, também, jovens que aspiram a começar uma carreira de investigação, tanto nos aspectos fundamentais, como nos de aplicação.

Tal é, na verdade, animador. No entanto, só o é, de facto, se se tiver, apenas, em consideração a qualidade da maior parte dos investigadores. Entretanto, se se observar a exiguidade dos financiamentos que, em Portugal, são postos à disposição destas investigações, o optimismo que possa existir decresce muito em função deste último factor. Diz-se isto apesar de alguns sinais de moderado optimismo que, de tempos a tempos, surgem, de formas, por vezes, demasiado prematuras e que, por isso mesmo, não chegam a passar de intenções.

Mesmo com as restrições (importantes!) referidas, os centros mencionados e outros ao longo do país, estão a realizar algo de muito importante que corresponde a necessidades fundamentais nos planos nacional e internacional visto que toca a ciência de ponta com interesse actual.