

- (7) Science Resources Newsletter, DSTI/OCDE n.º 4, 1979.  
(8) V.C. Simões, «Pagamentos por tecnologia: alguns elementos estatísticos», *Investimento e Tecnologia* 1 (1982) 27 e comunicação particular, 1982.  
(9) J.M.G. Caraça, «As actividades de I&D e o desenvolvimento económico», *Análise Social XVI* n.º 63 (1980) 613.

- (10) Fernando Gonçalves e J.M.G. Caraça, «Investigação e tecnologia na indústria transformadora portuguesa», *Análise Social*, em publicação.  
(11) Relatório da Gerência de 1980, Banco de Portugal, Lisboa, 1981.  
(12) J.M.G. Caraça e J. de D.R.S. Pinheiro, «Identificação de áreas prioritárias para I&D», JNICT, 1981.

## A QUÍMICA EM PORTUGAL TAMBÉM TEM HISTÓRIA O Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa

*Trabalho realizado por:*

**João Manuel do Rosário Miranda  
e Ana Cristina Gonçalves Torres**

*no âmbito da cadeira de Sociologia das Ciências da FCL (1982/83),  
sob a orientação da Prof. Ana Luísa Janeiro*

O Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (CECUL) nasceu por despacho de 13 de Janeiro de 1976, do Secretário de Estado do Ensino Superior e Investigação Científica, a partir da reunião de pessoal investigador e auxiliar do Núcleo de Química-Física da Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura, com o pessoal do denominado LQ/3, ambos em funcionamento na FCL.

As origens do Núcleo de Química-Física, a cuja história se encontra ligado o nome do Prof. Fernando Carvalho Barreira, podem fazer-se remontar em última análise a 1952, ano em que foi criada interinamente na dependência do IAC a Comissão de Estudos de Energia Nuclear, com os vários Centros por ela coordenados, entre os quais um Centro de Física e Radioisótopos instalado no pavilhão D do Instituto Português de Oncologia, cedido para o efeito. O Prof. F. Barreira, que tinha já participado em projectos de investigação experimental no domínio da Electroquímica (estudo do potencial de semi-elementos formados por um metal e uma solução electrolítica isenta de catiões desse metal) no Centro de Estudos de Física da FCL sob a orientação do Prof. Júlio Palacios, durante o curso e após a conclusão deste (1949), integrou-se no Centro de Física e Radioisótopos como bolseiro. O seu trabalho versava então fundamentalmente o estudo do comportamento de eléctrodos de gotas de mercúrio, absorção iónica nas camadas superficiais de soluções, corrosão, e determinação de viscosidades de soluções iónicas em solventes orgânicos (continuando assim em parte a orientação iniciada na Faculdade), além de alguns estudos sobre Radioactividade, grande parte dos quais em colaboração com o Prof. M.F. Laranjeira, que integrava também o Centro.

Mais tarde, em 1964, devido a um subsídio da Fundação C. Gulbenkian para a aquisição de um espectrógrafo de massa, a Comissão, na altura presidida pelo Prof. Herculano de Carvalho, procedeu à construção de um edifício na cerca do Instituto Superior Técnico (mais tarde Complexo Interdisciplinar) com vista à instalação do aparelho e de vários laboratórios; a linha de trabalhos do Prof. F. Barreira é então transferida para o novo edifício. Figurava já entretanto na mente deste investigador o projecto de instalar a sua linha na FCL, onde desempenhava funções docentes, constituindo um núcleo de investigação autónomo.

Dificuldades de vária ordem impediram a concretização imediata do projecto, que apenas foi retomado em 1965, sendo-lhe dada execução no ano seguinte (em que o Prof. F. Barreira concorreu ao cargo de catedrático deixado vago pelo Prof. D. António P. Forjaz), mediante a adaptação de um laboratório de análises situado no 1.º andar do Departamento de Química da Faculdade, e que se encontrava em profunda decadência por falta de pessoal e verbas. A mudança para as novas instalações do agora constituído Núcleo de Química-Física concretizou-se em Janeiro de 1967. A actividade então desenvolvida versava o estudo de propriedades de transporte de soluções e sais fundidos, como a determinação de condutibilidades eléctricas e viscosidades, bem como medidas de radioactividade atmosférica, além de outros trabalhos na esteira dos que vinham sendo efectuados desde 1952. O corpo de investigadores, dirigido pelo Prof. F. Barreira, dividia-se em vários grupos, cada um dos quais versando um determinado tipo de trabalhos; estes investigadores eram em grande parte docentes. De salientar que, devido às dificuldades da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, grande parte do material foi feito no próprio Núcleo, mediante a colaboração de um serralheiro mecânico e um soprador de vidro nas suas horas livres, o que ainda actualmente se mantém.

Por outro lado, os trabalhos de investigação de Cinética Química na FCL tiveram o seu início com o Prof. César A.N. Viana que, ainda estudante (1954), se integrou no Grupo de Investigação do Laboratório de Radioquímica como bolseiro, sob a orientação da Prof. Branca Edmée Marques, dedicando-se então ao estudo de técnicas analíticas necessárias para a resolução de problemas em Radioquímica. Já licenciado, desenvolve após 1958 trabalhos de pesquisa sobre a radioactividade da água das chuvas (em colaboração com a Prof. B.E. Marques e da dr.ª M. Regina Grade) e métodos para a detecção de quantidades muito pequenas de Césio-137. Com uma bolsa de estudos do IAC parte em 1962 para Southampton (Inglaterra) onde, no grupo do Prof. Graham J. Hills (com quem já o Prof. F. Barreira tinha preparado a sua tese de agregação e efectuado vários trabalhos) se especializou em problemas de Termodinâmica e Cinética de reacções químicas em solução, bem como várias questões de Electroquímica e técnicas de alta pressão; esse trabalho permitiu-lhe a elaboração da tese com que

obteve o grau de "Doctor of Philosophy" e serviu de base para a tese «*Termodinâmica e Cinética de Reacções de Hidrólise*», com a qual se doutorou pela Universidade de Lisboa. Ao regressar a Portugal, o Prof. César Viana prosseguiu na FCL vários trabalhos na linha dos iniciados em Southampton; dada a falta de espaço disponível e de verbas, os trabalhos efectuam-se no Laboratório de Radioquímica, apesar do seu carácter diferente.

Em 1970 procedeu-se a uma reforma no seio do IAC, mediante a criação de projectos de investigação com designações codificadas (neste caso LQ, iniciais de Lisboa e Química), a serem codificados a Centros de Estudos, Departamentos das Faculdades ou pessoas individuais (por 2 a 3 anos) que os solicitassem. Deste modo, coube ao Núcleo de Química-Física o projecto designado LQ/1, tendo como objectivo o estudo de processos de transporte e de equilíbrio em soluções iónicas, sendo atribuídos ao Centro de Estudos de Radioquímica os projectos LQ/2 (sob a direcção da Prof. B.E. Marques) e LQ/3. A orientação deste último, designado «*Termodinâmica de Processos Cinéticos em Solução*» foi confiada ao Prof. César Viana que, juntamente com os seus colaboradores, consegue adaptar uma área perto dos telhados da Faculdade (que antes não possuía água, electricidade nem janelas) para a instalação do laboratório do Projecto, efectuada em Janeiro de 1971, sendo o material na sua maioria executado nas oficinas do Complexo Interdisciplinar (hoje SAIDI). Surgiram ainda na Secção de Química o projecto LQ/4 (da responsabilidade do Prof. Kurt Jacobsohn e posteriormente extinto) e um quinto projecto, de carácter pessoal, dirigido pela Prof. Marieta da Silveira.

EM 1975, nova reforma leva à "fusão" dos vários projectos em Centros de Investigação subscritos às Universidades: no caso da FCL, e na impossibilidade de chegar a um acordo que permitisse a criação de um único Centro (o que acontecera nos Departamentos de Química das Faculdades do Porto e Coimbra), os projectos LQ/1 e LQ/3 juntaram-se para dar o CECUL, enquanto que o projecto LQ/2 e o projecto d Prof. Marieta da Silveira originaram o actual Centro de Química-Física e Radioquímica. Finalmente, em 1976 é criado o INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica), sob cuja tutela os Centros passam a funcionar. No mesmo ano, um acidente de viação vitima o Prof. F. Barreira.

Salientamos entretanto, que, na sua fase inicial, o CECUL englobava ainda duas linhas em funcionamento no IST, motivo pelo qual se denominava então Centro de Electroquímica e Cinética das Universidade de Lisboa. A primeira destas linhas, dirigida pelo Prof. César A.C. Sequeira, estudava o comportamento de metais e ligas metálicas em meios corrosivos a alta temperatura, designadamente: 1 — Corrosão electroquímica de metais na presença de misturas fundidas de sulfato de sódio e cloreto de sódio; 2 — Estudos electroquímicos em sulfatos alcalinos fundidos; 3 — Comportamento de ligas de níquel em atmosferas corrosivas a alta temperatura; 4 — Corrosão sulfática de ligas de níquel-crómio na presença de pentóxido de vanádio e trióxido de tungsténio fundidos; a outra linha, da responsabilidade da Prof. M. Isabel M.M. Gago, tinha como objectivo o estudo da cinética rápida de sistemas metálicos em meio aquoso ou em sais fundidos utilizando métodos impulsivos. A integração destas linhas no CECUL deveu-se a diligências efectuadas pelo Prof. César Sequeira junto dos seus colegas da FCL, uma vez que não foi aprovada pelo INIC a criação de um Centro de Electroquímica no IST.

No entanto, o Prof. César Sequeira viria a desistir em 1980 devido às reduzidas verbas concedidas pelo INIC, as quais não permitiam a manutenção dos trabalhos. A linha da Prof. Isabel Gago foi extinta pouco depois, em virtude de não ser autorizada a existência de linhas com um único investigador, como era o caso. Desde então, o Centro mantém a sua actual designação. Mais recentemente, após a conclusão dos seus trabalhos de doutoramento em Inglaterra, o Prof. Mário G.S. Ferreira, antigo assistente e colaborador do Prof. César Sequeira, formalizou ao INIC o pedido de readmissão no CECUL do grupo do IST, mediante a reunião dos seus investigadores numa linha única; até ao presente, porém, ainda não foi dada uma resposta definitiva, razão pela qual o grupo do IST permanece suspenso, apesar de prosseguirem alguns trabalhos de investigação a título pessoal e independentemente do Centro.

Actualmente (1983) o CECUL tem uma gama de actividades variada, compondo-se fundamentalmente de 5 linhas de acção, nas quais trabalha um número apreciável de investigadores, na sua maioria docentes, tendo sido nele efectuados até ao presente 9 doutoramentos (6 na íntegra e 3 parcialmente) e encontrando-se grande parte dos seus trabalhos dispersos por diversas publicações nacionais e estrangeiras. O Centro faculta ainda aos estudantes finalistas estagiários e àqueles que se interessam pela actividade cinética neste domínio a possibilidade de efectuar vários trabalhos.

A 1.<sup>a</sup> linha, designada «*Soluções Electrolíticas*» desenvolve a sua acção nos seguintes temas: 1 — Estudo de interacções de solventes não-aquosos; 2 — Estudo de processos de superfície em interfaces sólido-líquido; 3 — Estudo de sistemas binários de sais fundidos em que se formam entidades complexas; 4 — Estudo do crescimento, estabilidade e propriedades fotossensitivas de filmes (óxidos e sulfuretos) electrodepositados em metais e amálgamas; 5 — Estudos cinéticos de processos de electrodo. A direcção desta linha está a cargo da Prof. M. Isabel M.S.L. Lampreia.

A 2.<sup>a</sup> linha, globalmente designada «*Células Galvânicas*» tem por sua vez dois grandes objectivos: 1 — a) Estudo de soluções electrolíticas; desenvolvimento de soluções tempo padrão com base em determinações de f.e.m.s.; b) Desenvolvimento de sistemas de electrodos selectivos; c) Estudo de sistemas de junção líquida; 2 — Aproveitamento de processos electroanalíticos, particularmente no domínio de estudos de águas naturais. A orientação desta linha está a cargo da Prof. M. Filomena G.F.C. Camões, seguindo idêntico tipo de trabalhos iniciados no antigo Núcleo.

A 3.<sup>a</sup> linha designa-se «*Solvente como modelador e/ou agente activo na cinética e mecanismo de reacções em solução*». Efeitos de alta pressão e temperatura nos sistemas investigados, sendo orientada pelo Prof. César Viana, tal como a 4.<sup>a</sup>, que tem como objectivo «*Estudos termodinâmicos relativos às propriedades cinéticas, do equilíbrio e espectrofotométricas de reacções de substituição e oxi-redução de compostos complexos em solução*».

Finalmente, a 5.<sup>a</sup> linha, orientada pelo Prof. João Carlos M.R. Reis, intitula-se «*Interpretação de efeito de altas pressões na velocidade de reacções químicas em solução*». Fazemos contudo notar que algumas destas designações, aliás adaptada em 1976, não correspondem totalmente às suas orientações por razões atribuíveis, por um lado, no surgimento de novos interesses em vários domínios da investigação, e por outro à exigui-

dade do espaço e frequente falta de verbas necessárias à efectivação de alguns trabalhos assim como à aquisição e manutenção de material.

As instalações encontram-se dispersas pelas várias dependências da FCL onde funcionavam os núcleos ini-

ciais, bem como no 1.º andar do Instituto de Investigação Científica Bento da Rocha Cabral, especialmente cedido em 1976 em virtude da referida exiguidade de espaço disponível na Faculdade, e no qual funcionam parcialmente as linhas 3 e 4.

## QUIMIOMETRIA: Ciência das Medições em Química

M.F. CAMÕES <sup>(a)</sup>, M.H. FLORÊNCIO <sup>(b)</sup>,  
A.M. NUNES DOS SANTOS <sup>(b)</sup>

Com o avanço tecnológico em domínios como, a electrónica, a física, ou a ciência dos computadores, a grande linha de desenvolvimento da Química Analítica centrou-se na expansão dos chamados "Métodos Instrumentais". No entanto, uma vez que a todas as medições analíticas está associado um certo grau de incerteza e que os resultados analíticos são geralmente derivados de fórmulas matemáticas, é difícil conceber a Química Analítica dissociada do Cálculo Matemático e da Estatística [1]. A aplicação à Química Analítica de métodos matemáticos e estatísticos não totalmente novos, tem vindo a ser incrementada pelo aparecimento dos computadores, instrumentos indispensáveis à Química Analítica moderna, para aquisição, armazenamento, fornecimento e processamento de dados.

Assim, desde os anos 70 tem vindo a desenvolver-se um novo ramo da Química, a Quimiometria, internacionalmente conhecida por "Chemometrics", o qual movimentando-se na interface entre a Química e a Matemática [2,3], fornece a via racional que transforma os dados experimentais em informação.

A Chemometrics Society, fundada em 1974 por S. Wold-Section for Chemometrics, Institute of Organic Chemistry, University of Umea - Suécia e B.R. Kowalski - Laboratory of Chemometrics, Universidade de Washington Seattle, USA, define Quimiometria: "O ramo da Química que usa métodos matemáticos e estatísticos para:

- Delinear e seleccionar as experiências e os modos de proceder óptimos;
- Extraír o máximo, em qualidade e quantidade de informação a partir da análise de conjuntos complexos de dados.

No campo da Química Analítica, a Quimiometria é usada para obter a informação relevante, óptima, dos sistemas materiais [4].

A combinação adequada da Quimiometria e da Informática favorece a transição da Química Analítica, de simples fornecedora de dados, para a Química Analítica que resolve efectivamente os problemas.

A conceptualização de um problema analítico envolve a selecção e utilização de um método válido, num programa válido, sobre uma amostra válida. É missão do Químico Analista tomar as decisões adequadas, óptimas, em cada passo do problema analítico. Para tal, é necessário por um lado, um conhecimento profundo do problema químico: "que objectivo se pretende atingir ao reali-

zar as experiências e ao recolher os dados experimentais?". Por outro lado, é necessário um conhecimento de quais os métodos matemáticos-estatísticos-numéricos que mais de perto servem à resolução do problema.

Para um Químico Analista ser bem sucedido, desde a formulação de um problema até à sua resolução, deve dominar os princípios e a filosofia tanto do problema químico e da técnica experimental como da metodologia a seguir para a análise de dados.

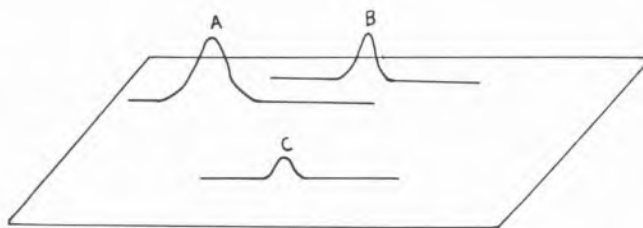
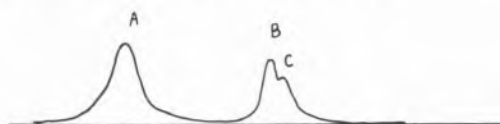
Os problemas com que a Química Analítica se debate podem frequentemente ser reformulados em termos de problemas de Quimiometria [5,6].

Descriminam-se a seguir alguns exemplos:

1 — Problemas Univariantes: Estudo de uma propriedade função de uma variável.

Um tratamento univariante ignora, quer outras variáveis que podem influenciar o resultado de um modo significativo, quer possíveis interacções de variáveis.

Um tratamento univariante tem uma representação gráfica a duas dimensões que pode ser enganosa, como a seguir se evidencia esquematicamente [6].



No espaço bidimensional, o pico C está mais próximo do pico B que do pico A <sup>(a)</sup>.

No espaço tridimensional pode observar-se que na realidade o pico C se encontra mais próximo do A (b).

\* Os autores são membros da Chemometrics Society sendo um deles (M.H.F.) o contacto nacional.

<sup>(a)</sup> Departamento de Química, F.C.U.L., 1294 LISBOA CODEX

<sup>(b)</sup> Dept. de Engenharia Química, F.C.T., Universidade Nova de Lisboa, 2825 MONTE DA CAPARICA