

Relatório de Actividades

José Manuel da Cunha Oliveira Figueira Carretas

Triénio

Junho 2014 – Junho 2017

Instituto Superior Técnico

Relatório de Actividades

- Triénio: Junho 2014 - Junho 2017

Enquadramento no Instituto Superior Técnico

- José Manuel da Cunha Oliveira Figueira Carretas
- Categoria: Investigador Auxiliar (desde 26 de Junho de 2002 no extinto Instituto Tecnológico e Nuclear).
- Número mecanográfico: 5369
- Email: carretas@ctn.tecnico.ulisboa.pt
- Pertencente ao Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares (DECN); Área científica: Ciências Químicas e Radiofarmacêuticas; Sub-área científica: Química-Física do Estado Sólido e dos Elementos *f*.
- Pertencente à unidade Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C²TN).
- Membro do grupo de Química dos Elementos *f*.
- Trabalha na área da síntese, caracterização e reactividade de organocompostos de lantanídeos e actinídeos e em espectrometria de massa por trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização (ESI-QIT/MS).



(José Manuel Carretas)

Bobadela, 19 de Junho de 2017

1 Principais Actividades Científicas

1.1 Síntese, caracterização e reactividade de complexos de elementos f suportados por ligandos doadores multidentados (O, N)

Nas ciências nucleares existe um interesse renovado na química de coordenação de lantanídeos (Ln) e actinídeos (An), em particular relacionado com a questão das separações lantanídeo/actinídeo no âmbito de ciclos avançados do combustível nuclear. Têm sido estudados ligandos muito variados, alguns dos quais têm mostrado propriedades promissoras para as separações Ln/An, e estes são na sua grande maioria baseados em doadores “soft”, de azoto ou enxofre, que mostram selectividade para Am(III) e Cm(III) relativamente a iões Ln(III) com raios iónicos semelhantes.

Durante este triénio foi publicado um estudo envolvendo ligandos do tipo 1,4,7-Triazaciclononano (TACN), os quais têm sido usados com sucesso em reacções com diversos metais, obtendo-se quer derivados neutros quer aniónicos do TACN. Este macrociclo pode ser derivatizado nos seus átomos de azoto com o objectivo de explorar outras potencialidades, nomeadamente a funcionalidade arilóxido. Anteriormente apenas eram conhecidos alguns complexos monoaniónicos do tipo TACN com a função arilóxido, mas nenhum envolvendo metais de terras raras. Contudo, a utilização do ligando ${}^i\text{Pr}_2\text{-TACN-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_2\text{OH}$ permitiu a síntese dos complexos $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{-TACN-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_2\text{O}]\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Y, Sm}$) após reacção em DME com os cloretos adequados. A determinação das estruturas de difracção de raios-X permitiu concluir que estes são isomorfos e que cada centro metálico está hexacoordenado pelo oxigénio do arilóxido, por 3 átomos de azoto do ligando TACN e por 2 átomos de cloro. A reacção de metátese dos referidos complexos com $\text{LiCH}_2\text{PhNMe}_2$ deu origem aos correspondentes derivados alquilo.

Neste período foi também concluído o estudo das reacções de elementos *f*, nomeadamente tório e urânio, com ligandos do tipo pirazolilalcano. Estes ligandos são os análogos neutros de ligandos aniónicos do tipo trispirazolilborato (Tp), os quais têm sido usados com grande sucesso no nosso grupo na síntese de complexos de elementos *f*. Apesar de anteriormente termos sintetizado complexos de tório e urânio com o ligando tris(3,5-dimetilpirazolil)metano (Tpm*), $\text{HC}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3$, por sua vez as reacções em diferentes

estequeometrias e em vários solventes de $U\text{I}_3(\text{THF})_4$, $U\text{Cl}_4$ e ThCl_4 com o ligando bis(3,5-dimetilpirazolil)etano (Bpm^*), $\text{H}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2$ não conduziu a complexos do tipo bis(pirazolil)metano. No entanto, a reacção em THF entre $U\text{Cl}_4$ e Bpm^* deu origem ao complexo $[\text{H}_2\text{C}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})(\text{3,5-Me}_2\text{pzH})]_2[\text{UCl}_6]$, cuja estrutura cristalina foi publicada, consistindo num anião $[\text{UCl}_6]^-$ e em dois catiões separados $[\text{H}_2\text{C}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})(\text{3,5-Me}_2\text{pzH})]^+$. Este tipo de fragmento é considerado como o primeiro exemplo envolvendo elementos *f*.

1.2 Estudos por espectrometria de massa de trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização (ESI-QIT/MS)

Desde há alguns anos que o nosso grupo tem estado envolvido no estudo da química em fase gasosa dos elementos *f*, incluindo de alguns dos actínídeos mais radioactivos. Na fase gasosa, as propriedades físicas e químicas de espécies elementares de lantanídeos e actínídeos podem ser estudadas mais facilmente dada a ausência de perturbações externas como redes ou solventes, em contraste com estudos em fase condensada. O trabalho experimental tem sido baseado na utilização de técnicas avançadas de espectrometria de massa, designadamente ressonância ciclotrónica de iões com transformada de Fourier (FTICR/MS) e de trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização (ESI-QIT/MS). Os estudos têm sido focados na procura de novas espécies e reacções envolvendo lantanídeos e actínídeos, na obtenção de dados termoquímicos de fase gasosa relevantes e no exame da periodicidade ao longo das séries dos lantanídeos e dos actínídeos. Apesar da espectrometria de massa de FTICR ter provado ser uma ferramenta adequada para a realização destes estudos, a espectrometria de massa de ESI-QIT possui outras capacidades experimentais permitindo gerar espécies em solução e assim, fazer a ligação entre estudos em solução e em fase gasosa.

Vários tetranitratos iónicos de lantanídeos e actínídeos do tipo $\text{M}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_4^-$ foram produzidos por ionização por electronebulização (ESI) e sujeitos a dissociação induzida por colisões (CID) de baixa energia em espectrómetros de massa de trapa de iões quadrupolar (QIT). Os produtos dominantes resultantes da CID foram óxidos metálicos do tipo $\text{MO}(\text{NO}_3)_3^-$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$). Para os restantes iões da série dos lantanídeos formaram-se iões $\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3^-$, os quais foram obtidos numa reacção secundária por hidrólise do produto $\text{MO}(\text{NO}_3)_3^-$ inicialmente formado. Os resultados computacionais de DFT confirmaram que no

caso do Ce o complexo mais estável $\text{CeO}(\text{NO}_3)_3^-$ contém uma ligação covalente Ce-O e uma configuração electrónica consistente com um estado de oxidação Ce(IV). Por outro lado, os complexos aniónicos $\text{LaO}(\text{NO}_3)_3^-$ e $\text{LuO}(\text{NO}_3)_3^-$ contêm centros metálicos no estado de oxidação Ln(III) interagindo electrostaticamente com radicais iónicos O^- . As velocidades da reacção de hidrólise de $\text{MO}(\text{NO}_3)_3^-$ mostram que os iões mais resistentes à hidrólise são aqueles que contêm metais com baixos valores para a 4ª energia de ionização (e potenciais redox M(III)/M(IV)), isto é os lantanídeos Ce, Pr, Tb e Nd, e os actinídeos Pu, Am e Cm. Para $\text{PrO}(\text{NO}_3)_3^-$ os resultados computacionais sugerem um estado de oxidação intermédio entre Pr(III) e Pr(IV). Com base nas cinéticas de hidrólise e nos valores das 4ªs energias de ionização concluímos que tal como Pr, também Nd e Tb têm estados de oxidação intermédios Ln(III/IV), enquanto Pu, Am e Cm estão num estado de oxidação An(IV). Das espécies $\text{LnO}(\text{NO}_3)_3^-$ apenas Ce apresenta o estado de oxidação Ln(IV). Em geral a energética computacional das reacções de hidrólise corrobora os resultados experimentais, e permite distinguir entre as espécies $\text{MO}(\text{NO}_3)_3^-$ que contêm um ligando O_2^- com oxidação a M(IV) e aquelas que contêm o ligando O^- com retenção do estado de oxidação M(III). Para além da relevância de uma melhor compreensão do comportamento dos lantanídeos e actinídeos em fase gasosa, este estudo pode ser usado na interpretação de espectros de massa de lantanídeos e actinídeos ligados, e outros complexos metálicos.

Complexos aniónicos de uranilo(V) em fase gasosa do tipo $[\text{UO}_2\text{X}_2]^-$, ligados a aniões X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; \text{I}, \text{OH}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{HCO}_2, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{COS}, \text{NCS}, \text{N}_3$) foram produzidos por ESI, reagiram com O_2 num espectrómetro de massa ESI-QIT e deram origem a complexos aniónicos de uranilo(VI), $[\text{UO}_2\text{X}_2(\text{O}_2)]^-$, contendo um ligando superoxo. Os valores das velocidades de reacção determinadas para as reacções de oxidação variam desde os relativamente altos para $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^-$ até baixos para $[\text{UO}_2\text{I}_2]^-$. As velocidades de reacção dos iões $[\text{UO}_2\text{X}_2]^-$ contendo ligandos poliatómicos são significativamente mais elevadas do que para aqueles iões que contêm halogéneos monoatómicos. Este facto pode ser atribuído ao maior número de graus de liberdade vibracional em ligandos poliatómicos que permitem dissipar a energia dos complexos iniciais com O_2 associado. O efeito da basicidade dos ligandos X^- é apenas aparente nas velocidades de reacção para a adição de O_2 , com uma correlação geral entre o aumento da basicidade dos ligandos e a eficiência da adição de O_2 com ligandos poliatómicos. CID dos superoxo complexos mostra em todos os casos perda de O_2 para formar os aniões $[\text{UO}_2\text{X}_2]^-$, indicando uma ligação fraca do ligando O_2^- em comparação com os ligandos X^- . Os

dados computacionais de DFT das estruturas e a energética de espécies seleccionadas estão de acordo com as observações experimentais. Os resultados deste estudo em fase gasosa sugerem que a formação de superóxido complexos de urânio(VI) a partir de precursores de urânio(V) com O_2 está de acordo com resultados conhecidos em fase condensada.

Os complexos em fase gasosa $[AnO_2(CH_3CO_2)_2]^-$, são espécies actinilo(V) $An^V O_2^+$ ($An = U, Np, Pu$) coordenadas por dois aniões acetato. Enquanto a adição de O_2 a $[U^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ produz exotermicamente o complexo superóxido $[U^{VI} O_2(O_2)(CH_3CO_2)_2]^-$, esta oxidação não ocorre para $[Np^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ e $[Pu^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ devido aos elevados potenciais redox para Np^V e Pu^V . No entanto com NO_2 que se trata de um oxidante mais forte que O_2 , verificou-se que os três actinilos $[An^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ reagem com NO_2 para formar complexos nitrito do tipo $[An^V O_2(CH_3CO_2)_2(NO_2)]^-$. A atribuição do anião NO_2^- feita nestes complexos resultando na oxidação de An^V a An^{VI} é suportada pela substituição dos ligandos acetato em $[An^V O_2(CH_3CO_2)_2(NO_2)]^-$ e $[An^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ por nitritos com formação de $[AnO_2(NO_2)_3]^-$. Um factor importante na oxidação de An^V a An^{VI} através da adição de NO_2 neutro é estabelecido pela substituição de acetato por nitrito. A substituição dos ligandos acetato por NO_2^- é atribuída a reacções de metátese com ácido nitroso com produção de ácido acético e nitrito. O comportamento distinto de NO_2 reflecte a importância e a complexidade da química de oxidação/redução dos óxidos de azoto com diversas composições e cargas. Este estudo sugere que outros gases com elevadas afinidades electrónicas podem ser capazes de actuar como oxidantes metálicos atractores de electrões.

O dióxido de enxofre pelo facto de se tratar de um gás com uma afinidade electrónica (1.1 eV) intermédia entre a do O_2 (0.4 eV) e NO_2 (2.3 eV) foi considerado como um bom candidato a ser testado em reacções com complexos de urânio(V). Anteriormente, o complexo $[U^V O_2(CH_3SO_2)(SO_2)]^-$ tinha sido preparado por CID de $[U^V O_2(CH_3SO_2)_2]^-$ num espectrómetro de massa ESI-QIT por clivagem da ligação C-S e eliminação de CH_3 . O ligando SO_2 neste caso é considerado como um anião SO_2^- . Complexos aniónicos de urânio(V) do tipo acetato $[An^V O_2(CH_3CO_2)_2]^-$ foram produzidos por ESI e reagiram com O_2 e SO_2 dando origem respectivamente a complexos de urânio(VI), $[U^{VI} O_2(CH_3SO_2)(O_2)]^-$ e $[U^{VI} O_2(CH_3SO_2)(SO_2)]^-$. A reacção de troca de $[U^{VI} O_2(CH_3SO_2)(SO_2)]^-$ com O_2 para originar $[U^{VI} O_2(CH_3SO_2)(O_2)]^-$ foi observada mas a reacção inversa não ocorreu. A observação desta reacção é intrigante dado que a $AE(SO_2) > AE(O_2)$, porém verifica-se que O_2 liga-se mais fortemente ao urânio(VI) que o SO_2^- .

Neste estudo foi demonstrado que SO_2 neutro pode ser activado por complexos de uranilo(V) e ser reduzido a SO_2^- .

1.3 Estudos das separações de lantanídeos em fontes secundárias usando líquidos iónicos

O objectivo fundamental do projecto europeu ENVIREE (ENVIRONMENTALLY friendly and efficient methods for extraction of Rare Earths Elements from primary and secondary sources) consiste em desenvolver processos de separação de terras raras e outros iões metálicos de fontes secundárias, de uma forma selectiva, eficiente, económica e amiga do ambiente. No âmbito deste projecto global foram efectuados no grupo de Química dos Elementos *f* estudos de separação de terras raras usando líquidos iónicos como alternativa a processos de extracção mais tradicionais. Os líquidos iónicos (LIs) são geralmente definidos como uma classe de sais orgânicos com propriedades peculiares, em especial a sua muito reduzida pressão de vapor, elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iónica e facilidade de dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Geralmente possuem na sua composição uma combinação de catiões e aniões e esta característica tem sido explorada no desenvolvimento de líquidos iónicos que possam incorporar na sua estrutura diferentes propriedades de acordo com a aplicação desejada.

Foram sintetizados de acordo com a literatura os seguintes líquidos iónicos contendo apenas átomos de “CHON”: tetraoctilamónio oleato (LI1), 1-butil-3-metilimidazólio-metiloxalato (LI2) e 1-butil-3-metilimidazólio-di(2-etilhexil)-oxamato (LI3). Dado que ainda não foi possível trabalhar com uma solução real proveniente das escombrelas das minas, uma vez que os nossos parceiros de projecto encontraram algumas dificuldades nos passos anteriores, foi utilizada uma solução sintética contendo os seguintes elementos: La, Sm, Ho e Fe (elemento escolhido para ser separado das terras raras). Pretendeu-se testar a capacidade de extracção dos referidos líquidos iónicos em diferentes meios ácidos (nítrico e sulfúrico) para tentar aumentar a versatilidade do processo escolhido. As soluções dos metais (10^{-2} M) foram preparadas por dissolução dos apropriados nitratos e sulfatos de lantanídeos(III) e ferro(II) em água ultra pura. O pH das soluções contendo os 4 metais era de ~3 e ~5.5 nos meios nítrico e sulfúrico, respectivamente. Foi adicionado 1 ml de cada solução dos metais a 1 ml de solução do LI1 e do LI3 em tolueno e do LI2 em diclorometano (dada a sua insolubilidade em tolueno). A relação

molar LI:metal era em todos os casos 4:1. Água ultra pura foi usada como referência (branco) e foi efectuada uma réplica de cada amostra para todas as extracções. As amostras foram agitadas durante 1 hora num misturador vortex e em seguida centrifugadas durante 10 minutos a 4000 rpm. As concentrações dos lantanídeos, antes e depois das extracções foram determinadas por ICP/MS.

Dos resultados obtidos salienta-se que o LI2 e o LI3 extraíram entre 93 e 100 % dos lantanídeos a partir da fase aquosa, o LI2 é ligeiramente mais eficiente em meio nítrico e que o LI3 é igualmente eficiente em meio sulfúrico e nítrico. Infelizmente estes 2 líquidos iónicos também extraem o ferro não sendo por isso adequados para selectivamente extrair os lantanídeos de outros elementos presentes nas amostras. O LI1 extraiu muito menos que os outros líquidos iónicos mas mostrou alguma discriminação entre lantanídeos, o que pode ser visto como uma vantagem se for necessário em passos posteriores proceder à sua separação. Uma análise semi quantitativa dos metais de algumas fases aquosas foi realizada por ESI/MS. Neste caso as mesmas soluções acidificadas utilizadas para ICP/MS foram marcadas com uma pequena quantidade de solução de nitrato de lutécio (10^{-5} M) (referência interna) e os metais determinados como aniões tetranitrato (La, Sm, Ho, Fe). Análises das fracções não aquosas, diluídas em metanol, foram também efectuadas por ESI/MS, para tentar esclarecer qual o mecanismo associado à formação das espécies. No caso do LI1 e LI2 não foi possível identificar inequivocamente as espécies presentes em solução mas, com o LI3 as espécies envolvidas foram identificadas indicando que os iões metálicos (Ln e Fe) foram extraídos da fase orgânica complexados pelos aniões LI3, dado que as espécies observadas correspondiam a $M(LI3\text{-anião})^{4-}$. Num futuro próximo o trabalho focar-se-á nos LI1 e LI3 (dado que o LI2 implica a utilização dum solvente (diclorometano) com outros átomos para além de CHNO) principalmente para estudar o efeito do pH (por exemplo 2) na eficiência de extracção e selectividade. Outros líquidos iónicos (por exemplo N,N,N',N'-tetraoctil-3-oxapentano-1,5-diamida (TODGA) com o catião nitrónio) serão em breve sintetizados para serem testados dado que a selectividade dos lantanídeos não pode ser alcançada com o LI1 e o LI3. A discriminação observada entre os lantanídeos com o LI1 continuará a ser estudada. Nos próximos ensaios serão também incluídos outros metais no estudo, como por exemplo Ce, Nd, Dy, Gd; Er e Yb, bem como outras impurezas, Cu e W. Estes resultados serão ainda este ano comunicados numa conferência científica e darão origem brevemente a uma publicação numa revista da especialidade.

2 Participação em Projectos de Investigação e Desenvolvimento

- Membro da equipa do projecto ENVIREE financiado (2015-2017) pelo programa ERA-MIN (Network on the Industrial Handling of Raw Materials for European Industries) e coordenado por Christian Ekberg (Chalmers University of Technology, Goteborg, Suécia).
- Investigador responsável pela candidatura ao Aviso 02/SAICT/2017 (Sistema de Apoio à Investigação Científica e Tecnológica / Projetos de IC&DT) com o projecto intitulado Coval-f “A Covalência na Química dos Elementos *f* Vista da Fase Gasosa”, o qual se encontra em processo de avaliação.
- Membro da equipa da candidatura ao Aviso 02/SAICT/2017 com o projecto RadonChem “Uma Perspectiva da Química de Iões em Fase Gasosa” (Investigador Responsável: Joaquim Marçalo), o qual se encontra em processo de avaliação.
- Membro da equipa da candidatura ao programa ERA-MIN 2 (Raw materials for the sustainable development and the circular economy) com o projecto HybMetal “Evaluation of Hybrid Metal Leaching Approaches for Utilization of Industrial Mining Wastes” e coordenado por Ata Akcil (Engineering Faculty, Cunur, Turquia), o qual se encontra em fase de submissão.
- Investigador responsável pela candidatura do projecto PTDC/QEQ-QFI/6402/2014, com o título “Estudos na Fase Gasosa de Urânio(V), Neptunio(V) e Plutónio(V)”, o qual não foi recomendado para financiamento.
- Membro da candidatura do projecto PTDC/AAG-REC/3751/2014 (Investigador responsável: João Paulo Leal), com o título “Solubilidade de Metais em Líquidos Iónicos”, o qual não foi recomendado para financiamento.

3 Trabalhos Publicados

3.1 Publicações

- "Yttrium and Samarium Complexes with a Linked 1,4,7-Triazacyclononane-Aryloxi Ancillary Ligand", Jinlan Cui, Isabel C. Santos, José M. Carretas, *Journal of Structural Chemistry*, **2014**, 55, 941-945.

- "Crystal Structure of Bis[1-((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-2-ium]hexachloridouranate(IV)-H₂C(3,5-Me₂pz)(3,5-Me₂pzH)₂[UCl₆]", José M. Carretas, Jinlan Cui, Adelaide Cruz, Isabel C. Santos, Joaquim Marçalo, *Journal of Structural Chemistry*, **2015**, 56, 181-185.
- "Synthesis and Hydrolysis of Gas-Phase Lanthanide and Actinide and Actinide Oxide Nitrate Complexes: a Correspondence to Trivalent Metal Ion Redox Potentials and Ionization Energies", Ana F. Lucena, Célia. Lourenço, Maria C. Michelini, Philip X. Rutkowski, José M. Carretas, Nicole Zorz, Laurence Berthon, Ana Dias, M. Conceição Oliveira, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 9942-9950.
- "Gas-Phase Reactions of Molecular Oxygen with Uranyl(V) Anionic Complexes – Synthesis and Characterization of New Superoxides of Uranyl(VI)", Ana F. Lucena, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Maria C. Michelini, Yu Gong, John K. Gibson, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 3628-3635.
- "Oxidation of Actinyl(V) Complexes by the Addition of Nitrogen Dioxide is Revealed via the Replacement of Acetate by Nitrite", Phuong D. Dau, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Wayne W. Lukens, John K. Gibson, *Inorg. Chem*, **2015**, 54, 8755-8760.

3.2 Comunicações

- "Exploring the Gas-Phase Chemistry of Uranyl: New Complexes With Superoxide and Amino Acid Ligands", Joaquim Marçalo, Ana F. Lucena, José M. Carretas, Leonor Maria, Maria C. Michellini, Yu Gong, John K. Gibson, XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Coimbra, Portugal (2015).
- "Oxidation of Gas-Phase Actynil Complexes by Nitrogen Dioxide to Produce Nitrite Complexes", José M. Carretas, Phuong D. Dau, John K. Gibson Joaquim Marçalo, 4th Meeting of the European f-Element Network (EUFEN-4), Lisboa, Portugal (2015).
- "Activation of Sulfur Dioxide by Gas-Phase Uranyl(V) Complexes", José M. Carretas, Phuong D. Dau, Adelaide Cruz, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, 11th Inorganic Chemistry Conference, Sintra, Portugal (2016).
- "Development of Efficient and Environmentally Friendly Separation Process", João Paulo Leal, Adelaide Cruz, Leonor Maria, Bernardo Monteiro, José M. Carretas, Joaquim Marçalo,

ENVIREE Workshop on Rare Earths Supply, Separation and Processing, Lisboa, Portugal (2016).

- "Gas-Phase Studies of the Relative Affinities of N- and O-Donor Bases toward Ln(III) Ions", José M. Carretas, Célia Lourenço, Ana F. Lucena, Bernardo Monteiro, Isabel Paiva, Joaquim Marçalo, abstract aceite para o XXV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa Química, Lisboa, Portugal (2017).

- "*f* – Elements – a Fascinating Part of the Periodic Table", João P. Leal, Joaquim Marçalo, Joaquim Branco, José M. Carretas, Leonor Maria, Bernardo Monteiro, Ana Ferreira, Adelaide Cruz, abstract submetido para o 1º Encontro do Colégio de Química da Universidade de Lisboa (1ECQUL), Lisboa, Portugal (2017).

4 Actividades de Orientação

- Co-responsável pelos estudos efectuados por ESI-QIT/MS realizados por Ana Filipa Folgado de Lucena no âmbito da sua Tese de Doutoramento (FC-UL/2015) intitulada "Exploring the Chemical Properties of Elementary Actinide Species in the Gas Phase" a qual foi supervisionada por Joaquim Marçalo, João Paulo Leal e John Gibson.

5 Serviços à Comunidade

Organização de conferências:

- Membro da Comissão Organizadora da ação CM1006 – COST – EUFEN4: 4th Meeting of the European f-Element Network – Training School & Research Conference, Lisboa, 11-12/4/2015.
- Membro da Comissão Organizadora da 11th Inorganic Chemistry Conference, Sintra, 7-8/10/2016.