



Introdução aos Biossensores

Beatriz Sousa Demétrio

PG50256

30 de Dezembro de 2022

Problema 1: As forças intermoleculares e as propriedades dos líquidos

1. Como é que explica a diferença entre pontos de ebulição dos dois compostos na tabela seguinte, com base nas forças intermoleculares?

Nome	Fórmula molecular	Ponto de ebulição (°C)
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78.3
Chloroethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	12.3

2. Qual dos seguintes compostos é menos provável de ser um gás à temperatura e pressão ambiente e porquê?
- (i) Etano, C_2H_6 ;
 - (ii) Formaldeído, H_2CO ;
 - (iii) Metanol, CH_3OH ;
 - (iv) Fluorometano, CH_3F .
3. Com base nas fórmulas de estrutura seguintes, qual é o isómero do hexano que tem o ponto de ebulição mais alto e porquê?

Isómero	Estrutura Molecular
<i>n</i> -Hexano	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Neohexano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4. Com base nas informações da tabela abaixo, como se explica que CBr_4 tenha uma pressão de vapor menor do que CCl_4 ?

	Massa molar (g/mol)	Pressão de vapor a 20 °C (mm Hg)
CCl_4	153.8	115.0
CBr_4	331.6	0.8

Resolução do Problema 1.1

Denomina-se por **forças intermoleculares** as forças de atração eletrostática que têm como função manter unidas as várias moléculas ou compostos moleculares, onde estas podem estar no estado sólido ou líquido. Existem 3 tipos: dipolo-dipolo; dipolo induzido; pontes de hidrogénio.

Já o **ponto de ebulição** é a temperatura na qual as moléculas ou os compostos moleculares da substância em questão, deixam de estar no estado líquido e passam para o estado gasoso. Ora, para isto acontecer as forças intermoleculares na substância têm quase como ser "partidas".

Pelas definições consegue-se entender que as forças intermoleculares e o ponto de ebulição das substâncias apresentam uma relação, de forma a que quanto mais intensa for a força intermolecular, maior será o ponto de ebulição. Portanto, podemos dizer que ordenando as forças intermoleculares de forma crescente de ponto de ebulição temos o seguinte:

$$\text{dipolo induzido} < \text{dipolo} - \text{dipolo} < \text{pontes de hidrogénio}$$

Os dois compostos pedidos no enunciado, têm as seguintes fórmulas de estrutura:

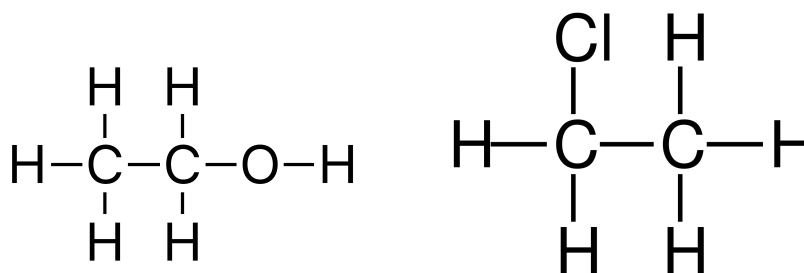


Figure 1: Fórmulas de Estrutura do Ethanol e do Chloroethane, respetivamente

Analisando a figura 1, retira-se o seguinte:

- no Ethanol tem-se presente uma ligação por ponte de hidrogénio, que tal como foi dito é uma das ligações mais fortes entre as forças intermoleculares, o que por si só vai implicar que este tenha um ponto de ebulição mais alto. Ora, isto pode ser explicado pelo facto de que é mais difícil "partir" a ligação, sendo necessária uma maior energia para isso acontecer, o que implica uma maior temperatura e por isso um maior ponto de ebulição;
- já no Chloroethane, como apenas se tem interações entre dipolos e não existe qualquer tipo de ligação que implique uma força maior que a ponte de hidrogénio (presente no Ethanol), então como a ligação é "mais fraca", então vai-se ter que este composto contém um ponto de ebulição mais baixo.

Resolução do Problema 1.2

Para o composto ser um gás à temperatura e pressão ambiente, terá de ter um ponto de ebulição baixo, o que significa que o menos provável será o que tiver o ponto de ebulição mais alto. Ora, para isso, irá começar-se por ordenar as várias substâncias por ordem crescente de pontos de ebulição (tal como se fez anteriormente).

Primeiro, tendo em conta o que foi dito na alínea anteriormente, vai-se ter as seguintes fórmulas de estrutura:

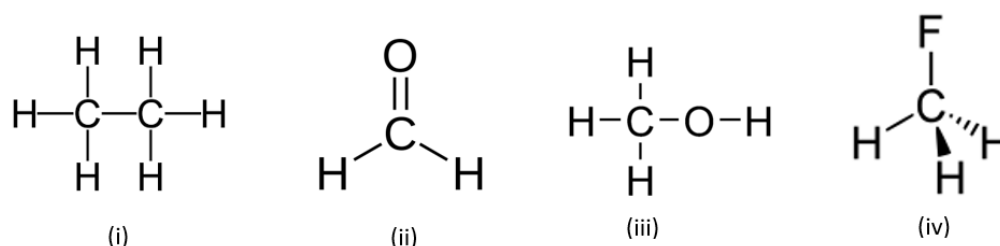


Figure 2: Fórmulas de Estrutura de: i) Etano; ii) Formaldeído; iii) Metanol; iv) Fluorometano.

Comparando, tal como anteriormente, as ligações presentes em cada molécula ou composto molecular, retira-se que por ordem crescente de intensidade de forças intermoleculares fica:

$$(i) < (iv) < (ii) < (iii)$$

Portanto, retira-se que o composto Metanol é o menos provável de ser um gás à temperatura e pressão ambiente, pois como estabelece ligações por pontes de hidrogénio, tem um ponto de ebulição mais alto.

Resolução do Problema 1.3

Sabe-se que **isómeros** são hidrocarbonetos que possuem a mesma massa molar. Mas olhando para as suas estruturas moleculares, dadas no enunciado, verifica-se que as mesmas são diferentes.

A estrutura molecular do **Neohexano**, tal como se pode observar, contém um maior número de ramificações, fazendo com que a estrutura da mesma seja mais compacta (ou seja, o tamanho da molécula é mais pequeno).

Já na estrutura do **n-Hexano**, não existe qualquer tipo de ramificação, o que por si só implica que o tamanho do composto seja superior à anterior.

Relacionando o tamanho do composto molecular com o ponto de ebulição, como é pedido no enunciado, sabe-se que quanto maior o tamanho da molécula, maior será o ponto de ebulição. Ora, isto acontece porque se a molécula possuir uma superfície maior, vai levar com que haja um maior número de forças intermoleculares e, por isso, será necessário uma maior quantidade de energia para as desfazer.

Logo, com base nisto, o isómero do Hexano com um ponto de ebulição mais alto é o n-Hexano pois é o composto com um tamanho maior.

Resolução do Problema 1.4

Denomina-se por **Pressão de Vapor** a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem. Esta pressão é uma medida da volatilidade de uma substância. Substâncias com uma alta pressão de vapor são mais voláteis,

enquanto que substância com baixa pressão de vapor são substância pouco voláteis. Como a volatilidade por sua vez depende da natureza química da substância, ou seja, das forças intermoleculares, as substâncias que apresentam forças intermoleculares bastante fortes, como as pontes de hidrogénio, irão ter uma pressão de vapor baixa. Por outro lado, substâncias que interagem através de forças de dispersão de London, irão ter uma pressão de vapor maior e logo serão mais voláteis.

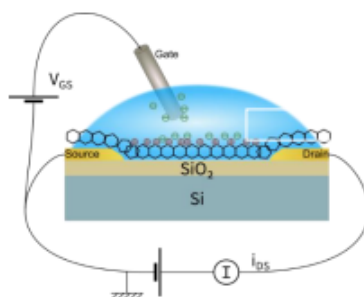
Daí que pode-se concluir que: quanto maior é a pressão de vapor do composto, menor vai ser o seu ponto de ebulição, pois as forças intermoleculares presentes são mais fracas, tal como foi dito em cima.

Analisando a tabela fornecida nesta última alínea, verifica-se que CCl_4 tem uma maior pressão a vapor, comparando com o CBr_4 . Logo, é o composto molecular CBr_4 que contém um ponto de ebulição maior.

Mas isto também pode ser verificado através da massa molar, presente na mesma tabela: verifica-se que para um mole de substância, o CBr_4 tem uma maior massa comparando com o CCl_4 , o que significa que tem maior tamanho. Tendo em conta as alíneas anteriores, quando maior o tamanho do composto, maior o ponto de ebulição, confirmando assim o que se viu em relação à pressão de vapor: o CBr_4 tem um maior ponto de ebulição.

Problema 3: Transístor de porta líquida de grafeno

1. Um transístor de grafeno de porta líquida funciona aplicando uma tensão (V_{GS}) a um eléctrodo (porta ou gate) inserido numa gota de electrólito (ver figura) relativamente ao contacto da fonte (S), que é mantida ao potencial electrostático de referência (0 V). Para um electrólito de NaCl 15 mM em água ($\epsilon = 78.54$) à temperatura ambiente, e uma tensão aplicada de $V_{GS} = 1.0V$, traçar o potencial em função da distância, r , ao canal de grafeno, junto da fonte. Utilize a aproximação de Debye-Hückel.



2. Admitindo que o comprimento característico da camada difusiva de carga espacial na interface com a solução é dado por $1/\kappa$, qual é esse comprimento no caso descrito na alínea anterior?

Resolução do Problema 3.1

A aproximação de Debye-Hückel baseia-se na hipótese de que $ze\Psi < kT$, ou seja, para baixos potenciais. Esta aproximação considera a variação do potencial com a distância de uma forma

arbitrária. Isto é usado como hipótese para descrever quantitativamente a distribuição de iões adjacentes a superfícies eletricamente carregadas.

Num transistor de grafeno de porta líquida existe uma variação de potencial que é dada por:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = k^2 \Psi$$

ficando da seguinte forma:

$$\Psi(x) = \Psi_0 \cdot e^{-kx}$$

onde Ψ é o potencial, k é o comprimento de decaimento, Ψ_0 é dado por $V_{GS} = 1.0V$ e x é igual a r , que é a distância ao canal de grafeno, junto à fonte.

Ora, k ou o comprimento de decaimento é dado por:

$$k = \sqrt{\frac{2n(Z_q)^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}}$$

Analisando o enunciado sabe-se que:

- $n = 15mM \cdot 6.023 \times 10^{23} \approx 9.035 \times 10^{24}$
- $\varepsilon_r \varepsilon_0 = 78.54 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \approx 6.951 \times 10^{-10}$
- $k = 1.381 \times 10^{-23} J/K$
- $T = 300K$

Falta calcular o valor de Z_q , que é a valência do eletrólito. Esta é dada por:

$$Z_q = 1 \cdot 1.6 \times 10^{-19} = 1.6 \times 10^{-19}$$

Logo, tem-se que:

$$k = \sqrt{\frac{2n(Z_q)^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}} \Leftrightarrow k = \sqrt{\frac{2 \cdot 9.035 \times 10^{24} \cdot (1.6 \times 10^{-19})^2}{6.951 \times 10^{-10} \cdot 1.381 \times 10^{-23} \cdot 300}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow k \approx 4.001 \times 10^8 m^{-1}$$

Substituindo em cima, tem-se que o potencial em função da distância r ao canal de grafeno junto da fonte é dado por:

$$\Psi(r) = V_{GS} \cdot e^{-4.001 \times 10^8 \cdot r}$$

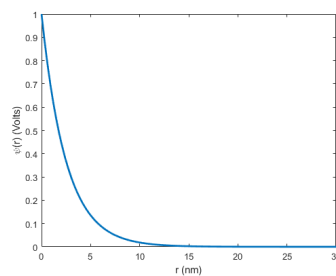


Figure 3: Gráfico que relaciona o Potencial em função da Distância r ao canal do grafeno junto da fonte

Resolução do Problema 3.2

Da alínea anterior, sabe-se que $k \approx 1.267 \times 10^7 m^{-1}$. Ora, como o comprimento característico da camada difusiva de carga espacial na interface é dado por $1/k$, então vai-se ter que:

$$1/k = \frac{1}{4.001 \times 10^8} \approx 2.494 \times 10^{-9} m \approx 2.494 \text{ nm}$$

Problema 5: A isotérmica de Langmuir

1. Na reacção química de adsorção formalmente usada para a dedução da isotérmica de Langmuir, escreva as taxas de adsorção e de desorção em função da fracção de cobertura da superfície, θ , e a partir daí deduza a isotérmica de Langmuir.
2. A tabela junta tem dados de concentração, em mg/L, de uma dispersão de um adsorbato em meio aquoso, $[A_g]$, em equilíbrio com uma certa massa desse adsorbato adsorvido sobre uma superfície, $[A_{ad}]$, em mg/cm^2 . Mostre que os dados se ajustam bem a uma isotérmica de Langmuir, e calcule a constante de equilíbrio da reacção de adsorção de A, K_{eq} .

$[A_g]_{eq} \text{ (mg/L)}$	$[A_{ad}] \text{ (mg/cm}^2\text{)}$
0.20269172	3.80389
0.802639185	5.108577
1.889274812	6.413614
3.036627222	7.022021
4.426907598	7.456849
6.149304183	7.720878
8.1605565	8.467081
13.57523997	8.574062
19.90443087	8.908466
25.80049296	9.424868
36.0227186	9.595965
46.30367755	9.746989
46.30367755	9.746989

3. Colocam-se 7.8 mg de um adsorvente sólido numa câmara de reacção. Faz-se vácuo no sistema e enche-se com CO (g) a uma pressão de 3.0 kPa. O sólido adsorve 0.19 mg de CO(g). Repete-se a experiência à pressão $p_{CO} = 26 \text{ kPa}$ e determina-se que 0.44 mg de CO foram adsorvidos. Calcule a constante de equilíbrio da reacção de adsorção.

Resolução do Problema 5.1

O modelo de adsorção de Langmuir explica a adsorção, assumindo que um adsorbato comporta-se como um gás ideal em condições isotérmicas.

Sabe-se que as taxas de adsorção e de desorção são dadas por, respetivamente:

$$r_{ad} = \kappa_{ad}[A_g][S]$$

$$r_d = \kappa_d[A_{ad}]$$

onde $[A_g]$ é a concentração de A sobre a superfície, $[S]$ é a concentração de *free sites* por m^2 , $[A_{ad}]$ é a concentração de A adsorvido por m^2 e κ_{ad} e κ_d são as constantes de adsorção direta e de reação inversa de desorção.

Tal como já foi referido, S representa os *free sites*, e por isso, pode-se substituir $[S]$ por $(1 - \theta)$. Pode-se fazer esta substituição pois θ representa a fração de cobertura da superfície e fazendo $(1 - \theta)$ tem-se a fração de superfície que está livre. Já em relação a $[A_{ad}]$, vai-se substituir apenas por θ pois está se a considerar que a concentração de moléculas A na superfície é bastante alta, e por isso θ também o é de igual forma. Logo, tem-se que:

$$r_{ad} = \kappa_{ad}[A_g][S] \Leftrightarrow r_{ad} = \kappa_{ad}[A_g](1 - \theta)$$

$$r_d = \kappa_d[A_{ad}] \Leftrightarrow r_d = \kappa_d\theta$$

Em equilíbrio, considera-se que $r_{ad} = r_d$. Por isso, tem-se que:

$$\kappa_{ad}[A_g][S] = \kappa_d[A_{ad}] \Leftrightarrow \frac{\kappa_{ad}}{\kappa_d} = \frac{[A_{ad}]}{[A_g][S]}$$

Considerando que $\frac{\kappa_{ad}}{\kappa_d} = K_{eq}^A$, que $[S_0] = S_0/2$ e que $[S_0] = [S] + [A_{ad}]$, então substituindo na equação em cima tem-se que:

$$[S_0] = [S] + [A_{ad}] \Leftrightarrow [S_0] = \frac{[A_{ad}]}{[A_g]K_{eq}^A} + [A_{ad}] \Leftrightarrow [S_0] = \frac{1 + [A_g]K_{eq}^A}{[A_g]K_{eq}^A}[A_{ad}]$$

Como no enunciado é pedida a fração de cobertura da superfície θ e como $\theta = \frac{[A_{ad}]}{S_0}$, então:

$$\theta = \frac{[A_g]K_{eq}^A}{1 + [A_g]K_{eq}^A}$$

Resolução do Problema 5.2

No final da alínea anterior, obteve-se que:

$$\theta = \frac{[A_g]K_{eq}^A}{1 + [A_g]K_{eq}^A}$$

Mas como se fez inicialmente, vai-se considerar que $[A_{ad}]$ pode ser substituído por θ , e que por isso a isotérmica de Langmuir fica:

$$[A_{ad}] = \frac{[A_g]K_{eq}^A}{1 + [A_g]K_{eq}^A}$$

Colocando os valores dados na tabela fornecida pelo enunciado de forma a mostrar esta isotérmica de Langmuir, tem-se que:

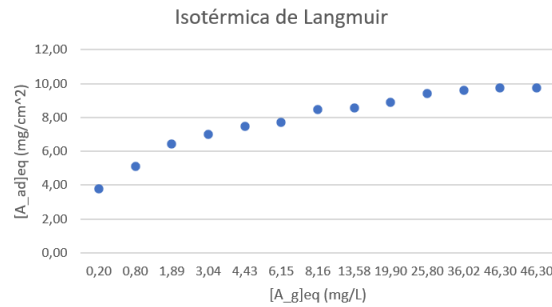


Figure 4: Gráfico que relaciona $[A_{ad}]_{eq}$ em função de $[A_g]_{eq}$

Ora, daqui pretende-se calcular a constante de equilíbrio da reação de adsorção de A. Para isso, vai-se rearranjar a equação de cima de forma a obter uma equação da reta linear para depois se calcular a regressão linear do gráfico. Portanto vai-se ter que:

$$\begin{aligned} [A_{ad}] &= \frac{[A_g]K_{eq}^A}{1 + [A_g]K_{eq}^A} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A_{ad}]} &= \frac{1 + [A_g]K_{eq}^A}{[A_g]K_{eq}^A} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A_{ad}]} &= \frac{1}{[A_g]K_{eq}^A} + 1 \end{aligned}$$

Logo, tem-se que a equação da reta terá a forma de $\frac{1}{[A_{ad}]} = \frac{1}{[A_g]K_{eq}^A} + 1$.

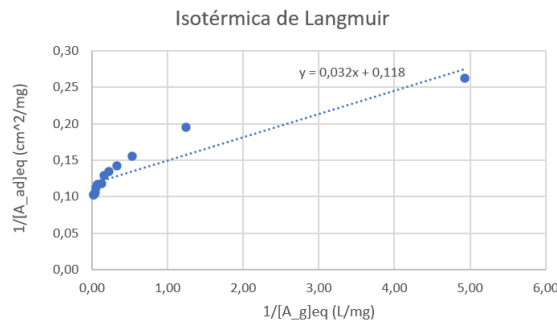


Figure 5: Gráfico que relaciona $[A_{ad}]_{eq}$ em função de $[A_g]_{eq}$ e a respetiva regressão linear

Por isso, fica-se com:

$$\frac{1}{K_{eq}^A} = 0,032 \Leftrightarrow K_{eq}^A \approx 31,25$$

Resolução do Problema 5.3

Na alínea anterior, chegou-se à conclusão que:

$$\frac{1}{[A_{ad}]} = \frac{1}{[A_g]K_{eq}^A} + 1$$

Mas no enunciado desta última alínea, não se fala em concentrações, fala-se em massas e a frações de massas que foram adsorvidas a certas pressões. Sabe-se que $[A_g]$ é proporcional à pressão p que se submete o gás. Sabe-se também que por sua vez $\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{m}{x}$, onde x é a massa do soluto que vai ser adsorvida e m é a massa que é adsorvida.

Substituindo e rearranjando então a equação, tem-se que:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{x} + \frac{1}{K_{eq}^A x P}$$

Tal como anteriormente, verifica-se que se está perante uma equação de uma reta linear. Para isso, irá-se utilizar os pares de valores fornecidos no enunciado, que são os seguintes:

- $p_1 = 3kPa = 3.0 \times 10^{-2}bar$ e $m_1 = 19mg$;
- $p_2 = 26kPa = 26.0 \times 10^{-2}bar$ e $m_2 = 44mg$.

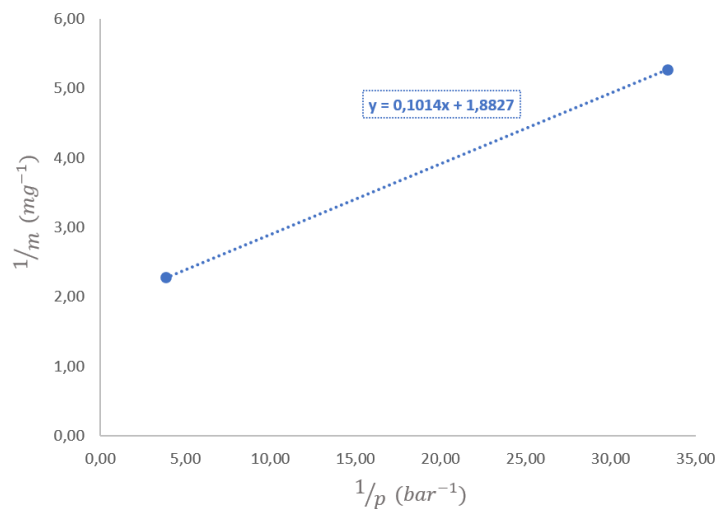


Figure 6: Gráfico que relaciona $1/m$ em função de $1/p$ e a respetiva regressão linear

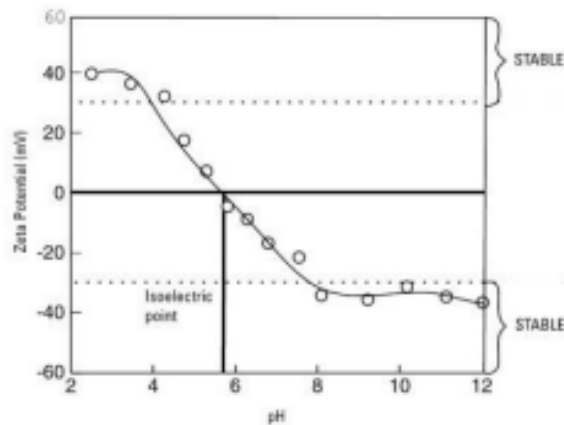
Daqui, retira-se então que:

$$\frac{1}{x} = 1.88mg^{-1}$$

$$\frac{1}{K_{eq}^A x} = 0.1014 \Leftrightarrow \frac{1}{K_{eq}^A} = 0.1014 \cdot x \Leftrightarrow K_{eq}^A = \frac{1}{0.1014 \cdot \frac{1}{1.88}} \Leftrightarrow K_{eq}^A \approx 18.4bar^{-1}$$

Problema 7: O potencial zeta

1. Algumas moléculas, como as proteínas, são anfotéricas, isto é, contêm simultaneamente grupos ácidos e básicos. A figura seguinte mostra o potencial zeta em função do pH para um desses compostos. Explique as diferentes regiões da figura.



2. Seria possível estabilizar o potencial zeta ao pH? Como e porquê?

Resolução do Problema 7.1

O **Potencial Zeta** é a diferença de potencial entre os limites de fase entre os sólidos e os líquidos. Num sistema coloidal, é a diferença de potencial entre a superfície de cada coloide e da sua suspensão líquida. É também considerado como uma medida da repulsão ou da atração eletrostática entre as partículas do mesmo, sendo por isso que se pode dizer que o mesmo dá uma indicação da estabilidade do mesmo, ou seja, quando as partículas que estão em suspensão tiverem:

- se o valor absoluto do **Potencial Zeta for elevado**, as mesmas terão tendência a repelirem-se e não se vão aglomerar (logo, implica uma dispersão mais estável);
- se o valor absoluto do **Potencial Zeta for baixo**, as partículas irão se agregar e vão coagular-se (logo, implica uma instabilidade coloidal e isso sim é que leva à agregação).

Isto pode ser explicado pelo facto de que quanto maior o Potencial Zeta, é mais provável que a suspensão seja estável e por isso as partículas, que estão carregadas, se repelem umas às outras e essa força supere as Forças de Van der Waals, que como se sabe promovem a agregação.

Um dos fatores mais importantes que afetam o Potencial Zeta é o **pH**, e afeta quando os grupos na superfície são ionizáveis. Ora, a alteração do PH de uma solução, implica a alteração do Potencial Zeta da partícula em suspensão. Em se for adicionada à partícula em suspensão com um Potencial Zeta negativo:

- uma base alcalina, a carga negativa da partícula tende a aumentar;

- um ácido, será alcançado um ponto em que esta carga da partícula é neutralizada. Mas se se continuar a adicionar ácido (para lá do ponto referido), pode-se causar também um acumular de carga positiva na partícula.

Este ponto, que se referiu no segundo ponto, é chamado de **Ponto Isoelétrico**. É neste ponto que o sistema coloidal é menos estável, pois é mais provável que aconteça a agregação.

Olhando agora para o gráfico dado no enunciado, e tendo em conta o que já foi referido antes, pode concluir o seguinte:

- quando o Potencial Zeta tem um valor absoluto superior a $30mV$, conclui-se que nestas duas regiões a suspensão é estável, ou seja, nas regiões em que o pH é menor do que 4 (quando se tem uma maior carga negativa na partícula) e maior do 8 (quando se tem uma maior carga positiva na partícula), aproximadamente;
- já na região que está entre os valores de pH iguais a 4 e 8, encontra-se a zona onde a suspensão é instável, contendo o ponto isoelétrico perto do valor do pH de 6.

Resolução do Problema 7.2

Tal como referido na alínea anterior, o pH é um dos fatores que influencia o Potencial Zeta. Ora, é possível estabilizar o Potencial Zeta ao pH. Mas isto apenas é possível quando o pH é inferior a 4 ou superior a 8, pois só aqui é que as partículas não se agregam (isto porque existem um excesso carga, ou positiva ou negativa, dependendo do intervalo que se está a referir, que vai fazer com que haja uma força entre as cargas, superior à força de Van der Waals).

Problema 8: Electroforese, electro-osmose e potencial de streaming

1. Partículas coloidais de raio $1.0\mu m$ estão dispersas numa solução aquosa de cloreto de sódio, 0.10 M, a $25^\circ C$. O potencial zeta é $\zeta = 10mV$. Suponha-se que a diferença de potencial entre os dois eléctrodos seja de 10 V, e que estes se encontram separados de uma distância de 10 cm. Qual será a velocidade das partículas coloidais na solução? Considere que a viscosidade da solução é a da água pura ($\eta = 0.89 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$).
2. Um tubo capilar de vidro, com 4.5 cm de comprimento, que está cheio de NaCl(aq) a $25^\circ C$, é colocado entre dois eléctrodos com uma diferença de potencial de 9 V. Verifica-se que a solução se move na mesma direcção e sentido do campo E a uma velocidade de 0.66 mm/min. Qual é o potencial zeta?
3. Coloca-se um tubo capilar ($r = 300 \mu m$, $l = 1 \text{ cm}$, $\zeta = -80mV$) numa solução 1.0 mM de NaCl(aq). A solução é empurrada através do capilar pela aplicação de uma pressão diferencial de 1 bar. Qual é o potencial resultante entre os extremos do capilar?

Resolução do Problema 8.1

A velocidade das partículas coloidais na solução vai ser dada por:

$$v = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E$$

Do enunciado sabe-se o seguinte:

- $\zeta = 10mV$;
- $\eta = 0.89 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot s$;
- $\varepsilon_r = 80$;
- $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$.

Logo, o que falta saber é o valor de E , ou seja, do campo elétrico. Sabe-se que o mesmo pode ser dado por:

$$E = \frac{V}{d}$$

Como pelo enunciado sabe-se que $V = 10V$ e $d = 10cm = 0.1m$. Por isso,

$$E = \frac{V}{d} \Leftrightarrow E = \frac{10V}{0.1m} \Leftrightarrow E = 100 \text{ V/m}$$

Mas antes de calcular a velocidade, tem que se verificar a condição $R \gg 1/\kappa$.

Ora, sabe-se que a solução é com partículas coloidais de raio $R = 1.0\mu m$, dispersas numa solução aquosa de $0.10M$ a $25^\circ C$. Portanto, obtendo-se o comprimento de Debye e o seu inverso:

$$\kappa = \sqrt{\frac{q^2 \sum_{i=1}^n C_i Z_n^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}} \Leftrightarrow \kappa \approx 7.32 \times 10^8 \text{ m}^{-1} \Rightarrow 1/\kappa \approx 1.366 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Logo, confirmamos que efetivamente $R \gg 1/\kappa$, podendo então calcular a velocidade ficando com:

$$v = \frac{80 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \cdot 10 \times 10^{-3}}{0.89 \times 10^{-3}} \cdot 100 \Leftrightarrow v = 7.96 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

Resolução do Problema 8.2

Do enunciado sabe-se o seguinte:

- o comprimento do tubo é $d = 4.5cm = 0.045m$;
- a temperatura é de $25^\circ C$;
- a diferença de potencial entre os elétrodos é de $V = 9V$;
- a velocidade da solução é de $v = 0.66 \text{ mm/min} = 0.66 \times 10^{-3} \text{ m/min} = 0.000011 \text{ m/s}$

Da alínea anterior, sabe-se que $v = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E$ e que $E = V/d$. Então, substituindo e rearranjando a equação, fica-se com um potencial zeta igual a:

$$\zeta = -\frac{v\eta d}{\varepsilon_r \varepsilon_0 V} \Leftrightarrow \zeta = -\frac{0.000011 \cdot 0.89 \times 10^{-3} \cdot 0.045}{80 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \cdot 9} \Leftrightarrow \zeta = -0.0691V$$

Resolução do Problema 8.3

O potencial resultante entre os extremos do capilar, vai ser dado por:

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_E} \Delta p$$

Mas para usar esta fórmula, primeiro tem de se verificar a condição $\exp(Ze\zeta/2KT) \ll \kappa r$.

Do enunciado, sabe-se que:

- do tubo: $r = 300\mu m$, $l = 1cm$, $\zeta = -80mV$;
- variação de pressão de $\Delta p = 1bar = 1 \times 10^5 Pa$;
- solução aquosa de $1.0mM$ de NaCl.

Portanto, primeiro vai-se começar por verificar a condição descrita em cima:

$$\kappa r = \sqrt{\frac{q^2 \sum_{i=1}^n C_i Z_n^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}} r \Leftrightarrow \kappa r = \sqrt{\frac{(1.6 \times 10^{-19})^2 \cdot 1 \times 10^{-3} \cdot 6.02 \times 10^{23}}{80 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \cdot 1.381 \times 10^{-23} \cdot 300 \cdot 10^{-3}}} \cdot 300 \times 10^{-6} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \kappa r = 21745.3$$

$$\exp(Ze\zeta/2kT) = \exp(1 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \cdot (-80 \times 10^{-3}) / 2 \cdot 1.381 \times 10^{-23} \cdot 300) \approx 0.21336$$

Comparando os dois resultados, verifica-se que efetivamente $\exp(Ze\zeta/2KT) \ll \kappa r$. Logo, pode-se usar a equação do potencial descrita em cima.

Analisando essa mesma equação, verifica-se que falta apenas saber o valor da condutividade da solução K_E . Para isso, recorreu-se ao seguinte gráfico:

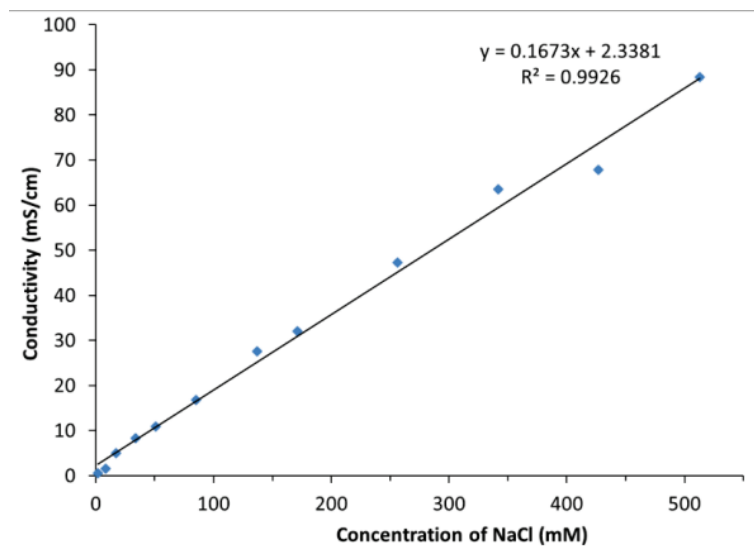


Figure 7: Gráfico da Condutividade do NaCl aquoso para várias concentrações de NaCl

Pelo gráfico retira-se que: $K_E = 0.234 \text{ S/m}$.

Substituindo os valores na equação do potencial, tem-se que o potencial resultante entre os extremos do capilar são:

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_E} \Delta p \Leftrightarrow \Delta V = \frac{80 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \cdot (-80 \times 10^{-3})}{0.89 \times 10^{-3} \cdot 0.234} \cdot 1 \times 10^5 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta V \approx -0.02720V \approx -27.20mV$$

Problema 10: A concentração de coagulação crítica

1. Qual é a concentração de coagulação crítica (ccc) em mol/L para uma solução de NaCl(aq) a $25^\circ C$ no caso de um colóide formado pelas mesmas partículas coloidais do problema anterior?
2. Se o potencial de superfície das partículas coloidais passar para $\Psi' = 15mV$ o valor da ccc aumenta ou diminui em relação a b)? Justifique a resposta.
3. Qual seria a consequência para a ccc de aumentar a temperatura do colóide para $350K$?

Resolução do Problema 10.1

A **Concentração de Coagulação Crítica (ccc)** é a concentração mínima de eletrólito para induzir a desestabilização da dispersão coloidal. Mas para fazer o seu cálculo, primeiro é necessário calcular o valor de γ . Sabe-se que é dado por:

$$\gamma = \tanh\left(\frac{Ze\Psi}{4KT}\right)$$

Portanto, calculando o valor de γ , tem-se que do exercício P9: *solução aquosa de NaCl, 5mM a $25^\circ C$ em que as partículas coloidais têm de raio $R = 100nm$ e potencial de superfície $\Psi = 27mV$. A constante de Hamaker é $H = 5 \times 10^{-20} J$. A constante dielétrica da água é $\varepsilon_r = 78.54$.*

Logo, daqui retira-se que:

$$\gamma = \tanh\left(\frac{Ze\Psi}{4KT}\right) \Leftrightarrow \gamma = \tanh\left(\frac{1 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \cdot 27 \times 10^{-3}}{4 \cdot 1.381 \times 10^{-23} \cdot 300}\right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \gamma \approx 0.254296$$

Ora, como $\gamma < 1$, então temos que ccc vai ser dada dada pelo seguinte:

$$ccc = \frac{400KT(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^3 \Psi^4}{Z^2 e^2 H^2}$$

Substituindo pelos valores corretos, tem-se que:

$$ccc = \frac{400 \cdot 1.381 \times 10^{-23} \cdot 300 \cdot (78.54 \cdot 8.85 \times 10^{-12})^3 \cdot (27 \times 10^{-3})^4}{1^2 \cdot (1.6 \times 10^{-19})^2 \cdot (5 \times 10^{-20})^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow ccc \approx 4.61 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

Passando agora para as unidades pedidas no enunciado, tem-se que a concentração de coagulação crítica é igual a:

$$ccc \approx 4.61 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \Leftrightarrow ccc \approx 4.61 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.02 \times 10^{23}} \right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow ccc \approx 0.007657 \text{ mol/L}$$

Resolução do Problema 10.2

Olhando para alínea anterior e substituindo agora o Ψ por este novo valor, verifica-se que efetivamente a aproximação para calcular ccc continua a ser a mesma (pois γ continua menor do que 1). Mas como, pela equação, ccc é diretamente proporcional a Ψ^4 , então se o potencial de superfície das partículas coloidais diminuir, então por consequência a concentração de coagulação crítica também diminuirá. Mas isto também pode ser explicado pelo facto de que com a diminuição do potencial de superfície, menor será a repulsão eletrostática entre as partículas, e por isso mais estável se torna a solução, ficando assim a concentração de coagulação crítica mais baixa.

Resolução do Problema 10.3

Como se vê pelas fórmulas da primeira alínea, verifica-se que ccc é diretamente proporcional à temperatura T . Logo, se T for aumentada, então ccc também irá aumentar de igual proporção.

Problema 13: Biossensores: curva de calibração e casos de estudo

1. Explique e descreva as diferentes regiões da curva de calibração de um biossensor apresentada na figura abaixo:



2. O que são os testes “Gold Standard” e para que servem?
3. Descreva um biossensor actualmente usado para análises clínicas, indicando o elemento de bioreconhecimento, o método de transdução, e outras características que lhe pareçam importantes.

Resolução do Problema 13.1

No enunciado desta alínea, é apresentada uma curva de calibração, onde se vê a resposta do biossensor em volts, em função da intensidade da Luz que incide no mesmo.

Como primeira região, tem-se a **Dark Area**, que se estende entre o ponto inicial, que é quando não há qualquer tipo de intensidade da luz, e o ponto que na imagem é chamado de *Noise Equivalent Exposure*. Aqui, a intensidade de luz, que está no intervalo descrito, que está a incidir ainda não é suficiente para o biossensor “trabalhar correntemente”, ou seja, da forma pretendida. Se o biossensor em questão fosse ideal, nesta região a voltagem seria igual a zero volts, mas acontece que existe ruído e interferências. Daí que a saída do mesmo não é zero volts, mas também é um valor baixo e imprevisível.

Ora, no gráfico dado não aparece mas no ponto descrito como *Noise Equivalent Exposure*, pode-se dizer que existe o **Limite de Quantificação** ou **LoQ**. Este limite dita quando o sinal passa a responder linearmente, ou seja, onde este já não é imprevisível ou aleatório, como na *Dark Area*, e passa a ser quantificado com exatidão e precisão, como na região seguinte: a **Linear Area**. Este limite também corresponde à concentração mínima de analito que consegue ser detetado quantitativamente com precisão e exatidão.

Ora, como se observa no gráfico, após o ponto *Noise Equivalent Exposure*, tem-se a região **Linear Area**. Tal como foi dito em cima, passou-se a ter uma relação linear entre a saída do biossensor em questão e a intensidade da luz incidente no mesmo. Efetivamente, é nesta região que se pode dizer que o mesmo “trabalha” e estende-se até ao ponto descrito como **Saturation Equivalent Exposure**. É também nesta região que se pode verificar algumas características típicas dos biossensores tais como a linearidade, sensibilidade e estabilidade do mesmo. Também se pode denominar o intervalo, entre os pontos em que o sinal se torna linear e até ao ponto de saturação, como *Gama Dinâmica*.

Como referido em cima, esta *Linear Area* estende-se até ao ponto descrito como **Saturation Equivalent Exposure**. Ora, pode-se observar que a partir deste último ponto, a resposta do biossensor deixa de ser linear, e por isso pode-se dizer que o mesmo “deixou de trabalhar corretamente”. A esta última região chama-se de **Saturation Area**. É bastante importante e pode-se afirmar que sem a mesma não se está perante um biossensor. Ela acontece devido ao facto de que o biossensor apresenta um bioreconhecimento limitado, que depende obviamente da quantidade de “sondas” que existem na superfície do recetor (que é um número finito). No momento em que todas estas “sondas” estão ocupadas pelas moléculas alvo, não há mais nenhuma para se “ligar” a estas moléculas, daí que o biossensor não consegue medir mais nada e assim atinge-se a saturação.

Resolução do Problema 13.2

Os testes **Gold Standard** são os melhores exames de diagnóstico disponíveis em condições razoáveis, não necessariamente os mais eficientes. São basicamente o método utilizado para se obter um diagnóstico definitivo e são também utilizados para se definir o verdadeiro estado da doença, com o qual os resultados de um novo teste de diagnóstico são comparados.

Concluindo, são testes de referência clínicos, na qual existe para cada doença um, e servem para testar os resultados de um biossensor antes mesmo deste chegar ao mercado.

Resolução do Problema 13.3

Um biossensor atualmente usado para análises clínicas é o biossensor usado para detetar o nível da glicose no sangue. Este é vital no controlo da doença *Diabetes*.



Figure 8: Exemplo de um Biossensor usado para detetar a Glicose no sangue de um indivíduo

Tal como o nome do biossensor indica, aqui o **analyte** será a **Glicose** pois é a substância que se quer identificar e medir.

Aqui, os elementos de Biorreconhecimento são umas enzimas específicas, que são proteínas, e que podem ser a GOx, a GDH-NAD e a GDH-FAD, por exemplo (variam de biossensor para biossensor, obviamente). São estas enzimas que vão reconhecer o analyte e permitir a sua medição.

Ora, este tipo de biossensores são eletroquímicos que têm por base as muitas reações químicas que produzem ou consomem electrões, que por sua vez provocam uma alteração eléctrica nas propriedades da solução podendo ser usadas como parâmetros de medição, sendo neste caso a corrente eléctrica. A corrente eléctrica produzida irá ser proporcional à concentração do analyte e vai ser independente das enzimas usadas no biorreconhecimento.

Explicando melhor o **Método de Transdução**, o que vai acontecer é que vai haver a conversão do reconhecimento num sinal mensurável. Basicamente, tem-se um eléctrodo que irá reagir eletroquimicamente com o analyte, sendo transformado num sinal de corrente eléctrica, que irá ser processado e apresentado ou num visor do medidor de glicose usado (como se vê na figura em cima) ou então num recetor de um monitor de glicose contínuo, por exemplo.