

# Polarimetria

M. E. MINAS DA PIEDADE \*

Nesta secção do Química abordar-se-ão técnicas experimentais a um nível introdutório. A Polarimetria, que se descreve no presente número, faz parte de um conjunto de técnicas incluídas nas Acções de Formação em Métodos Instrumentais de Análise, destinadas a professores do ensino secundário, levadas a cabo pela SPQ em Outubro de 1992, na Escola Fonseca Benevides. Planeia-se ir descrevendo nos próximos números desta rubrica as restantes técnicas apresentadas nessas Jornadas.

M.E.M.P.

Quando um feixe de luz *polarizada linearmente* atravessa substâncias *opticamente activas* a sua direcção de polarização roda de um certo ângulo. O sentido e a grandeza da rotação (*poder rotatório óptico*) são característicos de uma dada substância e podem ser determinados com um *polarímetro*. O conhecimento do poder rotatório óptico permite identificar substâncias, determinar a quantidade em que estão presentes numa solução e contribuir para a sua caracterização estrutural. Este texto aborda resumidamente os princípios e as aplicações mais importantes da *polarimetria* em Química.

## LUZ POLARIZADA LINEARMENTE

A luz comum pode ser descrita como um feixe de ondas electromagnéticas. A cada uma destas ondas está associado um campo eléctrico,  $\vec{E}$ , que oscila, com uma frequência fixa, num plano perpendicular à direcção de propagação (Figura 1a), de modo que a amplitude de oscilação de  $\vec{E}$  se encontra igualmente distribuída pelos planos que contêm a direcção de propagação do feixe (Figura 1b).

Para explicar a existência de luz polarizada é costume invocar o facto de o campo eléctrico associado a um feixe luminoso ser uma grandeza vectorial podendo ser resolvido em duas componentes,  $\vec{E}_x$  e  $\vec{E}_y$ . Admite-se ainda que qualquer destas pode oscilar independentemente à mesma frequência do campo  $\vec{E}$ . Desde que  $\vec{E}_x$  e  $\vec{E}_y$  se

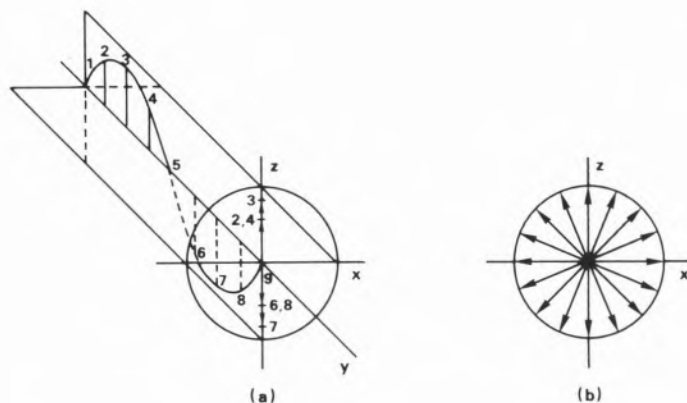


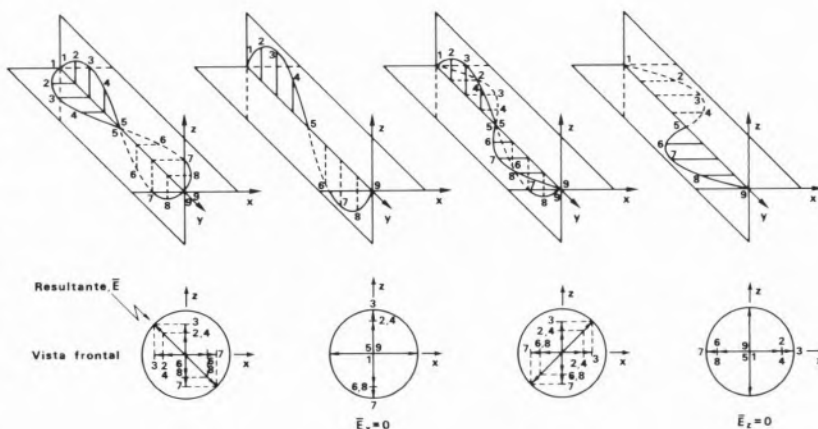
Figura 1 — Amplitude do campo eléctrico associado a um feixe de luz monocromático não polarizado. Em (a) mostra-se a componente de um feixe de luz não polarizada. Neste tipo de radiação, existem infinitos componentes cuja projecção no círculo dá origem à vista frontal representada em (b).

encontrem em fase, isto é, desde que as oscilações segundo os eixos dos x e dos y atinjam os seus máximos e mínimos no mesmo instante, o vector  $\vec{E}$  oscilará ao longo de uma linha recta no plano perpendicular à direcção de propagação do feixe (Figura 2). Quando um feixe luminoso é constituído por ondas em que  $\vec{E}$  oscila segundo uma única direcção diz-se que a luz está *polarizada linearmente* (também se emprega o termo polarizada segundo um plano). Se  $\vec{E}_x$  e  $\vec{E}_y$  não oscilarem em fase mas a desfasagem for constante, em vez de polarização linear observa-se polarização circular ou polarização elíptica (Figura 3). Estes outros tipos de

polarização podem ser aplicadas em estudos de dicroísmo circular, um método experimental que não será aqui abordado [1].

Certos materiais, como os filtros *Polaroid*, apenas são transparentes à luz polarizada segundo uma direcção especial, conhecida por *eixo óptico* do material. Se um feixe de luz não polarizada for observado através de um par de filtros *Polaroid* (Figura 4), verifica-se que a intensidade luminosa é máxima quando os respectivos eixos ópticos estão paralelos (posição de transmissão máxima,  $a'b'$ ) e mínima quando se dispõem perpendicularmente (posição de extinção). É este fenómeno que está na base do funcionamento de um *polarímetro*.

Figura 2 — Quatro exemplos de luz polarizada linearmente.



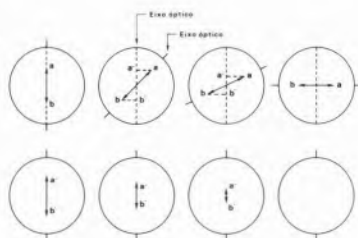


Figura 4 – Interação da luz com um par de discos polarizadores. O eixo óptico de um dos discos está indicado a cheio e o do outro a tracejado.  $a$  é a amplitude da onda incidente e  $a'$  a amplitude da onda transmitida.

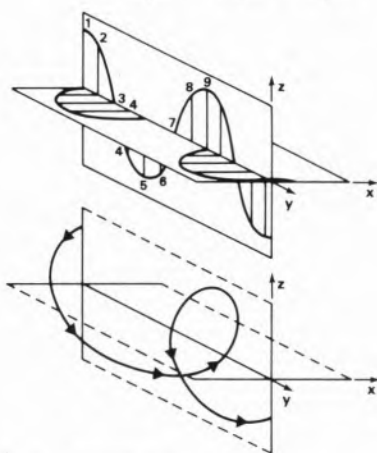


Figura 3 – Luz polarizada circularmente.

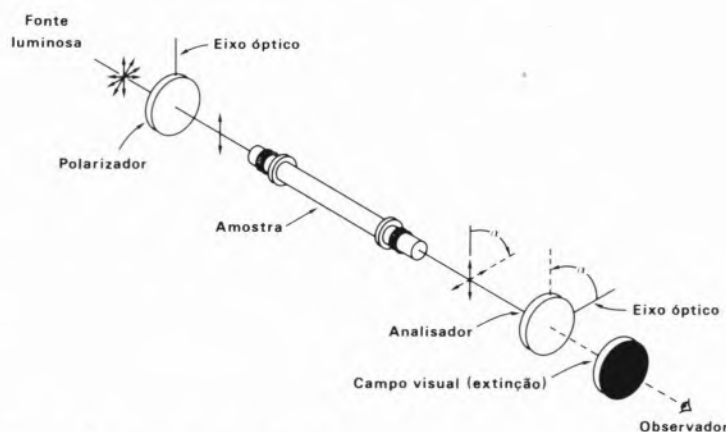


Figura 5 – Componentes básicos de um polarímetro.

## POLARÍMETRO

Os componentes principais de um polarímetro são (Figura 5): uma fonte de luz monocromática não polarizada, um polarizador, uma célula contendo a amostra, um analisador e um detector. Os polarímetros mais comuns, trabalham com luz visível e, neste caso, a detecção é visual. A polarimetria não está no entanto limitada à zona do visível, existindo aparelhos adequados a outras zonas do espectro electromagnético [2]. À saída da fonte, a luz ainda não polarizada encontra o polarizador, fixo, de onde emerge polarizada linearmente. Em seguida, atravessa a amostra e, se esta não for opticamente activa, o plano de polarização da luz permanece inalterado. A intensidade,  $I$ , do feixe transmitido pelo analisador varia de acordo com a lei de Malus [2,3,4]:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha \quad (1)$$

sendo  $I_0$  a intensidade do feixe incidente e  $\alpha$  o ângulo formado pelos eixos ópticos do polarizador e do analisador. Nestas condições, observa-se extinção quando o eixo óptico do analisador estiver perpendicular ao do polarizador (Figura 6). Colocando uma amostra opticamente activa entre o polarizador e o analisador, a direcção de polarização da luz que sobre ela incide altera-se e, para que se verifique nova extinção, é necessário rodar o analisador. Solidária com este, existe uma escala que permite medir o

ângulo de rotação em relação à posição inicial.

A detecção visual da posição de extinção é pouco precisa pois a variação da intensidade luminosa transmitida pelo analisador por grau de rotação é mínima nessa zona (Figura 6). Para evitar este inconveniente os polarímetros dispõem geralmente de um sistema de penumbra, ou isofotoestático [2,3], em vez de um polarizador simples. O princípio de funcionamento de um sistema de penumbra pode ser explicado com o auxílio das Figuras 7 e 8. Na Figura 7 está representado um prisma de Jellett-Cornu, um dos vários dispositivos de penumbra disponíveis. Este é constituído por dois prismas polarizadores de luz colocados lado a lado, formando os respectivos eixos ópticos um ângulo de  $45^\circ$ . Quando a luz emitida pela fonte atravessa este sistema de prismas geram-se dois feixes polarizados, com as direcções de polarização a  $45^\circ$ . O campo visual (tornado circular com o auxílio de um diafragma) fica assim dividido em duas zonas, sendo cada uma destas iluminada por um dos feixes. Rodando o analisador produz-se a extinção total do feixe emergente de um dos prismas quando os eixos ópticos do analisador e desse prisma se encontram a  $90^\circ$ . O campo visual do segundo prisma permanecerá iluminado (Figura 8).

Voltando a rodar o analisador de  $45^\circ$  em relação à posição anterior, verifica-se a situação inversa (Figura 8). Para uma dada posição do analisador a intensidade das duas metades do

campo visual será igual e é esta *posição de penumbra* que se toma como referência para leitura da rotação (Figura 8). O dispositivo de penumbra permite melhorar a sensibilidade das leituras pois a detecção deixa de se efectuar numa das extremidades da curva representada na Figura 6; e, por outro lado, a comparação simultânea de duas intensidades é mais fácil para o olho humano.

A necessidade de utilização de luz monocromática nos polarímetros prende-se com o facto de a rotação óptica variar com o comprimento de onda [1,2]. Esta variação está na base da construção de um outro tipo de aparelhos, os espectropolarímetros, que não serão aqui abordados [2]. De entre as várias fontes disponíveis, a mais comum é, sem dúvida, a lâmpada de vapor de sódio, acompanhada por um sistema de filtragem que permite isolar o duplete da risca D ( $\lambda=589.0$  e  $589.6$  nm).

## ROTAÇÃO ESPECÍFICA

A rotação da luz polarizada linearmente por substâncias opticamente activas mede-se em graus e representa-se normalmente por  $\alpha$ .  $\alpha$  depende de vários factores como a temperatura,  $T$ , a distância percorrida no interior da amostra (percurso óptico),  $l$ , a concentração,  $C$ , e, conforme acima referido, depende também do comprimento de onda da radiação incidente,  $\lambda$ . Para tornar possível a comparação entre o poder rotatório de substâncias

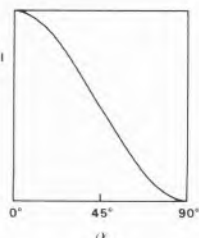


Figura 6 – Variação da intensidade luminosa transmitida pelo analisador com o ângulo entre a direcção de polarização da luz incidente e a direcção de extinção do analisador.

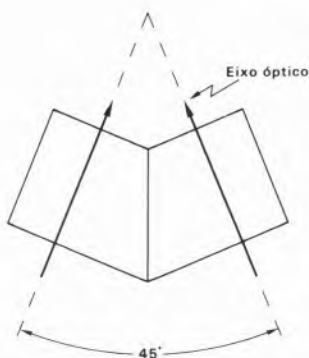


Figura 7 – Sistema de penumbra com um ângulo de 45° entre os eixos ópticos dos dois prismas.

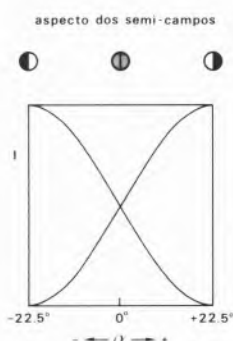


Figura 8 – Variação típica da intensidade luminosa observada em cada semi-campo com a rotação do analisador, para um sistema de penumbra com um ângulo de 45° entre os eixos ópticos dos dois prismas.

diferentes é costume definir a rotação específica ou o poder rotatório específico,  $[\alpha]_D^T$ , dado pela equação 2:

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{lC} \quad (2)$$

Nesta equação,  $\alpha$  é a rotação observada, expressa em graus,  $l$  é o percurso óptico em dm e  $C$  a concentração em g cm<sup>-3</sup>. A rotação específica só é independente da concentração do soluto para soluções muito diluídas. Assim, é geralmente necessário indicar a concentração correspondente a um dado valor de  $[\alpha]_D^T$ , para que este possa ser usado na identificação de uma substância. No caso de um líquido puro, a concentração  $C$  é substituída na equação 2 pela densidade. A rotação específica é normalmente referida à risca D do sódio e a T=20 °C, sendo representada por  $[\alpha]_D^{20}$ . Por convenção, a rotação no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio (levógira ou  $l$ ) é negativa; a rotação no sentido inverso (dextrógira ou  $d$ ) é positiva. A rotação

específica de inúmeras substâncias opticamente activas encontra-se compilada, por exemplo, na referência [5].

A variação da rotação específica com a temperatura é aproximadamente linear, podendo, no entanto, o declive desta variação diferir consideravelmente de substância para substância. Por exemplo, a rotação específica de uma solução de ácido tartárico pode variar cerca de 10% por grau celsius. No caso da sacarose, essa variação é inferior a 0.1% por grau. Uma outra medida da rotação, que também por vezes se emprega, é a rotação molar,  $[M]$ , dada pela equação 3:

$$[M] = \frac{M[\alpha]}{100} \quad (3)$$

onde  $M$  representa o peso molecular.

## APLICAÇÕES DA POLARIMETRIA

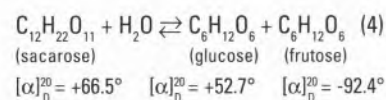
**Análise Qualitativa.** A rotação específica é uma propriedade característica de uma substância opticamente activa, que pode ser utilizada para a identificar, tal como o ponto de ebulição, o ponto de fusão, ou o índice de refração. A polarimetria tem sido bastante utilizada na identificação de substâncias opticamente activas como alguns aminoácidos, esteróides, alcalóides e hidratos de carbono.

**Determinação Estrutural.** [6] Neste tipo de aplicação mede-se a variação de rotação óptica que acompanha uma dada transformação química. A partir deste dado, e utilizando correlações empíricas estrutura-rotação, estabelecidas com base em compostos bem caracterizados, pode obter-se informação estrutural sobre um composto desconhecido. Este método tem sido particularmente usado para estudar a estrutura química de esteróides e hidratos de carbono.

**Análise Quantitativa.** As medidas polarimétricas podem ser utilizadas para analisar quantitativamente compostos opticamente activos. Para isso recorre-se a curvas de calibração empíricas do tipo rotação-concentração. Muitos polarímetros permitem efectuar leituras directas da concentração de um hidrato de carbono utilizando a Escala Internacional dos Açúcares.

**Cinética Química.** O doseamento quantitativo de compostos opticamente activos pode também ser utilizado em estudos não estritamente

analíticos como, por exemplo, na determinação da velocidade de uma reacção. Um exemplo clássico deste tipo de aplicação é o estudo cinético da hidrólise da sacarose em meio ácido:



Esta reacção ocupa um lugar de destaque na história da Química, pois considera-se que o estudo da sua velocidade realizado por Wilhelmy em 1850 [7] marcou o início da Cinética Química [8]. Inicialmente a solução contém apenas sacarose que é dextrógira ( $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$ ). Como o poder rotatório específico da glucose ( $[\alpha]_D^{20} = +52.7^\circ$ ) é inferior ao da frutose ( $[\alpha]_D^{20} = -92.4^\circ$ ), quando a reacção termina existe uma mistura levógira de frutose e glucose. O valor de rotação  $\alpha$  medido para a solução ao longo do tempo, reflecte a concentração de cada um dos componentes (equação 2) e pode assim ser utilizado para estudar a cinética desta reacção.

## REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*; Holt, Rinehart and Winston; New York, 1971.
- [2] *Physical Methods of Chemistry*, Part IIIC: Polarimetry; A. Weissberger, B. Rossiter eds.; Wiley-Interscience; New York, 1972.
- [3] H. Willard, L. Merrit, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.
- [4] Malus, E. L. *Mem. Soc. Arcueil*, **1**, (1808) 113.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Ed.; R. C. Weast ed.; CRC Press, Boca Raton, 1987-88.
- [6] *Treatise of Analytical Chemistry*; Volume 6, Part I; I. M. Kolthoff, E. B. Sandell eds.; Interscience; New York, 1965; Cap. 71.
- [7] L. Wilhelmy, *Ann. Physik. Chemie (Poggendorf)*, **81**, (1850) 413; *ibid.* 449.
- [8] H. Klostergaard, *J. Chem. Educ.*, **53**, (1976) 298.

\*Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex