

Prática 12 – Introdução a Polarimetria. Lei de Biot.

1) Objetivos da aula

Introdução a polarimetria. Determinação do poder rotatório específico de substâncias quirais utilizando a lei de Biot. Estudo envolvendo soluções de sacarose, açúcar invertido e aminoácidos.

2) Introdução

Em física, **polarização** é uma propriedade de ondas eletromagnéticas. Ao contrário de ondas mais familiares como as ondas aquáticas ou sonoras, as ondas eletromagnéticas são tridimensionais e a polarização é uma medida da variação do vetor do campo elétrico dessas ondas com o decorrer do tempo. A Polarimetria é a ciência da medição da polarização da luz.

A manifestação mais simples, para visualização, é a de uma onda plana, que é uma boa aproximação para a maioria das ondas luminosas. Numa onda plana as direções dos campos magnético e elétrico estão, em qualquer ponto, perpendiculares à direção de propagação. Simplesmente porque o plano é bidimensional, o vetor campo elétrico no plano num dado ponto do espaço pode ser decomposto em duas componentes ortogonais. Chamemos as componentes de x e y (segundo as convenções da geometria analítica). Para uma onda harmônica, onde a amplitude do vetor do campo elétrico varia senoidalmente, as duas componentes têm exatamente a mesma frequência. Contudo, estas duas componentes têm duas outras características que podem diferir. Em primeiro lugar, as duas componentes podem não ter a mesma amplitude. Em segundo, as duas componentes podem não ter a mesma fase, isto é, podem não alcançar os seus máximos e mínimos ao mesmo tempo, no plano fixo que temos por base.

Considerando a forma traçada num plano fixado pelo vetor campo **elétrico** à medida que uma onda plana o percorre, obtemos a descrição do *estado de polarização*. As imagens seguintes correspondem a alguns exemplos da propagação do vetor do campo elétrico (azul) no tempo, com as suas componentes x e y (vermelha/esquerda e verde/direita, respectivamente) e a forma desenhada pelo vetor no plano (roxo):

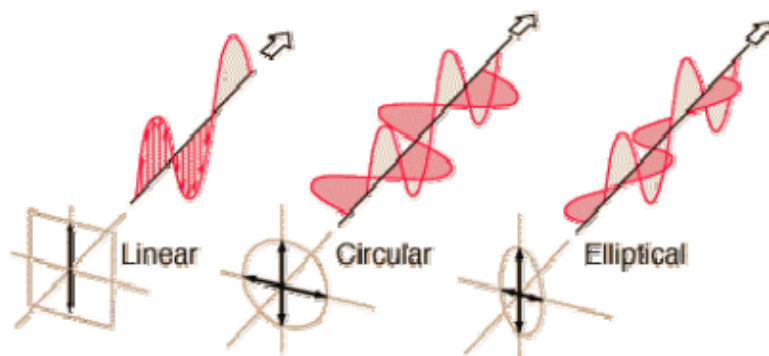


Fig.1. Tipos de polarização da luz. ver mais detalhes em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html>

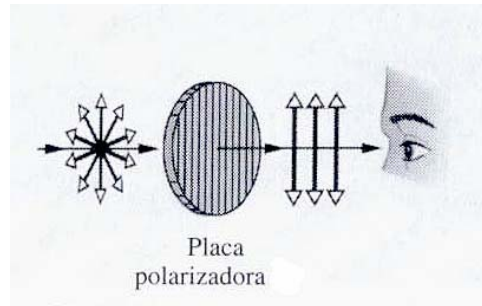
Considere em primeiro lugar o caso especial (esquerda), onde as duas componentes ortogonais estão em fase. Neste caso a intensidade das duas componentes é sempre igual ou proporcional a uma constante, daí que a direção do vetor campo elétrico resultante (vetor que resulta da soma destas duas componentes) irá sempre

redundar num segmento de reta no plano. Designamos este caso especial de polarização linear. A direção desta linha irá depender da amplitude relativa destas duas componentes. A direção pode ser em qualquer ângulo sobre o plano.

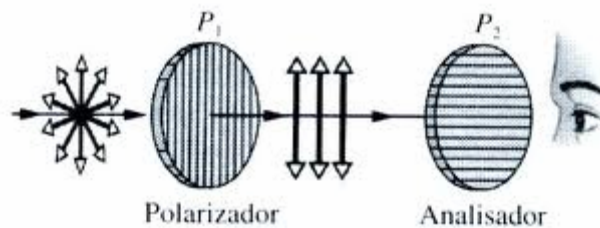
Agora considere outro caso especial (ao centro), onde as duas componentes ortogonais têm exatamente a mesma amplitude que é de 90° em fase. Neste caso uma componente é igual a zero quando a outra componente está na amplitude máxima ou mínima. Neste caso especial o vetor do campo elétrico no plano formado pela soma dos dois componentes vai rodar num círculo. Chamamos a este caso especial de polarização circular. A direção de rotação irá depender da relação entre as fases. Chamemos a estes casos de polarização circular direita e polarização circular esquerda, dependendo da rotação do vetor.

Todos os outros casos, em que as duas componentes não estão em fase nem têm a mesma amplitude e/ou não estão com 90° fora de fase, encaixam na designação de polarização elíptica!..

Com a ajuda de instrumentos óticos conhecidos como polarizadores é possível converter um feixe de luz não polarizado em num feixe de luz com qualquer polarização. Veja o exemplo abaixo para um polarizador do tipo linear.



Se introduzirmos outro polarizador igual com um ângulo de 90 graus em relação ao anterior a luz será completamente atenuada.



Se a luz incidente num polarizador já é linearmente polarizada numa direção que forma um ângulo θ com a sua direção de polarização, a componente do campo elétrico E na direção de polarização, que será a transmitida, será dada por :

$$E_x = E \cos \theta \quad (1)$$

e, conseqüentemente, a intensidade transmitida (que é proporcional ao quadrado da amplitude) será dada por:

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2)$$

A equação (2) é conhecida como lei de Malus.

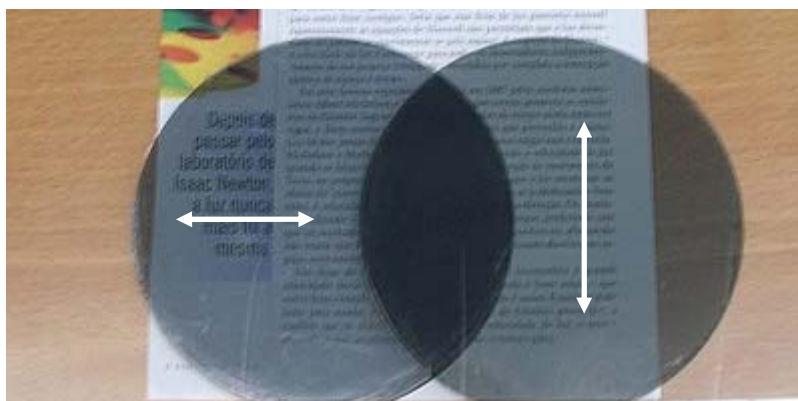


Fig 2. Fotografia mostrando dois polarizadores um em cima do outro. O eixo de polarização de cada polarizador é mostrado. Repare que a região de intersecção entre polarizadores não é possível ler o que esta escrito abaixo do papel (nenhum fóton chega ate nossos olhos vindo do papel que esta abaixo dessa região).

A polarimetria é a ciência da medição da polarização da luz. Um feixe de luz polarizada ao passar através de uma molécula sofre quase sempre uma pequenina rotação no respectivo plano devido à interação com as partículas carregadas eletricamente da molécula. Dependendo da molécula pode haver um desvio do plano de rotação da luz polarizada.

Numa amostra pura de um único enantiômero nenhuma molécula pode servir de imagem da outra; não se produz, portanto, a anulação de rotações de moléculas individuais e o resultado é o aparecimento de uma certa rotação. Na maioria dos compostos, dada a distribuição aleatória do imenso número de moléculas e por cada molécula que a luz encontra existe outra molécula que, pela sua orientação, se apresenta como imagem da primeira num espelho plano, e cujo efeito sobre o feixe luminoso anula exatamente o efeito da primeira molécula resultando numa rotação nula. O equipamento utilizado para fazer essa medição é conhecido como polarímetro.

3) Atividade ótica (rotação específica)

Quando um feixe de luz plano-polarizada e monocromático atravessa uma coluna de comprimento **L (em unidade de dm)** de uma solução, contendo uma substância oticamente ativa (substância capaz de girar o plano da luz polarizada) de concentração **c (em unidade de g/mL ou g/cm³)**, a rotação do plano de polarização da luz é dada pela **lei de Biot**:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \times L \times c, \quad (3)$$

onde α é o ângulo de rotação e $[\alpha]_{\lambda}^t$ é uma constante chamada de poder rotatório específico, característico da substância oticamente ativa. Esta constante depende do comprimento de onda λ e da temperatura t . As vezes $[\alpha]_{\lambda}^t$ é encontrado na literatura como $[\alpha]_{D}^{20}$ onde "20" é a temperatura da medição em graus centígrados, "D" é a linha D do espectro de emissão do sódio (598 nm).

Usando essa fórmula é possível calcular a concentração ou a atividade ótica e eventualmente identificar o tipo de isômero.

- Exemplo 1: a molécula é conhecida, porém não a sua concentração: Se temos sacarose, sua $[\alpha]_{D}^{20} = + 66,5$ e a medição mostra + 10,1, então temos:
 $10,1 = 66,5 \times 1 \text{ dm} \times c \text{ g/mL}$, logo a concentração será: 0,152 g/mL, ou 152 mg/mL.

- **Exemplo 2:** se sei a concentração da amostra "pura", por exemplo 0,25 g/mL e meço a atividade ótica, digamos 19 graus, então teremos:

$19,0 = [\alpha]_D^{20} \times 1 \text{ dm} \times 0,25 \text{ g/mL}$, e podemos calcular a rotação específica como sendo de $76,0^\circ$. Tendo uma tabela podemos concluir a respeito da identidade do isômero ou se trata de uma mistura de isômeros.

Lembre que a atividade ótica é uma medida experimental, e não confunda com as designações "D" e "L" da convenção de Fischer!

O ângulo de rotação pode ser medido em um polarímetro, cujo esquema é mostrado a seguir.



Fig 3 - Fotografia de um polarímetro de disco (esquerda). Esquema interno de um polarímetro (direita).

O aparelho é formado por uma fonte de luz (1), um filtro polarizador fixo (2), um tubo (3) contendo a amostra (4) e um filtro polarizador para análise (6), que ao ser girado registra o sentido levógiro (-) ou dextrógiro (+) e o ângulo em graus (de 0 a 180). Observe na figura o desvio do plano ao sair a luz do compartimento da amostra (5). O analisador pode girar em torno do eixo longitudinal do instrumento, enquanto o prisma polarizador é fixo.

Quando o tubo polarimétrico contiver uma substância que não possuir atividade ótica (água, por exemplo) e o analisador estiver cruzado com o polarizador, nenhuma luz passará e o campo visual do instrumento apresentar-se-á escuro. Esta será a situação correspondente ao zero gravado no limbo do instrumento. Se o tubo estiver uma substância óticamente ativa, o feixe luminoso, ao atravessá-lo, sofrerá um desvio no seu plano de polarização - para que o campo visual volte a ficar escuro será necessário girar o analisador até cruzá-lo com a nova direção da polarização da luz. Este desvio poderá ser lido no limbo do instrumento e constituirá o ângulo desvio da luz polarizada.

O polarímetro tem um dispositivo auxiliar que torna a medida do ângulo de rotação mais precisa. Graças a ele (prisma de Nicol auxiliar) o campo visual do instrumento fica dividido em duas metades, uma clara e outra escura, quando o analisador está um pouco antes da posição cruzada; um pouco além, a situação se inverte: a metade do campo que estava escura torna-se clara e a outra fica clara. Uma posição intermediária, em que as duas metades do campo visual fiquem igualmente pouco iluminadas, corresponde à posição de leitura do ângulo α . Maiores detalhes sobre o aparato experimental utilizado nesta pratica pode ser visto no documento em anexo.

4) Levógiro(L) x Dextrógiro(D)

Moléculas que desviam a luz para a direita são chamadas dextróginas(D); quando o desvio é para a esquerda, as moléculas são chamadas levóginas(L). A importância disso reside no fato de que uma molécula

dextrógira e uma levógira da mesma substância são imagens especulares uma da outra. Como em bioquímica, a disposição dos átomos é crucial na determinação da atividade biológica, a mesma substância com distinta quiralidade pode não apresentar efeito biológico. Por exemplo: os aminoácidos biologicamente ativos são sempre levógiros(L). Os aminoácidos dextrógiros (D) não têm ação biológica.

O açúcar de cozinha é uma molécula do tipo dextrógira, sendo seu principal constituinte a molécula de D-sacarose ($[\alpha]=+65,5^\circ$). A seguir temos o teor de sacarose em alguns vegetais: pêssego (7%); abricó (5,8%); beterraba (6,11%); cenoura (4,2%) melão (5,7%) e cana de açúcar (de 14 a 24%). Um outro tipo de açúcar encontrado nas frutas é a frutose. Os açúcares de um modo geral são substâncias quirais (a molécula tem um átomo de carbono assimétrico ou seja está ligada a 4 grupos diferentes), isto é fazem rodar o plano de polarização da luz polarizada. Como vimos, a rotação específica é uma constante físico-química, que é medida com um polarímetro, sendo importante para caracterização das substâncias quirais. O termo quiral é um termo usado em Química, para definir objetos não sobreponíveis à sua própria imagem no espelho. Estes objetos usualmente são moléculas e o estudo da quiralidade está associado a um fenômeno cada vez mais atual. Por conseguinte, uma molécula é quiral quando não é sobreponível à sua imagem no espelho. A quiralidade das moléculas é de grande importância na estereoquímica.

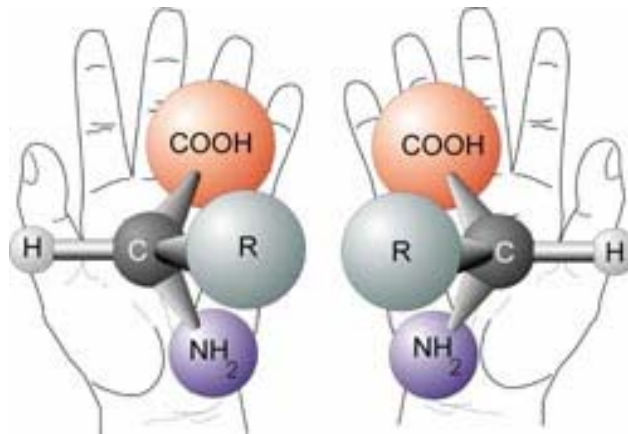


Fig. 4 Dois enantiômeros de um aminoácido

Mais detalhes sobre a quiralidade pode ser obtido em http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_103_056_09.pdf

O **açúcar invertido** é um ingrediente utilizado pela indústria alimentícia e consiste em um xarope quimicamente produzido a partir do açúcar comum (D-Sacarose). É usado principalmente na fabricação de rebuçados/balas, doces e sorvetes, para evitar que o açúcar cristalize e dê ao produto final uma desagradável consistência arenosa. Além de conferir textura adequada aos produtos em que é utilizado como matéria prima, o açúcar invertido também auxilia na formação de cor e de aroma. A inversão do açúcar provoca a quebra da sacarose em dois açúcares que formam a sua molécula: D-glicose e L-frutose. A molécula de glicose formada é dextrógira ($[\alpha]=+52,5^\circ$) mas a molécula de frutose formada é muito levógira ($[\alpha]=-92,5^\circ$).



Uma substância natural com características semelhantes ao açúcar invertido industrialmente produzido é o mel de abelhas. As abelhas secretam a enzima invertase, que transforma grande parte da sacarose contida no néctar proveniente dos vegetais em glicose (D) e frutose (L). O mel é constituído por quantidades variáveis de sacarose e açúcares redutores, com predominância de L-frutose (~38%) e D-glicose (31%), dessa forma ele apresenta uma atividade ótica predominantemente levógira.

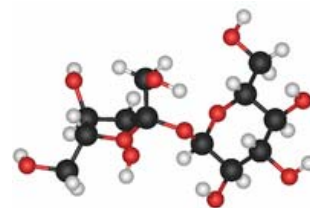
5) Como usar o polarímetro:

- Encha o tubo do polarímetro de cerca de 2 decímetros de comprimento com o líquido sob investigação e coloque-o no instrumento. Tenha o cuidado de não deixar bolhas de ar no interior do tubo e de limpar e secar as superfícies externas dos opérculos que fecham o tubo em suas extremidades;
- Acenda a lâmpada e ajuste a ocular do polarímetro de modo a enxergar com nitidez as metades clara e escura do campo visual.
- Gire o dial do instrumento até observar que a metade que no início era escura fica clara e a que era clara torna-se escura. Retorne um pouco com o dial (atenção!!!... após inverter a situação de claro/escuro, basta retornar o dial um pouco mesmo) e procure a posição em que as duas metades ficam igualmente pouco iluminadas. Determine cuidadosamente este ponto de igual penumbra para as duas metades do campo visual, na posição em que o claro/escuro inverte, e anote em graus o ângulo desvio correspondente. O décimo de grau do ângulo desvio deve ser lido com o vernier;

Observação: A situação de igual luminosidade para as duas metades do campo visual e, portanto, o ângulo desvio que se mede se repetirão se girarmos o dial de 180° . Deve-se, no entanto, adotar como ângulo desvio o de menor valor.

6) Procedimento experimental:

EXPERIMENTO 1 - Ângulo de desvio de diferentes soluções de sacarose.



- Pese em um béquer 40g de sacarose e junte água apenas o suficiente para a completa dissolução do açúcar. Transfira a solução obtida para um balão volumétrico de 200ml, complete o volume com água destilada, agite bem e obtenha, assim, uma solução de 20% (massa/volume) ou a 0,20 g/mL de sacarose.

OBS. O comprimento dos portas-amostras cilíndricos do polarímetro são: $L=10\text{cm}=1\text{dm}$ (pequeno) e $L=20\text{cm}=2\text{dm}$ (grande).

- A partir dessa primeira solução, usando pipetas e balões volumétricos de 100mL, prepare as outras soluções da seguinte maneira:
 - solução a 15% (ou a 0,15g/mL): tome 75mL da solução a 20% e complete até 100mL com água;
 - solução a 10% (ou a 0,10g/mL): tome 50mL da solução a 20% e complete até 100mL com água;
 - solução a 5% (ou a 0,05g/mL): tome 50mL da solução a 10% e complete até 100mL com água;
 - solução a 2,5% (ou a 0,025g/mL): tome 50mL da solução a 5% e complete até 100mL com água.

Após preparar cada solução e antes de obter a seguinte, homogenize-a com boa agitação. Anote a temperatura em que realizou as medidas

- Meça com o polarímetro (veja a seguir como usar o instrumento) os ângulos desvios (α) da água pura e das cinco soluções anteriormente preparadas; Organize os resultados obtidos em uma tabela cujo modelo é o seguinte:

SOLUÇÕES AQUOSAS DE SACAROSE						
Concentração (g/ml)	0,000	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
Ângulo de desvio (α)						

d) Com os dados da tabela acima, construa o gráfico de α versus $L \times c$. Verifique a linearidade dos pontos experimentais no gráfico e determine o coeficiente angular da melhor reta de ajuste. Calcule então, pela lei de Biot, o poder rotatório específico da sacarose pela expressão:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (\text{coeficiente angular}) =$$

e) Utilizando o gráfico do item estime qual seria o valor do ângulo de desvio para concentrações de 0,07 g/ml e 0,30 g/mL.

f) Limpe todo o material usado e deixe-o em ordem.

EXPERIMENTO 2 - Determinando o teor de açúcar (sacarose) em refrigerantes e água de coco.

OBS. Neste experimento consideramos que a única substância que possui atividade ótica nestes refrigerantes é a sacarose.

a) Determine o Ângulo de desvio da luz dos refrigerantes abaixo.

Produto	Angulo do desvio medido	Angulo calculado para as solução puras (100%)
Coca-cola (à 25%)		
Coca-zero (à 25%)		
Guaraná (à 25%)		
Fanta (à 25%)		
Água de coco (à 25%)		

Obs. Neste experimento utilize o tubo cilíndrico de comprimento $L=10\text{cm}=1\text{dm}$.

b) Utilizando o poder rotatório específico da sacarose $[\alpha]_{\lambda}^t$ determinado no experimento 1 e a eq. (3) calcule a concentração de sacarose nos produtos do item a.

Produto	Concentração de sacarose
Coca-cola	
Coca-zero	
Guaraná	
Fanta	
Água de coco	

c) Determine qual dos produtos apresenta a maior concentração de açúcar e qual apresenta a menor concentração.

d) discuta os resultados encontrados.

e) Limpe todo o material usado e deixe-o em ordem.

EXPERIMENTO 3 - Medições do poder rotatório do açúcar invertido.

a) Pese em um béquer 40g de açúcar invertido e junte água apenas o suficiente para a completa dissolução do açúcar. Transfira a solução obtida para um balão volumétrico de 200ml, complete o volume com água destilada, agite bem e obtenha, assim, uma solução de 20% (massa/volume) ou a 0,20 g/mL de sacarose.

b) A partir dessa primeira solução, usando pipetas e balões volumétricos de 100ml, prepare as outras soluções da seguinte maneira:

- solução a 15% (ou a 0,15g/mL): tome 75ml da solução a 20% e complete até 100mL com água;
- solução a 10% (ou a 0,10g/mL): tome 50ml da solução a 20% e complete até 100mL com água;
- solução a 5% (ou a 0,05g/mL): tome 50ml da solução a 10% e complete até 100mL com água;
- solução a 2,5% (ou a 0,025g/mL): tome 50ml da solução a 5% e complete até 100mL com água.

Após preparar cada solução e antes de obter a seguinte, homogenize-a com boa agitação. Anote a temperatura em que realizou as medidas

c) Meça com o polarímetro (veja a seguir como usar o instrumento) os ângulos desvios (α) da água pura e das cinco soluções anteriormente preparadas; Organize os resultados obtidos em uma tabela cujo modelo é o seguinte:

SOLUÇÕES AQUOSAS DE AÇÚCAR INVERTIDO						
Concentração (g/mL)	0,000	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
Ângulo de desvio (α)						

d) Com os dados da tabela acima, construa o gráfico de α versus $L \times c$. Verifique a linearidade dos pontos experimentais no gráfico e determine o coeficiente angular da melhor reta de ajuste. Calcule então, pela lei de Biot, o poder rotatório específico da sacarose pela expressão:

$$[\alpha]_D^t = (\text{coeficiente angular}) =$$

e) Utilizando o gráfico do item estime qual seria o valor do ângulo de desvio para concentrações de 0,07 g/mL e 0,30 g/mL.

f) Limpe todo o material usado e deixe-o em ordem.

EXPERIMENTO 4 - Medições do poder rotatório do açúcar invertido no mel (L-frutose).

O mel é constituído por quantidades variáveis de sacarose e açúcares redutores, com predominância de frutose (~38%) e glicose (~31%). A frutose do mel é um açúcar do com atividade ótica do tipo levógira, ou seja, desvia o plano da luz polarizada no sentido anti-horário (esquerda).

Propriedades do mel <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mel/SPMel/mel.htm>

a) Meça com o polarímetro os ângulos desvios (α) de uma solução de mel e discuta os resultados encontrados.

b) Limpe todo o material usado e deixe-o em ordem.

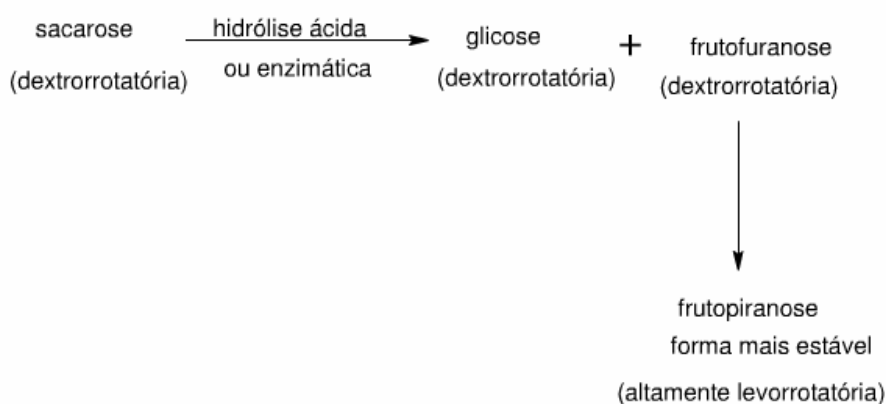
EXPERIMENTO 5 - Inversão da sacarose (OPCIONAL)

Uma solução de sacarose analisada em um polarímetro, revela que ela é **dextrorrotatória**, ou seja, um feixe de luz polarizada ao atravessar uma solução de sacarose, tem sua direção desviada para a direita.

A sacarose ao ser hidrolisada (hidrólise ácida ou enzimática) leva à formação de dois monossacarídeos: glicose e frutose. A **glicose é dextrorrotatória** como a sacarose. A frutose formada logo após à hidrólise, apresenta estrutura furanosídica e é dextrorrotatória. A forma furanosídica é instável e passa à estrutura piranosídica que é mais estável e altamente **levorrotatória** e predomina na mistura formada.

A molécula de glicose formada é dextrógira ($[\alpha]=+52,5^\circ$) mas a molécula de frutose formada é muito levógira ($[\alpha]=-92,5^\circ$).

No processo, ocorre inversão da rotação óptica da solução inicial, por isso o processo de hidrólise da sacarose é conhecido como inversão da sacarose. O produto final é conhecido como açúcar invertido.



Açúcar invertido é uma mistura de glicose e frutose em iguais proporções, resultante da hidrólise da sacarose. Se a hidrólise não for completa, essa mistura apresenta os três açúcares: sacarose, glicose e frutose.

O açúcar invertido tem uma grande aplicação na indústria de alimentos e na indústria farmacêutica. Dada a presença de frutose, ele é mais doce que a solução de sacarose que lhe deu origem. Por ser uma mistura de açúcares, é mais difícil de cristalizar, visto que cristalização é uma característica de substâncias puras.

Materiais e Reagentes:

- Solução de Sacarose: 40g de D-sacarose em 200 mL de água destilada.
- Solução ácida: 50 mL de HCl (1 M). *Obs. Para o frasco com título de 36-37% a concentração é de ~12Molar.*
- Solução básica: 50 mL de HCl (1 M).

Experimentos Propostos:

a) Solução original à temperatura ambiente.

Determine o ângulo de desvio da solução original de D-sacarose à temperatura ambiente usando o polarímetro.

Anote o valor da temperatura ambiente.

b) Solução original na presença de catalisador (meio ácido) à temperatura ambiente.

Separe 50 mL da solução original e adicione 10 mL da solução de HCl (1 M). Aguarde 10 minutos e adicione 10 mL da solução de NaOH (1 M) para neutralizar. Em seguida resfrie a solução à temperatura ambiente e determine o ângulo de desvio da solução usando o polarímetro.

c) Solução original aquecida à ~100°C por 10min.

Separe 50 ml da solução original e aqueça-a 100°C por 10min. Após resfriar a solução à temperatura ambiente determine a ângulo de desvio da solução usando o polarímetro.

d) Solução original na presença de catalisador (meio ácido) à ~100°C por 10min.

Separe 50 ml da solução original, adicione 10 mL da solução de HCl (1 M) e aqueça-a 100°C por 10min. Após desligar a chama, adicione 10 mL da solução de NaOH (1 M) para neutralizar e resfria solução à temperatura ambiente. Em seguida determine a ângulo de desvio da solução usando o polarímetro.

e) discuta os resultados encontrados

f) Limpe todo o material usado e deixe-o em ordem.

EXPERIMENTO 6 - Ângulo de desvio de solução de aminoácidos D, L e DL. (OPCIONAL)

Repetir procedimento do experimento 1 com aminoácidos D, L e uma mistura de igual partes.

7) Referências e links on-line:

Rotação da luz por moléculas quirais: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc21/v21a07.pdf>

Inversão da sacarose: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T2389-2.pdf>

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2141976/pdf/695.pdf>

<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Mono%20e%20Dissacarideos%20-%20Propriedades%20dos%20Acucares.pdf>