

USO DA POLARIMETRIA BASEADA EM MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA PARA DETERMINAÇÃO DE PUREZA ÓPTICA

Hilquias Silva Epalanga Chiquete¹, Lívia Paulia Dias Ribeiro²

¹ Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, e-mail: hilquias@unilab.edu.br

² Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira, Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, e-mail: liviapaulia@unilab.edu.br

Resumo: A polarimetria é uma técnica que permite observar e estudar os fenômenos nos quais a radiação eletromagnética polarizada está envolvida. E após o descobrimento da radiação polarizada que iniciaram os estudos dos fenômenos ocorridos durante a interação desse tipo de radiação com minerais e substâncias orgânicas. Destacaram-se as principais aplicações analíticas da polarimetria nas indústrias açucareira, na determinação de sacarose em caldo de cana, e farmacêutica nas determinações do excesso enantiomérico e pureza óptica de medicamentos, quirais todos pela rotação óptica sofrida após a interação entre a radiação polarizada e a substância opticamente ativa. O desenvolvimento de instrumentação para determinação de substâncias opticamente ativas, sem nenhum ou mínimo preparo de amostra, tem sido um tema de bastante relevância nas últimas décadas, tal fato decorre principalmente da necessidade das indústrias farmacêutica e alimentícia em desenvolver produtos de maior pureza e qualidade. Razão pela qual o presente projeto foi baseado no melhoramento instrumental de um polarímetro para determinação de pureza óptica de amostras sólidas por reflectância difusa, sem a necessidade de destruir a amostra (técnica classificada como destrutiva) e uma viabilidade econômica plausível e viável diferenciando-o dos instrumentos polarimétrico atualmente comercializados.

Palavras-chave: Polarímetro. Pureza óptica. Reflectância difusa.

INTRODUÇÃO

A descoberta, realizada por Malus em 1808, da polarização da radiação foi consequência do fenômeno de polarização por reflexão, enquanto observava os raios do sol refletidos pelas janelas do palácio de Luxemburgo usando um cristal de espató da Islândia (KRISTJANSSON, 2010). Esse tipo de reflexão pode ser visto com muita frequência em vidros planos, em mesas e no asfalto.

A polarização por reflexão é explicada por meio das leis de refração de Snell-Descartes e de Brewster. Brewster chamou de ângulo de polarização (θ_B) o ângulo de incidência necessário para que o plano da radiação refletida seja ortogonal ao feixe refratado pelo meio. Ele utilizou a Lei de Snell para determinar o ângulo de polarização por meio da tangente da razão dos índices de refração dos dois meios. A Equação 1 é conhecida como a Lei de Brewster:

$$\theta_B = \arctg\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (1)$$

onde θ_B é o ângulo de polarização, n_2 é o índice de refração do meio refletor e n_1 é o índice de refração do meio ambiente. A reflexão parcial da radiação é feita preferencialmente nas ondas em que o vetor campo elétrico oscila perpendicularmente ao plano de incidência.

O primeiro equipamento desenvolvido para o estudo da interação entre a radiação polarizada e materiais opticamente ativos foi desenvolvido por Biot. Chamado pelo inventor de polarímetro, esse equipamento era baseado na polarização da radiação por reflexão e foi empregado para determinar o sentido da rotação do plano de polarização e a relação entre a rotação óptica e a concentração de espécies opticamente ativas (LYLE e LYLE, 1964).

A determinação do ângulo é prevista pela Lei de Biot (ELIEL *et al.*, 1994), descrita pela Equação 2, como método de determinação da concentração da espécie capaz de rotacionar o plano da radiação planopolarizada presente no cominho óptico.

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ} \cdot l \cdot c \quad (2)$$

Onde c é a concentração a espécie opticamente ativa, α é o desvio angular (medido pelo instrumento), causada pela espécie opticamente ativa a qual possui rotação óptica específica ($[\alpha]_D^{20^\circ}$ a 20° sob radiação de 529 nm) presente na cominho óptico l .

METODOLOGIA

a) Montagem do polarímetro em diferentes configurações instrumentais

Um polarímetro, que foi desenvolvido anteriormente a este projeto, foi desmontado e diferentes outras formas de montagem foram realizadas conforme projeção mostrado na Figura 1 (analisador de cristal birrefringente) e da Figura 2 (analisador dicróico). As novas configurações foram planejadas para que o novo polarímetro tenha a capacidade de determinar a rotação óptica por reflectância difusa em diferentes posições e variações do ângulo.

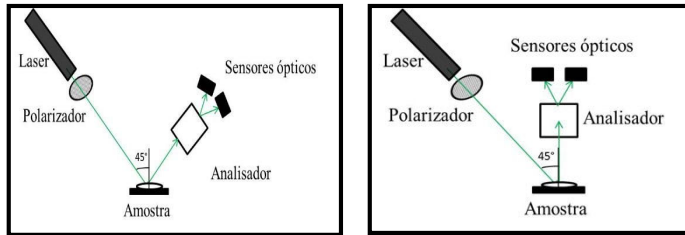


Figura 1. Esquemas de montagem do polarímetro de imagem com 2 formas de aquisição das imagens geradas após interação entre a radiação laser e a amostra.

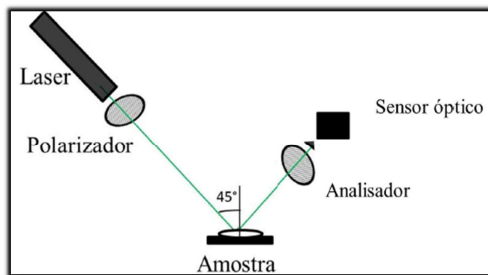


Figura 2. Esquema dos componentes do polarímetro baseado em reflectância difusa (com um único sensor).

b) Avaliação das configurações instrumental do polarímetro

Após estudos da configuração mais adequada de aquisição dos sinais de reflectância difusa, desenvolveu-se na primeira fase uma metodologia analítica para prever rotação óptica, usando comprimidos de sacarose (marca União Premium Cubos), e L-frutose (marca Lowçucar). As amostras são de apresentação sólida em cubos ou em pó de fácil compactação.

Na segunda fase foram usadas amostras de D-prolina, L-prolina, e DL- prolina. o polarímetro era calibrado com a substância DL-Prolina, tendo em conta sua rotação nula, em seguida introduzido no porta-amostra onde o eixo de polarização do analisador era posicionado a 90° do eixo de polarização do polarizador (Figura 2). E após a calibração, a substância D-Prolina ou L-Prolina poderia ser introduzida no porta-amostra analisando assim a intensidade da radiação polarizada destes após a interação com as amostras compactadas no estado sólidas.

E um programa computacional foi desenvolvido usando a linguagem Visual Basic 6.0 para aquisição dos sinais analógicos, que foram gerados nos dois detectores, via interface analógico/digital (marca National Instruments). O programa é capaz de registrar os sinais e manipulá-los para cálculo da rotação óptica, e possui um menu auto-explicativo do funcionamento básico e dos eventuais problemas que possam ocorrer durante o uso do mesmo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Programa Computacional

Ao carregar o programa, chamado de Polarímetro Projeto, o usuário tem acesso a uma interface gráfica cujas características gráficas e de comando são semelhantes àquelas encontradas no programa operacional Windows, facilitando a rápida compreensão do usuário para utilização do programa.

A rotação óptica é determinada pela equação desenvolvida pela proponente, Equação 3, e recentemente divulgada na literatura científica (Ribeiro *et al.*, 2013), a qual utiliza a razão das intensidades dos dois feixes produzidos por um cristal de Wollaston.

$$\alpha = (45 - \beta)^\circ, \beta = \left(\left(\arctg \sqrt{\frac{FE}{FD}} \right) \left(\frac{180}{\pi} \right) \right) \quad (3)$$

b) Avaliação do Instrumento

Avaliou-se os esquemas de montagem, onde foi verificado que a montagem apresentada na Figura 2 obteve-se os melhores resultados, pois foi registrado os sinais de reflexão mais intensos oriundo da amostra.

Para avaliação do instrumento quanto a potencialidade a prever a pureza óptica, usou-se a DL-Prolina para calibrar o instrumento no porta-amostra com eixo de polarização do analisador posicionado a 90° do eixo de polarização do polarizador, a menor intensidade de radiação foi registrada pelo sensor. Após a calibração, a substância D-Prolina introduzida no porta-amostra, um sinal superior foi registrado pelo sensor. Em seguida, a L-Prolina foi introduzida, teve o mesmo comportamento, aumentando a radiação registrada pelo sensor. A tabela 1 mostra os resultados da intensidade da radiação polarizada após a interação com as amostras.

Tabela 1. Intensidade da radiação, expressa em volts, registrada pelo detector após a interação da radiação polarizada na amostra sólida, registros realizados em dois experimentos diferentes.

	DL-Prolina	D-Prolina	L-Prolina
Experimento 1	0,093	0,102	0,101
Experimento 2	0,078	0,085	0,085

Outro experimento foi realizado para avaliar a sensibilidade do polarímetro na previsão da pureza óptica. Um conjunto de misturas sólidas de frutose e sacarose foi confeccionado, com diferentes proporções, para obtenção de rotação óptica. As soluções sólidas foram de 100%, 90%, 80%, 70% e 60% de frutose, sendo adicionado 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de sacarose.

A Figura 3 apresenta o gráfico de valores da rotação óptica em função da pureza da frutose. A dispersão dos pontos resultou em um comportamento não aleatório, foi possível verificar que o acréscimo da sacarose altera o valor da rotação óptica, diminuindo a rotação causada pela frutose.

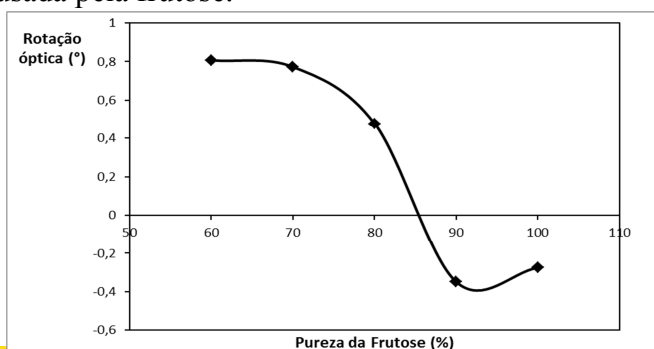


Figura 3. Valores de rotação óptica em função da pureza óptica de soluções sólidas de 100%, 90%, 80%, 70% e 60% de frutose, sendo adicionado 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de sacarose.



CONCLUSÕES

Portanto o polarímetro mostrou-se bastante sensível à mudança de rotação óptica, pois verificou o aumento da intensidade da radiação na presença de uma substância com capacidade rotacional do plano de polarização da radiação polarizada. E os valores são compatíveis pela mesma capacidade rotacional do par enantiomérico.

O instrumento demonstrou grande potencial na detecção de pureza óptica pela sensibilidade do sinal na presença dos diferentes enantiômeros e de soluções sólidas de diferentes graus de pureza óptica. Apesar dessa qualidade, ainda há necessidade de melhorar a estabilidade do sinal, provavelmente com sistema de amplificação Lock-in com objetivo de aumentar a sensibilidade e precisão do equipamento.

Ainda está sendo feita a avaliação e melhoria da capacidade do polarímetro diferenciar a rotação positiva e negativa oriunda da interação da radiação polarizada e a amostra opticamente ativa.

Outra melhoria para o equipamento é a confecção de um suporte para o analisador capaz de rotacionar para ambos os lados e com medição de ângulo para que o possamos determinar a rotação óptica, medida em graus, sofrida pela radiação após interagir com a amostra opticamente ativa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Bolsa de Iniciação Científica da Unilab (PIBIC/UNILAB) e o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA).

REFERÊNCIAS

ELIEL, E.; WILEN, S.H.; MANDER, L.N. *Stereochemistry of Organic Compounds*. 1ª ed. USA: John Wiley & Sons, **1994**.

LYLE, R.E.; LYLE, G.G. A Brief History of Polarimetry. *Journal of Chemical Education*, 41(6), 308-313, **1964**.

KRISTJÁNSSON, L. Iceland Spar and Its influence on the development of science & technology in the period 1780-1930. 3th Edition, **2010**.

RIBEIRO, L. P. D.; ROHWEDDER, J.J.R.; PASQUINI, C. A new approach to polarimetric measurements based on birefringent crystals and diode lasers. *Analytica Chimica Acta*, 771, 1-6, **2013**.