

Boaventura F. Reis e Henrique Bergamin F^o

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP - Av. Centenário, 303 - Piracicaba - SP

Recebido em 29/1/93

Since the inception of flow injection analysis (FIA), its evolution has been linked with the devices employed for sample introduction. This paper describes the injection devices most employed, since the first one used by Ruzicka and Hansen up to the automatic and multifunction injectors used today.

Keywords: flow injection; injection devices.

INTRODUÇÃO

Desde a proposta inicial apresentada por Ruzicka e Hansen em 1975¹, o processo de análise química por injeção em fluxo (FIA) sempre esteve relacionado ao meio empregado para introduzir a amostra no módulo de análise. O próprio nome do processo "Flow Injection Analysis" deriva desse fato.

Revisão recente² cita que já foram publicados mais de 3000 artigos, abrangendo vários ramos da química analítica, desde a proposta inicial. Essa evolução está, em parte, ligada àquela dos dispositivos empregados para inserir a amostra no módulo de análise. Este artigo tem como objetivo apresentar uma descrição dos principais dispositivos empregados para esse fim, desde o antológico injetor com seringa e agulha empregado por Ruzicka e Hansen no primeiro artigo¹, até os atuais injetores automáticos de múltiplas funções.

DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS INJETORES

O processo de análise química por injeção em fluxo, tem como conceito básico, a inserção de uma alíquota da amostra em solução aquosa em um fluído carregador^{1,3}.

Nos primeiros trabalhos^{1,4} uma alíquota da amostra a ser analisada era tomada com uma seringa hipodérmica, sendo inserida no carregador perfurando-se com a agulha da seringa um septo de borracha, colocado em um dispositivo que foi chamado de injetor¹, cujos detalhes são mostrados na Fig. 1. Esse dispositivo tinha uma vida útil muito curta, visto que após duas ou três dezenas de injeções, o septo de borracha começava a vaziar.

Essa fragilidade foi superada com a invenção de um injetor que dispensava o uso da agulha. Nesse novo dispositivo o septo de borracha funcionava como uma válvula, que por pres-

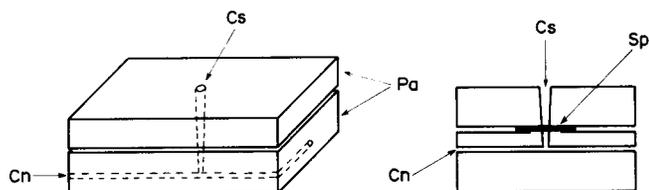


Figura 1. Vista do Injetor para uso com seringa e agulha. O desenho da esquerda dá uma visão do injetor em três dimensões e o da direita mostra o mesmo em corte. Cs canal para inserção da agulha da seringa, Pa placas de acrílico, Cn canal por onde passa o fluído carregador, Sp septo de borracha. As duas placas de acrílico são fixadas entre si com parafusos.

são externa, cedia, liberando o canal que dava acesso ao percurso analítico, conforme pode ser observado na Fig. 2. Com o emprego desse injetor os sistemas FIA tornaram-se mais robustos, o que pode ser aferido analisando-se os artigos publicados nessa época⁵⁻¹².

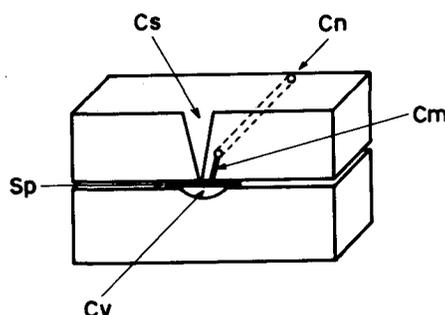


Figura 2. Vista em corte do injetor para uso de seringa sem agulha. Cs encaixe da ponta de seringa, Sp septo de borracha, Cv cavidade, Cn canal por onde passa o fluído carregador da amostra, Cm canal da válvula pelo qual a amostra alcança o canal do carregador.

Com esse injetor o processo de análise química por injeção em fluxo tornou-se um procedimento mais seguro, mas apresentava ainda alguns inconvenientes: a reprodutibilidade das medidas dependia da precisão da tomada das alíquotas com a seringa e da constância do tempo de injeção, o que exigia um bom treinamento do operador.

Durante a injeção da amostra era produzido um aumento brusco da pressão hidrodinâmica do sistema. Dependendo dos reagentes e da complexidade do diagrama de fluxo, a variação da pressão produzia uma instabilidade nas vazões dos reagentes, causando perda de reprodutibilidade, sendo necessário o emprego de um amortecedor (damping) de pulso¹². Esses problemas foram superados com as invenções dos injetores "Rotary valve" por Ruzicka e Hansen^{13,14} e do injetor proporcional por Bergamin et alii¹⁵⁻¹⁷. No caso do injetor apresentado por Ruzicka e Hansen, que faz parte do diagrama de fluxo mostrado na Fig. 3, o volume da alíquota de amostra era definido pelo furo transversal feito no rotor. Então, para variar o volume da alíquota, era necessário trocar o rotor do injetor. Quanto ao injetor proporcional, que é mostrado no diagrama de fluxo da Fig. 4, o volume era definido pelo comprimento e pelo diâmetro interno da alça de amostragem. Em vista disso, para variar o volume da alíquota de amostra a ser

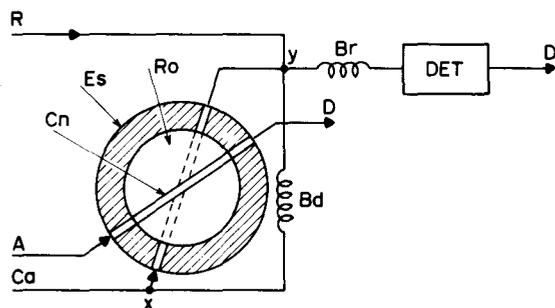


Figura 3. Diagrama de fluxos com um injetor "Rotary valve" na posição de amostragem. ES: estator; Ro: rotor; Cn: canal de amostragem; Ca: fluido carregador da amostra; A: amostra; R: reagente; D: descarte de fluidos; Bd: bobina de desvio; Br: bobina de reação; DET: detector; x e y, pontos de confluência. As setas indicam a direção de bombeamento dos fluidos. As linhas tracejadas no rotor indicam a posição a ser ocupada pelo canal de amostragem durante a injeção. Durante a amostragem o fluido carregador da amostra Ca é desviado através de Bd; durante a injeção ele passa através do canal Cn. Para isso ocorrer, a impedância hidrodinâmica de Bd tem que ser muito maior do que a do canal Cn.

injetada, bastava trocar a alça de amostragem (L). Isso proporcionou grande flexibilidade ao processo, pois se uma amostra fosse muito concentrada, diminuía-se o comprimento da alça de amostragem, sem causar perturbação no processo de medida.

O emprego desses dois injetores trouxe, como primeira vantagem, maior estabilidade aos sistemas FIA, pois a comutação da posição de amostragem para a posição de injeção, e vice-versa, não criava transiente de pressão. Também a reprodutibilidade das medidas deixou de depender da habilidade do operador, pois o volume de cada alíquota de amostra injetada, era definido pela dimensão da alça de amostragem.

Do ponto de vista conceitual, os dois injetores são idênticos. Entretanto, o injetor proporcional é mais fácil de ser construído, podendo ser agrupadas, na mesma unidade, várias configurações¹⁶⁻¹⁸.

Com a evolução do processo e o aumento do número de pesquisadores trabalhando com o mesmo, outros dispositivos foram empregados para inserção da amostra no módulo de análise^{19,20}, sendo mais comum as válvulas de 6 vias²¹⁻²³ cujo diagrama de fluxo básico é mostrado na Fig. 5. Essas válvulas tem boa estabilidade em seu funcionamento, apresentando entretanto, configuração fixa, o que pode criar limitações no

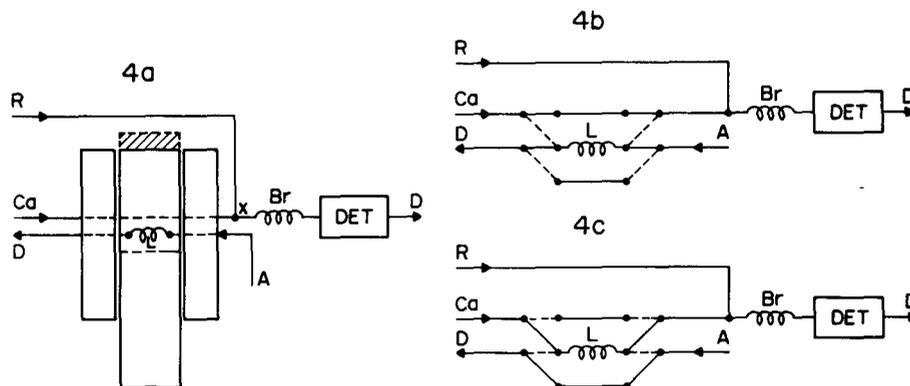


Figura 4. Diagrama de fluxos com um injetor de barra deslizante na posição de amostragem. As três barras retangulares, Fig. 4a representam o injetor visto de cima. A: amostra; L: alça de amostragem; D: descarte de fluidos; Ca: fluido carregador da amostra; R: reagente; Br: bobina de reação; DET: detector. As linhas tracejadas indicam furos internos. A área hachurada indica a posição a ser ocupada pela barra central quando foi deslocada para a posição de injeção. As setas indicam a direção de deslocamento dos fluidos. As Fig 4b e 4c representam o injetor de forma simbólica nas posições de amostragem e de injeção respectivamente.

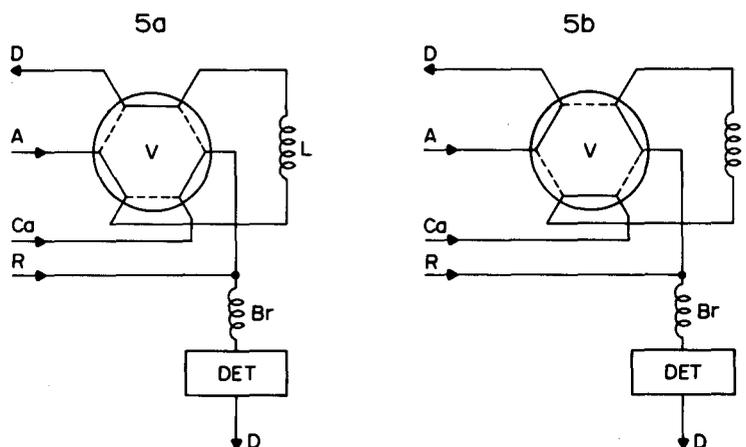


Figura 5. Diagrama de fluxos com válvula de 6 vias. V: válvula; A: amostra; Ca: fluido carregador da amostra; D: descarte de fluidos; R: reagente; L: alça de amostragem; Br: bobina de reação; DET: detector. As setas indicam a direção de movimentação dos fluidos. Na Fig. 5a, a válvula está na posição de amostragem e na Fig. 5b está na posição de injeção.

“design” do diagrama de fluxo, tornando-o mais complexo. Também têm sido apresentados injetores constituídos por componentes discretos, tais como válvulas solenóides de três vias²⁴. Neste caso, são necessárias três válvulas para formar um injetor com uma única seção de injeção, conforme é mostrado na Fig. 6.

Os injetores da classe “Rotary valve”, proporcional e válvulas de 4, 6 ou 8 vias têm duas posições de repouso, e os diagramas de fluxo são elaborados de modo que, em uma posição é feita a amostragem e na outra é feita a inserção (injeção) da amostra no percurso analítico. A comutação de uma posição para outra, nos primeiros injetores, era feita manualmente, mas desde a proposição do primeiro injetor automático em 1980 por Bergamin et alii²⁵, a quantidade de trabalhos com injetor automático vem aumentando. Tem sido empregados como atuadores para fazer a comutação do injetor, solenóides²⁵, motores²⁶ ou

ação pneumática²⁷. No caso do injetor formado por válvulas solenóides de três vias²⁴, não há deslocamento mecânico externo, entretanto ele tem sido pouco empregado. No momento, os injetores baseados em válvulas de 6 vias são os mais usados, talvez por ser um produto comercial de uso mais geral, pois também são usados em cromatografia²⁸.

O injetor proporcional, também chamado injetor de barra deslizante, é talvez o mais versátil dentre os dispositivos propostos, visto que em um injetor com 8 cm de comprimento pode acomodar até 4 seções de comutação, sendo que cada uma corresponde a 3 válvulas de três vias. Diagramas de fluxo bastante engenhosos foram implementados com esse tipo de injetor²⁹⁻³¹.

O injetor proporcional (Fig. 7) foi concebido com três peças justapostas em forma de sanduíche, sendo que a parte central pode ser deslocada em relação às duas laterais. Assim,

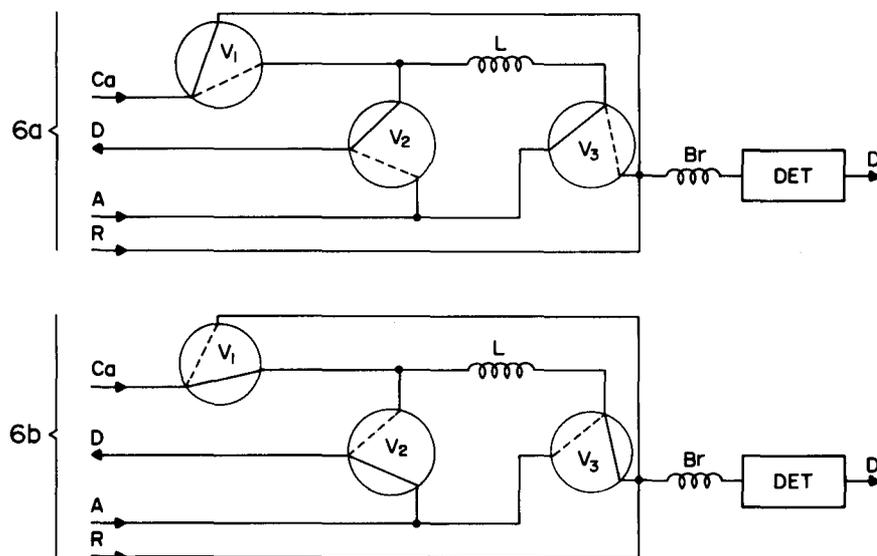


Figura 6. Diagrama de fluxo com válvulas solenóides de 3 vias. V1, V2 e V3: válvulas. Em 6a as válvulas estão na posição de amostragem e em 6b estão na posição de injeção. Os demais símbolos já foram definidos nas figuras anteriores.

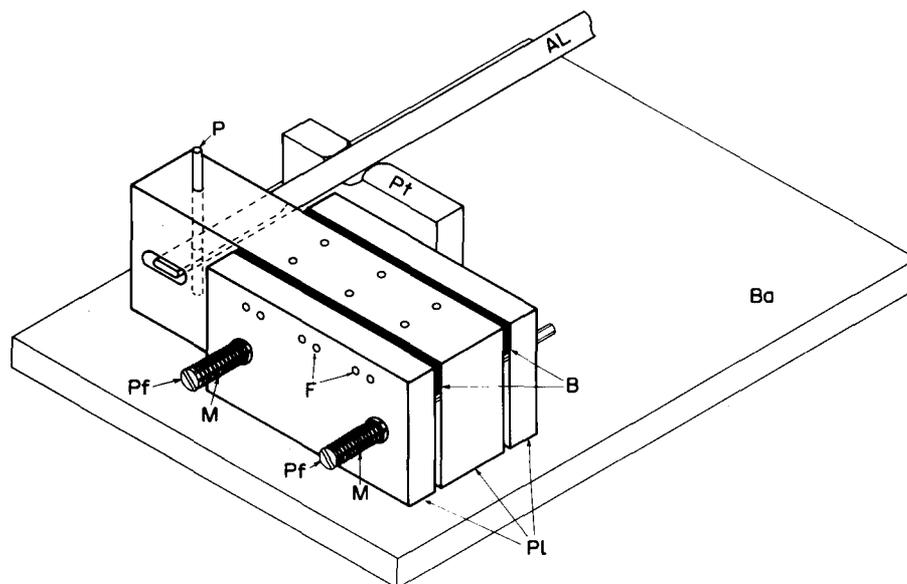


Figura 7. Vista do injetor de barra deslizante em três dimensões. Ba: base de apoio; Pl: placas retangulares com faces planas; B: borracha de silicone; M: molas; Pf: parafusos; F: furos para conectar os tubos; P: pivô; Al: alavanca e Pt: ponto de apoio da alavanca. Os parafusos atravessam a barra central através de canais com 1 cm de comprimento, permitindo que a mesma possa deslizar para frente ou para trás, acionando-se a alavanca.

o diagrama de fluxo pode ser criado em função do injetor, e em cada posição o diagrama de fluxo pode ter uma configuração diferente^{32,33}.

Com o movimento da parte central, comutam-se solidariamente todas as secções de injetor, característica comum à maioria dos dispositivos empregados para inserção da amostra no módulo de análise. Sendo a comutação feita sempre entre dois estados fixos, existe uma certa limitação na concepção dos diagramas de fluxo. Diferentemente, as válvulas solenóides de três vias podem ser acionadas em tempos distintos, podendo então proporcionar uma maior flexibilidade. Entretanto são necessárias 3 delas para formar um injetor com uma única seção de comutação, perdendo em densidade para o injetor de barra deslizante.

Embora apresentem conceitos distintos, os injetores empregados no processo FIA, desde o início, sempre foram dispositivos compactos, formados por uma única unidade. Essa concepção tende a mudar com o emprego de componentes discretos (válvulas solenóides) para compor o injetor²⁴. É bastante promissora a criação de sistemas híbridos de injeção, acoplado-se no mesmo diagrama de fluxo um injetor automático do tipo barra deslizante e um conjunto de válvulas solenóides de 3 vias. Empregando-se uma configuração desse tipo, aumenta-se de maneira sinérgica as potencialidades do processo FIA, pois aos dois estados de comutação do injetor, associam-se 2n estados correspondentes às n válvulas que compõem a estrutura física (hardware) do sistema de análise química por injeção em fluxo. Na Fig. 8 é mostrado um diagrama de fluxo com esta concepção. Com esse sistema a adição padrão que era feita injetando-se o padrão em cada adição³⁴, pode ser implementada, injetando-se o padrão uma única vez³⁵. Diluição automática também pode ser implementada, de modo que uma vez injetada uma alíquota da amostra, é escolhido, automaticamente, o grau de diluição apropriado, a fim de que a magnitude do sinal gerado pelo detector esteja compreendido dentro da faixa de operação do instrumento³⁶. É claro que para implementar sistemas FIA com esse grau de flexibilidade, é necessário dispor de computador que permita o uso destas facilidades a nível de "hardware" e de "software"³⁷.

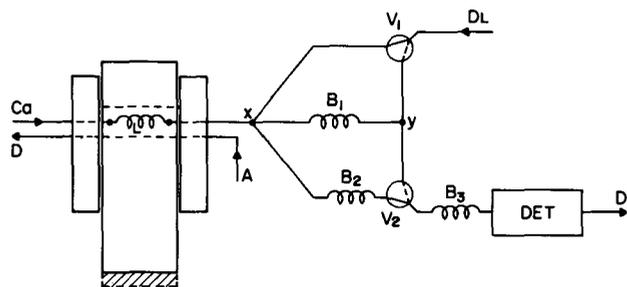


Figura 8. Diagrama de fluxo de um sistema multifunção. V1 e V2: válvulas solenóides de 3 vias; DL: fluxo diluidor; B1, B2 e B3: bobinas. As linhas cheias em V1 e V2 indicam o caminho por onde escoar o fluido, quando as mesmas não estão ativadas. As linhas tracejadas indicam o caminho seguido durante o acionamento das mesmas. Os demais símbolos já foram definidos nas figuras anteriores.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Cláudia M. de Freitas Correa pelo apoio na digitação do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Ruzicka, J. and Hansen, E.H.; *Anal.Chim.Acta*, (1975), **78**, 145.
- Chen, D.; Castro, M.D. and Valcárcel, M.; *Analyst*, (1991), **16**, 1095.
- Reis, B.F.; Giné, M.F. and Kronka, E.A.M.; *Quím. Nova*, (1989), **81**, 82.

- Ruzicka, J. and Stewart, J.W.B.; *Anal.Chim.Acta*, (1975); **79**, 79.
- Stewart, J.W.B.; Ruzicka, J.; Bergamin Fo., H.; and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), **81**, 371.
- Ruzicka, J.; Stewart, J.B.W. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), **81**, 387.
- Hansen, E.H. and Ruzicka, J.; *Anal.Chim.Acta*, (1970), **87**, 353.
- Ruzicka, J.; Hansen, E.H. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1977), **88**, 1.
- Hansen, E.H.; Ruzicka, J. and Rietz, B.; *Anal. Chim. Acta*, (1977), **89**, 241.
- Ruzicka, J.; Hansen, E.H. and Mosbaek, H.; *Anal. Chim. Acta*, (1977), **92**, 235.
- Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Bahia Fo., O., Jacintho, A.O.; Jorgensen, S.S.; *Anal. Chim. Acta*, (1983), **145**, 179.
- Bergamin Fo., H., Reis, B.F. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), **97**, 427.
- Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; Mosbaek, E.A. and Krug, F.J.; *Anal. Chem.*, (1977), **49**, 1958.
- Hansen, E.H.; Krug, F.J.; Animesh, K.G. and Ruzicka, J.; *Analyst*, (1977), **102**, 714.
- Bergamin Fo., H.; Medeiros, J.X.; Reis, B.F. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), **101**, 9.
- Reis, B.F.; Bergamin Fo., H.; Zagatto, E.A.G. and Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta*, (1979), **107**, 309.
- Giné, M.F.; Bergamin Fo., H.; Zagatto, E.A.G. and Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta*, (1980), **114**, 191.
- Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin Fo., H. and Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta*, (1981), **130**, 361.
- Burns, D.T.; Chimpalee, D.; Chimpalee, N. and Ittipoenkul, S.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **254**, 197.
- Fang, Z.; Ruzicka, J. and Hansen, E.H.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), **164**, 23.
- Jones, O.; Stanley, R. and Barnett, M.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **249**, 539.
- Motornizu, S.; Wakimoto, T. and Toei, K.; *Talanta*, (1983), **51**, 333.
- Toli, J.; *Analyst*, (1987), **112**, 106.
- Farias, L.C. e Pasquini, C.; *Quím. Nova*, (1992), **14**, 216.
- Bergamin Fo., H.; Reis, B.F.; Jacintho, A.O. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1980), **117**, 81.
- Arruda, M.A.Z. and Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1987), **179**, 137.
- Merante, C.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **249**, 479.
- Lindgen, C.C. and Dasgupta, P.; *Talanta*, (1992), **39**, 101.
- Pasquini, C. and Oliveira, W.A.; *Anal. Chem.*, (1985), **57**, 2575.
- Santos F^a, M.M.; Reis, B.F.; Bergamin F^a, H. and Baccan, N.; *Anal. Chim. Acta*, (1992), **261**, 339.
- Souza, I.G.; Bergamin F^a, H.; Krug, F.J.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P.V.; Reis, B.F. and Giné, M.F.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **245**, 211.
- Jacintho, A.O.; Arruda, M.A.Z.; Zagatto, E.A.G. and Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta*, (1992), **258**, 129.
- Zagatto, E.A.G.; Bergamin F^a, H.; Brienza, S.M.B.; Arruda, M.A.Z.; Nogueira, A.R.A. and Lima, J.L.F.C.; *Anal. Chim. Acta*, (1992), **261**, 59.
- Giné, M.F.; Krug, F.J.; Bergamin F^a, H.; Reis, B.F. and Zagatto, E.A.G.; *J.A. Atom. Spectrometry*, (1988), **3**, 673.
- Reis, B.F.; Giné, M.F. and Krug, F.J.; *J.A. Atom. Spectrometry*, (1992), **7**.
- Reis, B.F.; Martelli, P.B.; Menegário, A.A.; Giné, M.F.; *Quím. Nova*, (1993), **16**, 109.
- Reis, B.F.; Giné, M.F.; Kronka, E.A.M.; *Quím. Nova*, (1992), **15**, 231.

Publicação financiada pela FAPESP