

INJETOR MULTICANAL COM VÁLVULAS DE ESTRANGULAMENTO PARA ANÁLISE EM FLUXO

Fabiano S. Palgrosi, Jairo J. Pedrotti[#] e Ivano G. R. Gutz^{*}

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-901 São Paulo - SP

Recebido em 16/5/00; aceito em 18/1/01

PINCH VALVE INJECTOR FOR FLOW ANALYSIS. An important component for the automation of flow injection analysis (FIA) systems is the sample injection valve. A simple and inexpensive commutator with 16 pinch valves (8 normally open and 8 closed) was developed and configured as a multichannel injection valve. It is activated by a single solenoid of 3 Kgf, powered by a pulsed driver circuit, controlled by a microcomputer or a switch. FIA with spectrophotometric detection of potassium dichromate solution was used for the evaluation of the new injection valve and its comparison with other valves, for sample loops of 50, 100, 200, 300 and 500 μL . The repeatability was favorable (RSD 1.0% for 15 injections at each loop volume) compared to a manual injector, an electropneumatic injector and an injector configured with three mini solenoid valves (RSD 1.1, 1.3 and 1.0%, respectively, for 15 injections at each loop volume).

Keywords: injector; commutator; flow analysis; pinch valve.

INTRODUÇÃO

Quando Jaromír Ruzicka e Elo Hansen propuseram a análise por injeção em fluxo, FIA, na primavera de 1974^{1,2}, utilizaram seringa hipodérmica para injetar amostras no circuito hidráulico que conduzia ao detector. Naturalmente, a altura e forma dos picos registrados neste modo de introdução da amostra sofrem certa influência da velocidade e uniformidade de injeção, razão pela qual, durante a evolução da FIA, a injeção manual com seringa cedeu lugar para outros modos de introdução de amostra (e reagentes) que apresentam repetibilidade maior e são menos dependentes do operador. Entre estes, popularizaram-se as válvulas de injeção em que a comutação entre os canais é feita por rotação¹ (*rotary valves*), nas quais uma alça tubular (ou *loop*) de volume fixo é preenchida com a amostra e, após a rotação da válvula, a alça é intercalada no circuito de fluxo e descarregada por deslocamento em direção à bobina de reação e/ou outros dispositivos que precedem o detector. O número de injetores comerciais projetados para FIA – em geral, integrados a sistemas completos – é pequeno se comparado ao amplo leque disponível para cromatografia, especialmente HPLC, incluindo modelos eletromecânicos ou eletropneumáticos, muitos dos quais, apropriados para interfaceamento com microcomputadores. Apesar de servirem para FIA, as válvulas para HPLC são caras, principalmente por terem sido projetadas para operação em pressões elevadas (da ordem de 340 bar). Por isso, diversas alternativas vem sendo propostas na literatura. Entre elas, estão variantes do conceito do injetor rotatório, contemplando comutação por deslocamento linear, adição de múltiplos canais e acionamento por motor ou solenóide, para possibilitar automação. No Brasil, os pesquisadores do CENA-USP, Piracicaba, desenvolveram injetor deslizante acionado por válvulas solenóide³, bem como injetor manual rotatório simples, durável e bastante difundido, ambos compatíveis com configurações complexas de comutação de fluxos⁴. Entre estas configurações, a comutação permitindo o preenchimento simultâneo de duas alças, uma com amostra e outra, com reagente, seguida de descarga em fluxo

coalescente, serve de exemplo por sua utilidade em minimizar o consumo de reagentes dispendiosos ou tóxicos. A análise em fluxo monossegmentado é outra modalidade atraente que requer múltiplos canais⁵. Apesar da automação de válvulas de injeção sob controle de microcomputadores estar bem estabelecida na década de 80, mesmo no Brasil⁶, só mais recentemente a configuração de comutadores alcançou liberdade adicional com o uso de válvulas solenóide discretas⁷. Todavia, mesmo o mais simples injetor de amostras é composto por 3 destas válvulas, cujo custo unitário se situa ao redor de US\$80,00, e um número maior de válvulas é requerido em configurações mais complexas. Há, pois, interesse em investigar alternativas igualmente efetivas e mais econômicas, entre as quais se focaliza, nesta nota técnica, as válvulas de pinçamento ou estrangulamento (*pinch* ou *clamp valves*) de um tubo flexível.

Válvulas de estrangulamento manuais, ao custo de US\$10,00 foram propostas para baratear sistemas FIA⁸. Válvulas de estrangulamento acionadas por solenóide, empregadas, por exemplo, para comutar fluxos de gás em sistemas automatizados⁶, foram aproveitadas só mais recentemente na construção injetores para análise em fluxo por espectrofotometria de absorção atômica, não só para soluções⁹ como para suspensões de sólidos em água, no que se mostraram mais efetivas que as válvulas solenóide normais¹⁰. Estes injetores são compostos por válvulas de estrangulamento discretas (um tubo aberto e outro, estrangulado por uma mola, quando o solenóide está desligado) residindo a vantagem não no preço –que é similar ao das válvulas solenóide convencionais– mas no fato de suportarem melhor partículas sólidas em suspensão. Na presente nota técnica, será apresentada a construção de dispositivo que permite acionar simultaneamente 8 válvulas reversíveis (16 tubos) com um único solenóide que custa cerca de US\$60,00, menos que uma válvula discreta. Seu bom funcionamento será demonstrado por comparação com outros tipos de injetores.

PARTE EXPERIMENTAL

Sistema mecânico do injetor/comutador

A Figura 1 ilustra o comutador construído, deixando visível o único solenóide (3Kgf / 115V, marca CB), as 2 molas de retesamento, o prolongamento do eixo do solenóide, feito com

* e-mail: gutz@iq.usp.br

[#] Instituição de vínculo: Departamento de Química, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo

uma haste de PTFE (pode ser substituído por PVC) e provido de dois pinos de 5 cm perpendiculares ao eixo e paralelos entre si (somente um está visível na Figura) e o anteparo preso à base por parafusos, em cujas faces opostas, paralelas entre si, estão instalados os tubos a serem estrangulados (6 dos quais, os normalmente abertos, estão visíveis na figura). Os tubos são mantidos em posição por 4 longas hastes de latão (os 2 de uma das faces estão visíveis) inseridos em orifícios praticados na peça de Nylon.

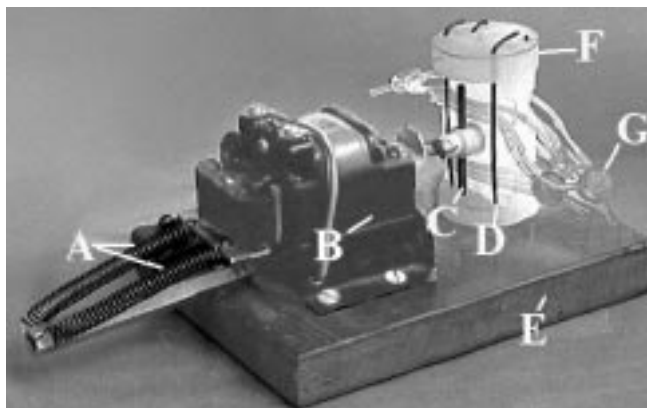


Figura 1. Foto do Injetor/Comutador, A: molas de retesamento; B: solenóide; C: pino de latão; D: Haste de latão para fixação dos tubos de silicone; E: Base do Injetor; F: peça de Nylon; G: confluências de acrílico.

Na Figura 2 pode-se compreender melhor o mecanismo de comutação das válvulas, em número máximo de 16. Na posição de repouso (mantida por ação de duas molas), um dos pinos estrangula até 8 tubos finos e flexíveis afixados numa das faces do suporte fixo de Nylon. Já o segundo pino só pressiona os tubos da face oposta quando a bobina do solenóide estiver energizada, ocasião em que as demais válvulas (as normalmente fechadas) permanecem abertas. A tensão das molas acopladas ao solenóide pode ser ajustada controlando o número de espiras tensionadas, de modo a conseguir-se o efetivo estrangulamento de todos os tubos. Foram utilizados tubos de silicone com aproximadamente 1,0 mm de d.i. e 2,5 mm de d.e. Para acionar a bobina do solenóide, construiu-se um circuito alimentador controlado por microcomputador.

Circuito de alimentação e interfaceamento do solenóide

O circuito de alimentação elétrica do solenóide encontra-se representado na Figura 3. A tensão da rede foi retificada com auxílio de uma ponte de diodos seguida de um capacitor, cujos bornes alcançavam tensão de aproximadamente 160 V. Em série com a alimentação da ponte de diodos colocou-se uma lâmpada incandescente de 60 W. Ao ligar-se o solenóide através de relê controlado pelo microcomputador, ocorria, inicialmente, um pico de tensão, visto que o capacitor se encontrava carregado e a lâmpada, apagada, apresentava resistência interna baixa, da ordem de 19 Ω . Em frações de segundo, a lâmpada acendia, elevando sua resistência para mais de 200 Ω , e fazia a tensão de manutenção aplicada ao solenóide decair para cerca de 20 V d.c. Esta tensão mostrou-se apropriada para manter os 8 tubos estrangulados.

Para interfacear o relê de acionamento ao microcomputador, recorreu-se a uma das portas lógicas de saída de um cartão PCL 711S (fabricada pela Advantech Co.), munida de um transistor para aumentar sua capacidade de corrente.

O programa de controle do circuito da Figura 3 foi escrito em linguagem C, e permite controle preciso do tempo durante o qual o solenóide permanece ligado e desligado, do número de ciclos a realizar e, se desejado, dos períodos em que uma bomba peristáltica auxiliar preenche a alça de amostragem por sucção.

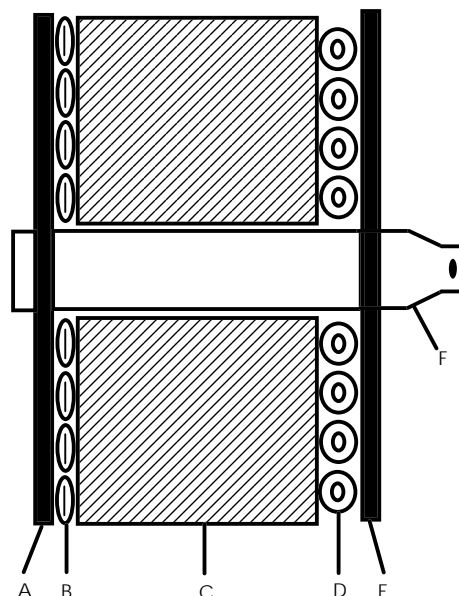


Figura 2. Corte lateral do injetor comutador. A- Pino dianteiro (normalmente pressionado); B- Tubos flexíveis (normalmente estrangulados); C- Suporte fixo de Nylon; D- Tubos flexíveis (normalmente livres); E- Pino Traseiro (normalmente solto); F- Tarugo de PTFE (ou PVC) trespassado pelos pinos.

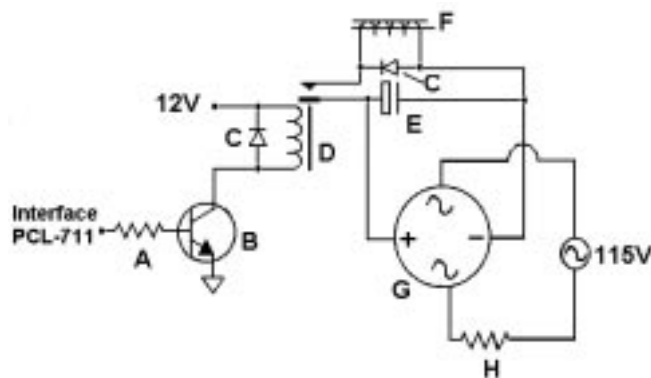


Figura 3. Circuito de alimentação do solenóide, controlado por computador: A- resistor 4,7K Ω ; B- transistor TIP 31; C- Diodo 1N2007; D- relê; E- Capacitor eletrolítico 200 μ F 200 V; F- Solenóide do injetor/comutador, bobina de 61 Ω ; G- Ponte retificadora para 2 A; H- Lâmpada incandescente 115 V, 60 W, que acende pouco após a magnetização do solenóide.

Sistema FIA para avaliação do injetor

A avaliação do injetor deu-se incorporando-o em sistema FIA (Figura 4) com detecção espectrofotométrica, feita com um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2001 (acoplado ao computador para aquisição de dados), ajustado em $\lambda=427$ nm, vez que se procedeu à injeção de soluções de dicromato de potássio ([Cr(VI)] = 0,85 mmol/L). O pH das soluções foi mantido em cinco com tampão acetato/ácido acético, ou seja, tinha-se a coexistência da mistura de dicromato – cromato, todavia, em proporção constante. Nos experimentos apresentados, utilizou-se uma cubeta de quartzo para fluxo Hellma modelo 178.010-QS, com 10 mm de caminho óptico. A vazão foi mantida em 3,5 mL/min, com auxílio de uma bomba peristáltica Ismatec modelo Reglo.

A Figura 4 traz a configuração do sistema FIA, na situação de descarga da amostra (solenóide desligado), previamente admitida na alça de amostragem com o solenóide ligado. Das até 16 válvulas suportadas pelo comutador, somente 3 normalmente

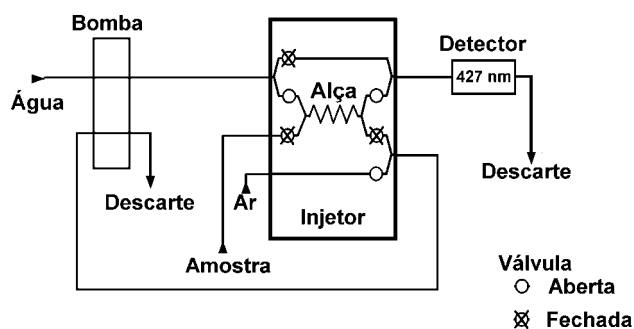


Figura 4. Configuração do sistema FIA: Bomba- Bomba Peristáltica (vazão de 3,5 mL/min); Água- Fluido transportador; Amostra- $[Cr(VI)]=0,85$ mmol/L; 427nm- λ do detector espectrofotométrico; alça- alça de amostragem.

fechadas e 3 normalmente abertas foram utilizadas, servindo uma destas para aspirar ar quando não se está carregando a alça com amostra com auxílio de um dos canais da bomba peristáltica. As interconexões dos tubos foram feitas com pequenos discos de acrílico com 3 furos a 120 graus, visíveis na Figura 1.

Outros injetores para intercomparação

O desempenho do injetor/comutador proposto foi avaliado por comparação com outros modelos de injetores disponíveis no laboratório, a saber: injetor eletropneumático Rheodyne modelo 5701 (2 válvulas solenóides controlam a aplicação de ar comprimido em extremidades opostas de um cilindro contendo pistão que aciona a válvula) com custo superior a US\$700,00, injetor configurado com 3 válvulas solenóide de PTFE, 1/8", catálogo Cole-Parmer, nº 01367-72 (cerca de US\$240,00 para 3 válvulas) e injetor manual, do tipo desenvolvido no CENA⁴ (custo estimado, US\$50,00). Os dois injetores que o permitiam foram interfaceados via placa PCL 711S e controlados por programas em linguagem C. Não houve alteração nos demais parâmetros do sistema FIA na intercomparação dos 4 injetores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas primeiras tentativas de utilização do solenóide de 3 Kgf, o mesmo foi alimentado diretamente com 115 V a.c., conforme especificação do fabricante. Nestas condições, houve dificuldade em ajustar a posição do solenóide em relação às válvulas, bem como da tensão das molas, para conseguir o estrangulamento efetivo e simultâneo de 8 tubos de silicone em cada uma das posições. O solenóide, na posição mais afastada do núcleo, mal vence a tensão das molas ao ser acionado. Todavia, logrado o movimento inicial do núcleo, ocorria estrangulamento dos tubos com intensidade superior à necessária e a bobina apresentava aquecimento e emitia desconfortável ruído de 60 Hz. Deduziu-se que, para otimizar o funcionamento, se fazia necessário um pulso inicial de tensão superior à nominal, seguido de tensão de manutenção bem menor. Isto foi conseguido com um circuito engenhoso e simples apresentado na Parte Experimental, envolvendo superalimentação inicial por retificação da rede elétrica, seguida de redução da tensão pela incandescência da lâmpada ligada em série.

Naturalmente, pode-se imaginar soluções mais convencionais (não testadas) em substituição à da lâmpada. Todas requerem um sinal adicional que determine a duração do pulso de tensão inicial (0,3 a 0,6 s), que pode ser obtido com um circuito RC ou com o uso de um bit extra da porta paralela da interface bem como uma linha adicional no programa. Pode-se chavear, por exemplo, entre a tensão da rede de 115 V e a de um transformador com secundário de 15 V; entre a alimentação direta e através de resistor de 200 Ω ; entre dois ajustes

distintos de disparo de um triac (colocado antes do retificador); ou entre duas correntes (2 resistores distintos) aplicadas à base de um transistor de potência colocado em série com o solenóide do injetor.

Nesta nota técnica, só se demonstra a utilização da placa de interface para o acionamento do solenóide. Obviamente, ela pode ser aproveitada também para o acionamento ou mesmo o controle de rotação de bombas peristálticas, aquisição de dados do espectrofotômetro ou mesmo comando de um trocador de amostras, vez que dispõe de conversor A/D e D/A ao lado das portas lógicas de entrada e saída. Se necessário, o microcomputador pode ser mantido livre para outras tarefas durante todo o tempo, inclusive durante o período de injeção. Para tanto, basta configurar em cascata os contadores (Intel 8253 ou 8255 nas versões mais recentes) existentes no cartão de interface para que estes, mediante disparo por um simples bit enviado do programa, passem a determinar precisamente o intervalo de tempo de acionamento do solenóide.

Por outro lado, quando o injetor multicanal é usado em aplicações simples e esporádicas, que dispensem o uso de um microcomputador para outras funções, este pode ser operado manualmente com auxílio de uma chave colocada entre o capacitor e o solenóide (Figura 3).

Antes de passar para a apresentação de resultados, cabe assinalar que o injetor configurado com o comutador de válvulas de estrangulamento deve ser classificado como injetor hidrodinâmico^{4,10}. Na Figura 5 é apresentado o registro expandido de um pico obtido durante a injeção de solução de cromato/dicromato. O pico tem andamento normal, sem qualquer anomalia como alargamento da base ou outro sintoma indicativo de oscilação ou vazamento das válvulas. A repetibilidade dos picos para diversos volumes de alça de amostragem pode ser apreciada na Figura 6. Ressalte-se que não foi observada qualquer interferência elétrica do circuito de acionamento do solenóide do comutador com o detector espectrofotométrico.

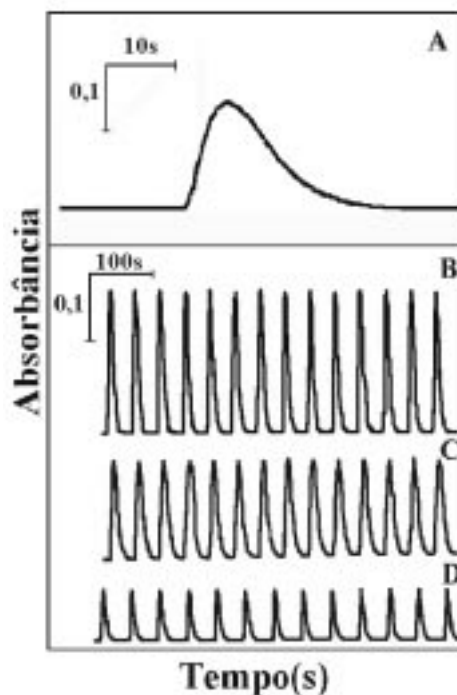


Figura 5. Registro com injetor proposto A- alça de 300 μ L; Registro decorrente de injeções sucessivas de solução de cromato/dicromato: B- alça de 300 μ L; C- alça de 100 μ L; D- alça de 50 μ L; $[Cr(VI)]=0,85$ mmol/L, vazão de 3,5 mL/min.

Para efeito de comparação dos 4 injetores, as alturas médias das seqüências de 14 a 15 picos extraídas da Figura 6 e outras

Tabela 1. Resultados obtidos com os 4 injetores para a mesma solução de Cr(VI) a 0,85mmol/L, vazão de 3,5 mL/min, referentes a 14 ou 15 replicatas para cada um dos volumes de alça de amostragem indicados.

Volume da alça (μL)	Injetor proposto		Injetor Eletro-pneumático		Injetor com 3 válvulas solenóide		Injetor Manual	
	Abs.	DPR(%)	Abs.	DPR(%)	Abs.	DPR(%)	Abs.	DPR(%)
500	0,300	0,7	0,317	1,2	0,314	0,4	0,309	0,6
300	0,230	0,4	0,258	0,8	0,260	0,4	0,183	1,3
200	0,162	0,8	0,235	1,3	0,206	1,8	0,147	1,9
100	0,128	1,5	0,181	1,3	0,150	1,4	0,097	1,3
50	0,081	0,9	0,153	1,8	—	—	0,067	1,5
0	0,037	1,7	0,101	1,3	—	—	—	—
DPR médio	—	1,0	—	1,3	—	1,0	—	1,1

similares referentes aos demais injetores, acompanhadas do desvio padrão relativo, DPR, foram reunidas na Tabela 1. Como pode ser verificado, todos os resultados apresentados para o novo injetor com válvulas de estrangulamento, independentemente do volume injetado, revelam boa repetibilidade, sendo os valores médios de desvio padrão relativo (DPR) ao redor de 1%, similares aos obtidos com os demais injetores operados nas mesmas condições. Estes DPR não refletem somente a variação do volume de amostra definido pelo injetor, vez que englobam todas as demais variações aleatórias do sistema, inclusive do espectrofotômetro.

Verifica-se na Tabela 1 que, mesmo sem alça de amostragem, ocorre certa injeção de amostra devido ao volume morto das conexões, aproximadamente 40 μL (DPR 1,7%) para o injetor proposto e 97 μL (DPR 1,3 %) para o injetor pneumático. Trata-se, pois, do menor volume que se pode injetar. Sem modificar a construção, tal ensaio não foi possível com os demais injetores empregados.

Para avaliar a durabilidade das válvulas de estrangulamento, o injetor, provido de tubos de silicone, foi submetido a testes de uso prolongado. O ensaio foi suspenso após 43.000 acionamentos consecutivos sem que se observasse falhas por vazamento ou fechamento incompleto das válvulas em inspeções periódicas, ou deterioração dos tubos de silicone, afora leve achatamento nos pontos de contato com os pinos de acionamento. Sob o microscópio, a secção do tubo de silicone cortado exatamente no ponto de maior deformação, apresentou-se ovalada, tendo o orifício interno 0,9 mm no sentido do diâmetro menor 1,2 mm no do diâmetro maior. Externamente, as medidas correspondentes foram 2,1mm e 2,6 mm, sem sinais visíveis de erosão ou fadiga. Também ao ser tracionado, o tubo não apresentou fragilidade na região submetida a esforço. Estes são indicativos de que a durabilidade certamente é superior à do ensaio. Após dezenas de milhares de acionamentos, como manutenção preventiva, pode-se deslocar cada tubo alguns milímetros para a direita ou para a esquerda e passar a exigir uma nova região, antes de pensar na substituição do mesmo. Assinale-se que quando o injetor permanece sem uso por períodos mais longos, convém soltar as molas, para que os tubos não sofram deformação desnecessária. A substituição de silicone por Tygon, Viton e outros elastômeros não foi avaliada, mas há razões para crer que exista um paralelismo com o desempenho que apresentam em bombas peristálticas, de modo que podem ser considerados quando o silicone não for compatível com solventes ou solutos

utilizados. A compressão adequada ao estrangulamento dos tubos depende do seu diâmetro, da espessura das paredes e do material, sendo que aplicação prolongada de força excessiva, pode levar à deformação permanente dos tubos. Conforme mencionado na parte experimental, o ajuste se dá pelo número de espiras ativas das molas de retenção e pela posição do solenóide em relação às válvulas (Figura 1).

Conclui-se que o comutador de múltiplas válvulas de estrangulamento oferece a mesma precisão dos demais com as vantagens de menor custo (cerca de US\$100,00 em componentes, incluindo o solenóide), maior simplicidade, facilidade de construção e de manutenção e grande durabilidade. Ressalte-se a irrelevância dos materiais de construção da válvula em si, pois, tal como nas bombas peristálticas, o fluxo só entra em contato com a superfície interna da tubulação. Naturalmente, o uso do comutador por estrangulamento não se limita à válvula de injeção de amostra aqui demonstrada, vez que permite implementar esquemas de comutação mais complexos³, com maior número de canais, com a ressalva que a comutação de todas as válvulas se dá simultaneamente. Quando isto não for permitido, pode-se combinar mais de um comutador. Outra potencialidade a ser investigada é sua adequação a suspensões de sólidos em água, no que, conforme mencionado na introdução, as válvulas de estrangulamento se mostraram mais efefivas que as válvulas solenóide normais¹⁰.

REFERÊNCIAS

1. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; 2nd. Wiley-Interscience, New York, 1988.
2. Reis, B. F.; *Quim. Nova*. **1996**, *19*, 51.
3. Bergamin F. H.; Zagatto, E. A. G.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 81.
4. Krug, F. J.; Bergamin F. H.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 103.
5. Pasquini, C.; Oliveira, W. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2575.
6. Gutz, I. G. R.; *Tese de Livre-Docência*, IQ-USP, São Paulo, 1985.
7. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; Lapa, R. A.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 129.
8. Elsholz, O.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *366*, 217.
9. Elsholz, O.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 295.
10. Hulsman, M.; Bos, M.; Van der Linden, W.E.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *324*, 13.