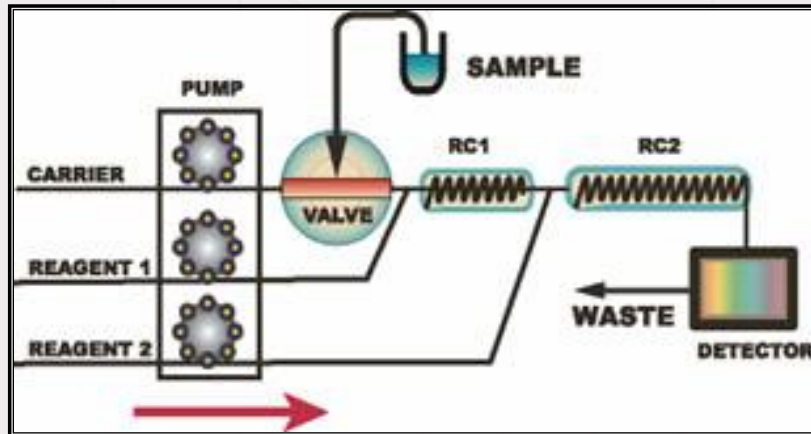


Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Ruzicka & Hansen (1975)

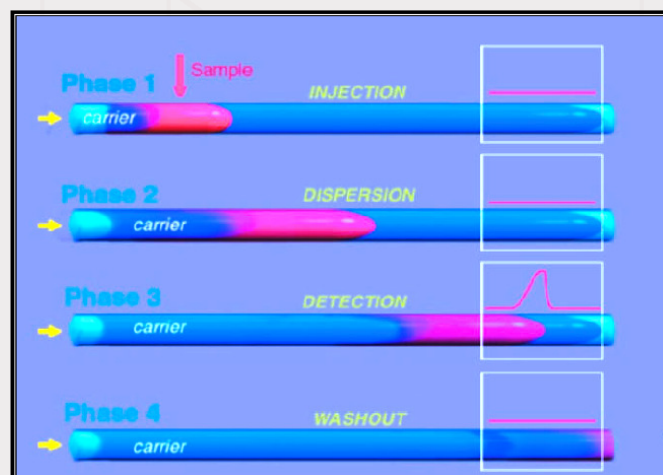


<http://www.flowinjection.com>

1

Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Ruzicka & Hansen (1975)



<http://www.flowinjection.com>

2

Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

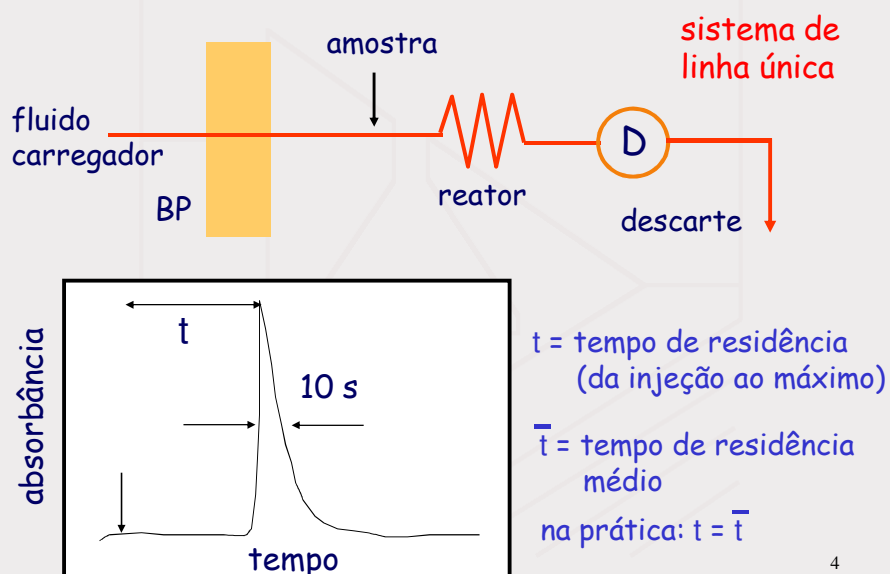
Ruzicka & Hansen (1975)

- dispersão controlada
- tempo de reação controlado

dispersão é o conceito fundamental

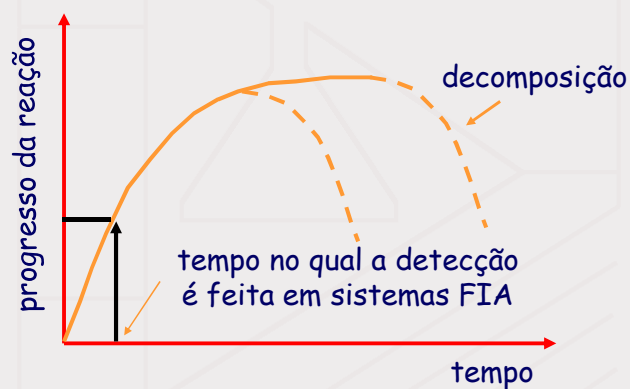
3

FIA - sinal analítico



4

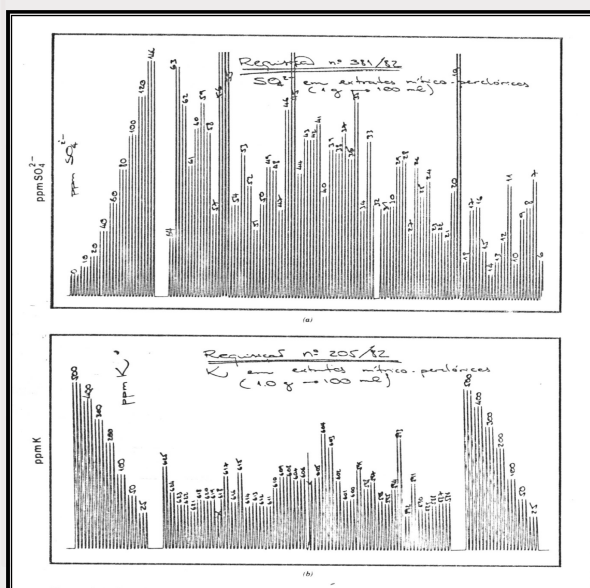
A obtenção do sinal em um sistema FIA pode ser efetuado sem a necessidade de equilíbrio físico ou químico.



FIA

5

Sinais obtidos em rotina nas determinações de SO_4^{2-} e K^+

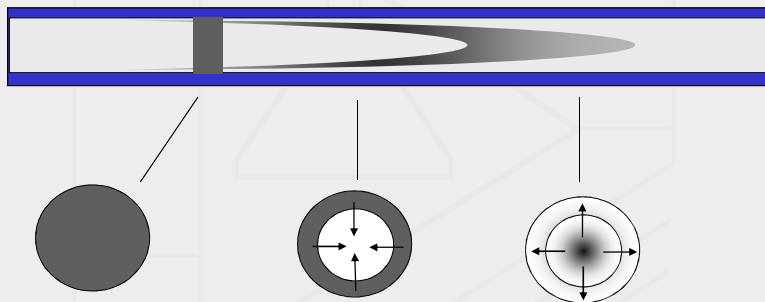


FIA

6

Dispersão

Gradiente de Concentração

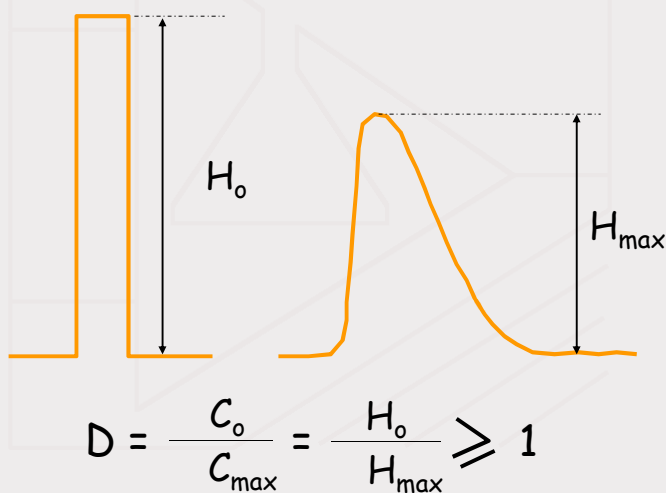


FIA

7

Coeficiente de Dispersão

- razão entre a concentração inicial da solução e a sua concentração máxima no detector



FIA

8

Coeficiente de Dispersão

- dispersão:

- indica a diluição da amostra no sistema
- indica a razão de mistura entre a amostra e o reagente contido no fluido carregador

dispersão

1 - 3	limitada
3 - 10	média
> 10	alta

FIA

9

Efeito dos parâmetros experimentais na dispersão

- volume de amostra injetada
- comprimento do reator
- diâmetro do reator
- vazão
- tempo de residência (stopped flow)
- câmara de mistura
- configuração do reator
- colunas empacotadas inertes (glass beads)
- tipo de conector
- detector

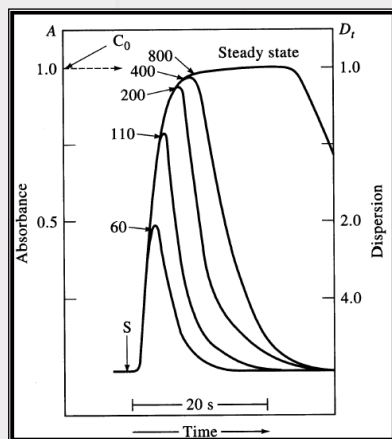
- viscosidade das soluções
- velocidade da reação

FIA

10

Efeito dos parâmetros experimentais

volume de amostra



1,5 mL min⁻¹, l = 20 cm, Φ = 0,5 mm
injeção de corante em água

$$\frac{C_{\max}}{C_0} = 1 - e^{-kS_v} = \frac{1}{D}$$

$$S_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$S_{1/2}$ = volume amostra para $D = 2$

variar o volume de amostra é uma forma eficiente de mudar a dispersão

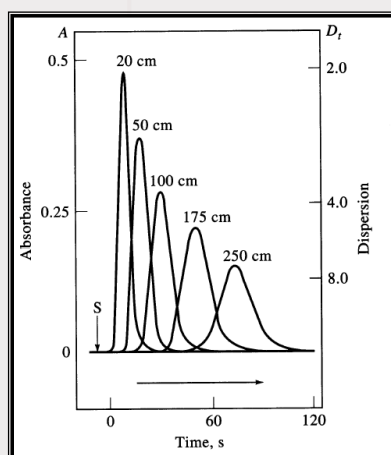
- $\uparrow$ sensibilidade = $\uparrow$ volume amostra
- $\uparrow$ diluição = $\downarrow$ volume amostra

FIA

11

Efeito dos parâmetros experimentais

comprimento do reator



1,5 mL min⁻¹, v = 60 μ L, Φ = 0,5 mm
injeção de corante em água

$$D = k_1 \cdot L^{1/2}$$

$$D = k_2 \cdot t^{1/2}$$

- dispersão da zona de amostra aumenta com a raiz quadrada da distância viajada (L) em um tubo estreito aberto
- dispersão limitada é obtida pela injeção de um volume de amostra de pelo menos um $S_{1/2}$ em um sistema de menor linha possível entre o injetor e o detector

FIA

Efeito dos parâmetros experimentais diâmetro do reator

- dispersão diminui com o diâmetro do reator

$$S_v = \pi \cdot r^2 \cdot l$$

- se r for diminuído à metade:
 - amostra ocupará uma extensão do reator quatro vezes mais longa
 - $S_{1/2}$ será quatro vezes menor
- para uma mesma velocidade linear, a vazão em um tubo de raio r é $\frac{1}{4}$ da vazão em um tubo de raio 2r

FIA

13

Efeito dos parâmetros experimentais

$$\bar{t} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot L}{Q} = \frac{L}{F} = \frac{V_r}{Q}$$

$\bar{t}$ = tempo de residência médio

r = diâmetro do reator

L = comprimento do reator

Q = vazão do fluido carregador (volume/tempo)

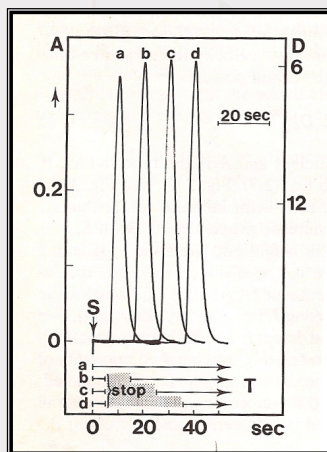
F = velocidade linear do fluido carregador (distância/tempo)

V_r = volume do reator

FIA

14

Efeito dos parâmetros experimentais tempo de residência



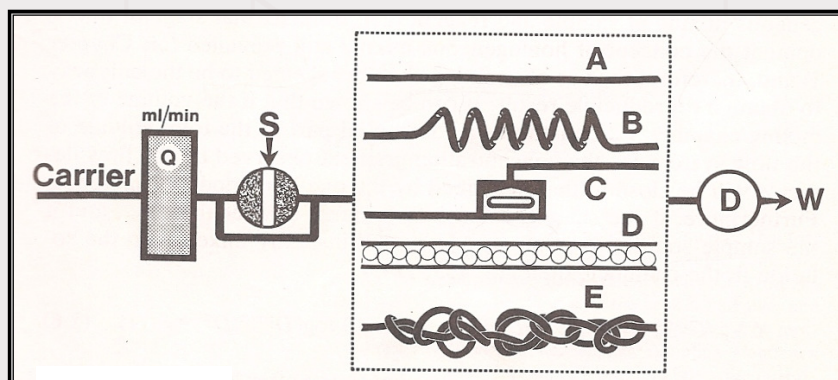
a = contínuo b = 10 s
c = 20 s d = 30 s

- a maneira mais efetiva de aumentar o tempo de residência, evitando uma dispersão adicional é pela parada de fluxo
- diminuição em D devido à difusão radial, que afeta o perfil do fluxo laminar, durante a parada de fluxo

FIA

15

Efeito dos parâmetros experimentais configuração do reator

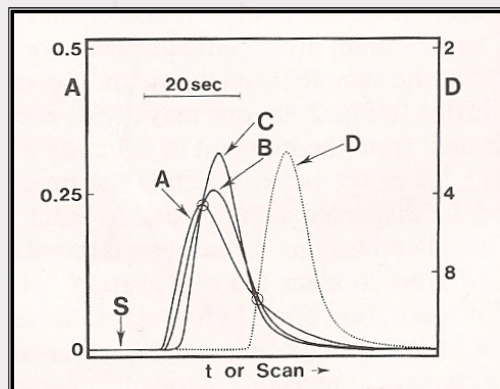


a = reator tubular aberto linear
b = reator tubular enrolado
c = câmara de mistura
d = reator empacotado com sólido inerte (SBSR = single-bead string reactor)
e = reator tubular "enovelado"

FIA

16

Efeito dos parâmetros experimentais configuração do reator



A, B, C

$$S_v = 25 \mu\text{L}$$

$$Q = 0,75 \text{ mL min}^{-1}$$

$$V_r = 160 \mu\text{L}$$

$$L = 80 \text{ cm}$$

$$\Phi = 0,5 \text{ mm}$$

SBSR

$$\Phi = 0,86 \text{ mm}$$

glass beads 0,6 mm

a = reator tubular aberto linear

b = reator tubular enrolado

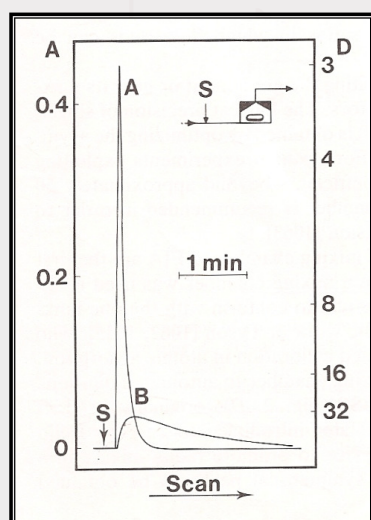
c = reator tubular "enovelado"

d = reator empacotado com sólido inerte (SBSR = single-bead string reactor)

FIA

17

Efeito dos parâmetros experimentais câmara de mistura



$$\frac{C \cdot V_m}{C_0 \cdot S_v} = e^{-t/\bar{t}}$$

- C = concentração no tempo t
- V_m = volume da câmara
- S_v = volume da amostra
- uma câmara de mistura gera uma alta dispersão, diminuindo tanto a sensibilidade como a frequência de amostragem, consumindo grande quantidade de amostra e reagentes

FIA

18

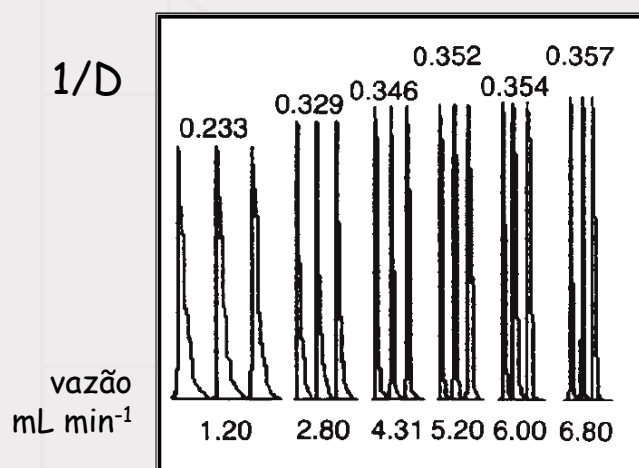
Efeito dos parâmetros experimentais configuração do reator

Para reduzir a dispersão axial, que causa uma diminuição na frequência de amostragem, o canal de fluxo (reator) deve ser uniforme, sem seções largas (que se comportam como câmaras de misturas de baixo desempenho), além de estar enrolado, empacotado ou "enovelado". Outras geometrias que proporcionem mudanças súbitas na direção do fluxo podem também ser incluídas neste arranjo.

FIA

19

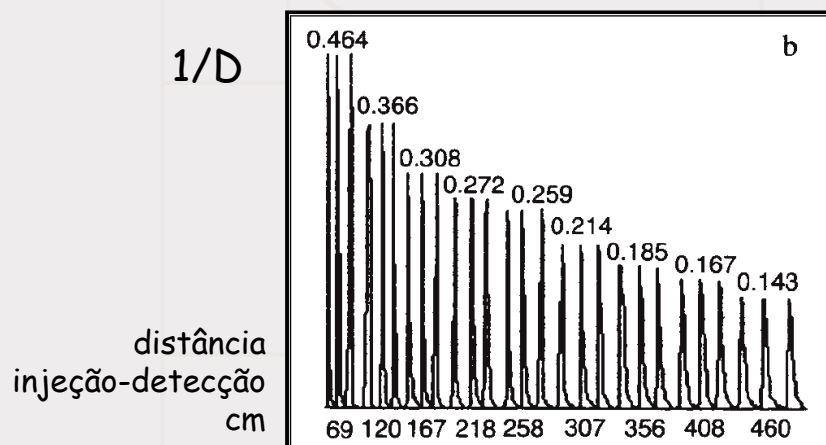
Efeito dos parâmetros experimentais injeção de proflavina (fluorescente) em água



FIA

20

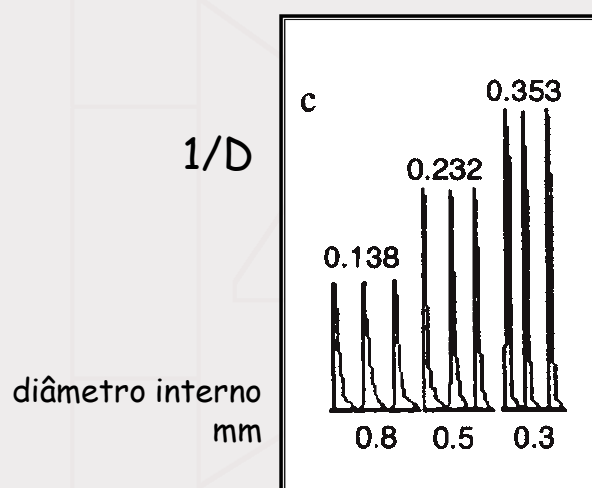
Efeito dos parâmetros experimentais
 injeção de proflavina (fluorescente) em água



FIA

21

Efeito dos parâmetros experimentais
 injeção de proflavina (fluorescente) em água



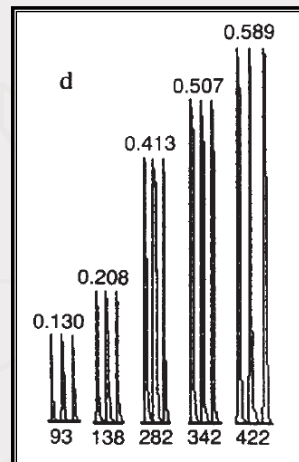
FIA

22

Efeito dos parâmetros experimentais injeção de proflavina (fluorescente) em água

1/D

volume de amostra
 μL



FIA

23

Aspectos teóricos da dispersão

- perfil de resposta FIA:
 - contribuição de dois processos cinéticos
 - dispersão física (amostra e reagentes)
 - reação química
 - processos ocorrem simultaneamente
- se perfil gaussiano:
 - tempo de residência médio = máximo do pico
 - variância = largura do pico
- largura do pico = dispersão

FIA

24

Aspectos teóricos da dispersão

- fluxo laminar ($Re < 2100$)

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot F \cdot \rho}{\nu} = \frac{4 \cdot \rho \cdot Q}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \nu}$$

ρ = densidade Q = vazão
 r = raio ν = viscosidade
 F = veloc. linear $F = Q / \pi r^2$

- $Q = 0,5 - 3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $\Phi = 0,5 \text{ mm}$: $Re = 20 - 130$

- perfil de velocidades parabólico (devido a convecção):



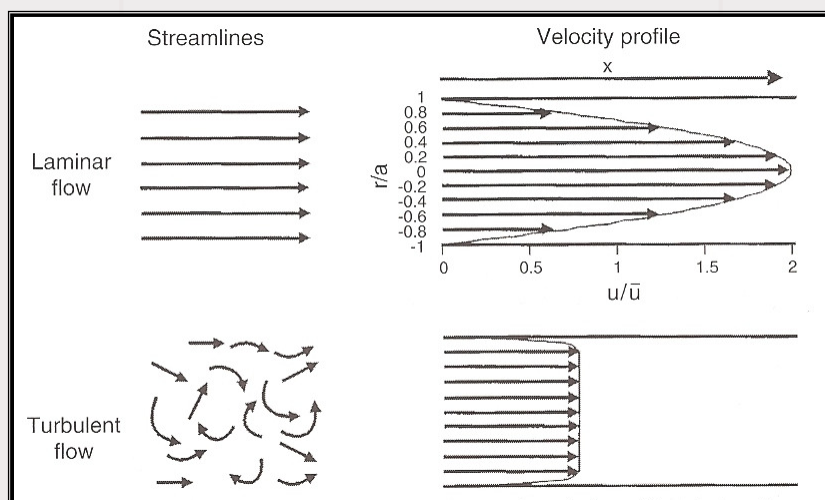
$$F_i = F_{\max} \left(1 - \frac{a_i^2}{r^2}\right)$$

a_i = distância em relação ao eixo central
 F_i = velocidade das linhas individuais
 $F_{\max} = 2 \times \text{velocidade média}$

FIA

25

Aspectos teóricos da dispersão



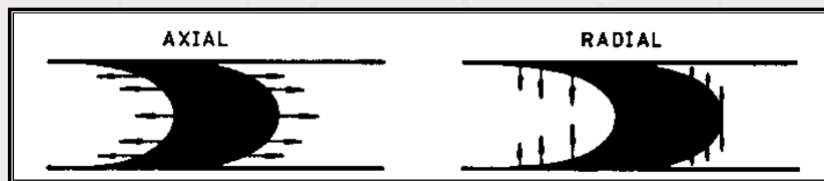
FIA

26

Dispersão

- consequência de dois processos:

- convecção
- difusão
 - axial (pequena contribuição)
 - radial



difusão radial viabiliza os sistemas FIA

(se não houvesse, a difusão axial aumentaria progressivamente com o percurso)

FIA

27

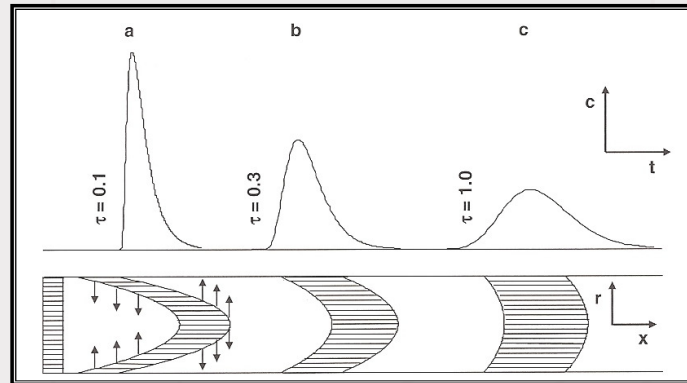
Difusão radial

- reposicionamento dos elementos (amostra e reagente) do fluido em diferentes linhas de fluxo
- elemento é atrasado quando se distancia do eixo central, mas é acelerado quando se aproxima do eixo central
- se o processo é randômico: dispersão axial é reduzida
- maior o movimento radial (comparado com a convecção), menor a dispersão do material por unidade de comprimento

FIA

28

Difusão radial



Curvas de distribuição de tempos de residência (RTD)

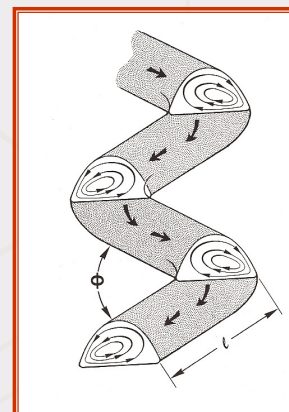
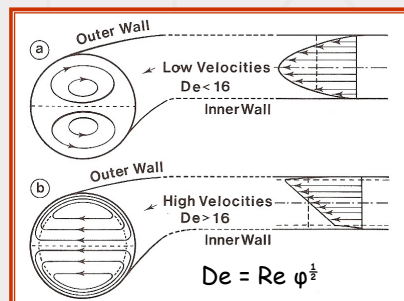
- a = dispersão controlada pela convecção
- b = dispersão controlada por convecção e difusão
- c = dispersão controlada pela difusão
- τ = número de Fourier (razão entre tempo de residência médio e o tempo requerido para atingir o estado estacionário)

FIA

29

Mistura (transporte de massa) radial

- mistura radial pode ocorrer por:
 - fluxo turbulento
 - **fluxo secundário**
 - difusão



De = número de Dean

ϕ = razão de aspecto (raio do tubo / raio da bobina)

FIA

30

Dispersão: Stimulus Response Technique

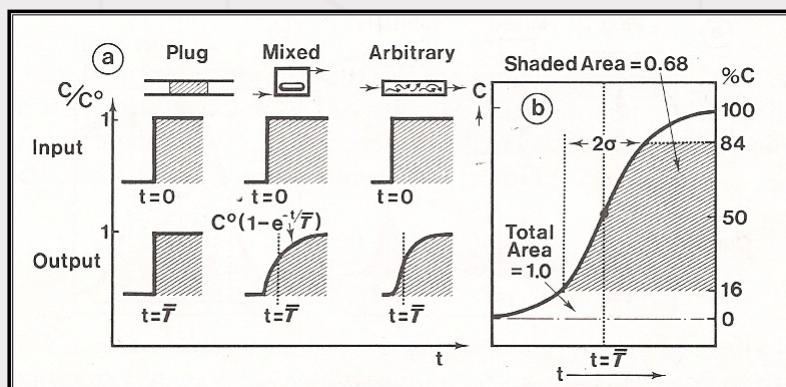
- efeito da forma e do tamanho do reator, bem como do tipo de fluxo sobre a dispersão pode ser investigada pela técnica estímulo-resposta
- adição de material: "step signal" ou "pulse signal"
- material medido quantitativamente na saída do reator
- reator com fluxo estabilizado, existem dois padrões idealizados:
 - "plug flow"
 - "mixed flow"
- são padrões extremos, não existem
- "arbitrary flow" contém contribuição de ambos, em diferentes proporções
- tipo de fluxo pode ser descrito pela curva RTD: reflete os diferentes tempos de residência de cada elemento de fluido dentro do reator
- RTD pode ser observado na saída do reator para os elementos de fluido que entram simultaneamente no reator

FIA

31

Dispersão: "Step Signal"

- curva F: volume amostra $\geq 5 S_{1/2}$ (estado estacionário)

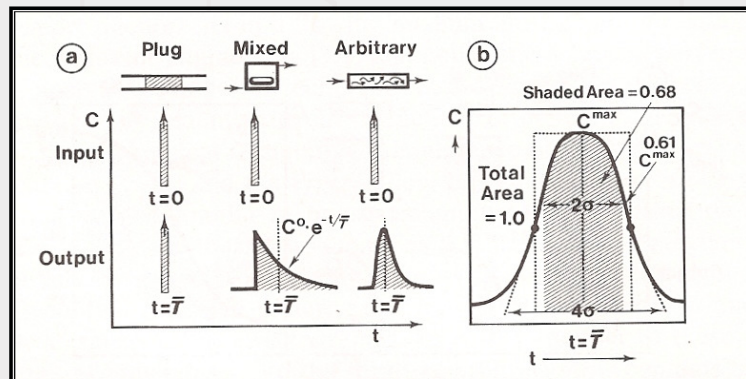


FIA

32

Dispersão: "Pulse Signal"

- **curva C:** volume amostra $\leq 1/5 S_{1/2}$ (volume/largura desprezível com relação ao volume/comprimento do reator)



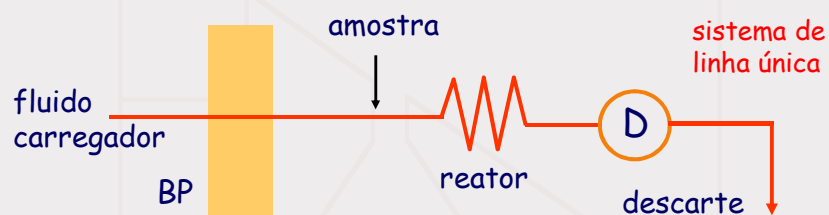
curva Gaussiana pode ser obtida: σ é uma medida da dispersão axial

FIA

objetivo: minimizar σ

33

Dispersão Total



Contribuição de todos os componentes

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{inj}}^2 + \sigma_{c1}^2 + \sigma_{c2}^2 + \dots + \sigma_{\text{det}}^2$$

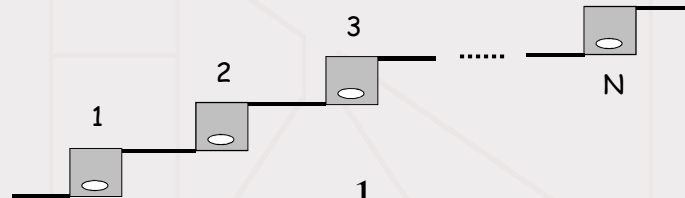
aditividade da variância

FIA

34

Dispersão: modelo de tanques em série

- líquido flui através de uma série de tanques com mistura ideal



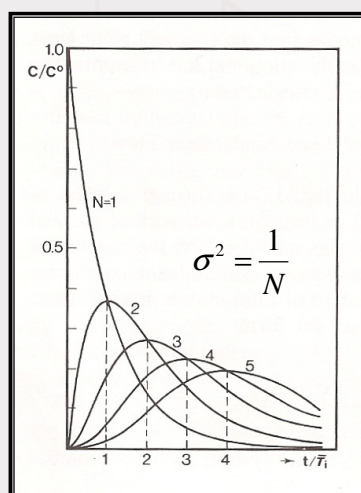
$$C = \frac{1}{\bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i} (N=1)$$

$$C = \frac{1}{\bar{t}_i} \left(\frac{1}{\bar{t}_i} \right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} e^{-t/\bar{t}_i} \quad N \text{ grande: curva gaussiana}$$

FIA

35

Dispersão: modelo de tanques em série



- tempo de residência médio do elemento de fluido coincide com o máximo da próxima curva C

- se curva Gaussiana ($N \gg 10$):

$$\sigma^2 = N \cdot \bar{t}_i^2 = \frac{\bar{t}^2}{N} = \frac{1}{N}$$

- modelo destaca o efeito da mistura radial nos processos físico e químico e a importância da geometria de fluxo uniforme, mostrando que uma série de estágios de mistura produz curvas RTD com desvios padrão que diminuem com o aumento de N .

36

FIA

Dispersão: modelo de tanques em série

- H = altura (comprimento) do estágio de mistura

$$H_v = \frac{V_r}{N} \text{ (em volume, mL)} \quad H_t = \frac{\bar{t}}{N} \text{ (em tempo, s)}$$

V_r = volume total dos estágios de mistura

$\bar{t}$ = tempo de residência médio

- analogamente à cromatografia (prato teórico), considerando L o comprimento (ou volume) total:

$$H = \frac{L}{N} = L \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2}$$

- permite estimar a intensidade da mistura radial a partir do comprimento H , isto é:

FIA

37

Dispersão: modelo de tanques em série

- a mistura radial pode ser estimada a partir da constante de transferência de massa radial a , que é o recíproco do tempo de residência médio de um tanque individual, $\bar{t}_i$

$$a = \frac{1}{\bar{t}_i} = \frac{Q}{V_i} = \frac{F}{H} = \frac{N}{\bar{t}}$$

- maior valor de a , maior eficiência na mistura radial

$\uparrow a \text{ e } \uparrow N \rightarrow \downarrow \sigma/\bar{t}$ = maior frequência de amostragem para um dado tempo de residência

FIA

38