

DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CARBONO EFETIVO (ECN) DO FLUIDO REFRIGERANTE R-141b PARA CORREÇÃO DO FATOR DE RESPOSTA RELATIVA DO DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMAS NA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA GASOSA.

S.L.S. NASCIMENTO¹, V.M. QUEIROZ¹, E.B. MARRA¹, C.S.S. PEREIRA¹ e S.P. RIBEIRO¹

¹Universidade de Vassouras, Engenharia Química
E-mail para contato: eq.sergionascimento@gmail.com

RESUMO – O R-141b é um fluido refrigerante composto de 1,1-dicloro-1-fluoroetano ($C_2H_3Cl_2F$), bastante usado para limpeza em sistema de refrigeração. Para se calcular o ECN o fluido foi analisado pela técnica analítica instrumental de separação cromatografia gasosa (CG), onde ao ser introduzido no equipamento o mesmo recebe calor para se decompor e se transformar em estado gasoso onde passa por um detector de ionização de chama, que quebra a molécula do carbono transformando em um carbocation e dando como produto dióxido de carbono (CO_2), a partícula de carbocation que dá a resposta ao detector. Como esse detector de chama é seletivo para carbono ele não detecta a cinética de combustão dos outros elementos como: Flúor (F), Cloro (Cl), Enxofre (S), Nitrogênio (N) etc., com isso quando ocorre a geração do carbocation, acontece um erro experimental diferente do real. Para o acerto deste erro é preciso calcular o fator de resposta. De acordo com a norma padrão AHRI 700 para fluidos refrigerantes, o valor do número de carbonos efetivos para o R-141b não existe. Com isso, o objetivo desse trabalho foi realizar o cálculo do número efetivo de carbono para que possibilite o acerto do seu fator de resposta, e assim, avaliar se os valores são coerentes. O resultado encontrado para o número efetivo de carbono foi de aproximadamente 1,60 e com isso foi possível calcular o fator de resposta demonstrando satisfatoriedade da metodologia aplicada.

1. INTRODUÇÃO

As técnicas analíticas de separação, tais como a CG se baseiam na separação de espécies químicas voláteis que percolam por dentro de uma coluna específica para cada amostra e através da separação dessas espécies, ao final da mesma são gerados cromatogramas onde são analisados as áreas entre os picos onde se compara o valor teórico com o experimental.

De acordo com a (Dupont fluorproducts) o R-141b se tornou uma alternativa provisória aceitável para o fluido refrigerante CFC-11. Em aplicações de espuma rígida, tais como: construção, eletrodomésticos e veículos de transporte (GMALATO 2007/2016). O CFC-11 foi muito utilizado na década de 80 e 90 principalmente na indústria de produtos de refrigeração,

mas por ser a principal substância destruidora da camada de Ozônio, o consumo foi banido em 2010.

O trabalho de Scanlon, e Willis (1985), cita que é desejável ter alguns meios para calcular o fator de resposta para se comparar com o valor experimental, para isso se utiliza o detector de ionização de chama (FID). O conceito de número efetivo de carbono (ECN) é utilizado para analisar uma série homologa de compostos orgânicos na separação da reação ao formar o carbocátion, e foi introduzido a anos atrás para se explicar a resposta de ionização de chamas desses compostos.

Com a verificação da norma padrão utilizada para fluidos refrigerantes ARHI 700, não é encontrado o valor para o ECN do R-141b. Por esse motivo, o presente trabalho visa calcular o fator de resposta para o cálculo do ECN e possibilitar os cálculos para o fator de correção do fluido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os dados foram obtidos usando um cromatografo a gás modelo HP 6890 Plus, a coluna usada foi (capilar) 135 m X 0,25 mm, 1 um df, 6% cianopropilfenil-94% dimetil polissiloxano. Como gás de arraste foi utilizado o hélio (He). Para a ionização da chama foi utilizado os gases ar sintético e hidrogênio. Para o sistema de criogenia foi utilizado o fluido CO₂.

Conforme o AHRI 700, pode-se visualizar o método utilizado para a análise cromatográfica (tabela 1).

Tabela 1 – Método utilizado para a análise cromatográfica do fluido R-141b

Condições de operação CG	
Condição	R-141b
Detector	FID
Gás portador, cc Hélio por minuto	1.0
Temperatura da porta de injeção, °C [°F]	200 [392]
Temperatura do detector, °C [°F]	200 [392]
Temperatura inicial da coluna, °C [°F]	10 [50]
Espera inicial, min	12
Programa 1	
Rampa = °C/min [°F/min]	10 [50]
Temperatura da coluna, °C [°F]	100 [212]
Manter, minutos	5.00
Programa 2	
Rampa = °C/min [°F/min]	15 [59]
Temperatura da coluna, °C [°F]	150 [302]
Manter, minutos	6.67
Tempo total de execução, min	36
Relação de divisão	40 por 1
Resfriamento subambiente	CO ₂
Temperatura máxima segura da coluna, °C [°F]	280 [536]



O primeiro passo para realizar a análise foi preparar um padrão de R-141b juntamente com um hidrocarboneto de referência, para isso utilizou-se dois produtos, conforme mostrado abaixo:

- 1) Uma ampola padrão de 1 mL de 141b com 1004,7 ug/mL diluído em metanol, de acordo com o certificado do material (Absolute Standards)
- 2) 2 uL de n-hexano com 95% de pureza.

Os produtos 1 e 2, foram misturados tendo assim no padrão o 141b 1004,7 ug/mL, a quantidade (em ug) de n-hexano adicionada foi encontrada pelo cálculo abaixo:

A densidade do n-hexano a 25°C é 659 ug /uL, então foi adicionado 1318 ug de n-hexano. Como a pureza do n-hexano era 95%, multiplicou-se $1318 \times 0,95 = 1252,1$ ug de n-hexano.

Dessa forma foi possível encontrar as quantidades de n-hexano e 141b no padrão, em seguida a mistura foi injetada em duplicata no cromatógrafo para testes, não sendo necessário mais medidas pois com o valor da média encontrada nessas duas análises já foi suficiente para corrigir o fator resposta através do cálculo do ECN.

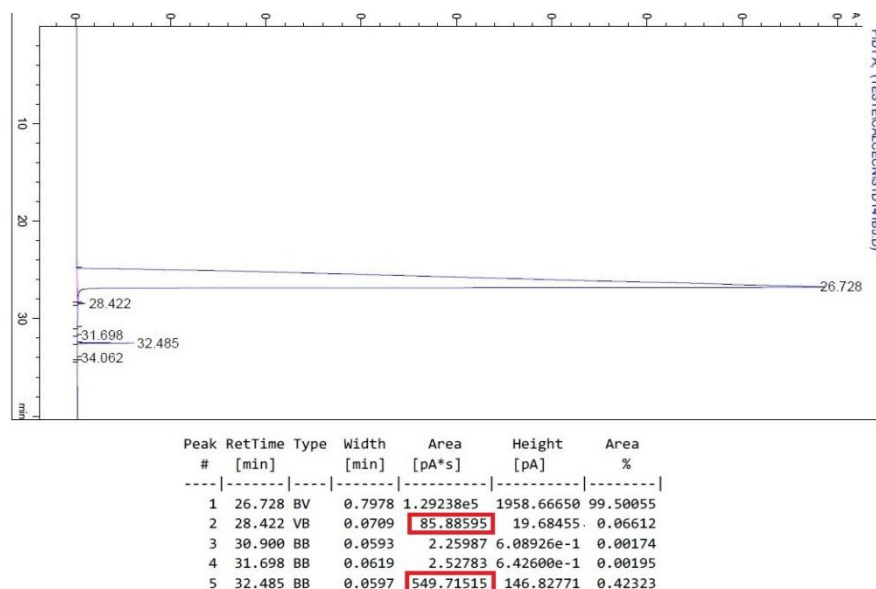
O uso apenas do metanol diluído no R141b foi devido aos procedimentos rotineiros, comuns, nessas análises, com a aplicabilidade apenas desse hidrocarboneto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao injetar a amostra, dentro do cromatógrafo ocorre uma separação dos compostos orgânicos e o calor da chama que é composta de H_2 e O_2 quebra a cadeia reagindo com o carbono para formar carbocátion e posteriormente dióxido de carbono (CO_2). Como FID é seletivo para carbono, as vazões dos gases e a geometria do detector não consegue detectar a cinética de combustão dos outros elementos como: Flúor (F), Cloro (Cl), Enxofre (S), Nitrogênio (N_2), entre outros. A partícula de carbocátion que remete a resposta ao FID. Em razão disso ao final da separação na formação dos compostos a porcentagem da área não coincide com o teor real, e para corrigir esse erro é preciso calcular os fatores de resposta dos elementos.

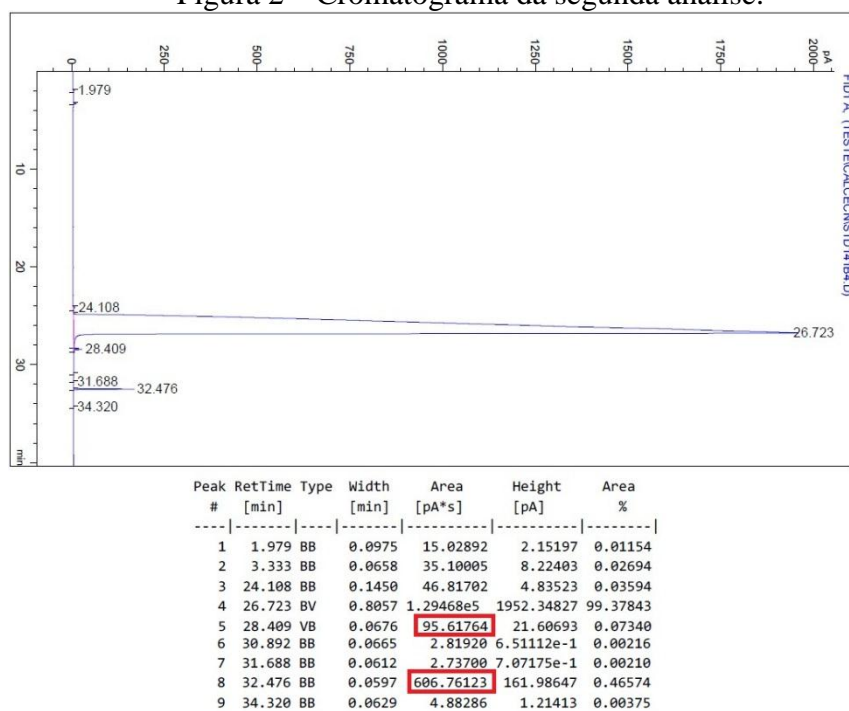
Um cromatograma conforme a Figura 1, foi gerado ao final da separação dos fluidos e os valores das áreas foram encontrados e são de suma importância para os cálculos e correção do mesmo.

Figura 1 – Cromatograma da primeira análise.



Na segunda análise, no resultado do cromatograma os picos dos fluidos foram encontrados com uma pequena diferença em relação a primeira análise, e foram encontrados mais picos possivelmente de interferências.

Figura 2 – Cromatograma da segunda análise.



Conforme mostrado nas Figuras 1 e 2, as áreas e as massas encontradas em duplicata, bem como a média respectivamente e o cálculo de ECN para o componente R-141b empregando a Equação 2 podem ser visualizados conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos cálculos realizados para a obtenção de um valor de ECN para o fluido refrigerante R-141b

Componente	Área 1 (pA*s)	Área 2 (pA*s)	Média(Áreas)	Média das massas	ECN
n-hexano	549,7	606,80	578,25	32,48	6
R-141b	85,9	95,60	90,75	26,72	1,557

Usando média das áreas e massas, calculamos o fator de resposta, em peso do R-141b:

$$FR = \frac{\text{área do n-hexano} \times \text{massa do R-141b}}{\text{área do R-141b} \times \text{massa do n-hexano}} \quad (1)$$

$$FR = 5,242$$

Com esse fator (FR), calculou-se o ECN do R-141b.

$$ECC \text{ do componente} = \frac{\text{Peso Molar do 141b} \times \text{ECN do n-Hexano}}{\text{Peso Molar do n-Hexano} \times FR (R-141b)} \quad (2)$$

Peso Molar do 141b: 117 g/mol

Peso Molar do n-Hexano: 86 g/mol

ECN: 1,557, aproximadamente 1,60.

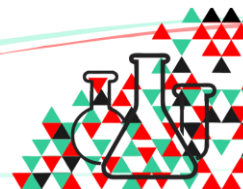
Então usando o valor de ECN calculado do fluido R-141b foi possível calcular o fator de resposta em porcentagem do peso do mesmo e através da formula abaixo como o valor do ECN dos demais compostos foi encontrado na norma AHRI 700 (2014) foram calculados os fatores de resposta para todos os fluidos conforme Tabela 3:

$$FR = \frac{\text{Peso Molar do (R-141b)} \times \text{ECN do n-Hexano}}{\text{Peso Molar do n-Hexano} \times \text{ECN do (R-141b)}} \quad (3)$$

$$FR (R-141b) = 5,101744$$

Tabela 3 – Fatores de resposta dos fluidos.

Produtos	ECN	Peso Molar (g/mol)	FR
R-23	0,16*	70	30,523260
R-32	0,62*	52	5,851463
R-1123	1,93*	82	2,964213
R-143 ^a	2,12*	84	2,764370
R-125	0,79*	120	10,597590
R-115	0,76*	154	14,137090
R-1243zf	2,84*	96	2,358336
R-12	0,35*	121	24,119600
R-1122	1,76*	98	3,884778
R-124	1,33*	136	7,134114
R-31	0,92*	68	5,156724



R-133a	1,93*	118	4,265574
R-1336mzz	2,90*	164	3,945469
R-114	1,04*	170	11,404290
R-114a	1,10*	170	10,782240
R-11	0,43*	137	22,228230
R-1112a	1,64*	133	5,657969
R-1121C	1,75*	115	4,584718
R-123	1,76*	153	6,065011
R-1121T	1,75*	115	4,584718
R-113	1,60*	188	8,197674
R-134	1,61*	102	4,420049
R-152a	1,08*	66	4,263566
R-1234yf	2,65*	114	3,001316
R-141b	1,60	117	5,101744

* Valores de ECN encontrados na norma AHRI 700 (2014).

5. CONCLUSÃO

Ao final das análises, foi possível destacar que é de suma importância para o desenvolvimento da técnica instrumental de separação cromatografia gasosa calcular os fatores de resposta para análises utilizando o detector de ionização de chama (FID), corrigindo o erro das moléculas que possuem (F, Cl, S, N.) entre outros, que não irão formar carbocation, e não irão apresentar a porcentagem área com o teor real. Sem os cálculos de ECN e FR a análise de composição das impurezas e do seu produto principal é imprecisa devido o detector FID necessitar da resposta do carbocation.

7. REFERÊNCIAS

ABSOLUTE STANDARDS, INC. *Certified Reference Material CRM - Certified Weight Report*, 2017.

AHRI STANDARD 700-2014.; 2008 *Appendix C for Analytical Procedures for AHRI Standard 700-2014-Normative*, 2014.

DUPONT FLUORPRODUCTS.; (*Dupont HCFC-141b properties, uses, storage and handling*).

GMALATO. Fluidos refrigerantes – Aplicações, 2007-2016. Disponível em: <<http://www.ambientegeado.com.br/v51/index.php/artigostecnicos/fluidosrefrigerantes/tipos-de-fluidos/368-fluidos-refrigerantes-aplicacoes>>. Acesso em: 10 mar. 2019.

SCANLON, J. T.; WILLIS, D. E.; *Calculation of flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept.; Journal of Chromatographic Science.*; v. 23, August, 1985.