

**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****Determination of the effective carbon number (ECN) of refrigerant fluid R-141b for correction of the relative response factor of the flame ionization detector in the gas Chromatography technique**

DOI:10.34117/bjdv6n1-356

Recebimento dos originais: 30/11/2019

Aceitação para publicação: 30/01/2020

**Sérgio Leonardo dos Santos Nascimento**

Engenheiro Químico pela Universidade de Vassouras -RJ

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos, Centro, Vassouras, RJ, 27700-00,

E-mail: eq.sergionascimento@gmail.com

**Vitor Marcelo de Queiroz**

Engenheiro Químico pela Universidade de Vassouras -RJ

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos, Centro, Vassouras, RJ, 27700-00,

E-mail: vitor.queiroz1402@gmail.com

**Elisa Barbosa Marra**

Engenheira Química pela Universidade de Vassouras -RJ

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos, Centro, Vassouras, RJ, 27700-00,

E-mail: elisabmarra@gmail.com

**Cristiane de Souza Siqueira Pereira**

Doutora em Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos, Centro, Vassouras, RJ, 27700-00,

E-mail: crispereirauss@gmail.com

**Sandro Pereira Ribeiro**

Doutor em Química pela Universidade Federal de Juiz de Fora - MG

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos, Centro, Vassouras, RJ, 27700-00,

E-mail: sandropribeiro@yahoo.com.br

**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.

**Palavra chave:** Número de Carbono Efetivo; R-141b; Cromatografia Gasosa.

**ABSTRACT**

R-141b is a refrigerant composed of 1,1-dichloro-1-fluoroethane ( $C_2H_3Cl_2F$ ), widely used for cleaning in a refrigeration system. To calculate the ECN, the fluid was analyzed by the instrumental analytical technique of gas chromatography (GC) separation, where when it is introduced into the equipment, it receives heat to decompose and transform into a gaseous state where it passes through a flame ionization detector, which breaks the carbon molecule into a carbocation and giving as product carbon dioxide ( $CO_2$ ), the carbocation particle that gives the response to the detector. As this flame detector is selective for carbon, it does not detect the combustion kinetics of other elements such as: Fluorine (F), Chlorine (Cl), Sulfur (S), Nitrogen (N) etc., with this when the generation of carbocation occurs, an experimental error different from the real one happens. To correct this error, it is necessary to calculate the response factor. According to the AHRI 700 standard for refrigerants, the effective carbon number value for the R-141b does not exist. With that, the objective of this work was to perform the calculation of the effective carbon number so that it makes it possible to adjust its response factor, and thus, evaluate whether the values are consistent. The result found for the effective number of carbon was approximately 1.60 and with that it was possible to calculate the response factor demonstrating the satisfactoriness of the applied methodology.

**Key word:** Effective Carbon Number; R-141b; Gas Chromatography.

## 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 CO<sub>2</sub>.

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

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	CO2
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.

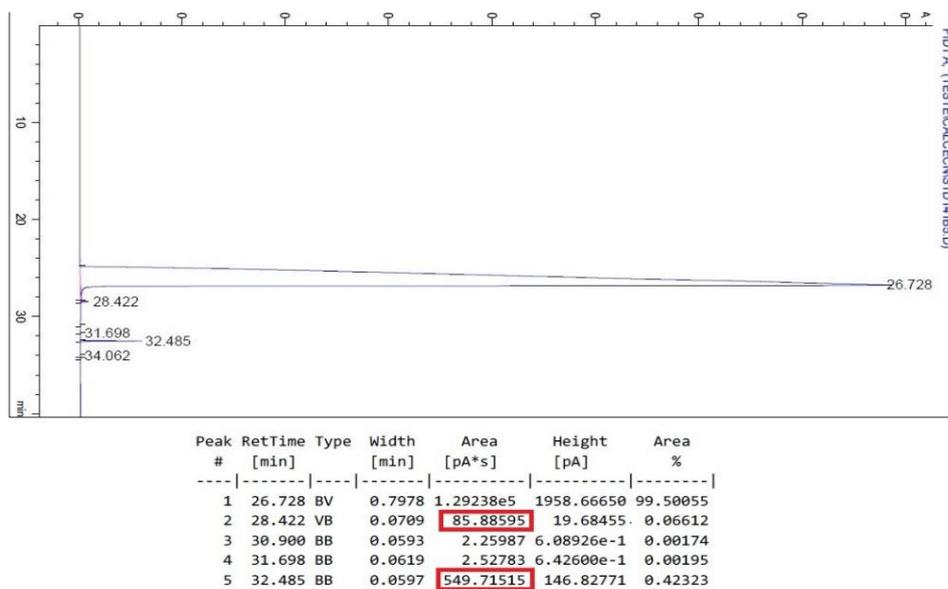
O uso apenas do metanol diluído no R141b foi devido aos procedimentos rotineiros, comuns, nessas análises, com a aplicabilidade apenas desse hidrocarboneto.

### 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 conseguem 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.

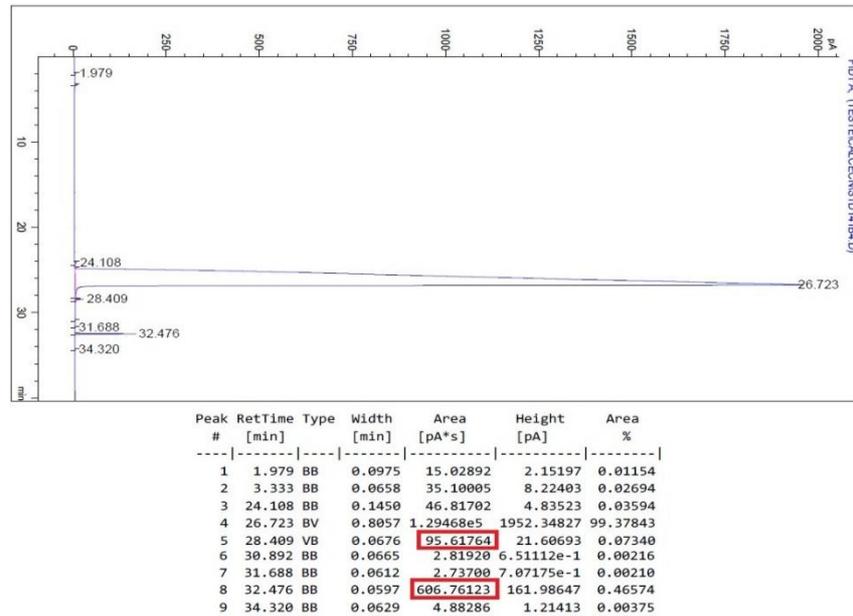
Um cromatograma conforme a Figura 1, foi gerado ao final da separação dos fluidos e os valores das áreas foram encontrados e são de suma importância para os cálculos e correção do mesmo.

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.

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

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:

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

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

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 <sup>a</sup>	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).

#### 4 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 carbocátion.

### 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.ambientegegado.com.br/v51/index.php/artigostecnicos/fluidosrefrigerantes/tipos-de-fluidos/368-fluidos-refrigerantes-aplicacoes>>. Acessoem: 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.