ISSN:2594-6153

Espectroscopia Raman como ferramenta de controle de qualidade em fluidos de arrefecimento de motores automotivos

Marcelo Murta Conde[1], Ulysses Ramos[1], Ronan Lima Souza[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos, SP, Brasil
[2]Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos, SP, Brasil

E-mail: mc217227@alunos.unisanta.br

Resumo: Este estudo avaliou cinco fluidos de arrefecimento automotivo comercializados em Santos, SP, classificados segundo a norma ABNT NBR14261:2016, utilizando a espectroscopia Raman. Foram analisados dois fluidos do tipo A (monoetilenoglicol), dois do tipo C (glicerina) e um fluido anticorrosivo sem glicol. Os espectros obtidos foram comparados com padrões de monoetilenoglicol, glicerina e aditivos anticorrosivos. Foi possível identificar os tipos de aditivos presentes nas amostras, onde foram identificadas inconsistências entre rotulagem e composição. Um produto tipo A apresentou mistura com glicerina, e um produto tipo C exibiu bandas possivelmente associadas a aminas apesar de declarar ausência desse componente. Observou-se também que um produto tipo A não apresentou sinais de aditivos anticorrosivos. Os resultados demonstram que a espectroscopia Raman é uma ferramenta eficaz para auxiliar o controle de qualidade de fluidos de arrefecimento, permitindo verificar sua composição química e identificar possíveis inconformidades em produtos comercializados**.**

Palavras-chave: espectroscopia Raman; fluido de arrefecimento; monoetilenoglicol; glicerina; aditivos anticorrosivos.

Raman spectroscopy as a quality control tool for automotive engine coolant fluids

Abstract: This study evaluated five automotive coolants commercially available in Santos, SP, Brazil, classified according to the ABNT NBR 14261:2016 standard using Raman spectroscopy. Two type A fluids (monoethylene glycol-based), two type C fluids (glycerin-based), and one glycol-free anticorrosive fluid were analyzed. The acquired spectra were compared with those of monoethylene glycol, glycerin, and anticorrosive additive standards. The types of additives present in the samples could be identified, revealing inconsistencies between product labeling and chemical composition. One type A product was found to contain a mixture with glycerin, while a type C product exhibited bands possibly associated with amines, despite declaring the absence of this component. In addition, one type A product showed no detectable Raman signals attributable to anticorrosive additives. These results demonstrate that Raman spectroscopy is an effective tool for supporting the quality control of automotive coolants, enabling the verification of their chemical composition and the identification of potential nonconformities in commercially available products.

Keywords: Raman spectroscopy; engine coolant fluids; monoethylene glycol; glycerin; corrosion inhibitors.

Introdução

No Brasil, a norma ABNT NBR14261:2016 [1] classifica fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos segundo o aditivo usado na formulação em três tipos: A, B ou C. O tipo A é formulado com aditivo monoetilenoglicol, o tipo B formulado com monopropilenoglicol, e o tipo C com glicerina. Os três tipos devem cumprir as funções de transferir calor do motor para o radiador, proporcionando proteção adequada contra o congelamento, fervura, cavitação e corrosão [1].

As montadoras de veículos automotivos comercializados no Brasil especificam o uso do fluido tipo A, embora cada tipo de aditivo apresente vantagens e desvantagens próprias. Esses aditivos, glicóis ou glicerina, conferem propriedades de crioscopia e ebulioscopia à solução; entretanto, o fluido também pode conter outros componentes destinados a promover ação anticorrosiva, antiespumante e corante. Tais aditivos complementares são divulgados nas fichas técnicas sem detalhamento da formulação, por se tratar de patentes industriais. Os anticorrosivos [2], sejam inorgânicos, orgânicos ou híbridos, são críticos para durabilidade e para toxicidade do fluido.

A referida norma [1] também especifica os métodos para análise da qualidade dos fluidos em diversos quesitos, porém tais métodos analíticos são complexos, indiretos e destrutivos. A espectroscopia Raman é uma técnica analítica para determinar a composição química de líquidos de forma rápida, direta e não-destrutiva, através da detecção e análise do espalhamento inelástico da luz incidente sobre o material [3]. Estudos de avaliação de glicol por espectroscopia Raman foram conduzidos em trabalhos científicos recentes [4,5].

Objetivo

Este trabalho tem o objetivo de demonstrar o uso da espectroscopia Raman como técnica auxiliar na análise de qualidade de fluidos de arrefecimento de motores endotérmicos comerciais, empregando a técnica Raman para identificar os constituintes da formulação com vista na identificação do tipo de aditivo normatizado no Brasil.

Material e Métodos

Foram obtidas cinco amostras de fluidos de arrefecimento “pronto para uso” no mercado local, sendo dois produtos com classificação tipo A, dois produtos com classificação tipo C e um produto sem glicol, especificado para proteção anticorrosiva do motor e radiador.

Foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo (modelo Cora 5200, Anton Paar GmbH), com comprimento de onda de 785 nm e potência de 450 mW para avaliação destas

amostras de fluido. As amostras foram pipetadas em um porta amostras de alumínio com poços de 0,4 mL, e tomadas duas leituras por amostra. Todos os espectros obtidos foram tratados para correção da linha de base, normalização das intensidades, suavização do ruído e cálculo da média entre as duas amostragens. Foram marcados os picos Raman mais proeminentes da amostra de fluido de arrefecimento anticorrosivo sem monoetilenoglicol ou glicerina, como padrão para verificar as posições dos picos de anticorrosivo nas demais amostras de fluidos.

Foram coletados espectros do monoetilenoglicol e da glicerina em uma biblioteca pública [6,7] e comparados visualmente com os espectros das amostras obtidas no experimento. Os picos mais proeminentes do monoetilenoglicol e da glicerina foram marcados nos espectros das amostras.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros Raman das moléculas dos aditivos que compões os fluidos de arrefecimento tipo A e tipo C especificados pela norma [1].

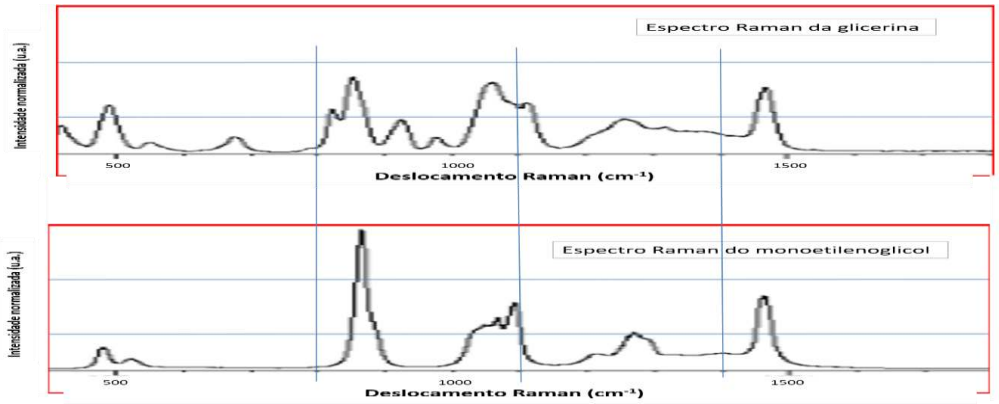

Figura 1. Espectros Raman dos aditivos usados nos fluidos de arrefecimento de motores endotérmicos especificados pela ABNT NBR14261:2016: monoetilenoglicol [6] para o fluido tipo A e glicerina [7] para o fluido tipo C. Fonte: www.chemicalbook.com.

Os espectros Raman das cinco amostras de fluido analisadas estão plotados na Figura 2. Os nomes comerciais e as marcas dos produtos amostrados foram substituídos por abreviaturas: HA, MA, PC, RC e WD.

Todos os produtos declararam nas suas embalagens conter aditivos anticorrosivo e antiespumante. A amostra WD apresentou-se como padrão espectral do aditivo anticorrosivo e antiespumante, visto que este não contém monoetilenoglicol ou glicerina. Os picos da amostra WD foram encontrados nas amostras RC, PC e MA. A semelhança do espectro da amostra HA com o espectro padrão do monoetilenoglicol confirmou que o produto HA foi de fato

constituído pelo aditivo especificado como tipo A, entretanto, não evidenciou picos da amostra WD, sugerindo que o produto não continha estes aditivos em sua formulação, ou continha em concentrações fora do limite de detecção. Dada a boa reputação do fabricante (omitido), sugere-se uma limitação da técnica Raman.

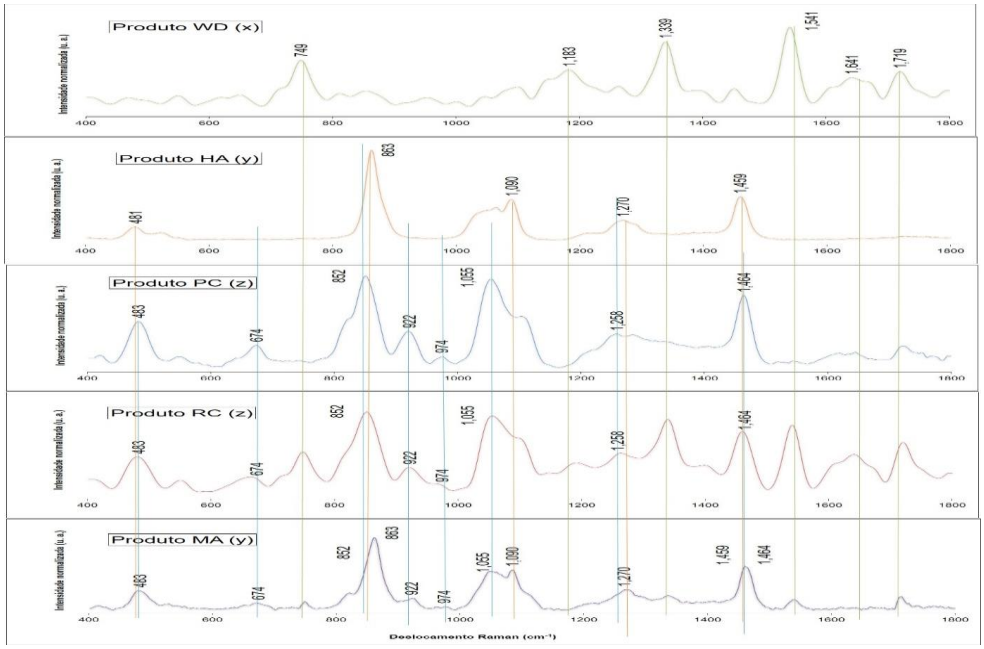

Figura 2. Espectros Raman das cinco amostras de fluidos de arrefecimento e suas classificações: (x) fluido anticorrosivo sem glicol; (y) fluido tipo A; e (z) fluido tipo C.

As duas amostras do tipo C (PC e RC) apresentaram todos os picos Raman característicos da glicerina, confirmando a especificação tipo C. Também apresentaram picos da amostra WD em diferentes concentrações, dada a diferença na intensidade desses picos nas amostras. A amostra PC apresentou apenas os picos da amostra WD na faixa espectral entre 1500 e 1800 cm^{-1}, onde estão os modos do estiramento das ligações C=C e/ou C=O, e da deformação da ligação N–H e O–H [8]. Estas vibrações sugerem presença de aminas e/ou de carbono insaturado e/ou carbonila, porém, antagonicamente, o produto PC declarou na embalagem ser livre de aminas. Na amostra RC observou-se todos os picos Raman encontrados na amostra WD, sugerindo que o produto PC contém os mesmos aditivos anticorrosivo e antiespumante do produto WD na sua formulação, além de glicerina.

Na amostra MA observou-se picos simultâneos de glicerina e monoetilenoglicol, divergindo assim da classificação tipo A declarada na embalagem. Quanto à presença de aditivo anticorrosivo e antiespumante, apresentou picos na faixa espectral 1500-1800 cm^{-1}, já explicados anteriormente, e também os picos em 749 e 1339 cm^{-1}, que são compatíveis com os

modos de estiramento das ligações C–S e C=S respectivamente [8], o que sugere presença de sulfatos. O produto MA não foi compatível com o tipo A, e não declarou na embalagem sobre sua fórmula ser livre de aminas ou sulfatos.

A inferência sobre a composição química dos produtos analisados foi feita partindo da declaração nas embalagens e com base na literatura, e a composição obtida por Raman está sujeita a confirmação por outras técnicas. Coube a este trabalho uma abordagem científica das tecnologias e observações e descrição dos resultados sem questionar a qualidade dos produtos.

Conclusões

A espectroscopia Raman foi capaz de identificar os tipos de aditivo nas soluções de arrefecimento de motores analisadas, porém não identificou aditivos anticorrosivos ou antiespumantes no produto HA, do tipo A. Observou-se que o produto PC, do tipo C, pode conter aminas. O produto RC, do tipo C, usa os mesmos aditivos anticorrosivos e antiespumantes do produto WD. Houve divergência entre o tipo de fluido de arrefecimento declarado na embalagem do produto MA, tipo A, e as observações experimentais, que identificaram mistura com glicerina e presença de aminas e sulfatos. A técnica mostrou-se capaz para ser usada como técnica auxiliar no controle de qualidade dos fluidos de arrefecimento de motores endotérmicos.

Agradecimentos: L. Silveira Jr. agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa (Processo No. 305857/2025-8). Marcelo M. Conde agradece a Petrobras S.A. pela confiança.

Referências

1. ABNT NBR 14261:2016. Veículos rodoviários automotores – Soluções arrefecedoras para motor endotérmico, tipos A, B e C. Requisitos e métodos de ensaio. https://www.abntcatalogo.com.br.
2. GENTIL, V. (2003) Corrosão. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 215-222.
3. NASCIMENTO-DIAS, B.L.; OLIVEIRA, C.R.; RODRIGUES, B.M. (2020) Espectroscopia Raman e suas particularidades: Um resumo sobre suas concepções teóricas e experimentais. JETI v. 4, n. 1, p. 15-25. DOI: 10.30609/JETI.2020-10329.
4. SILVA, R. (1995) Estudo de materiais eletrólitos poliméricos por espectroscopia Raman. Dissertação (Mestrado) – UFMG, Juiz de Fora, MG.
5. LIUBIMOVSKII, S.O.; et al. (2023) Raman structural study of ethylene glycol and 1,3-propylene glycol aqueous solutions. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. v. 285, p. 121927. DOI: 10.1016/j.saa.2022.121927.
6. Chemicalbook. Ethylene glycol (107-21-1) Raman. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_107-21-1_Raman.htm

7. Chemicalbook. Glycerol (56-81-5) Raman. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_56-81-5_Raman.htm
8. Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies. 3ª ed. Chichester: John Wiley and Sons. 368 p.