

## **Utilizzo della spettroscopia FT-NIR per il controllo di una miscela usata come catalizzatore nell'industria del poliuretano.**

Riccardo De Cesare\*, Alessandro Motti\*\*, Giuseppe Ferrari \*\*\*

\* Huntsman Polyurethanes S.p.A, Ternate (VA)

\*\* *Corso di Laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Milano*

\*\*\* *BÜCHI Italia S.r.l., Assago (MI)*

### **Riassunto**

Il poliuretano è un polimero che trova molte applicazioni nell'industria moderna.

Il catalizzatore utilizzato per questo studio, è una miscela ternaria che nel momento della produzione, deve essere sottoposto a vari test per verificarne la composizione.

La metodica classica prevede l'utilizzo del foam test, metodo che impiega circa 20 minuti per dare un risultato utilizzando vari reagenti chimici, portando ad un dispendio di tempo e a costi rilevanti.

Inoltre, il risultato del foam test, ci fornisce un dato che non indica la composizione del catalizzatore ma solo la validità o meno dello stesso.

Nasce quindi l'esigenza di trovare un metodo alternativo per controllare il catalizzatore prodotto.

Il lavoro è stato svolto acquisendo il catalizzatore nella sua composizione standard più 12 campioni di composizione simile poste intorno allo stesso con una spettrofotometro FT-NIR, creando una calibrazione quantitativa che permettesse di valutare contemporaneamente tutti e tre i componenti della miscela.

Lo studio ha dato dei buoni risultati per tutti i componenti della miscela ed è stato successivamente impiegato per le analisi di routine. E' stato così possibile ottimizzare tempi e costi di produzione, ottenendo anche indicazioni circa la composizione della miscela, cosa in precedenza non possibile.

### **Introduzione**

Il poliuretano è un polimero che trova molte applicazioni nell'industria moderna soprattutto come isolante nell'edilizia e nei frigoriferi ma lo possiamo trovare anche nelle automobili (sedili, paraurti, volante) e nelle suole delle scarpe. Le sue principali caratteristiche sono quelle di essere un buon isolante termico e acustico oltre ad essere leggero e resistente.

Il catalizzatore utilizzato per questo studio, è una miscela ternaria che viene poi utilizzato dal cliente per controllare la velocità di polimerizzazione per la fabbricazione di pannelli metallo.

Il catalizzatore, in fase di produzione, richiede una serie di controlli per determinarne la qualità. La metodica classica prevede l'utilizzo del foam test, metodo che impiega circa 20 minuti per dare un risultato utilizzando vari reagenti chimici, portando ad un dispendio di tempo e a costi rilevanti. Inoltre, il risultato del foam test, ci fornisce un dato che non indica la composizione del catalizzatore ma solo la validità o meno dello stesso. Il foam test è stato poi sostituito con determinazioni analitiche della percentuale d'acqua, del numero di OH e delle basi totali.

La metodica prevede la determinazione della percentuale d'acqua con il titolatore automatico di Karl Fischer (Metrohm), il numero di OH per titolazione colorimetrica acido-base dell'acido acetico prodotto dalla reazione del poliolo con anidride acetica e le basi totali anch'esse per titolazione colorimetrica.

Tuttavia queste tecniche portano ad un eccessivo dispendio di tempo e di materiale. Nasce quindi l'esigenza di trovare un metodo alternativo per controllare il catalizzatore prodotto.

Il lavoro è stato svolto acquisendo il catalizzatore nella sua composizione standard più 12 campioni letti in doppio, di composizione simile poste intorno allo stesso con una spettrofotometro FT-NIR, creando una calibrazione quantitativa che permettesse di valutare contemporaneamente tutti e tre i componenti della miscela.

## Materiali e metodi

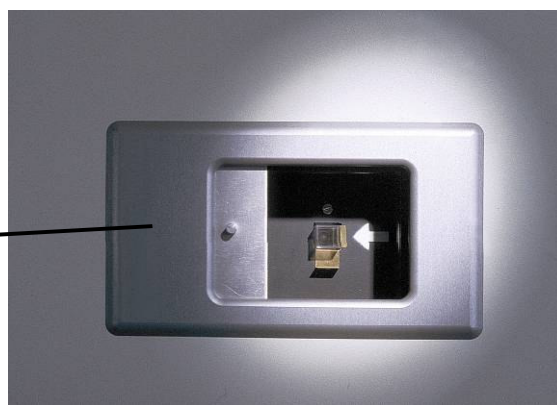
È stato impiegato uno spettrofotometro NIRFlex N-400 (Büchi Labortechnik AG) con range di lettura 4000-10000  $\text{cm}^{-1}$ , risoluzione 12  $\text{cm}^{-1}$ .

I dati ottenuti sono stati elaborati con il Software Chemiometrico NIRCal 4.21

I campioni sono stati analizzati in trasmittanza utilizzando delle cuvette monouso in PMMA



**Fig. 1 Spettrometro Buchi NIRFlex N-400**



**Fig. 2 Alloggiamento cuvetta**

Le metodiche di riferimento utilizzate per calibrare il NIR, prevedono la determinazione della percentuale d'acqua con il titolatore automatico di Karl Fischer (Metrohm), il numero di OH per

titolazione colorimetrica acido-base dell'acido acetico prodotto dalla reazione del poliolo con anidride acetica e le basi totali anch'esse per titolazione colorimetrica.

## Risultati e discussione

Circa 50 campioni di catalizzatore provenienti dalla produzione sono stati analizzati al NIR utilizzando delle cuvette monouso. Si è tentata una prima calibrazione sul parametro OH ma i risultati apparentemente davano una scarsa correlazione anche se l'errore atteso era comunque in linea con le tolleranze accettate. Il dubbio nasceva dal fatto che la predizione dei campioni usati per la validazione interna, sembravano essere letti sempre in un intervallo vicino al valore medio dei campioni (Fig. 3)

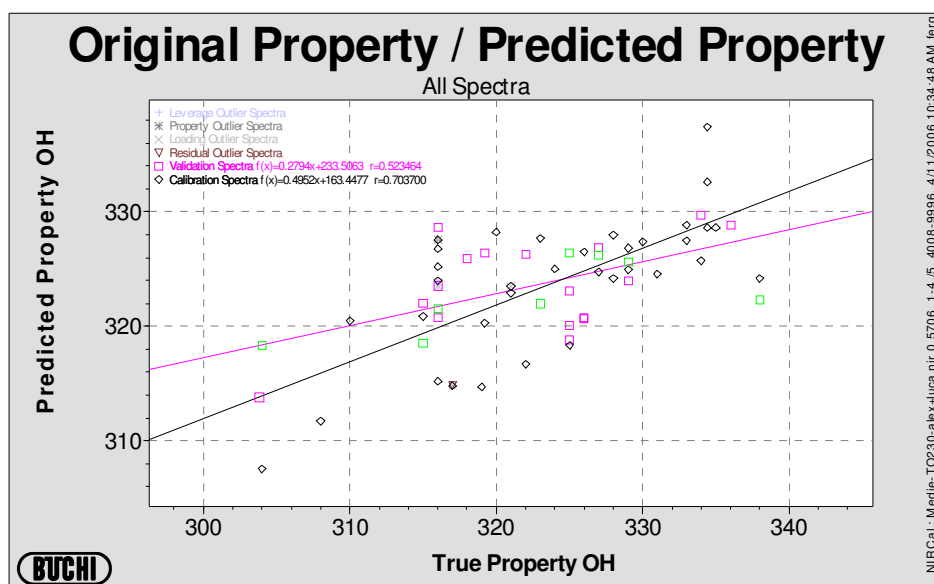


Figura 3  
Retta di calibrazione con solo i campioni della produzione per il numero di OH

Si sono quindi preparati in laboratorio dei campioni con un numero di OH che dava la possibilità di ampliare adeguatamente il range precedentemente disponibile.

In prima battuta si è testata la calibrazione precedentemente ottenuta, sui nuovi campioni, verificando che le prestazioni della prima curva erano tutto sommato accettabili. Per irrobustire il modello e ampliare il range disponibile, si sono elaborati con il software Chemometrico NIRCal, tutti gli spettri disponibili (Laboratorio e produzione) ottenendo una curva con un SEP lievemente peggiore ma avendo una validazione interna su un range maggiore (Fig.4) Ciò ha dato stabilità alla curva è la certezza che fosse in grado di leggere i campioni fuori standard.

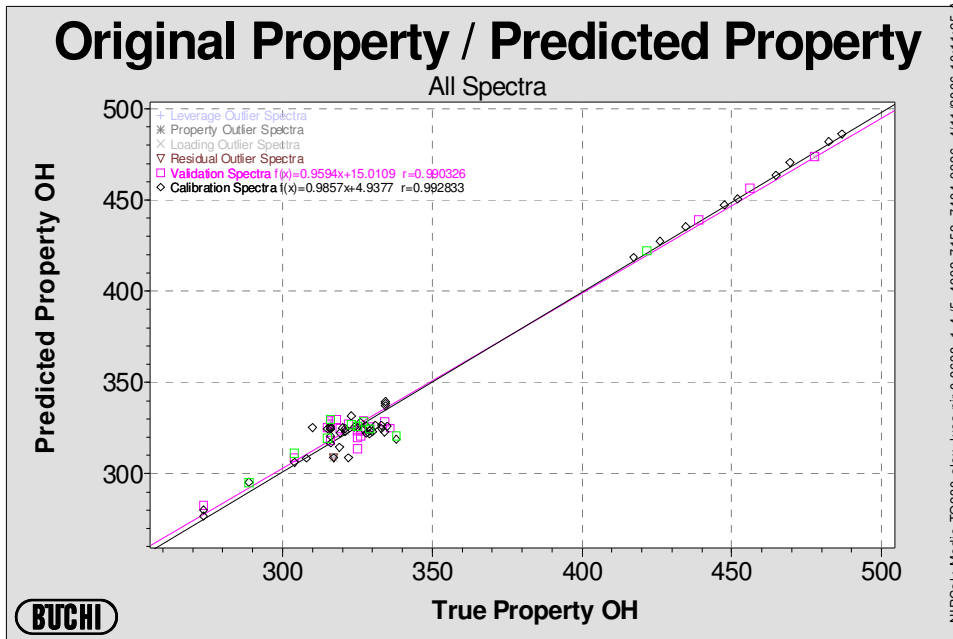


Figura 4  
Retta di calibrazione con i campioni della produzione e del laboratorio per il numero di OH

La stessa cosa è stata fatta per il contenuto in acqua e per la determinazione delle basi totali.

Di seguito sono riportati i risultati delle calibrazioni totali ottenute.

Parametro	Numero di OH	Basi Totali	Contenuto d'acqua
Numero di campioni	68 (47 Cal / 21 Val)	69 (49 Cal / 20 Val)	71 (52 Cal / 19 Val)
Metodo	PCR	PLS	PLS
Pretrattamenti	MSC Full	2° Derivata Smoothing 5 P.	1° Derivata + MCS Full
Coefficiente di Regressione	0.99 Cal / 0.99 Val	0.96 Cal / 0.95 Val	0.97 Cal / 0.95 Val
Errore Standard	6.6 Cal / 7.2 Val	0.03 Cal / 0.03 Val	0.05 Cal / 0.05 Val
Range	273.6 – 486.6	9.63 – 10.11	4.95 – 6.05

Tabella 1: Risultati calibrazioni ottenute

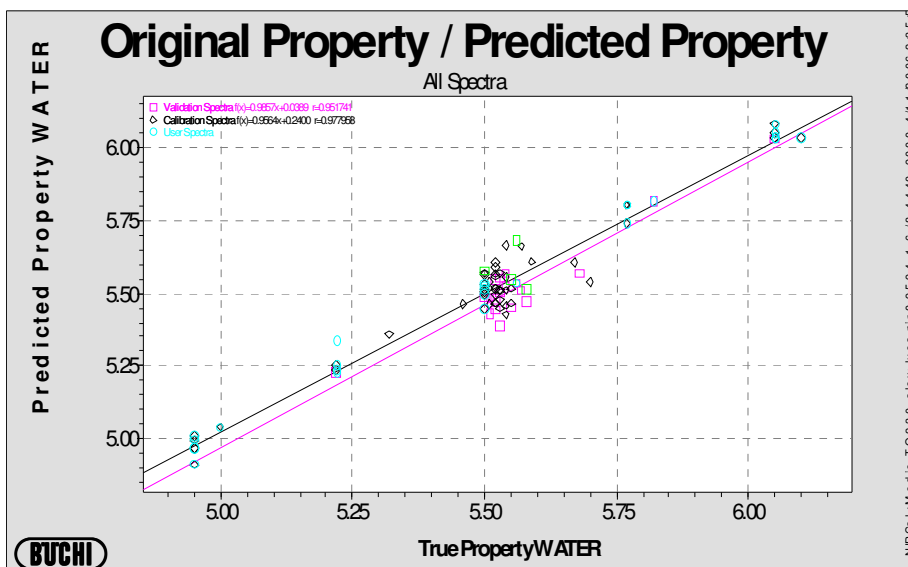


Figura 5  
Retta di calibrazione con i campioni della produzione e del laboratorio per il contenuto in acqua

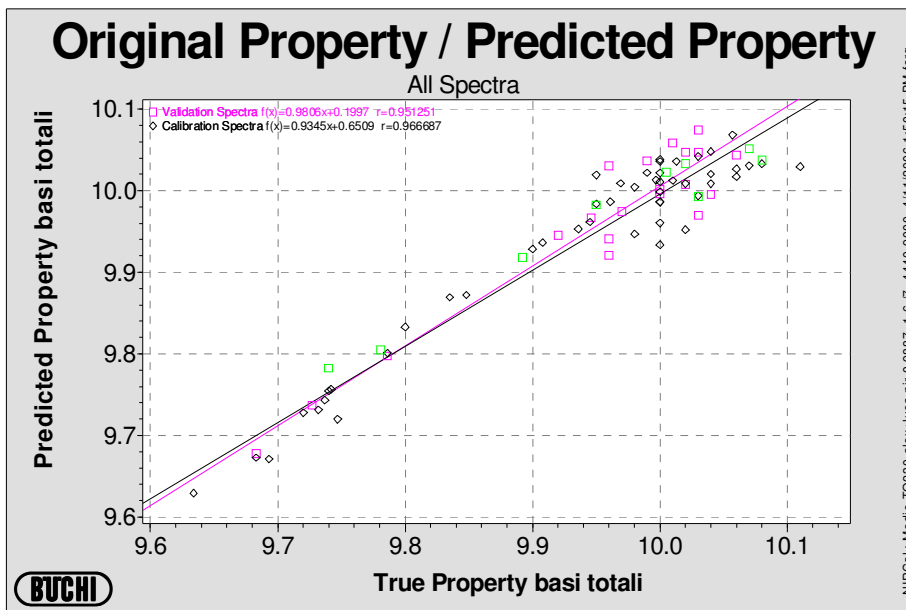


Figura 6  
Retta di calibrazione con i  
campioni della produzione  
e del laboratorio per le  
basi totali.

Successivamente sono stati presi altri 7 campioni di cui 5 provenienti dalla produzione e 2 preparati in laboratorio (campioni in verde nei precedenti grafici). Sono stati letti con la nuova curva di calibrazione e le predizioni ottenute sono risultate in line con l'errore atteso (tabelle 2,3,4).

	<b>NIR</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Differenza</b>
<b>Campione</b>	<b>OH</b>	<b>OH</b>	
Test 1	324.56	329	4.44
Test 2	322.02	328	5.98
Test 3	326.79	323	-3.79
Test 4	325.35	325	-0.35
Test 5	320.49	316	-4.49
Test 6	320.78	326	5.22
Test 7	325.45	329	3.55

Tabella 2

	<b>NIR</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Differenza</b>
<b>Campione</b>	<b>Basi totali</b>	<b>Basi totali</b>	

<b>Test 1</b>	<b>10.02</b>	<b>10.005</b>	<b>-0.02</b>
<b>Test 2</b>	<b>9.94</b>	<b>9.908</b>	<b>-0.03</b>
<b>Test 3</b>	<b>9.92</b>	<b>9.892</b>	<b>-0.03</b>
<b>Test 4</b>	<b>10.03</b>	<b>10.02</b>	<b>-0.01</b>
<b>Test 5</b>	<b>10.05</b>	<b>10.07</b>	<b>0.02</b>
<b>Test 6</b>	<b>10.01</b>	<b>10.02</b>	<b>0.01</b>
<b>Test 7</b>	<b>9.98</b>	<b>9.95</b>	<b>-0.03</b>

**Tabella 3**

<b>Campione</b>	<b>NIR</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Differenza</b>
	<b>Acqua</b>	<b>Acqua</b>	
<b>Test 1</b>	<b>5.34</b>	<b>5.22</b>	<b>-0.10</b>
<b>Test 2</b>	<b>5.51</b>	<b>5.5</b>	<b>-0.01</b>
<b>Test 3</b>	<b>6.04</b>	<b>6.05</b>	<b>0.01</b>
<b>Test 4</b>	<b>5.52</b>	<b>5.55</b>	<b>0.03</b>
<b>Test 5</b>	<b>5.58</b>	<b>5.5</b>	<b>-0.08</b>
<b>Test 6</b>	<b>5.51</b>	<b>5.58</b>	<b>0.07</b>
<b>Test 7</b>	<b>5.55</b>	<b>5.55</b>	<b>0.00</b>

**Tabella 4**

## **Conclusioni**

Dopo una prima validazione esterna con i sette campioni di cui abbiamo parlato prima, la calibrazione è stata applicata in routine con eccellenti risultati.

Osservando gli errori in predizione in funzione del normale range di produzione, specialmente per il numero di OH e il contenuto in acqua, si potrebbe pensare che la precisione del metodo non è particolarmente elevata. Tuttavia, considerando le tolleranze accettate dalla produzione e verificato che i campioni fuori specifica sono subito rilevati, la tecnica è stata impiegata positivamente nel controllo di processo.

Ciò ha consentito di ridurre drasticamente i tempi di analisi, l'impiego di reagenti, permettendo un controllo in tempo reale di ogni lotto prodotto.