

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

***PREDIZIONE DEL NUMERO DI ACIDITA'
DURANTE IL CAMPIONAMENTO NELLA
SINTESI DI POLIMERI POLIESTERE
MEDIANTE SPETTROSCOPIA NIR***

Tutor universitario: Prof. Mirto Mozzon

Laureanda: *Zonta Maria Laura*

Padova, 16/09/2022

- ❖ sede italiana del gruppo multinazionale *allnex*, *the resins company*
- ❖ Si occupa della sintesi di:
 - Resine liquide alchiliche e ariliche
 - Resine poliestere solide per vernici in polvere



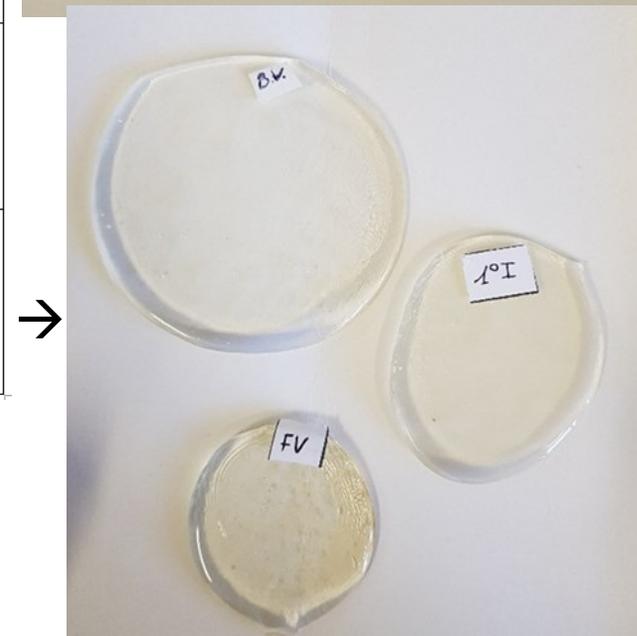
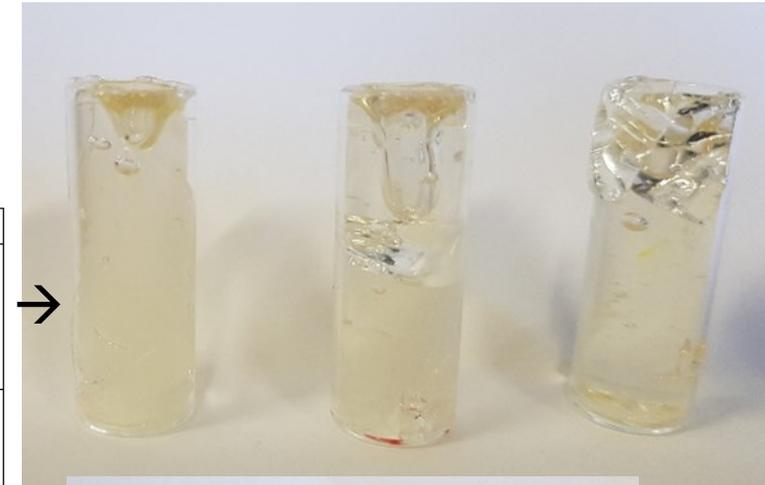
- ❖ Definizione di un metodo innovativo per la preparazione del campione di analisi del processo
- ❖ Sviluppo di un modello computazionale per la misura del numero di acidità dei polimeri poliestere mediante l'utilizzo dello spettroscopio NIR

- ❖ *obiettivo aziendale*: inserire il controllo del numero di acidità in continuo durante il processo direttamente in massa, in moda da:
 1. Ridurre l'errore sistematico
 2. Migliorare la standardizzazione della misura
 3. Riduzione dei tempi di misura
 4. Riduzione della presenza costante degli operatori in laboratorio

1. Raccolta dei campioni
2. Analisi:
 - Spettroscopia NIR;
 - Titolazione acido-base
3. Sviluppo dei modelli di calcolo (calibrazione);
4. Analisi dei dati.

- ❖ Definizione del metodo di preparazione basata su *facilità di esecuzione e standardizzazione della misura*.
- ❖ Macinazione del campione non adeguata

	PRO	CONTRO
Provette allungate	<ul style="list-style-type: none"> ● Resina liquida al momento dell'analisi 	<ul style="list-style-type: none"> ● Necessaria pulizia esterna ● Ricerca di uno strumento per riempire la provetta
Provette a forma di dischetto	<ul style="list-style-type: none"> ● Pulizia esterna 	<ul style="list-style-type: none"> ● Lunghi tempi di attesa per raffreddare la resina
Macinazione e diluizione	<ul style="list-style-type: none"> ● Pulizia esterna 	<ul style="list-style-type: none"> ● Lunghi tempi di preparazione ● Necessaria elevata quantità di resina disciolta ● Ricerca di un solvente adatto
Lastrina	<ul style="list-style-type: none"> ● Brevi tempi di raffreddamento ● Modalità pratica da eseguire 	



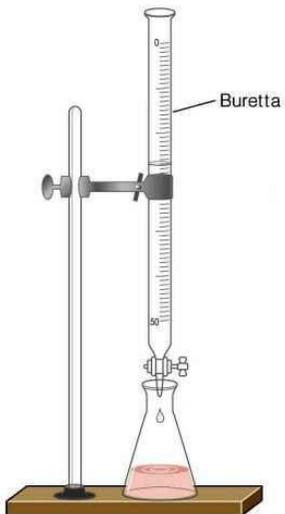
www.unipd.it



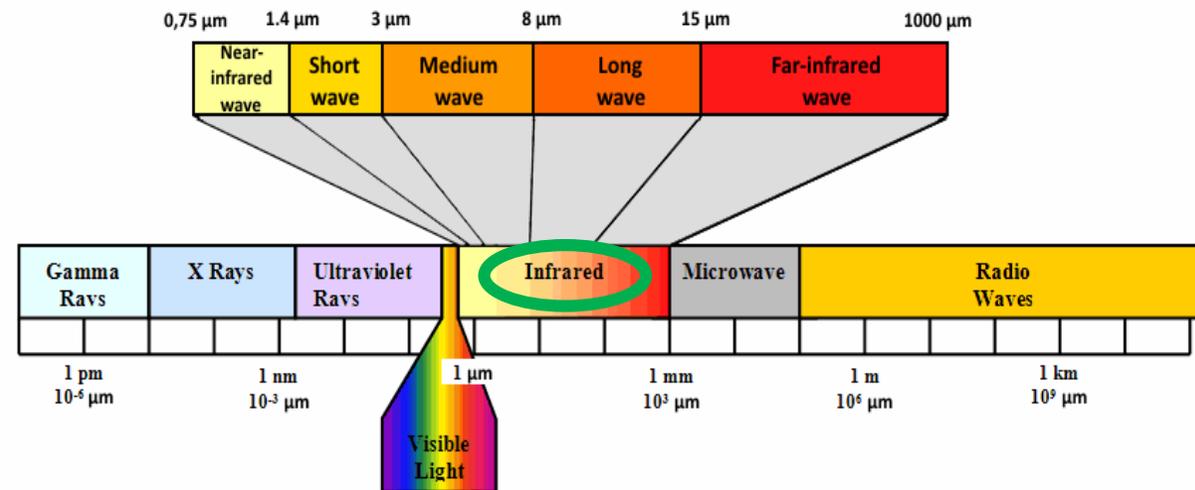
I campioni vengono prelevati:

- ❖ Prima del vuoto
- ❖ Intermedio del vuoto
- ❖ Fine vuoto
- ❖ Scarico (lungo il nastro)

➤ ***Fase di vuoto***: fase fondamentale della sintesi del polimero dove si determina viscosità e numero di acidità che devono seguire degli standard ben specifici.



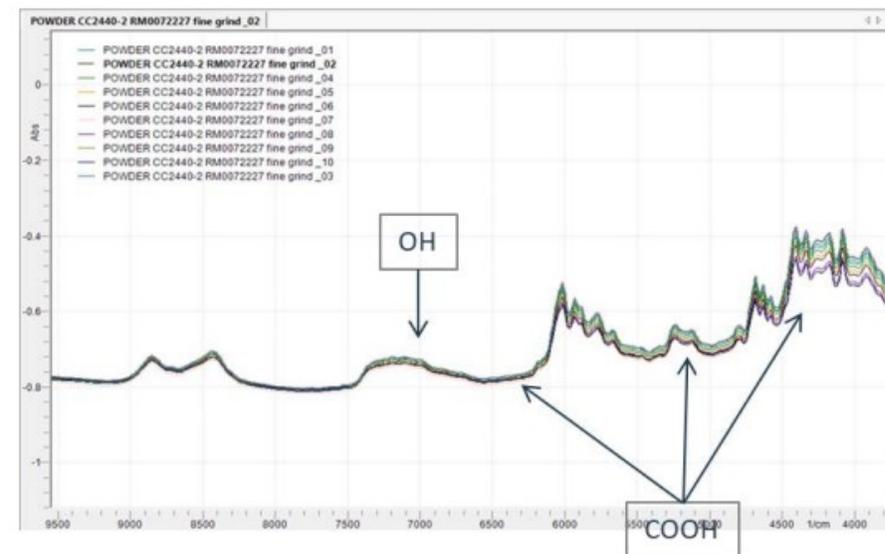
❖ **Titolazione acido-base:**
ad una soluzione di campione macinato e THF viene aggiunto un indicatore blu di timolo
una quantità nota di KOH



❖ **Spettroscopia NIR:**

metodo di analisi non distruttivo che si basa sull'assorbimento di fotoni infrarossi da parte delle molecole del campione.

Vengono generati tre spettri in differenti posizioni per ogni campione



❖ Eventuali impurità presenti nel campione influenzano la rappresentatività dello spettro generato?

	Bolle d'aria	SI → È necessario puntare la radiazione in una zona priva di bolle
Risulta più efficace la titolazione ←	Torbidità	SI
	Aloni	NO
	Rigature	NO

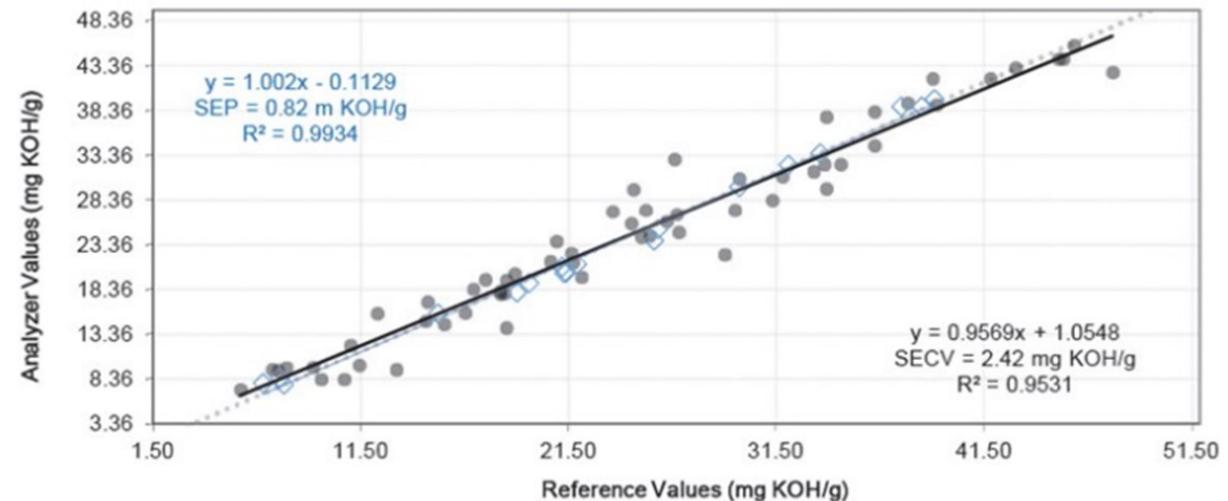
❖ Lo spessore del campione influenza lo spettro generato? **NO**

Legge di Lambert-Beer: $A = \epsilon * b * C$ → Assorbimento dipende solo dalla concentrazione!



- ❖ Campioni raccolti: **770** (relativi a 45 diversi prodotti dell'azienda)
- ❖ Spettri generati: almeno 2310

- ❖ Calibrazione basata sull'associazione del numero di acidità di ciascun campione calcolato con titolazione ai relativi spettri generati con spettroscopio.
- ❖ Cosa si ottiene? Un *modello che predice il numero di acidità che si otterrebbe con la titolazione.*
- ❖ Per la valutazione dell'efficacia previsionale dei modelli si sono valutati:
 - Predicted Plot : rappresenta la retta di calibrazione
 - R-Squared : indica la precisione del modello
 - Varianza : indica la variabilità dei dati
 - SECV : indica la precisione predittiva del modello



❖ Calibrazione basata solo sulle resine RP4735 e RP6217 → maggior numero di campioni : 238

	Rev_02	Rev_03	Rev_04	Rev_05
R	0,9925	0,9924	0,9922	0,9929
R-Squared	0,9851	0,9848	0,9846	0,9860
SECV	0,6606	0,7203	0,7716	0,7212
Mean	23,3694	29,8163	31,3847	31,4550
Variance	29,4288	34,3281	38,7740	37,2540

- ❖ Il modello migliore per 6217 e 4735 è: Rev_03, perchè
- Miglior compromesso tra R-squared e SECV
 - Comprende anche campioni di scarico

❖ Validazione: il modello calcola il valore di numero acido di prodotti non usati per la calibrazione

RESINA	MEDIA DEI RESIDUI	DEV. STANDARD DEI RESIDUI
CC1660-0	-4,9030	1,0378
CC2618-3	1,9630	2,5692
CC2670-3	-0,0105	1,1250
CC2671-3	4,8749	3,7552
CC2686-3	0,4528	1,6993
E04858	-4,2890	1,6270
RP0821	-1,7220	1,0325
RP3038	1,2549	8,6091
RP4990	6,3520	1,5703
RP8140	4,3246	1,5256

- ❖ Errore commesso con titolazione = 0,5 mgKOH/gr
(secondo studi precedenti dell'azienda)
- ❖ Ottimi risultati per CC2670-3 e CC2686-3
- ❖ Buoni risultati per RP0821 e RP3038
- ❖ Pessimi risultati per le altre resine
 - Scarsa numerosità dei campioni
 - Differenti composizioni chimiche
 - Diversi numeri acidi

Per gli sviluppi futuri si suggerisce all'azienda:

1. Creare dei diversi modelli in base alle differenti composizioni chimiche
2. Creare dei modelli per ogni fase del processo
 - Solo una volta ottimizzati, procedere raggruppandoli
 - *Per creare il minor numero di modelli adattabili a tutti i prodotti dell'azienda*

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Tutor universitario: Prof. Mirto Mozzon

Laureanda: *Zonta Maria Laura*

Padova, 16/09/2022