

Núria Ferré Roca

CONTROL ANALÍTIC DE PROCESSOS EN LA INDÚSTRIA QUÍMICA MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA NIR

Treball de Fi de Grau



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Dirigit per : Josefa Gavalrà

7 de Juny de 2017

ÍNDEX

ABSTRACT.....	5
INTRODUCCIÓ	6
OBJECTIUS	8
FONAMENTS	9
1. CONTROL DE PROCESSOS EN LA INDÚSTRIA QUÍMICA.....	9
1.1. Processos en discontinu o <i>batch processes</i>	9
1.2. Monitorització de processos en discontinu	10
1.2.1. Consistència del procés i del producte	10
1.2.2. Alteracions durant el procés	10
1.2.3. Optimització del procés	11
1.2.4. Seguretat i medi ambient	11
1.3. Metodologies pel control de processos.....	11
2. ESPECTROSCÒPIA NIR.....	12
2.1. Introducció	12
2.2. Fonaments de la radiació NIR.....	13
2.3. Instrumentació.....	18
2.3.1. Font de radiació	18
2.3.2. Selector de longituds d'ona	18
2.3.3. Compartiment de la mostra.....	19
2.3.4. Detectors	20
2.4. Avantatges del NIR en la indústria	20
3. QUIMIOMETRIA	21
3.1. Introducció	21
3.2. Etapes del desenvolupament de models de calibratge multivariant	22
3.2.1. Selecció del conjunt de mostres	22
3.2.2. Determinació del paràmetre a modelar mitjançant el mètode de referència	23
3.2.3. Obtenció del senyal analític	23
3.2.4. Pretractament de les dades	23
3.2.5. Desenvolupament i avaluació del model de calibratge	23
3.3. Pretractaments espectrals.....	25
3.3.1. Pretractaments independents del grup de mostres	25
3.3.2. Pretractaments dependents del grup de mostres	26
3.4. Calibratge i regressió múltiple i multivariant	27

3.4.1.	Introducció	27
3.4.2.	Regressió per mínims quadrats parcials	28
3.4.3.	Construcció d'un model PLS i avaluació de resultats	30
PART EXPERIMENTAL		32
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
4.1.	Procés químic estudiat	32
4.1.1.	Introducció. Termostables	32
4.1.2.	Fabricació de resines de polièster insaturat	34
4.1.3.	Instrumentació NIR	35
4.1.4.	Mètodes de referència	36
4.1.5.	Programes pel tractament quimiomètric de les dades	38
RESULTATS I DISCUSSIÓ		40
5.	SEGUIMENT IN-LINE D'UN PROCÉS D'ESTERIFICACIÓ EN LA INDÚSTRIA QUÍMICA	40
5.1.	Seguiment in-line del procés	40
5.2.	Factors a tenir en compte en la validació de models PLS	41
5.2.1.	Selecció de les mostres de calibratge	42
5.2.2.	Registre dels espectres i pretractament de les dades	42
5.2.3.	Regió de freqüències de l'espectre	42
5.2.4.	Pretractament de dades espectrals	43
5.2.5.	Validació del model	43
5.3.	Determinació de l'índex d'acidesa i viscositat mitjançant calibratge PLS	44
CONCLUSIONS		50
BIBLIOGRAFIA		51

ABSTRACT

One reaction of industrial interest is the esterification of dicarboxylic acids with bifunctional alcohols, which give place to unsaturated polyester resins dissolved in styrene. So that, the aim of this project is the application of near-infrared spectroscopy (NIR) to chemical process control, developing methods that allow the determination of product properties, and in this case, acid value and viscosity. For such objective, partial least squares regression (PLS) has been applied, a chemometrical tool based on multivariate calibration.

INTRODUCCIÓ

La realització i el desenvolupament d'aquest treball ha estat possible gràcies a la col·laboració amb l'empresa BASF Española S.L., una de les companyies químiques líders en aquest sector.

El *Site* de BASF a Tarragona, situat al polígon petroquímic més important del sud d'Europa, és un dels principals centres de producció de la companyia. Està format per quatre plantes de producció operades per BASF, una associació empresarial amb BASF SONATRACH PROPANCHEM S.A. i cinc plantes de producció gestionades per empreses terceres.

BASF Tarragona segueix l'estratègia corporativa "*We create chemistry for a sustainable future*", motiu pel qual l'objectiu principal és produir de manera sostenible; amb la màxima seguretat, respectant el medi ambient i de forma eficient. Mai es posa en perill la seguretat i la protecció dels seus col·laboradors, instal·lacions, transports i productes.

Les plantes de producció del centre de Tarragona proveeixen indústries que fabriquen productes finals i que s'utilitzen en el dia a dia, com ara detergents, cosmètics, plàstics i fungicides.

Una de les diverses plantes de producció de les quals disposa la companyia és la planta de resines de polièster. Una de les propietats més importants i de la qual en deriven les aplicacions finals del producte acabat és que aquests compostos són termostables i, per tant, el producte final es converteix en sòlid i no es fon amb la calor.

La producció de resines de polièster insaturades dissoltes en estirè es basa en reaccions d'esterificació, també conegudes com reaccions de condensació. En el transcurs d'aquestes, àcids dicarboxílics (saturats o insaturats) reaccionen amb alcohols bifuncionals (glicols), per formar cadenes el pes molecular de les quals oscil·la entre 1.000 i 3.000.

El polièster format s'estabilitza amb inhibidors, es refreda i es dissol en estirè per formar la resina que, posteriorment, aquesta pot ser modificada amb l'addició d'additius en l'operació coneguda com a confeccionat.

Els clients curen les resines amb peròxids i acceleradors. Durant la reacció de curat té lloc la copolimerització entre el doble enllaç de l'estirè i els dobles enllaços de la cadena de polièster insaturat, formant una xarxa tridimensional.

El progrés de la reacció de condensació es controla analíticament. A uns temps predeterminats es prenen mostres del reactor i es determina l'índex d'acidesa i la viscositat del producte. Aquests paràmetres han d'ajustar-se a unes corbes patró, característiques de cada producte, de manera que les desviacions s'han de corregir

mitjançant l'addició de glicol o bé d'àcid. Un cop assolits certs valors es refreda la càrrega fins a una temperatura donada.

Donat que la presa de mostra involucra cert perill degut a l'elevada temperatura dels reactors i als gasos que es desprenen d'aquests, es vol implementar un mètode analític per a la determinació de l'índex d'acidesa i la viscositat mitjançant calibratge multivariant. Així doncs, l'estudi realitzat durant l'estada a l'empresa ha estat el desenvolupament de mètodes basats en regressions per mínims quadrats parcials, així com també la creació de noves regressions per a productes nous mitjançant espectroscòpia en l'infraroig proper. La base teòrica, el procediment experimental seguit i els resultats extrets s'expliquen a continuació.

OBJECTIUS

Una important demanda de la indústria química per millorar l'eficiència dels processos de producció és el desenvolupament de metodologies d'anàlisi ràpides, senzilles i fiables. L'espectroscòpia en l'infraroig proper reuneix les característiques que la fan adequada per satisfer aquestes demandes, motiu pel qual aquesta tècnica és àmpliament utilitzada en diferents processos industrials.

El principal objectiu d'aquest estudi és el desenvolupament i l'aplicació de nous mètodes analítics per a la determinació de l'índex d'acidesa i la viscositat de cadascun dels diferents productes produïts en una planta química industrial.

L'objectiu general engloba els següents apartats:

- Adquirir el coneixement de processos químics, així com també la realització de procediments experimentals en la determinació dels paràmetres d'interès esmentats anteriorment mitjançant mètodes analítics de referència.
- Desenvolupament de models de calibratge multivariant basats en les mesures espectroscòpiques. Els models desenvolupats han de ser robusts i amb bona capacitat predictiva per poder ser utilitzats en el control del procés industrial.

FONAMENTS

1. CONTROL DE PROCESSOS EN LA INDÚSTRIA QUÍMICA

La química analítica de processos s'ha desenvolupat durant els últims 50 anys degut a la necessitat d'obtenir informació qualitativa i quantitativa d'un procés químic industrial. Aquesta informació pot ser utilitzada no només per monitoritzar i controlar el procés, sinó també per optimitzar l'ús d'energia, temps i matèries primeres, així com també per augmentar l'eficiència i millorar la seguretat[1].

Actualment, el control de processos requereix conèixer informació complexa a temps real, com la composició o concentració d'un o més components, o inclús propietats estructurals. Aquesta evolució ha sigut possible gràcies al desenvolupament de noves tècniques analítiques o a l'adaptació de les ja existents a l'anàlisi en procés. Així doncs, l'adaptació de tècniques espectrofotomètriques i la utilització de sondes de mesura *in-line*, permeten reduir o eliminar l'etapa de mostreig, permetent l'automatització dels sistemes d'anàlisi.

1.1. Processos en discontinu o *batch processes*

Els processos realitzats en discontinu, o per lots, del terme anglès *batch process*, són usuals en diverses indústries químiques per la seva simplicitat d'operació. En un procés industrial en discontinu, els reactius s'introdueixen inicialment en un reactor, equipat amb un sistema d'agitació per afavorir l'homogeneïtzació de la mescla. Seguidament, augmentant la temperatura i/o per l'addició d'un iniciador, la reacció té lloc fins l'obtenció del producte desitjat. Finalment, el reactor es buida per tornar a començar el següent procés. L'avantatge d'aquest tipus de reactors, a més de la simplicitat d'operació, és la seva flexibilitat, ja que generalment estan dissenyats per poder realitzar processos amb diferents característiques, sent possible obtenir una àmplia gama de productes en un mateix reactor. En un procés en continu la configuració del reactor és molt més complexa, fet que implica que, generalment, són específics per la producció d'un determinat producte. La principal diferència és que en un procés en discontinu la concentració de reactiu i producte evoluciona, mentre que en un procés en continu fluctua al voltant d'un valor en equilibri.

Les principals característiques dels processos en discontinu són les següents:

- Les càrregues de reactius, temperatures, pressions i velocitats de dosificació estan establertes. Tot i això, el control d'aquests paràmetres pot ser no del tot precís, donant com a resultat una elevada variabilitat en el producte final.
- El temps de reacció és finit i dependrà del tipus de procés.
- La conversió de reactius generalment és elevada (>90%).

- Poden treballar en *semi-batch*, on un dels reactius és afegit en continu durant la reacció. Aquest procediment aporta avantatges com la minimització de reaccions secundàries, o mantenir baixa la concentració del reactiu per evitar la seva destil·lació.
- Són processos de no-equilibri. Les característiques desitjades en el producte final es poden obtenir abans d'arribar a l'estat estacionari.

Tot i les característiques anomenades anteriorment, aquests processos tenen una sèrie de limitacions e inconvenients importants respecte als processos en continu: presenten múltiples etapes, tenen elevats intervals de temps entre operacions (càrrega, descàrrega, neteja), contaminació entre processos i, la més important, una major dificultat en el control analític, ja que es tracte de processos en evolució, provocant una major variabilitat en el producte final.

Els processos en discontinu cobreixen una àmplia varietat de processos com són la producció de polímers o productes d'esterificació en la indústria química, l'obtenció de principis actius en la indústria farmacèutica o la producció de cervesa en la indústria alimentària, entre d'altres.

1.2. Monitorització de processos en discontinu

En l'apartat anterior s'han comentat els principals desavantatges de la producció per *batch*, com la reduïda reproductibilitat en la fixació de les condicions experimentals que provoca una elevada variabilitat del producte final. Per aquest i altres motius comentats a continuació, és necessari dur a terme un adequat control d'aquest tipus de processos.

1.2.1. Consistència del procés i del producte

La monitorització de les variables del procés permet comprovar si s'ha seguit correctament el procediment establert per a la seva realització. Tot i això, sempre existiran desviacions de les variables respecte les indicades en el procediment, com més grans siguin aquestes desviacions, major serà la probabilitat de que el producte final no complexi les especificacions desitjades.

1.2.2. Alteracions durant el procés

Els processos en discontinu solen tenir múltiples etapes, motiu pel qual és complicat trobar la causa que ha provocat que el producte final es trobi fora d'especificacions. Els

errors poden venir des d'una càrrega errònia del reactor, fins un incompliment per part de l'operari del procediment correcte.

1.2.3. Optimització del procés

Una adequada monitorització d'un procés en discontinu implica el coneixement de l'evolució dels compostos implicats en la reacció. Estudar la variació del comportament de les espècies involucrades en la reacció en front a canvis en les variables experimentals permet l'optimització del procés en termes de consum de matèria primera, energia i temps.

1.2.4. Seguretat i medi ambient

L'objectiu de qualsevol empresa és l'obtenció del producte desitjat amb el menor consum de matèries primeres i energia. La producció de lots anòmals, a més d'un sobrecost important, és un problema difícil de solucionar ja que implica un elevat cost pel que fa a la gestió de residus. L'enduriment de les lleis en temes mediambientals representa un augment en les factures que les empreses han de pagar.

Finalment, la monitorització de processos també és un dels factors més importants per garantir la seguretat. El control de la temperatura, pressió o la concentració de productes d'elevada reactivitat evita possibles situacions de risc.

1.3. **Metodologies pel control de processos**

A continuació, es detalla una classificació de les diferents metodologies existents pel control de processos[1]:

- *Off-line*: s'extreu la mostra del reactor i es transporta al laboratori, on és analitzada. Això permet que l'anàlisi sigui realitzat per personal especialitzat, amb instrumentació avançada i en un ambient més net que el d'una planta de producció. Tot i això, el cost i el temps necessari per aquest tipus d'anàlisi suposen un important inconvenient quan el número d'anàlisis és gran i, sobretot, quan el temps és un factor decisiu.
- *At-line*: presa de mostra manual i proximitat d'instrumentació analítica a la línia de producció. Permet una reducció del temps d'anàlisi respecte al *off-line*, tot i que degut a no existir l'ambient net d'un laboratori, a fer ús d'una instrumentació senzilla i per personal no especialitzat, no permet anàlisis de certa complexitat.

- *On-line*: presa de mostra i transport a l'instrument automatitzat. Una vegada la mostra ha sigut condicionada, l'anàlisi pot ser discontinu (mètodes, com els cromatogràfics, que requereixen la injecció d'una alíquota) o continu (mètodes que permeten el flux continu de mostra, com els espectrofotomètrics).
- *In-line*: anàlisi *in-situ* mitjançant la introducció d'una sonda de mesura dins la línia de procés.
- *Non-invasive*: total eliminació del contacte entre l'analitzador i la mostra.

L'elecció d'un dels anteriors sistemes depèn de molts factors, intrínsecs i extrínsecs al procés de producció. Alguns exemples poden ser els següents: la rapidesa amb la que s'han d'obtenir els resultats, la instrumentació necessària, el cost de l'anàlisi, el pretractament de la mostra, el personal necessari per l'anàlisi, entre altres.

2. ESPECTROSCÒPIA NIR

2.1. Introducció

La radiació NIR (*Near-InfraRed*) és la radiació de l'espectre electromagnètic comprès en l'interval de 780 a 2500 nm, i està situat entre la radiació MIR (*Middle InfraRed*) i la UV-Vis.

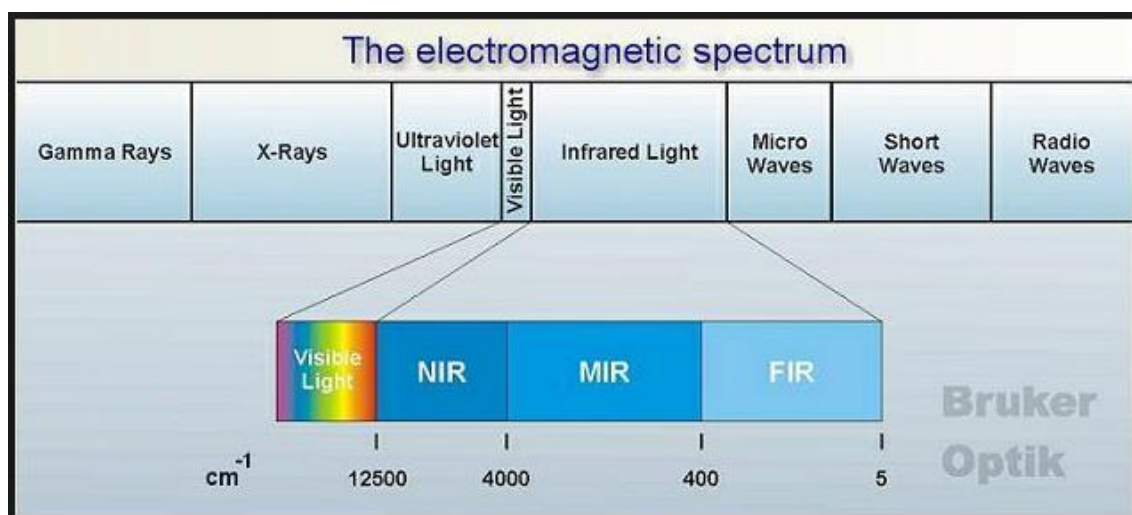


Figura 2.1. Espectre electromagnètic

El descobriment de la regió espectral de l'infraroig s'atribueix a Sir William Herschel[1], quan l'any 1800 va demostrar que existia radiació per sota de l'espectre visible. Tot i això, no va ser fins la dècada dels 50, amb l'aparició dels primers espectrofotòmetres NIR, quan es van desenvolupar les primeres aplicacions d'aquesta regió de l'espectre electromagnètic.

Després d'aquesta etapa inicial i amb importants avanços en el desenvolupament d'instrumentació nova, amb electrònica més estable i òptiques millorades, a partir de

finals dels 70 va ser possible el registre d'espectres de manera ràpida i reproducible. La informàtica també va ajudar al posterior desenvolupament i aplicació de la tècnica: a diferència d'altres tècniques espectroscòpiques, en l'infraroig proper no es produeixen pics aïllats característics per cada compost, sinó que hi ha superposició de bandes corresponents a diferents grups funcionals. Per extreure la informació continguda en l'espectre són necessàries tècniques quimiomètriques d'anàlisi multivariable. La possibilitat d'utilitzar ordinadors amb major capacitat de càlcul i memòria va permetre obtenir i emmagatzemar gran quantitat d'informació espectral, que podia ser tractada per tècniques quimiomètriques, i així poder extreure la informació analítica d'interès.

Actualment, les aplicacions de l'espectroscòpia NIR engloben l'anàlisi de productes agroalimentaris, farmacèutics, de fibres tèxtils, indústria química i petroquímica, e inclús aplicacions mèdiques, entre altres diversos àmbits.

Els motius que fan aquesta tècnica de gran interès són diversos: permet el registre de sòlids, líquids i gasos; no requereix pretractament de mostra; el registre espectral és ràpid; és una tècnica no destructiva; permet l'anàlisi multicomponent; l'anàlisi de rutina és ràpid; és una tècnica econòmica i, a més, permet l'anàlisi en línia de producció.

El desenvolupament continu de noves tècniques quimiomètriques, la miniaturització dels components instrumentals i la contínua aplicació en nous camps fan que aquesta tècnica estigui en plena fase d'expansió, sent la que domina d'entre les diverses tècniques espectroscòpiques en l'anàlisi a temps real i l'anàlisi de procés.

2.2. Fonaments de la radiació NIR

La regió de l'infraroig comprèn l'interval espectral de $780 - 10^6$ nm[2]. Segons el fenomen espectroscòpic que provoca l'absorció d'energia per part de la matèria, podem dividir aquesta regió en tres zones:

- 1) Infraroig proper (NIR) $\rightarrow 780 - 2500$ nm
- 2) Infraroig mitjà (MIR) $\rightarrow 2500 - 4 \cdot 10^4$ nm
- 3) Infraroig llunyà (FIR) $\rightarrow 4 \cdot 10^4 - 10^6$ nm

L'absorció en l'infraroig llunyà es deu a les rotacions moleculars, mentre que en el mitjà prové de les vibracions moleculars fonamentals. En l'infraroig proper es deu als harmònics i bandes de combinació de les vibracions fonamentals de les molècules.

Una molècula absorbeix radiació infraroja quan experimenta un canvi net en el moment dipolar com a conseqüència del seu moviment de vibració o rotació. Si això es du a terme, el camp elèctric associat a la radiació pot interaccionar amb el camp elèctric originat per la fluctuació del moment dipolar de la molècula. Si la freqüència

de radiació iguala a la freqüència de vibració natural de la molècula, succeeix una transferència neta d'energia que dona lloc a un canvi en l'amplitud de la vibració molecular i, com a conseqüència, s'absorbeix la radiació[3].

Quan es tracte d'espècies homonuclears (H_2 , O_2 , N_2 ,...), el moment dipolar no s'altera durant la vibració o rotació i, a conseqüència, aquest tipus de compostos no absorbeixen en l'infraroig.

Els àtoms en una molècula mai es troben immòbils, ni tan sols prop del zero absolut. Dit moviment pot aproximar-se al d'un oscil·lador harmònic. Quan es produeix una vibració, l'energia potencial canvia contínuament apropant-se a zero quan els àtoms s'aproximen a la posició d'equilibri i fent-se màxima quan la distància entre àtoms és mínima o màxima. El moviment dels àtoms en la molècula està confinat en un pou de potencial, caracteritzat per l'atracció i repulsió dels mateixos. Els nivells energètics dels àtoms confinats en el pou de potencial estan quantitzats.

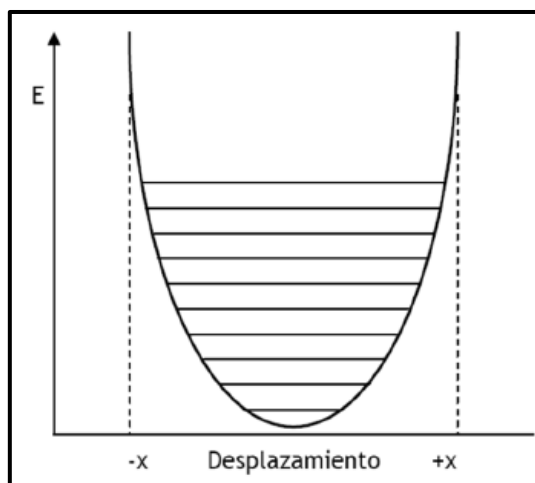


Figura 2.2. Energia potencial segons el model de l'oscil·lador harmònic

L'energia potencial de l'enllaç definit per un oscil·lador harmònic simple ve donada per la següent expressió[1], [3], [4]:

$$E = \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{Equació 2.1}$$

sent k la constant de força de l'enllaç i x la distància entre àtoms.

La freqüència natural de vibració d'un sistema constituït per dos masses unides per una molla perfectament elàstica ve donada per:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right)} \quad \text{Equació 2.2}$$

sent ν la freqüència, k la constant de força i m_1 i m_2 les masses de cadascun dels àtoms. Les equacions de mecànica clàssica no descriuen completament el comportament de partícules atòmiques, ja que no recullen la naturalesa quantitzada de les energies vibracionals moleculars, ni d'altres energies atòmiques i moleculars. La solució a l'equació de Schrödinger per una partícula confinada en un pou de potencial és un conjunt discret de nivells energètics permesos. Per cada molècula, existeixen nivells discrets d'energia i les úniques transicions possibles són entre nivells energètics consecutius.

L'energia vibracional, resolent equacions quàntiques, es pot expressar com:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{Equació 2.3}$$

on n és el número quàntic vibracional (0,1,2,3,...), h és la constant de Planck i ν és la freqüència de vibració. El resultat de combinar les dues equacions anteriors proporciona l'expressió de l'energia vibracional d'una molècula diatòmica tenint en compte la seva naturalesa quantitzada:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \text{Equació 2.4}$$

Aquest model d'oscil·lador harmònic resulta incomplet per descriure molècules reals, ja que quan dos àtoms s'aproximen, existeix una repulsió coulòmbica entre els seus nuclis i en sentit contrari al moviment, fet que implica un augment més ràpid de l'energia potencial. Per altre banda, quan els àtoms s'allunyen, la distància interatòmica s'apropa a la distància de ruptura de l'enllaç, amb la conseqüent disminució de l'energia potencial. Les molècules reals s'apropen més al comportament d'un oscil·lador no harmònic. Les corbes energètiques dels oscil·ladors harmònic i no harmònic són molt similars a nivells energètics baixos, motiu pel qual les molècules només tenen un comportament harmònic al voltant de la posició d'equilibri.

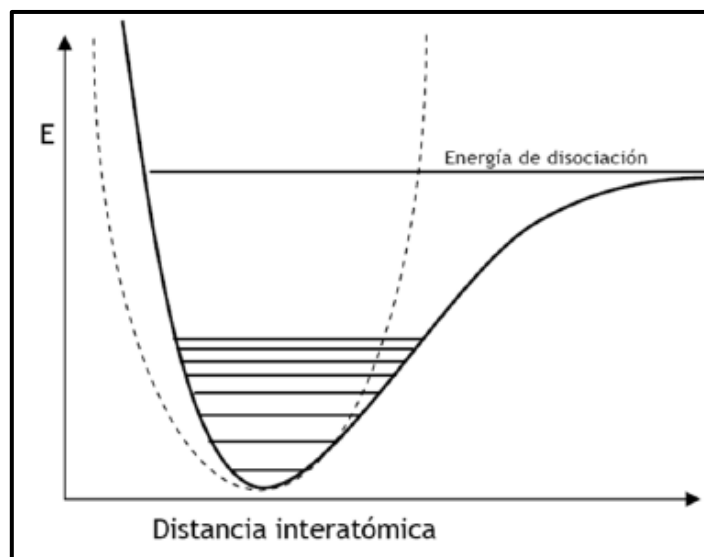


Figura 2.3. Energia potencial segons el model de l'oscil·lador anharmònic

L'expressió de l'energia vibracional corregida amb termes que expliquen l'anharmonicitat de les molècules, s'expressa com:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu\gamma - \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu\gamma\gamma' \dots \quad \text{Equació 2.5}$$

on n és el número quàntic vibracional (0, 1, 2, 3,...), h és la constant de Planck, ν és la freqüència de vibració i γ , γ' ... són les anomenades constant d'anharmonicitat. A mesura que augmenta n els termes poden ser ignorats.

En el model anharmònic, els nivells energètics no estan igualment espaiats: a nivells d'energia més alts, l'energia entre nivells és menor. Les transicions energètiques permeses no s'observen solament per la banda fonamental ($\Delta n = \pm 1$), sinó que també s'observen transicions $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$, les bandes de les quals s'anomenen sobretons i apareixen a elevades longituds d'ona en la regió NIR.

L'origen de les bandes en l'infraroig proper és el mateix que per les bandes que s'observen en l'infraroig mitjà: una molècula absorbirà radiació NIR si l'energia de la radiació es correspon a la diferència energètica entre dos nivells vibracionals i, a més, es produeix un canvi en el moment dipolar de la molècula. A diferència del infraroig mitjà, en la zona NIR no apareixen les bandes de les vibracions fonamentals ($\Delta n = \pm 1$), sinó que apareixen les absorcions degudes als sobretons i a les bandes de combinació. Les bandes degudes als sobretons corresponen a transicions energètiques en les quals $\Delta n > \pm 1$, encara que en la pràctica, i depenent del tipus d'enllaç, només el primer sobretò ($\Delta n = \pm 2$) i el segon ($\Delta n = \pm 3$) presenten una probabilitat susceptible de ser observats. Les bandes de combinació només es produeixen en molècules poliatòmiques i són degudes a canvis simultanis en l'energia de dos o més modes de vibració. La interacció entre ambdós dóna lloc a les bandes de combinació, les

frequències de les quals són combinacions lineals de les freqüències fonamentals que interaccionen.

$$\nu_{comb} = m_1\nu_1 \pm m_2\nu_2 \pm m_3\nu_3 \pm \dots \quad \text{Equació 2.6}$$

on m_i són nombres enters i ν_i les freqüències de les transicions que contribueixen a la banda de combinació. Les bandes de combinació més freqüents són aquelles en que $m_1 = m_2 = 1$.

Les transicions no fonamentals són molt menys probables que les corresponents a transicions entre nivells consecutius, motiu pel qual les bandes NIR són de menor intensitat que les que apareixen en la zona IR, a més de ser amples i no tan ben definides a causa del solapament de sobretons i bandes de combinació.

Les bandes més freqüents en NIR són degudes a enllaços que contenen àtoms amb diferències de pes molecular importants, de manera que s'augmenta l'anharmonicitat de l'enllaç. Alguns exemples són C-H, N-H, O-H o S-H.

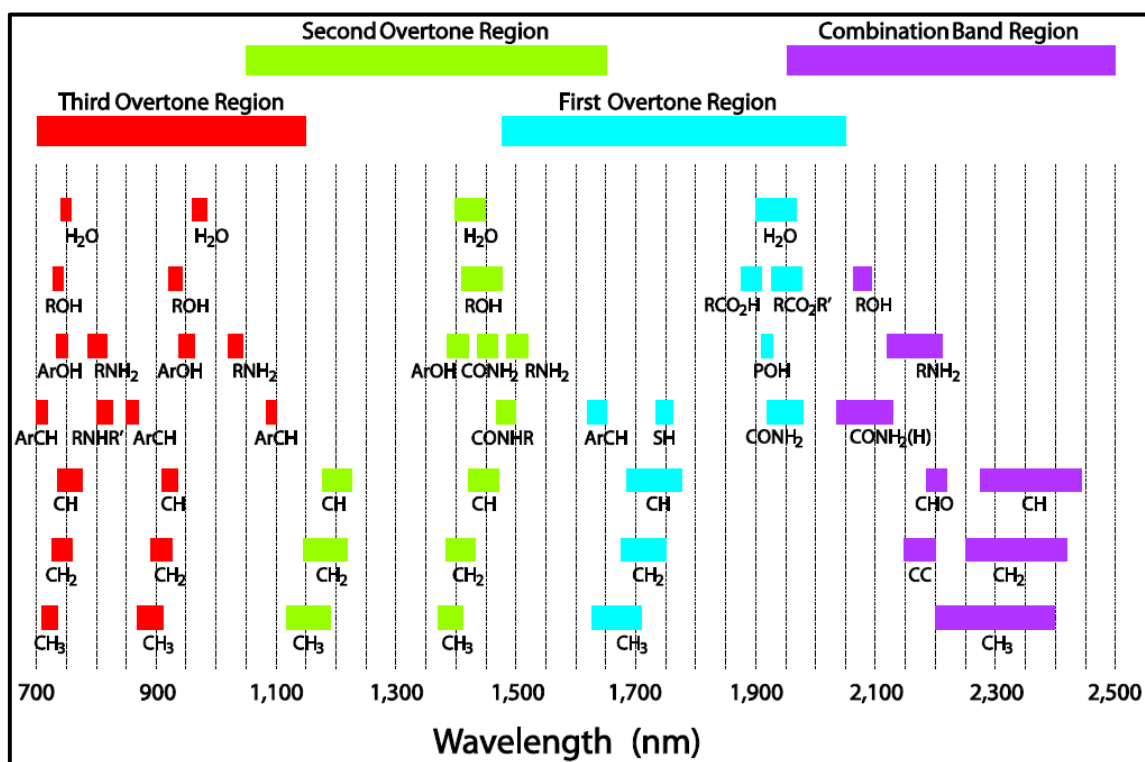


Figura 2.4. Bandes d'absorció en la regió NIR

Una característica de la zona d'infraroig proper és que les interaccions entre molècules, com ponts d'hidrogen, etc., afecten a l'espectre NIR, pel que també incorpora informació sobre l'estructura cristal·lina de les substàncies.

2.3. Instrumentació

L'esquema bàsic d'un instrument NIR és similar a qualsevol altre espectrofotòmetre. Tot i això, degut a la baixa intensitat de les bandes NIR, el nivell d'exigència en termes de soroll i estabilitat instrumental és major que en altres espectrofotòmetres. Els seus components bàsics són: la font de radiació, el sistema de selecció de longituds d'ona, el compartiment de la mostra i el detector.

2.3.1. Font de radiació

La font de radiació més utilitzada en espectroscòpia NIR, pel seu bon funcionament, robustesa, cost i perquè proporciona un espectre continu en la regió 320 – 2500 nm, és la làmpada halògena de tungstè. Altres fonts de radiació són els LED (*Light Emitting Diodes*), atractius per la seva eficàcia, petita mida i baixa temperatura d'operació, però que només poden emetre fins els 1600 nm.

2.3.2. Selector de longituds d'ona

A excepció dels instruments basats en LEDs com a font de radiació, és necessari un sistema que descompongui el feix de llum policromàtica en longituds d'ona discretes. Un bon sistema de selecció de longituds d'ona ha de ser capaç de:

- Proporcionar una amplada de banda precisa i exacta per la longitud d'ona analítica.
- Proporcionar senyals alts amb la finalitat d'aconseguir una bona relació senyal/soroll.

Els dispositius de selecció de longituds d'ona es poden classificar en tres tipus: filtres, xarxes de difracció i interferòmetres.

Els instruments de filtres es basen en interposar entre la font de radiació i la mostra materials els quals permeten el pas de determinades longituds d'ona. Els més senzills són els filtres d'absorció que transmeten longituds d'ona de forma selectiva segons el material amb el que estan fabricats, i els d'interferència, on les longituds d'ona transmeses depenen de l'índex de refracció del material i de l'angle d'incidència de la radiació.

Les xarxes de difracció són dispositius que descomponen la llum policromàtica en longituds d'ona monocromàtica. Quan el feix de llum incideix sobre la xarxa de difracció, aquest es separa en longituds d'ona discretes. La selecció de la longitud d'ona es basa en l'angle de gir de la xarxa de difracció, que permet que només una sola longitud d'ona travessi la ranura de sortida i arribi a la mostra.

Un altre tipus de selectors de longituds d'ona són els interferòmetres, sent l'interferòmetre de Michelson el més utilitzat. Aquest sistema divideix en dos el feix de llum, un dels quals es reflexa en un mirall fix i l'altre en un mirall mòbil, i posteriorment, tots dos feixos es recombinen en un mateix punt. Variant la posició del cristall mòbil es poden crear interferències constructives o destructives, obtenint l'interferograma. L'espectre s'obté a partir de l'interferograma mitjançant transformada de Fourier.

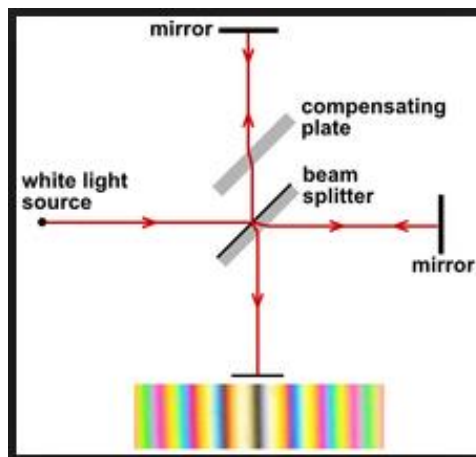


Figura 2.5. Interferòmetre de Michelson

2.3.3. Compartiment de la mostra

El compartiment de la mostra és la part de l'espectrofotòmetre que més depèn de l'aplicació. L'espectroscòpia NIR té una gran versatilitat i adaptabilitat per l'anàlisi de mostres de diversa naturalesa, ja siguin sòlides, líquides o gasoses, degut a l'existència de múltiples mòduls de mesura adaptats a cada tipus de mostra. Així es poden realitzar mesures *at*, *on* e *in-line* per múltiples tipus de mostres, variant el camí òptic i el sistema de mesura segons la necessitat, ja sigui amb compartiments adaptats o mitjançant sondes de fibra òptica, amb instrumentació portàtil o fixa, entre altres.

Existeixen tres sistemes de mesura: transmitància, reflectància i transflectància. La primera es sol utilitzar per mostres gasoses, líquides o semilíquides, metre que la reflectància s'usa per mostres sòlides. La transflectància, cas entremig, sol ser utilitzada per mostres líquides o semilíquides[1].

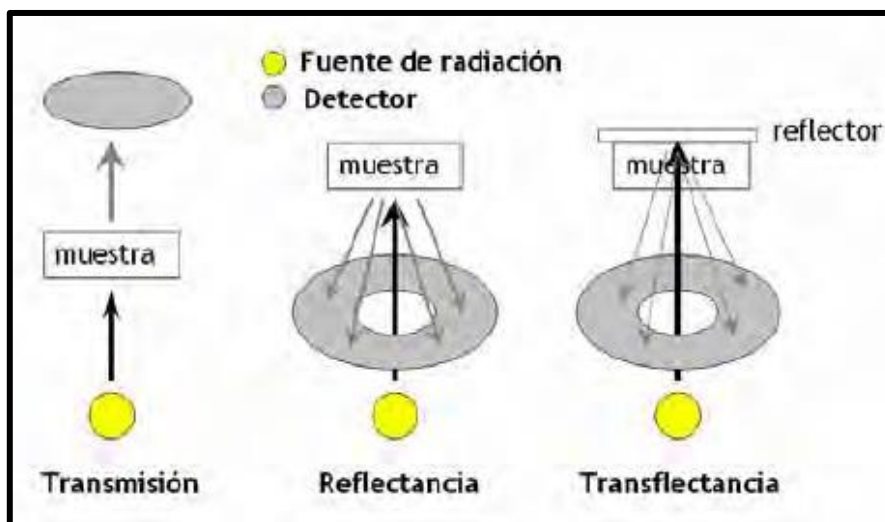


Figura 2.6. Sistemes de registre en NIR

2.3.4. Detectors

Els detectors utilitzats en espectroscòpia NIR són construïts amb materials semiconductors com InGaAs, InAs, InSb, PbS, o Si. El material més utilitzat en la regió 1100 – 2500 nm és el PbS, mentre que en la regió més pròxima al visible (780 – 1100 nm) s'usa generalment el silici. Els detectors de InGaAs són bones alternatives als detectors de PbS ja que ofereixen major resposta, però tenen l'inconvenient que la temperatura de treball òptima és de -40°C.

2.4. **Avantatges del NIR en la indústria**

Les tècniques tradicionals d'anàlisi química (cromatografia, valoracions, etc.) són àmpliament utilitzades en la indústria química pel control de reaccions. Aquestes tècniques impliquen un retràs en l'obtenció de la informació degut al temps necessari per realitzar les diferents etapes de la determinació tradicional. Aquest retràs és la principal causa de que la majoria de processos es desenvolupin en condicions no òptimes.

Amb l'aplicació de l'espectroscòpia NIR es poden desenvolupar metodologies analítiques més ràpides respecte a les tècniques tradicionals d'anàlisi, eliminant l'ús de reactius tòxics i contaminants, a més de permetre l'anàlisi multicomponent a partir d'un sol espectre. Aquestes característiques aporten els següents beneficis a la indústria química:

1. Disminució dels productes fora d'especificacions
2. Reducció del temps de cicle de producció
3. Menys hores d'analistes
4. Menor consum de reactius

5. Imatge de qualitat e innovació

L'evolució de l'espectrofotometria NIR i, en general, de les tècniques espectrofotomètriques en els últims anys, ha permès ampliar el seu ús en múltiples processos de la indústria química. Una clara evolució des del concepte *off-line* fins al *non-invasive* ha permès evitar l'etapa de mostreig portant "la llum a la mostra" enlloc de "la mostra a la llum". L'automatització de la presa de mostra o l'ús de fibres òptiques submergides en la línia de procés eliminen per complet la manipulació de la mostra, obtenint informació de forma encara més ràpida.

Tot i que el desenvolupament de models de calibratge és complex, una vegada aquests han sigut instal·lats, l'anàlisi de rutina pot ser realitzat per personal no qualificat, realitzant prèviament un breu curs de formació.

La utilització de l'espectroscòpia NIR en l'anàlisi i monitorització de processos no només aporta els avantatges citats anteriorment, sinó que també és un element fonamental en la investigació per l'optimització de paràmetres experimentals del procés (temperatura, catalitzador, etc.), convertint-se en una eina útil tant a nivell de producció com d'investigació.

3. QUIMIOMETRIA

3.1. Introducció

L'augment progressiu en la complexitat de la instrumentació analítica permet obtenir cada vegada més un major volum de dades. La conversió d'aquestes dades en informació útil requereix l'ús d'eines matemàtiques i estadístiques les quals han donat lloc a una disciplina anomenada Quimiometria.

La Quimiometria va ser definida l'any 1975 com la disciplina química que utilitza mètodes matemàtics i estadístics per dissenyar o seleccionar procediments de mesura i experiments òptims, i per proporcionar la màxima informació química mitjançant l'anàlisi de dades químiques. Anys més tard, es va donar una definició més completa i precisa d'aquest terme, afegint l'ús de la lògica formal, base de la intel·ligència artificial i que matisa dos fets: que la informació buscada ha de ser rellevant i que la informació sobre el sistema químic ha de transformar-se en coneixement global sobre el problema en estudi[5].

La Quimiometria millora el rendiment del procés analític en totes les seves etapes i assegura la qualitat dels resultats. En les etapes de presa de mostra i disseny dels experiments es pretén aconseguir dades d'una determinada qualitat amb un mínim esforç experimental. Una vegada obtingudes les dades, el pretractament de les

mateixes permet augmentar la qualitat dels resultats, facilitar la seva interpretació i fonamentar les conclusions amb rigor.

Aquesta disciplina genera valor afegit en dos sentits:

- Permet dissenyar i realitzar experiments més eficaços i extreure més informació a partir de les dades.
- Potencia la incorporació del químic i, en general, del professional de laboratori a la cadena de control del procés productiu. Així doncs, aquest professional deixa de ser un simple productor de dades, i es converteix en aquell que genera, interpreta i comunica informació rellevant per la presa de decisions.

La complexitat del senyal NIR fa imprescindible la utilització de tècniques quimiomètriques que permetin interpretar, entendre i modelar grans conjunts de dades. Aquest apartat presenta la base teòrica de les eines quimiomètriques utilitzades al llarg de la realització del treball. Primerament, s'introdueix el procés de desenvolupament de models de calibratge quantitius i, seguidament, es comenten els pretractaments espectrals existents i la tècnica de modelat utilitzada.

3.2. Etapes del desenvolupament de models de calibratge multivariant

Un model de calibratge multivariant relaciona les N variables experimentals (en aquest cas, un espectre NIR) amb les propietats conegudes de les mostres (per exemple, l'índex d'acidesa), sent l'objectiu la predicció d'aquesta propietat en noves mostres desconegudes. Les etapes a seguir per la construcció d'un model de calibratge són les següents:

3.2.1. Selecció del conjunt de mostres

El primer pas és disposar d'un nombre suficientment elevat de mostres per la creació i validació del model. Les mostres usades pel desenvolupament del model han de ser representatives de la variabilitat que pugui donar-se durant el procés. Així doncs, les mostres, a més de cobrir tot l'interval de la propietat a determinar, han d'incorporar la variabilitat deguda a altres variables del procés, com pot ser l'origen de la matèria prima o la temperatura de reacció, entre altres.

3.2.2. Determinació del paràmetre a modelar mitjançant el mètode de referència

Es determinen les concentracions o propietats a modelar en les mostres mitjançant metodologies analítiques adequades. Els mètodes utilitzats han de proporcionar resultats precisos i exactes, ja que d'aquests dependrà la fiabilitat del model de calibratge obtingut.

3.2.3. Obtenció del senyal analític

Registre de la informació analítica primària que s'utilitza, posteriorment, per la construcció del model de calibratge. En aquest cas s'ha fet ús de l'espectroscòpia infraroja propera obtenint així els espectres NIR de la mostra en qüestió.

3.2.4. Pretractament de les dades

En les dades espectroscòpiques poden aparèixer contribucions no desitjades degudes, per exemple, al mateix procés de registre, a la naturalesa de la mostra o al soroll instrumental. Aquestes contribucions poden afectar negativament al desenvolupament del model de calibratge. Els pretractaments espectrals tenen com a finalitat minimitzar les contribucions espectrals no desitjades, simplificant els models i millorant els resultats.

Abans de la selecció del pretractament espectral adequat se sol realitzar un estudi estadístic dels resultats obtinguts fent ús de diversos pretractaments. Així doncs, el pretractament òptim s'escull *a posteriori*, ja que pel contrari suposaria un possible resultat erroni tenint en compte que la seva selecció no depèn només del tipus de mostra o de la manera en que s'han obtingut els espectres, sinó també de contribucions desconegudes.

Els pretractaments espectrals que han estat utilitzats es descriuen en la següent secció.

3.2.5. Desenvolupament i avaluació del model de calibratge

Un cop seleccionada l'eina quimiomètrica idònia, es construeix el model de calibratge avaluant diferents paràmetres implicats en el càlcul: interval de freqüències, mostres anòmales, nombre de components o factors, errors de calibratge, entre altres. Una vegada obtingut el model, la seva capacitat predictiva és avaluada mitjançant un segon grup de mostres, de les quals es coneix la propietat a determinar, però que no han sigut utilitzades en l'etapa de construcció del model. Si els resultats no són satisfactoris, el model ha de tornar a ser calculat.

Existeixen dos possibles mètodes de validació: validació creuada i validació *Test Set*[6]. Mentre que en aquest últim cas s'utilitzen dos grups de mostres diferents, en la validació creuada s'usa el mateix grup de mostres tant pel calibratge com per a la validació.

Validació creuada

Només un sol grup de mostres representatives del sistema multicomponent és utilitzat per calibrar i validar el sistema. Abans de començar el procés de calibratge, una mostra és exclosa del grup. Aquesta mostra és utilitzada per dur a terme la validació. Les mostres restants són utilitzades per calibrar el sistema. Així doncs, la mostra utilitzada per validar el sistema no forma part del grup utilitzat pel calibratge.

L'avantatge que presenta la validació creuada és el baix nombre de mostres requerides. Especialment, aquest mètode de validació és de gran utilitat si el nombre de mostres de les quals es disposa és limitat.

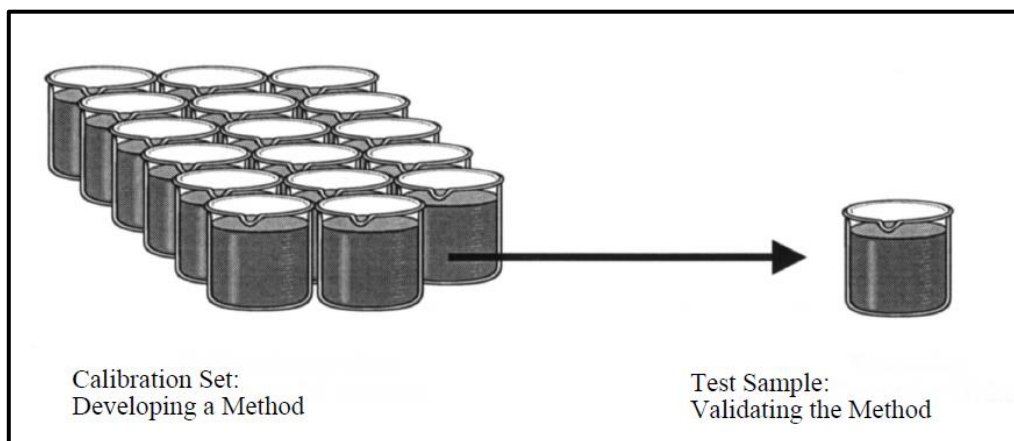


Figura 3.1. Validació creuada

Validació *Test Set*

Aquest mètode de validació utilitza dos grups independents de mostres, un per calibrar el sistema i l'altre per validar el model. Els dos grups han de contenir el mateix nombre de mostres i cadascun d'ells ha de cobrir tot l'interval de concentracions del sistema en estudi. De la mateixa manera que en el cas anterior, una mostra ha de ser exclosa de cadascun dels dos grups.

El principal avantatge d'aquesta validació és l'elevada velocitat de càlcul quan es treballa amb un llarg nombre de mostres.

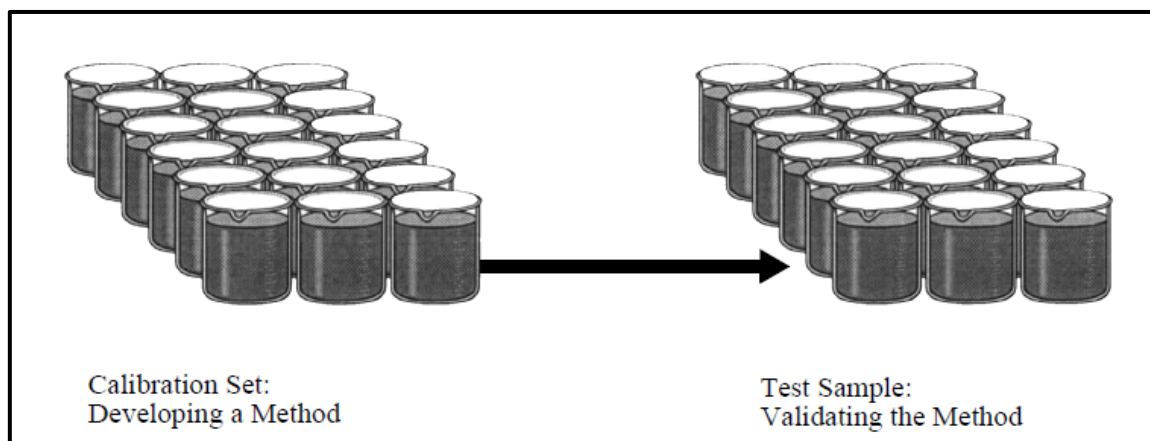


Figura 3.2. Validació Test Set

Una vegada construït i validat, el model de calibratge pot ser aplicat per la determinació de la propietat en noves mostres.

3.3. Pretractaments espectrals

Els pretractaments espectrals es poden dividir en dos grups, segons la seva dependència o no del grup de mostres. Així doncs, s'entén com pretractaments independents del grup de mostres aquells que tracten cada espectre de forma individual sense tenir en compte la resta de mostres. Mentre que els dependents són aquells que tracten els espectres en conjunt o que requereixen dades de referència, pel que el pretractament varia segons el conjunt de dades.

3.3.1. Pretractaments independents del grup de mostres

Suavitzat espectral

Els mètodes de suavitzat són utilitzats per reduir matemàticament el soroll aleatori e incrementar la relació senyal/soroll. Aquests mètodes utilitzen una finestra de punts per determinar un valor central, desplaçant la finestra al llarg de tot l'espectre. Els mètodes més utilitzats són el de Savitzky-Golay i el de Transformada de Fourier.

Standard Normal Variate (SNV)

Amb aquest pretractament es centra i autoescala cada espectre, restant el valor mitjà de l'absorbància de l'espectre als valors d'absorbància de cada longitud d'ona i dividint per la desviació estàndard:

$$X'_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S} \quad \text{Equació 3.1}$$

S'utilitza principalment per corregir variacions sistemàtiques de línia base produïdes per la dispersió, motiu pel qual pot ser útil per sòlids o mostres líquides amb terbolesa.

Derivades

Degut a la seva capacitat per solucionar problemes com el solapament de bandes i desplaçaments de línia base és un dels pretractaments més utilitzats en espectroscòpia NIR. La primera derivada elimina desplaçaments de línia base constants, mentre que la segona derivada elimina desplaçaments que varien linealment amb la longitud d'ona.

Subtraction of a Straight Line (SLS)

En cada interval de freqüències seleccionat, es construeix, mitjançant el mètode de mínims quadrats parcials, una línia recta la qual es resta a l'espectre corresponent. S'usa principalment per l'eliminació d'inclinacions lineals de la línia base.

3.3.2. Pretractaments dependents del grup de mostres

Mitjana d'espectres

El soroll és considerat una variació instrumental aleatòria, pel que fent una mitjana de diferents senyals analítics de la mateixa mostra, el soroll disminueix i millora la relació senyal/soroll.

Centrat

El centrat és un pretractament habitual previ al desenvolupament d'un model de calibratge o d'una anàlisi en components principals.

Es calcula el valor mitjà de cada variable del conjunt de calibratge i es resta a cada punt de la columna. El valor mitjà correspon al centre del model, i els valors de totes les variables estan ara referits a aquest centre.

$$X_i - \bar{X} \quad \text{Equació 3.2}$$

Aquest tractament permet seguir mantenint les unitats originals.

Autoescalat

Consisteix en un centrat seguit d'una normalització. Per una matriu X cada element d'una fila s'autoescala com:

$$X'i = \frac{Xi - \bar{X}}{S} \quad \text{Equació 3.3}$$

on Xi és el valor autoescalat, $\bar{X}$ i S són la mitjana i la desviació estàndard dels elements d'aquesta fila. Les dades autoescalades tenen mitjana 0 i variància 1.

Aquest tractament ha de ser utilitzat quan les variables originals estan expressades en unitats diferents o quan les seves variàncies són molt diferents.

Multiplicative Scatter Correction (MSC)

Aquest mètode s'utilitza per compensar efectes multiplicatius deguts a la dispersió (*scattering*). El MSC corregeix els desplaçaments entre mostres aplicant als espectres originals els paràmetres de la recta, obtinguda per mínims quadrats, representant els valors d'absorbància d'un interval de longituds d'ona en el que no absorbeixi l'analit, en front als valors d'absorbància d'un espectre de referència. La correcció de l'espectre original es redueix a:

$$Xi(MSC) = \frac{Xi - a}{b} \quad \text{Equació 3.4}$$

on a i b són els paràmetres de la recta.

Orthogonal Signal Correction (OSC)

Aquest pretractament espectral corregeix els espectres originals tenint en compte les concentracions de l'analit, pel que és específic pel grup de mostres seleccionat i també per l'analit. Mitjançant OSC s'elimina la informació continguda en la matriu de dades espectrals (X) que és ortogonal a la matriu de concentracions o de la propietat a determinar (Y).

És un pretractament útil per la determinació d'analits en baixa concentració, ja que permet eliminar la informació no correlacionada amb la concentració de l'analit, simplificant els models de calibratge.

3.4. Calibratge i regressió múltiple i multivariant

3.4.1. Introducció

La informació espectroscòpica pot correlacionar-se amb magnituds físiques o químiques, obtenint equacions o models de calibratge. El fonament de qualsevol calibratge és establir una relació entre el senyal instrumental i la propietat a determinar i, posteriorment, predir aquesta propietat a partir del senyal mesurat en una mostra desconeguda[7]. És possible utilitzar calibratges univariables quan el senyal

és selectiu a la propietat estudiada. Tot i això, en espectroscòpia NIR no sempre és possible i s'ha de recórrer a calibratges multivariants.

Així doncs, suposant una mostra amb un conjunt de p espècies absorbents, tenim p variables $y_1, y_2, y_3, \dots, y_p$ que poden ser escrites en forma de vector columna $\mathbf{y}$ de dimensions $(p \times 1)$. L'espectre de la mateixa, registrat a m longituds d'ona, constitueix un conjunt de m variables independents $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$ que poden ser escrites en forma de vector columna $\mathbf{x}$ de dimensions $(m \times 1)$.

A cada una de les mostres tractades se l'anomena objecte. Cadascun dels objectes venen descrits per un conjunt de variables, les qual poden correspondre a cadascuna de les concentracions dels analits, o bé, de les propietats d'interès (variables del bloc Y) o, per exemple, a l'absorbència de l'objecte a cadascuna de les longituds d'ona (variables del bloc X).

Si es construeix un conjunt de calibratge amb n objectes, es poden agrupar els vectors que descriuen cadascun d'ells en matrius: la matriu Y conté els vectors $\mathbf{Y}^T$ i té dimensions $(n \times p)$; la matriu X conté els vectors $\mathbf{X}^T$ i té dimensions $(n \times m)$. Així doncs, dins de les matrius, la informació espectral o els valors de referència de la propietat d'interès de cada objecte, estan escrites en una fila, mentre que cada columna conté la informació d'una variable concreta per tots els objectes presents.

En el calibratge es desitja trobar un model que relacioni els dos conjunts de dades X e Y. Aquest model es comprova amb mostres conegudes en l'etapa de validació i, finalment, en l'etapa de predicció, s'utilitza el model escollit i nous valors de X per calcular nous valors de Y.

3.4.2. Regressió per mínims quadrats parcials

La regressió per mínims quadrats parcials (PLS) és una tècnica de calibratge multivariable inversa, el que fa possible calibrar únicament el component desitjat sense necessitat de conèixer la resta de fonts de variació. La regressió PLS es basa en que la informació continguda en les variables mesurades es pot concentrar en un número menor de variables sense pèrdua d'informació rellevant, fent màxima la matriu variància-covariància. La regressió es realitza sobre les noves variables, eliminant així els problemes de col·linealitat que puguin tenir les dades originals.

Cadascuna de les matrius del calibratge, el bloc X que conté dades espectrals i el bloc Y que conté les concentracions o la propietat a determinar, es pot descompondre en el producte d'unes altres dos, anomenades *scores* i *loadings*. L'algoritme PLSR utilitza la informació continguda en les dades espectroscòpiques (matriu X) i, també, la continguda en la matriu de la propietat a determinar (matriu Y): els *loadings* del bloc X

es calculen a partir dels *scores* del bloc Y, mentre que els *loadings* del bloc Y es calculen a partir dels *scores* del bloc X[7].

Cada una de les matrius es descompon en una suma de a factors ($a \leq m$) de forma que simultàniament es calcula:

$$X = TP^T + E = \sum_{h=1}^a t_h p_h^T + E \quad \text{Equació 3.5}$$

$$Y = UQ^T + F^* = \sum_{h=1}^a u_h q_h^T + F^* \quad \text{Equació 3.6}$$

Les matrius T i U, de dimensions ($n \times a$) són, respectivament, les matrius de *scores* dels blocs X e Y. Les matrius P^T i Q^T són, respectivament, les matrius de *loadings* dels blocs X e Y, amb dimensions ($a \times p$) i ($a \times m$). E és la matriu de residuals del bloc X quan s'utilitzen a factors. F^* és un pas entremig en l'obtenció dels residuals de Y pel factor h. El superíndex T indica la matriu transposada. Totes dues descomposicions no són independents, existeix una relació interna entre els *scores* dels blocs X e Y de manera que, per cada factor h es compleix que:

$$\hat{U}_h = b_h t_h \quad \text{Equació 3.7}$$

El símbol ^ indica que és una quantitat calculada. b_h és el coeficient de regressió per cadascun dels factors.

A partir d'aquí, es calcula el valor de Y utilitzant $\hat{U}_h$:

$$Y = T B Q^T + F \quad \text{Equació 3.8}$$

B és la matriu dels coeficients de regressió b_h , de dimensions ($a \times a$). F és la matriu dels residuals de Y.

En aquest cas, els *loadings* no coincideixen exactament amb la direcció de màxima variació, ja que estan corregits per aconseguir una òptima capacitat predictiva per a la matriu Y.

Una vegada s'han trobat les matrius de *scores* i *loadings* dels blocs X e Y es pot realitzar el càlcul de concentracions o de la propietat a determinar. A partir dels espectres originals, centrats o autoescalats, utilitzant els valors calculats per les mostres de calibratge, es calculen els *scores* de les mostres a predir (t) i s'obté el valor de la propietat a determinar mitjançant la següent equació:

$$\hat{Y} = \sum_{h=1}^a b_h t_h q_h^T \quad \text{Equació 3.9}$$

Els valors calculats de Y estan centrats o autoescalats i han de transformar-se de nou als valors originals.

3.4.3. Construcció d'un model PLS i avaluació de resultats

Durant la construcció de models de calibratge basats en la reducció de variables és important examinar, entre altres, els següents paràmetres:

- **Selecció del nombre de factors**

La selecció del nombre de factors que configura el model és un punt clau en la utilització de tècniques de reducció de variables, ja que el model ha d'incorporar la informació rellevant però ha d'excloure el soroll. Una de les formes per seleccionar el nombre de factors és utilitzar algun paràmetre estadístic com, en aquest cas mitjançant una validació creuada, el RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation). Així doncs, aquest valor mesura la precisió amb la qual la propietat a determinar de cadascuna de les mostres és predita.

Es pot seleccionar el nombre de factors òptim representant el RMSECV front el número de factors i seleccionant el punt mínim.

- **Percentatge de variància explicada**

Aquest paràmetre determina quanta informació continguda en les variables originals és recollida pels nous factors. És un dels primers paràmetres a examinar, tant per les dades espectrals X com per les dades de concentració Y. Ajuda també a determinar el nombre apropiat de factors.

- **Gràfic de concentració predita vs. referència**

Aquest gràfic es pot utilitzar per determinar la falta d'ajust així com també per detectar mostres anòmales. Les mostres han d'estar distribuïdes aleatòriament al voltant d'una línia amb pendent 1 i ordenada en l'origen 0.

- **Gràfic de *loadings***

És útil per determinar les regions espectrals amb major importància i per examinar visualment els factors que incorporen soroll en el model de calibratge.

- **Gràfic de *scores***

S'utilitza per examinar similituds o diferències entre mostres, així com per observar pauts anòmales en les dades.

- **Residuals de concentració vs. *leverage***

El *leverage* (h) es defineix per un espectre (x) corresponent a una matriu de dades espectrals X , com:

$$h = x^t(X^tX)x \quad \text{Equació 3.10}$$

El *leverage* mostra com de diferent és el registre espectral d'una mostra front a la resta. Les mostres amb un *leverage* superior a la resta podrien ser possibles *outliers*.

PART EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En aquest capítol es descriuen les característiques més rellevants de la metodologia duta a terme en el desenvolupaments dels models analítics de calibratge: el procés estudiat, el registre dels espectres NIR, l'obtenció de la propietat analítica d'interès i, finalment, el processament de dades.

4.1. Procés químic estudiat

4.1.1. Introducció. Termotables

Les resines termotables són aquelles que canvien irreversiblement sota la influència de la calor, de la llum, d'agents fotoquímics i d'agents químics, passant d'un material fusible i soluble a un altre no fusible e insoluble, per la formació d'un reticle tridimensional covalent[8]. En el procés reactiu d'entrecreuament o curat, les cadenes polimèriques (reactius termoplàstics o líquids) reaccionen entre sí i, a la vegada, amb un agent entrecruant, formant macromolècules orientades en totes les direccions i amb nombrosos enllaços covalents entre elles. El reticle tridimensional format proporciona al material curat unes propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència química molt elevades que els fan adequats per múltiples aplicacions.

Les resines termotables, sobre tot les epoxi, les de polièster insaturat i les de poliuretà, són utilitzades en una àmplia varietat d'aplicacions en les que actuen com matriu o fase contínua d'un material compost. Així succeeix en els plàstics reforçats, en els formigons de polímers i en diversos materials utilitzats com adhesius o sistemes de reparació. En general, els termotables posseeixen una bona estabilitat dimensional, estabilitat tèrmica, resistència química i propietats elèctriques.

La reacció de curat és crucial en la utilització del material termotable. És important conèixer perfectament la naturalesa de la mateixa. El curat de termotables és complex e inclou varies etapes. La química del procés de curat comença amb la formació i el creixement lineal de les cadenes que aviat comencen a ramificar-se i, posteriorment, a entrecruar-se. A mesura que la reacció avança el pes molecular augmenta ràpidament i varies cadenes s'uneixen en un reticle de pes molecular infinit.

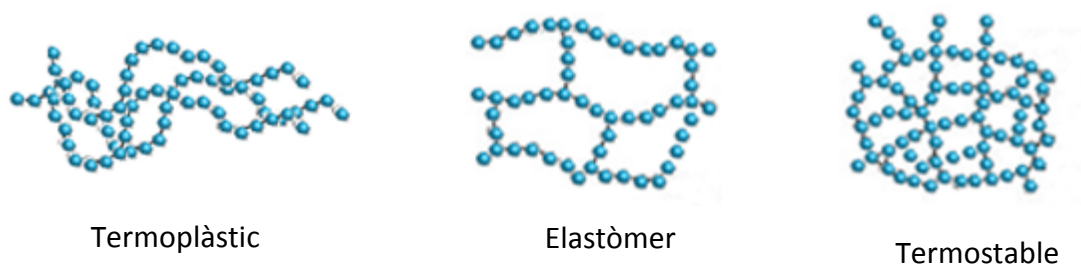


Figura 4.1. Classificació dels polímers

La transformació, que es du a terme ràpidament i de forma irreversible, en la que el material passa des d'un estat líquid viscos fins a un estat gel elàstic, que marca l'inici de l'aparició del reticle, sol anomenar-se punt de gel.

La gelificació és característica dels termostables i té una gran importància en el processat. El punt de gel és crític en la manipulació dels materials termostables, ja que a partir d'aquest estat el material deix de fluir i no pot ser processat. El fenomen de gelificació transcorre en una etapa determinada del procés reactiu i depèn de la funcionalitat, reactivitat i estequiometria de les espècies reactives. Després de la gelificació, la reacció continua fins la formació d'un reticle infinit, amb un augment substancial de la densitat d'entrecreuament, de la temperatura de transició vítria i de les últimes propietats físiques aconseguides. Pel que fa al temps de gelificació (temps necessari per tal que aparegui la gelificació) hauria d'estar perfectament definit i ser fàcilment calculable. Depenent de la interpretació que es doni al fenomen de la gelificació, el seu valor pot variar.

Un altre fenomen diferent de la gelificació i que pot succeir durant el curat és la vitrificació de les cadenes que estan en creixement o del reticle. Aquesta transformació, des d'un estat líquid viscos o de gel elàstic a un estat vitri, comença a ocórrer quan la temperatura de transició vítria de les cadenes creixents o del reticle coincideix amb la temperatura de curat. A partir d'aquí, el curat és extremadament lent i, a efectes pràctics, la vitrificació suposa una parada brusca del curat. La vitrificació és un fenomen reversible i el curat pot ser completat per escalfament. La vitrificació pot ser una de les causes del pas de control químic a control per difusió i pot ser observada per una disminució important de la velocitat de reacció.

Per tenir un coneixement adequat dels termostables es requereix conèixer la manipulació, el processat i el curat de les resines, incloent els punts de gel, les temperatures de transició vítria, les velocitats de reacció i la cinètica del curat. A més, pel que fa a la producció d'aquests materials s'ha de tenir en compte:

- La mesura de les propietats dels materials curats, especialment el grau de conversió.
- La determinació de l'efecte dels additius, catalitzadors, promotors, inhibidors i la formulació de les resines en el curat de les propietats físiques.
- La determinació de la resistència del material curat sota diferents ambients i condicions.
- La mesura de la descomposició i degradació dels materials.
- La identificació i/o quantificació de la resina, additius, catalitzadors i altres constituents dels materials, especialment per al control de qualitat.

4.1.2. Fabricació de resines de polièster insaturat

Les resines de polièster insaturat s'obtenen fent reaccionar certs àcids orgànics o anhídrids d'àcid, denominats àcids di- o policarboxílics, amb un grup d'alcohols denominats poliols (amb dos o més grups hidroxils per molècula). La reacció que té lloc es tracta d'una esterificació.

A continuació, s'indiquen les diferents fases en el procés de fabricació de resines de polièster insaturat:

- 1) Es carreguen successivament els àcids o anhídrids i els glicols. S'introdueix gas inert, fent-lo bombollear des del fons i s'agrega a la solució un inhibidor, dels quals el més utilitzat és la hidroquinona, per evitar polimeritzacions prematures. Amb un escalfament suau els àcids fonen ràpidament en el glicol.
- 2) Es segueix un escalfament lent durant 3 o 4 hores, elevant gradualment la temperatura de la mescla. Durant aquest període es realitza un control de l'índex d'acidesa i de la viscositat. S'allibera aigua la qual s'elimina pel condensador.
- 3) La mescla es manté a 210°C fins que el número d'àcid és inferior a 50 o arriba a un valor determinat desitjat i la viscositat es troba entre els valors límit prèviament seleccionats. Es determina el temps de gelificació.
- 4) Si es troba dins de les especificacions desitjades, la mescla es refreda fins 150°C, aproximadament, i es transfereix al mesclador. S'afegeix el monòmer, generalment estirè, amb la finalitat d'obtenir la viscositat desitjada i proporcionar altres propietats per la manipulació i aplicació final. És de gran interès recordar que el monòmer addicionat a la resina, a més de proporcionar la viscositat òptima per una posterior manipulació, forma part de l'estructura de la resina curada durant la polimerització o entrecreuament. Si l'inhibidor s'esgota durant el procés reactiu, ha d'afegir-se una quantitat addicional per l'emmagatzematge de la resina. Si la resina s'emmagatzema freda, es pot mantenir estable durant mesos e inclús anys.

Les insaturacions del polièster les proporciona normalment la inclusió, com component de la resina, d'anhídrid maleic o d'àcid ftàlic. S'utilitza, a més, un àcid o anhídrid saturat, tal com l'anhídrid ftàlic, o els àcids adípic, azelaic o isoftàlic. Com més anhídrid o àcid insaturat, més centres actius té la resina i s'obté una resina més reactiva i amb una alta rigidesa una vegada curada. Mentre que amb una quantitat major d'àcids o anhídrids saturats s'obtenen resines que polimeritzen de manera menys exotèrmica i per tant, els materials curats són menys rígids. Per tant, en funció de la quantitat d'àcids o anhídrids insaturats o saturats, s'obté una resina amb diferent reactivitat i amb unes propietats finals diferents. D'entre els alcohols, els més comunament utilitzats són els glicols d'etilè i propilè. Com monòmer entrecreuant, l'estirè és, d'entre molts, el més usat.

La formulació de les resines pot variar en funció del producte desitjat. Ja que per a cada mol o equivalent d'àcid es requereix un mol o equivalent de glicol per a la seva esterificació total, en una formulació típica per obtenir una resina normal, es farien reaccionar un mol d'anhídrid maleic i un mol d'anhídrid ftàlic amb dos mols de dietilenglicol, addicionant un excés mínim del 5% i produint-se un mol d'aigua per cada mol d'anhídrid, una fracció del excés de glicol es manté formant part del polièster. D'altra banda, anhídrid ftàlic i anhídrid maleic lliures no haurien de quedar en el polièster, encara que en alguns casos poden quedar depenent de les condicions de treball. S'acostuma a afegir sobre un 30-40% d'estirè per obtenir una viscositat (T=25°C) aproximada de 3-20 dPa·s.

Si s'utilitzen diàcids en lloc d'anhídrids, llavors es formen dos mols d'aigua per cada mol d'àcid i el rendiment disminueix. Això es compensa, en part, pel preu inferior de l'àcid respecte a l'anhídrid, tot i que hi ha un increment en el temps de reacció per tal d'eliminar l'aigua addicional present en els àcids.

De forma general, la reacció d'esterificació que té lloc entre un diàcid i un dialcohol durant el procés de policondensació es pot esquematitzar de la següent manera:



A continuació, es mostra una de les diverses polimeritzacions que tenen lloc per a la obtenció de resines de polièster insaturat:

Polimerització d'anhídrid maleic amb etilenglicol per obtenir un polièster insaturat amb insaturacions repartides al llarg de la cadena.

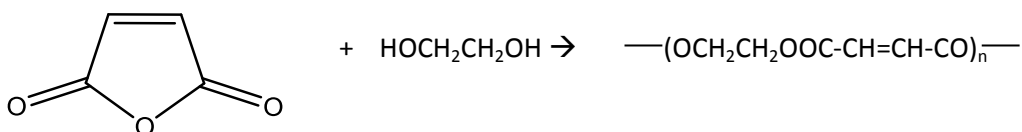


Figura 4.2. Reacció d'esterificació entre un anhídrid i un glicol

4.1.3. Instrumentació NIR

Els espectres NIR s'han obtingut mitjançant una metodologia *in-line*, introduint una sonda en el medi de reacció. Per comprovar l'evolució de la reacció, aproximadament cada 60 minuts, s'extreia una mostra i es determinava l'índex d'acidesa i la viscositat, fet que permet detenir el procés quan s'arriba al valor desitjat.

Pel seguiment *in-line* de l'esterificació anomenada anteriorment s'ha utilitzat un espectrofotòmetre *Matrix Fibre* equipat amb una sonda de fibra òptica que permet realitzar mesures per transflectància, amb un camí òptic de 2 mm. El registre espectral

es realitza a intervals d'1 minut, sent cada espectre la mitjana de 16 scans, registrats en l'interval 4000-12000 cm^{-1} amb una resolució de 8 nm.



Figura 4.3. Espectrofotòmetre NIR

4.1.4. Mètodes de referència

Determinació de l'índex d'acidesa i de la viscositat

Els processos d'esterificació estudiats són freqüentment controlats en la indústria mitjançant mètodes analítics com l'índex d'acidesa i la viscositat. L'avaluació d'aquests paràmetres marca l'estat de la reacció.

Índex d'acidesa

L'índex d'acidesa és la quantitat d'hidròxid potàssic necessari per neutralitzar els àcids lliures i s'expressa com mg de KOH necessaris per neutralitzar un gram de mostra. És un mètode basat en una valoració àcid-base que utilitza l'hidròxid de potassi com a agent valorant. La mostra es dissol prèviament en una solució de metanol:aigua 100:5 i tetrahidrofurà i es valora amb KOH 0,1 M en metanol, detectant el punt final amb fenolftaleïna. L'índex d'acidesa (en mg KOH/g mostra) es calcula segons la fórmula:

$$IA = \frac{56,1 * V * M}{W}$$

on:

V: volum de KOH utilitzat en la valoració en ml.

M: concentració de la solució de KOH en M (mol/L).

W: pes de la mostra en g.

56,1: factor de conversió g KOH / mol KOH.

Els valors de IA pel procés estudiat estan compresos entre 20 i 60 mg KOH / g mostra.

Viscositat

El mètode seleccionat per determinar la viscositat de les mostres de polièster durant la reacció utilitza un viscosímetre rotacional *Cono-Plato Modelo C&P Brookfield CAP*. Aquest viscosímetre consta bàsicament de dos parts que es troben separades pel fluid a estudiar. El moviment d'una d'aquestes parts provoca l'aparició d'un gradient de velocitats al llarg del fluid. Per determinar la viscositat del fluid es mesura l'esforç necessari per produir una determinada velocitat angular.

El seu funcionament es basa en la cisalla present en un líquid situat en l'espai comprès entre un con i una placa, sent l'angle (α) entre ambdós molt petit (inferior a 4° , ja que per angles majors els càlculs es complicarien excessivament).

En la figura 4.3 es mostra de forma exagerada la geometria del sistema. Si el con gira amb certa velocitat angular (Ω), es generarà un moviment de rotació en el fluid de manera que aquest girarà a una velocitat major prop de les parets del con.

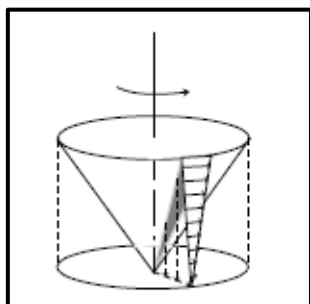


Figura 4.4. Viscosímetre Con-placa

Tots els instruments de con-placa permeten extreure el con per un canvi de la mostra, fet que facilita en molts casos la neteja del mateix, sent aquesta, juntament amb la petita quantitat de mostra necessària, els principals avantatges que presenten aquests tipus d'equips[9].

Per tal de determinar la viscositat mitjançant aquest mètode, el procediment a seguir és el següent: primerament, seleccionar la temperatura adequada en el viscosímetre i deixar que es temperi almenys durant 10 minuts. Aquesta operació s'ha de realitzar amb el con baixat (en contacte amb la placa). A continuació, aixecar el con, posar una petita quantitat de mostra en la placa i tornar a baixar el con amb la maneta. S'ha de tenir en compte que la quantitat de mostra dipositada a la placa ha de ser la correcta:

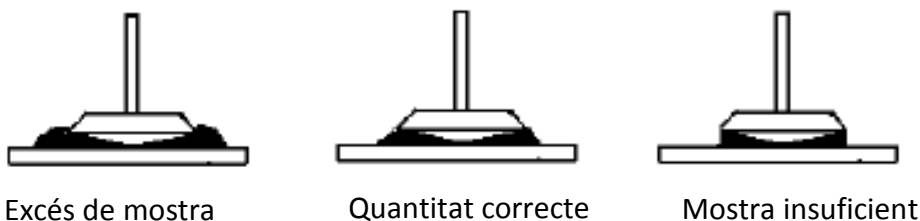


Figura 4.5. Viscosímetre Con-placa. Adequació de la quantitat de mostra

Finalment, seleccionar la opció *Run* i anotar el resultat en mPa·s.

4.1.5. Programes pel tractament quimiomètric de les dades

El tractament dels espectres NIR i els valors de referència s'ha realitzat mitjançant els següents programes informàtics:

- CMET 2.0.5.21. Programa que permet el control de l'instrument NIR i el disseny de rutines d'anàlisi. Ha estat utilitzat pel registre d'espectres NIR, per la creació de nous productes el seguiment de la producció dels quals es vol fer mitjançant espectroscòpia NIR i per l'aplicació dels models de calibratge PLS en l'anàlisi de rutina pel control del procés estudiat.

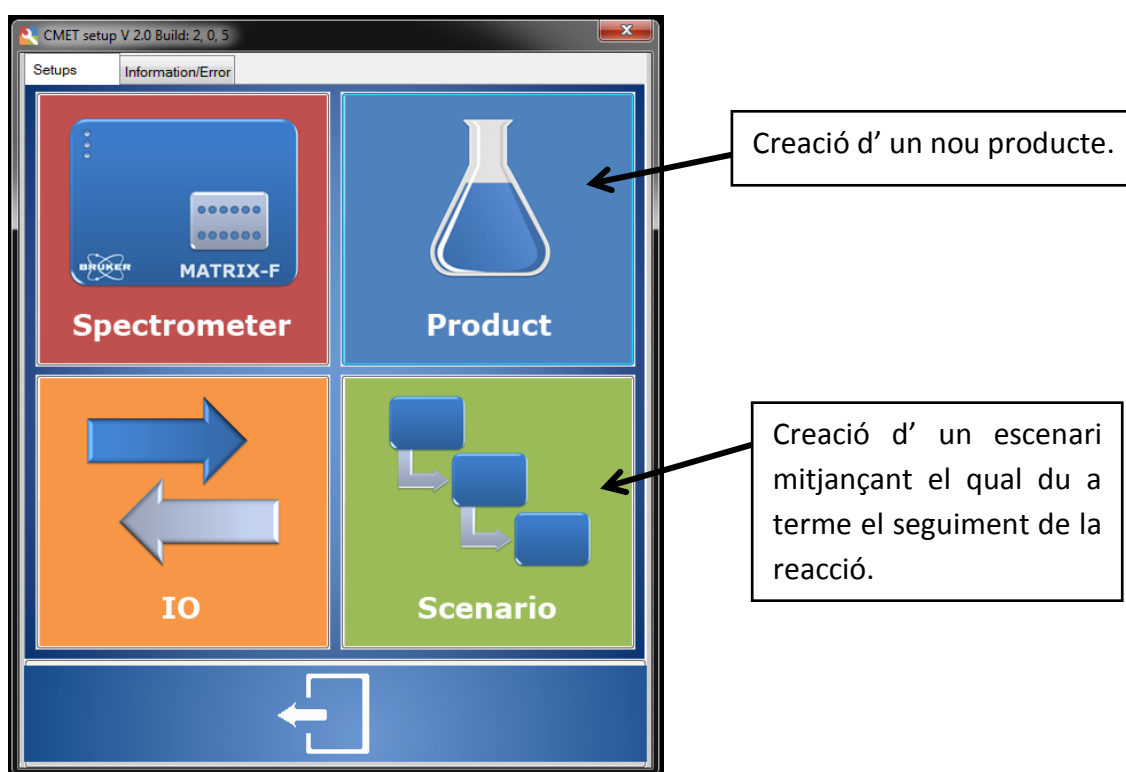


Figura 4.6. CMET – Monitorització *in-line* del procés

- OPUS 7.5. Programa base pel tractament de dades multivariants. S'ha utilitzat per l'aplicació de pretractaments espectrals i pel desenvolupament de models de calibratge PLS.

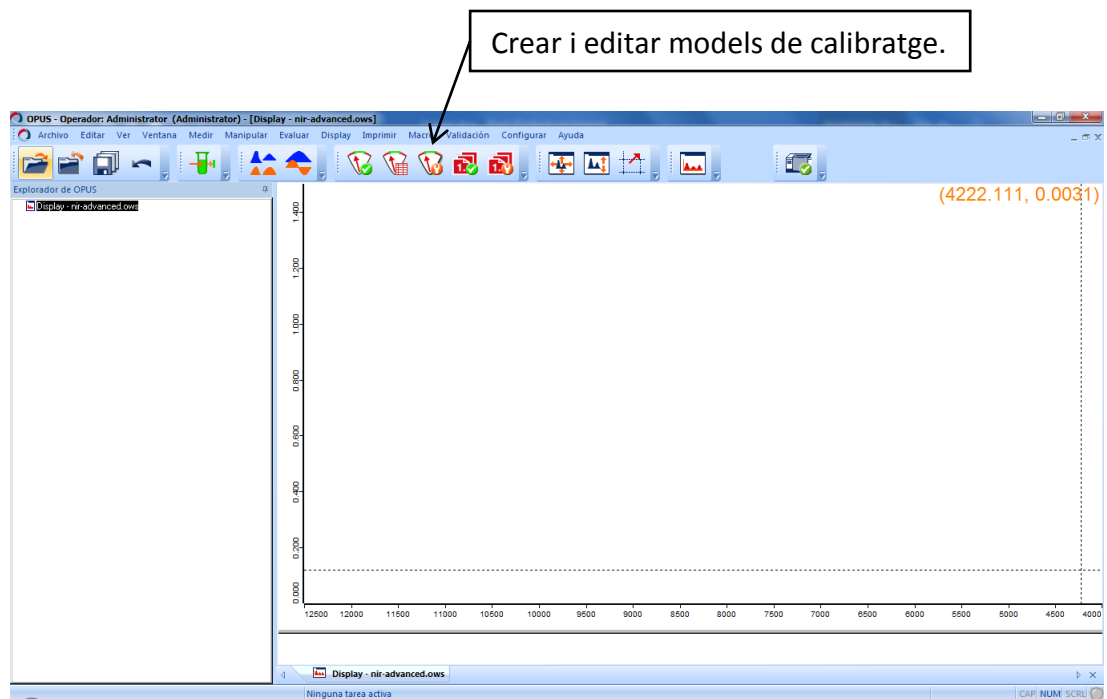


Figura 4.7. OPUS – Creació de models de calibratge

RESULTATS I DISCUSSIÓ

5. SEGUIMENT IN-LINE D'UN PROCÉS D'ESTERIFICACIÓ EN LA INDÚSTRIA QUÍMICA

5.1. Seguiment in-line del procés

Aquest capítol presenta els aspectes més rellevants dels estudis realitzats durant el transcurs del treball de fi de grau. En aquest apartat es descriu, com a exemple, el desenvolupament de models de calibratge PLS de la reacció d'esterificació entre un anhidrid i un glicol per la monitorització del procés i pel control de qualitat d'un dels diversos productes finals produïts a la planta.

La visualització, anàlisi i estudi dels espectres NIR registrats és una fase important i útil del procés de construcció de models multivariables, ja que permet caracteritzar i associar determinades regions espectrals amb les variacions de concentració, així com també de les propietats a determinar.

La figura 5.1 mostra la variació de les absorbàncies durant el progrés de la reacció.

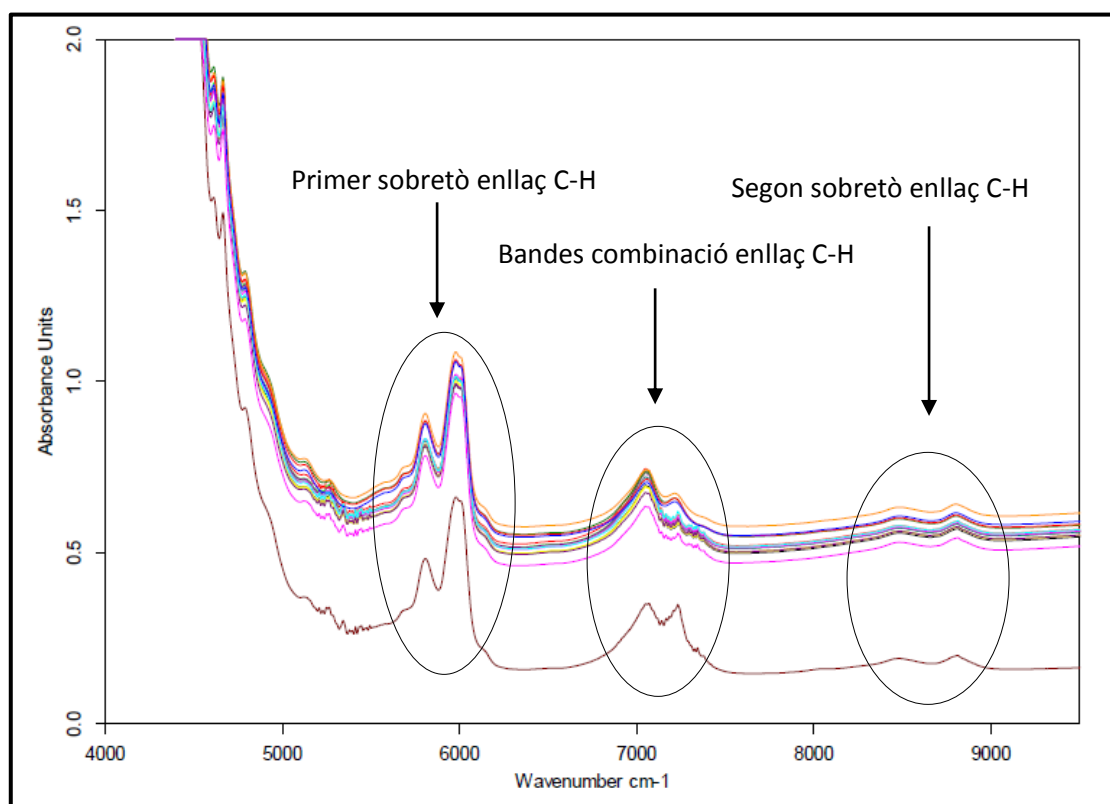


Figura 5.1. Espectre corresponent a un procés d'esterificació

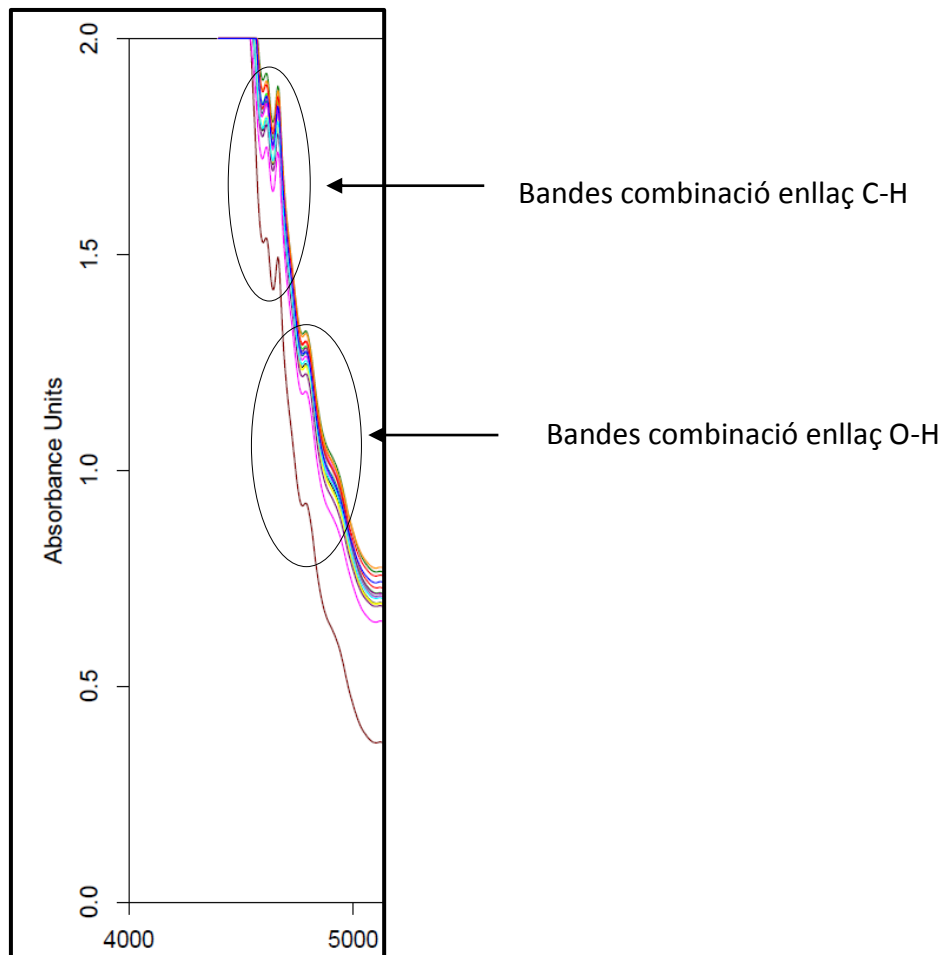


Figura 5.2. Ampliació de l'espectre anterior

En l'interval espectral de $4800 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ l'absorbància és deguda a bandes de combinació de l'enllaç O-H de l'aigua i, també, dels glicols presents. L'absorbància en la regió $5000 - 5700 \text{ cm}^{-1}$ és deguda a la destil·lació de l'aigua generada i/o continguda per la matèria prima.

Finalment, en les regions $5550 - 6200 \text{ cm}^{-1}$, $8100 - 9100 \text{ cm}^{-1}$ l'absorció és deguda al primer i segons sobretò, respectivament, dels enllaços C-H, mentre que les regions $4500 - 4800 \text{ cm}^{-1}$ i $6900 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ corresponen a bandes de combinació d'aquest mateix enllaç.

5.2. Factors a tenir en compte en la validació de models PLS

Per tal de dur a terme una anàlisi quantitativa d'una mostra desconeguda, primerament, s'ha de desenvolupar un model quimiomètric utilitzant un nombre determinat de mostres de calibratge de composició coneguda les quals siguin representatives del sistema en concret. L'espectre infraroig d'aquestes mostres serà utilitzat per calcular una funció de calibratge que serà usada posteriorment per l'anàlisi de mostres desconegudes.

5.2.1. Selecció de les mostres de calibratge

El primer pas que s'ha de seguir per desenvolupar un model quimiomètric és recollir un llarg nombre de mostres que siguin representatives del sistema. Les mostres han de ser quantitativament analitzades mitjançant un mètode extern amb el qual es pugui determinar els components d'interès. Els espectres IR de les mostres han de ser registrats i seran utilitzats, posteriorment, pel calibratge i la validació del model[6].

Quan es dugui a terme la creació del grup de mostres pel procés de calibratge, s'han de tenir en compte els següents suggeriments:

- Generalment, per sistemes amb un sol component s'han de mesurar un mínim de 20 mostres. Un sistema multicomponent requereix un nombre més llarg de mostres mesurades.
- S'han d'escollir les mostres de calibratge de manera que la concentració de les mostres desconegudes, que posteriorment seran analitzades, caigui dins l'interval de concentracions de les mostres utilitzades pel calibratge.
- Les mostres de calibratge han de ser espaiades homogèniament entre elles en tot l'interval de concentracions.
- Si l'interval de concentracions s'expandeix en el futur, simplement és necessari afegir un suficient nombre de mostres al grup de calibratge, sempre cobrint el nou interval.
- Durant l'adquisició dels espectres de les mostres de calibratge, les mesures no s'han de realitzar mai en ordre creixent o decreixent de concentració, ja que aquest fet podria suposar el no reconeixement, per part del programa, de possibles fluctuacions lineals de temperatura, o bé, de concentració.
- El mètode de referència utilitzat en la determinació dels components d'interès ha de donar resultats fiables.

5.2.2. Registre dels espectres i pretractament de les dades

Després d'haver seleccionat un grup de mostres representatives del sistema és necessari registrar els corresponents espectres IR.

Un cop els espectres obtinguts, és necessari decidir quina regió de freqüències es vol usar i, també, el pretractament que cal dur a terme.

5.2.3. Regió de freqüències de l'espectre

La regressió PLS és un mètode el qual necessita un elevat nombre de mostres i mesures espectrals, per tant, com major sigui el nombre de mostres que formen el

grup de calibratge s'observarà una millora en la regressió. Tot i això, en alguns casos és possible que el soroll espectral, o bé, components addicionals presents en la matriu de la mostra distorsionin el model. En aquests casos és aconsellable limitar la regió de freqüències utilitzada en la regressió PLS.

És important que s'inclogui la regió de freqüències en la qual pertanyin els senyals corresponents als grups funcionals.

5.2.4. Pretractament de dades espectrals

El pretractament de les dades és una de les etapes més importants pel que fa el procés de calibratge. Per assegurar una bona reproductibilitat en les mostres de calibratge, diversos espectres de cadascuna d'elles han de ser registrats. Si dos espectres de la mateixa mostra no són idèntics, un pretractament d'aquestes ha de ser escollit per tal d'eliminar variacions degudes a la matriu de la mostra, o bé, deriva de línia base.

La finalitat del pretractament de dades és aconseguir una bona correlació entre les mesures espectrals i els valors de concentració o de les propietats a determinar.

5.2.5. Validació del model

Arribat aquest punt, el model ha de ser validat. Si un nombre suficient de mostres han estat mesurades, és possible dividir-les i formar dos grups amb el mateix nombre de mostres cadascun: el conjunt de calibratge i el conjunt de prova. El grup de mostres de calibratge s'usa per construir el model que, seguidament, és comprovat i validat pel conjunt de prova o *test set*. Aquest procediment s'anomena validació *test set*. La distribució dels valors de concentració haurien de ser similars per tots dos conjunts. Aquest tipus de validació requereix un menor temps de càlcul que la validació creuada.

Si només es disposa d'un nombre limitat de mostres és més adequat fer ús de la validació creuada.

Important: A un sol valor de concentració, o bé, de la propietat que es vol determinar se li assignen diversos espectres consecutius de la mostra. En aquest cas, s'han assignat tres espectres a cadascun dels valors de referència de la propietat d'interès, és a dir, índex d'acidesa i viscositat. El nombre d'espectres usats per cada mostra ha de ser igual per tots els patrons de calibratge (mostres del conjunt de calibratge).

A partir de les dades espectrals del conjunt de calibratge es forma una matriu la qual serà transformada mitjançant l'algoritme PLS1 en una matriu consistent, només, en vectors propis (factors). Aquests factors s'ordenen en ordre decreixent d'acord en la seva contribució a les característiques espectrals. Així doncs, els factors que presenten

una major contribució a l'espectre es situen a les files superiors de la matriu, mentre que els factors que troben a les files inferiors de la matriu reflecteixen, principalment, soroll de fons i fluctuacions. Per aquest motiu, no tots els factors són necessaris per recollir tota la informació espectral rellevant. La qualitat del model quimiomètric depèn, així doncs, de la selecció del nombre correcte de factors necessaris; això és el que s'anomena també el rang del model. Com ja s'ha comentat anteriorment, el criteri que es segueix per determinar el rang òptim per tal de desenvolupar un bon model és avaluar el valor de RMSECV (arrel mitjana de l'error estàndard de predicció) de l'anàlisi del conjunt de prova. Si s'observa la representació gràfica de RMSECV versus el rang utilitzat en cada model, es pot observar un mínim en el gràfic, indicant el rang òptim.

5.3. Determinació de l'índex d'acidesa i viscositat mitjançant calibratge PLS

Les reaccions d'esterificació són freqüentment monitoritzades en la indústria química mitjançant la determinació d'uns paràmetres característics, com ara l'índex d'acidesa i/o la viscositat. Aquests paràmetres serveixen per determinar el punt final de la reacció d'esterificació.

La determinació d'aquests paràmetres es realitza mitjançant procediments lents i laboriosos, e impliquen un consum de reactius i solvents d'elevada toxicitat i cost. A més, redueixen la capacitat de producció degut a l'espera en l'obtenció dels resultats.

Per al desenvolupament de models de calibratge PLS, s'han extret mostres de cadascun dels diversos processos de producció de resines que es duen a terme a la planta de polièsters de BASF Española S.L. Els valors de referència han sigut obtinguts mitjançant l'aplicació dels mètodes comentats en l'apartat experimental.

Així doncs, aproximadament cada 60 min, s'ha extret mostra del reactor i s'ha determinat la propietat desitjada, en aquest cas índex d'acidesa i viscositat. El conjunt de mostres s'ha utilitzat per a la creació i validació del model de calibratge.

Per tal de corroborar que s'ha seleccionat el pretractament i l'interval espectral adequat i que, a més, el nombre de factors PLS és òptim, s'ha realitzat una comparació entre diversos models de calibratge i d'entre ells s'ha escollit el que proporciona millors resultats de predicció. A continuació, es mostren els resultats en forma de taula.

ÍNDEX ACIDESA				
Model	1	2	3	4
Pretractament	Sostracció de línia recta	Primera derivada	SNV	Primera derivada + SNV
Interval espectral (cm^{-1})	6097,9-9403,3	5449,9-9403,3	5449,9-7501,8	5449,9-7501,8
Nº factors PLS	12	14	10	14
Calibratge				
Interval concentració (mg KOH/g)	24,81-57,65	24,81-57,65	24,81-57,65	24,81-57,65
Nº mostres	170	170	170	170
Pendent	0,9984	0,998	0,998	0,997
Ordenada a l'origen	0,054	0,069	0,070	0,1
R^2	99,68	99,69	99,66	99,66
RMSECV	0,311	0,308	0,32	0,325

Taula 5.1. Models de calibratge variant el pretractament espectral i l'interval de freqüències

Pel que fa a l'índex d'acidesa, d'entre els diversos mètodes comparats a la taula anterior, s'ha escollit el model nº 3 per a la predicció de mostres desconegudes. Com es pot observar en la taula 5.1, en aquest model s'ha seleccionat *Standard Normal Variate* com a pretractament de les dades espectrals, mentre que l'interval de freqüències inclou les bandes de més intensitat identificades anteriorment:

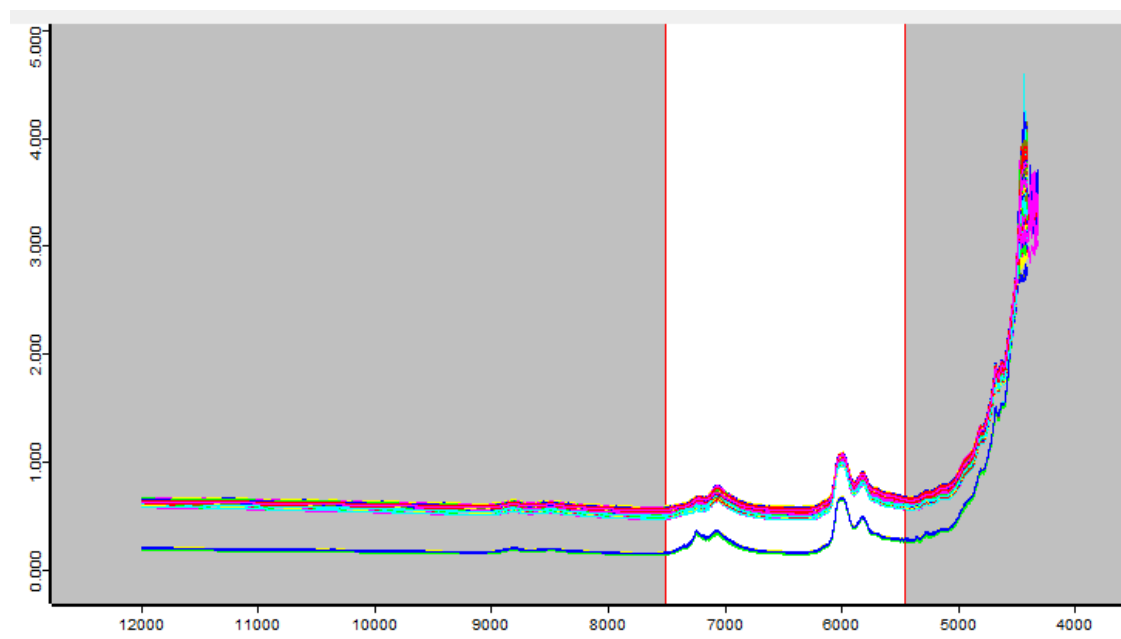


Figura 5.3. Regió de freqüències seleccionada. Eix abscisses en cm^{-1} ; eix ordenades en unitats d'absorbància

Tal i com indica el coeficient de determinació R^2 i l'error de predicció RMSECV (reflectits en la taula 5.1), els valors NIR obtinguts són consistents amb els valors de referència. Encara que, com mostren els resultats, aquests dos paràmetres són lleugerament millors en algun dels altres models analitzats en la taula, s'ha escollit l'indicat en verd ja que el nombre de factors PLS òptim és suficientment elevat com perquè reculli tota la informació corresponent a l'analit en qüestió però que, a la vegada, exclougui variabilitat deguda, per exemple al soroll de fons o deriva de la línia base (possiblement inclosos com major sigui el nombre de factors PLS).

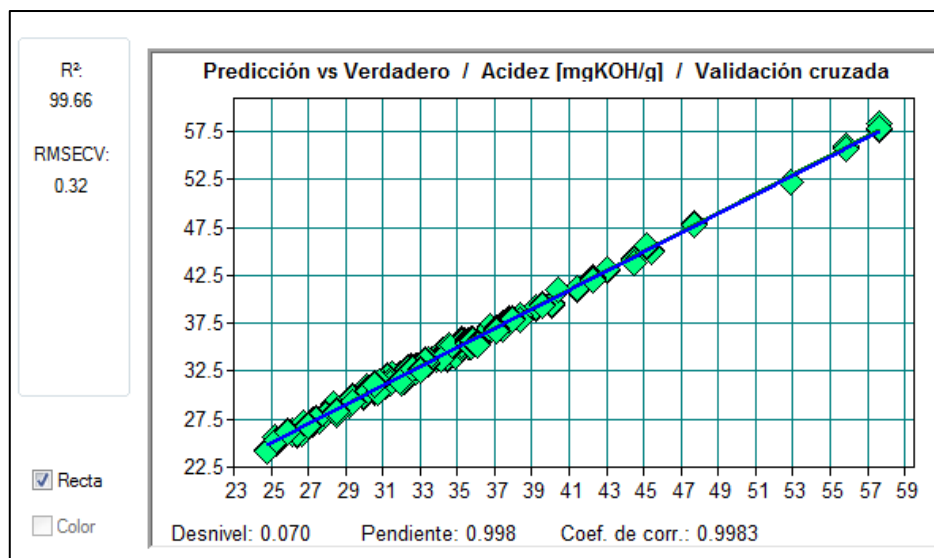


Figura 5.4. Gràfic predicció vs. valor real

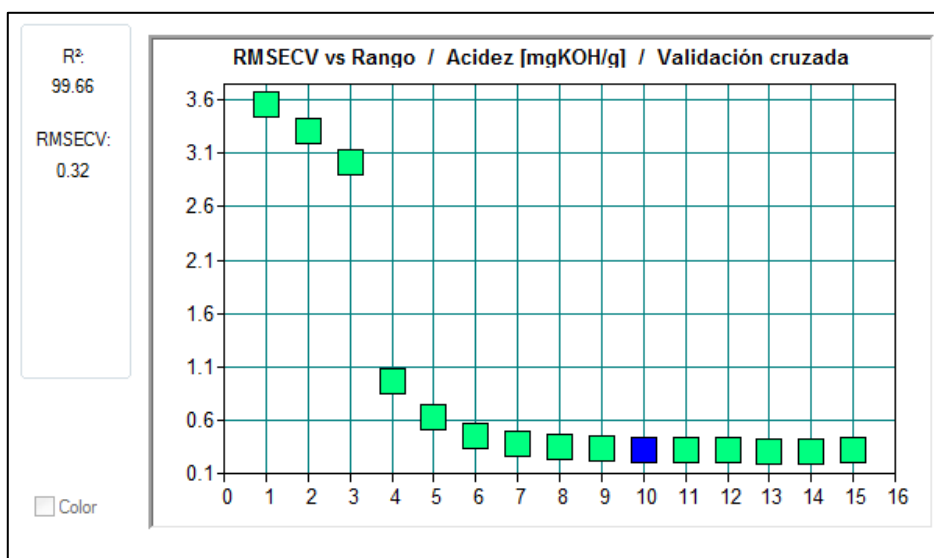


Figura 5.5. Gràfic error RMSECV vs. nº de factors

Pel que fa a la creació d'un model de calibratge utilitzat posteriorment per la predicció de valors de viscositat, s'ha seguit el mateix procediment. Els resultats es mostren a continuació:

VISCOSITAT				
Model	1	2	3	4
Pretractament	SNV	Primera derivada + SNV	SNV	Primera derivada
Interval espectral (cm^{-1})	6097,9-7501,8	6097,9-9403,3	6097,9-7501,8 4597,5-5453,8	6097,9-9403,3 4597,5-5453,8
Nº factors PLS	9	6	10	14
Calibratge				
Interval concentració (mPa)	300-1762 (2,477-3,246)	300-1762 (2,477-3,246)	300-1762 (2,477-3,246)	300-1762 (2,477-3,246)
Nº mostres	274	274	274	274
Pendent	0,991	0,991	0,991	0,991
Ordenada a l'origen	0,027	0,026	0,026	0,027
R^2	99,14	99,12	99	98,89
RMSECV	0,0147	0,0149	0,0159	0,0167

Taula 5.2. Models de calibratge variant el pretractament espectral i l'interval de freqüències

Tal i com es pot observar en la taula 5.2, el model que proporciona valors de viscositat més en concordança amb els valors de referència és el model nº 1. El pretractament escollit és *Standard Normal Variate*, mentre que l'interval de freqüències seleccionat és el següent:

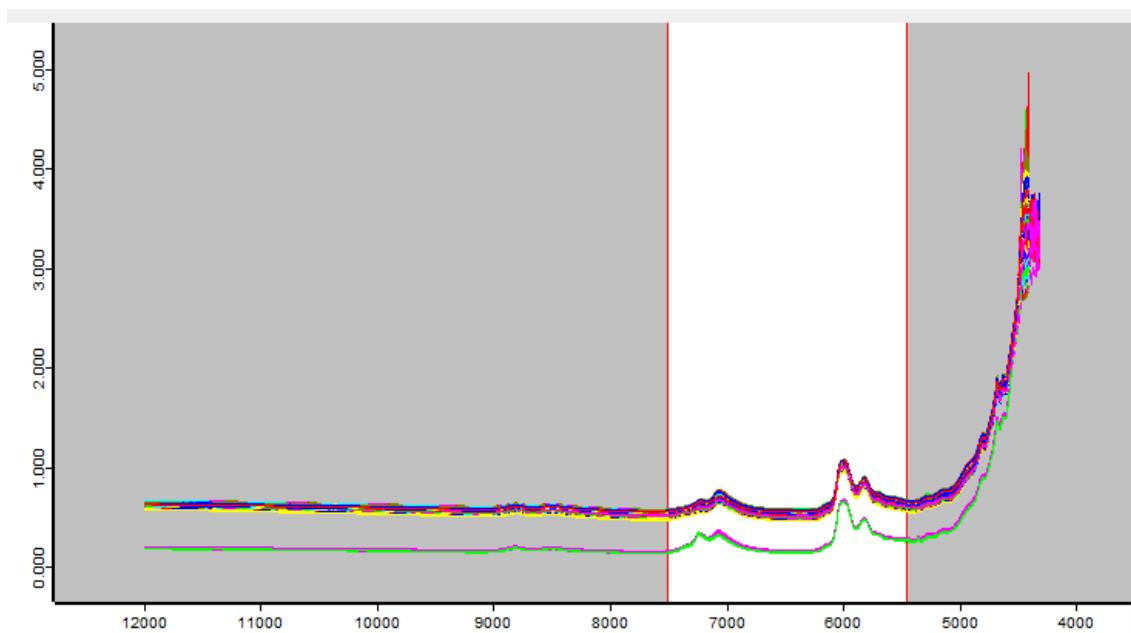


Figura 5.6. Regió de freqüències seleccionada. Eix abscisses en cm^{-1} ; eix ordenades en unitats d'absorbància

Com s'observa en la figura 5.6 l'interval seleccionat també inclou les bandes més intenses registrades en l'espectre.

Així doncs, en comparació amb els resultats del model creat per la predicció dels valors de l'índex d'acidesa, es pot observar que el coeficient de determinació és relativament més baix, fet que pot ser degut a la precisió dels respectius mètodes de referència. Tot i això, cal destacar que els valors predits pel NIR són força consistents amb els valors de referència, motiu pel qual tot i no tenir un R^2 suficientment elevat, l'error de predicció RMSECV és molt baix.

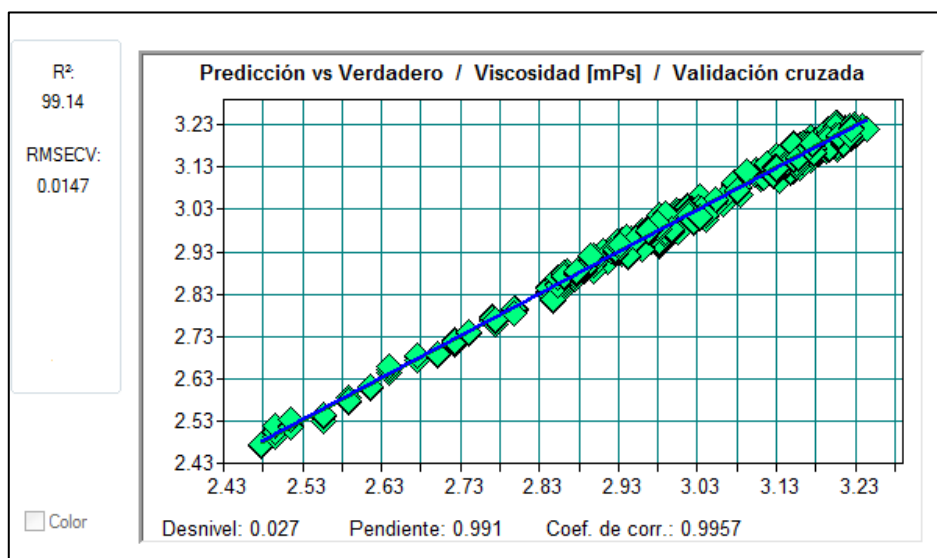


Figura 5.7. Gràfic predicció vs. valor real

El nombre òptim de factors PLS utilitzats és 7. Com ja ha sigut comentat anteriorment, aquests factors recullen tota la informació necessària per a una bona predicció de la viscositat encara que no inclouen possible variabilitat deguda a diversos factors, com soroll de fons o petites interferències de subproductes no desitjats que provocarien un valor predit erroni.

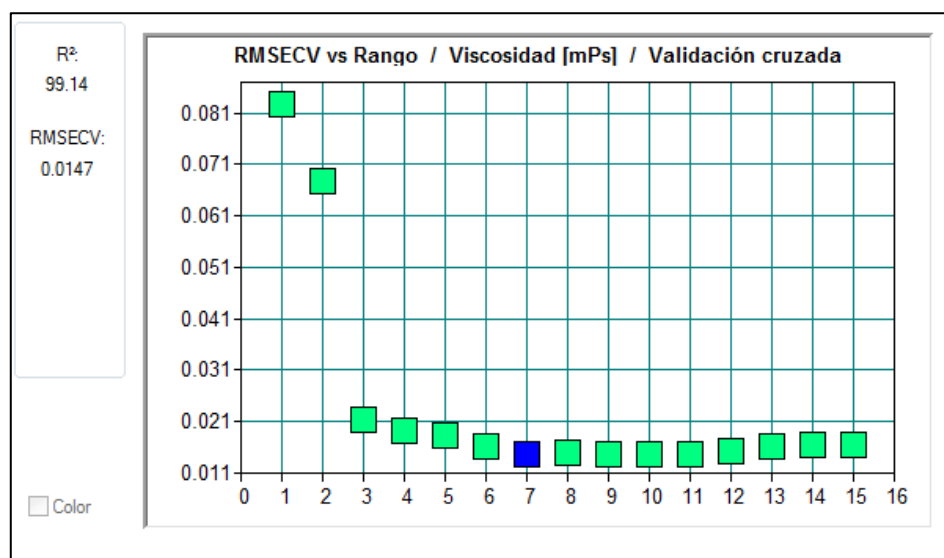


Figura 5.8. Gràfic error RMSECV vs. nº de factors

CONCLUSIONS

From the study carried out in an industrial chemical process by NIR spectroscopy and spectral data pre-processing with multivariable calibration techniques, the following conclusions can be drawn:

- It has been shown that near-infrared spectroscopy is suitable for the determination of parameters used in the industry for esterification reactions control, such as acid value and viscosity, replacing classic methodologies. Such determinations are made using partial least squares regression models.
- The advantages of near-infrared spectroscopy as an alternative technique for monitoring industrial processes are significant: quick way for information obtaining, elimination of the need for specialized staff to perform the analysis, avoidance of sampling and sample preparation steps, which implicates an increase in the plant personnel's safety when eliminating sampling steps from reactors which are at high temperatures, savings in reagent costs and an environmental improvement by eliminating the use of toxic reagents and solvents.
- In the creation of PLS models for monitoring in-line processes the effect of various spectral treatments as well as the frequency region chosen and how these parameters affect the prediction results in terms of prediction error RMSECV and determination coefficient R^2 have been studied. The influence of the number of factors chosen was also analysed. It has been shown that the lower this number is, always including all the spectral information related to the property to determine, more accurate and precise is the predicted value of this property, demonstrating that the model is able to filter all unwanted information.

The methodologies developed in the course of the project are satisfactorily used as tools for process monitoring in the chemical industry, demonstrating the abilities of the near infrared spectroscopy as well as its versatility as a technique for analytical control of industrial processes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Castillo Martínez, «Aplicación de la Espectroscopia NIR al Control Analítico de Procesos de la Industria Química», Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, p. 231, 2007.
- [2] R. T. Conley, J. Calderón Martínez, i R. Avedaño Ruiz, *Espectroscopia infrarroja*. Madrid : Alhambra, 1979.
- [3] A. Peguero, «La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados.», Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, p. 7-22, 2010.
- [4] P. Por i K. Macias Macias Moisés Sabino Morales Espinosa Andrés Felipe León Rojas, «Modelo Del Oscilador Armónico. Desarrollo Clásico, Mecanocuántico Y Aplicación En La Espectroscopia». http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/osciladorMaestria_31683.pdf
- [5] G. Ramis Ramos i M. C. García Álvarez-Coque, *Quimiometría*. Madrid : Síntesis, 2001.
- [6] J.-P. Conzen, *Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry*, 2nd ed. 2006.
- [7] R. Cela i M. Blanco, *Avances en quimiometría práctica*. Santiago de Compostela : Universidade de Santiago de Compostela, 1994.
- [8] G. Existen, «2 . Introducción a Las Resinas De Poliéster Y Afines». http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/Tesis/Ingenie/Bendezu_R_J/cap2.pdf
- [9] RUA, «TEMA 5. Técnicas reométricas. 5.1.», vol. 1, p. 35, 2014. <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3626/1/tema5RUA.pdf>