



Application Note AN-RS-053

Estimación del valor de amina en epoxis con espectroscopia Raman

Un enfoque complementario a la titulación potenciométrica

El índice de amina (AV), frecuentemente utilizado para cuantificar la cantidad de grupos amino reactivos en los agentes de curado, es un parámetro crítico para optimizar la estequiometría de las formulaciones epóxicas. Un sistema epóxico de resina/endurecedor con un AV óptimo garantiza un curado completo, esencial para lograr las propiedades deseadas del producto final [1].

El método estándar para determinar el AV es la norma ASTM D2073, que implica la titulación con un ácido fuerte [2]. Si bien es preciso, este procedimiento requiere mucho tiempo, genera residuos peligrosos y no es ideal para la evaluación de alto rendimiento. La

espectroscopia Raman ofrece una alternativa rápida, no destructiva y sin contacto. La correlación de los datos Raman con los resultados de un método primario permite el uso de la espectroscopia Raman como método secundario para estimar el índice de amina. Esto facilita el control de calidad del epóxico al permitir un análisis cualitativo rápido y en proceso de los productos intermedios y finales. Este estudio de prueba de concepto investiga la viabilidad de utilizar la espectroscopia Raman para predecir el AV de un endurecedor epoxi a través de la correlación con la titulación.

INTRODUCCIÓN

El valor de amina se determina tradicionalmente mediante titulación de ácido fuerte/base débil según los métodos ASTM [3]. Si bien es preciso, este método requiere mucha mano de obra y productos químicos, preparación de muestras y tiempo suficiente para completar la titulación hasta el punto final. Por el contrario, la espectroscopia Raman ofrece una alternativa más rápida y eficiente, que permite un

análisis rápido, no destructivo y sin contacto de endurecedores, sin necesidad de preparación de muestras. Esta nota de aplicación detalla el uso de la espectroscopia Raman para determinar el valor de amina de un endurecedor, con resultados validados mediante comparación estadística con métodos de titulación convencionales.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Aunque la AV puede evaluarse directamente a partir de un material mediante espectroscopia Raman, el endurecedor se disolvió primero en ácido acético glacial (AcOH) siguiendo el protocolo descrito en la Nota de Aplicación AN-T-239. Este enfoque garantiza que tanto la espectroscopia Raman como la titulación potenciométrica (**Figura 1**) se realicen en soluciones de prueba idénticas, lo que permite una comparación válida entre ambos métodos.

Las muestras preparadas a partir de un kit de resina epoxi disponible comercialmente se clasificaron en conjuntos de calibración, validación y desconocidos (ciegos). El conjunto de calibración se preparó disolviendo 0 (blanco), 68, 116, 208, 315 y 554 mg del endurecedor en 25 ml de AcOH. Las muestras de validación se prepararon con 308 y 514 mg del endurecedor en el mismo volumen de disolvente. Además, se prepararon cinco muestras ciegas (A-E) con cantidades desconocidas de endurecedor para evaluar el rendimiento del modelo. Todas las muestras se prepararon en vasos de precipitados de 100 ml.

El valor de la amina se calculó de esta manera:

$$\text{Amine value (mg KOH/g)} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{m}$$



Figure 1. Metrohm has cutting-edge Raman and titration solutions for all your analysis needs.

V_1 = volumen de HClO_4 consumido por la muestra (mL)
 V_2 = volumen de HClO_4 consumido por el blanco (mL)
 N = normalidad de la solución de HClO_4
 m = masa de la muestra (g)

El AV calculado es independiente de la cantidad de endurecedor en la solución, ya que la fórmula se normaliza en función de la masa de la muestra. Por lo tanto, se asumió una masa de muestra estándar de 0,5 g para todas las mediciones de AV.

Los espectros Raman se obtuvieron colocando la sonda contra la pared exterior del vaso de precipitados que contenía las muestras de prueba. Este método sin contacto minimiza la contaminación y garantiza la reproducibilidad de la medición. Las especificaciones del instrumento y los accesorios se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Sistemas Raman y de titulación utilizados para el estudio.

Sistema Raman	
Excitación láser	785 nm (preferido)
Accesorio	BAC102 Fiber Probe
Software	SpecSuite
Sistema de titulación	
Titulador	907 Titrando
Bureta	Dosino (50 mL)
Electrodo	Solvotrode
Software	OMNIS

RESULTADOS

Titulación

Según la titulación, los valores de variabilidad (VA) del conjunto de calibración fueron 30,8, 54,9, 95,2, 147,7, 196,0 y 258,7 mg de KOH/g. El modelo de calibración basado en el volumen de titulación arrojó una correlación lineal casi perfecta, con un R^2 de 1,0000 y un RMSEC (error cuadrático medio de calibración) de 0,018 (Figura 2). Los VA previstos para las muestras de validación fueron 144,1 y 241,9 mg de KOH/g para las muestras de 308 y 514 mg, respectivamente, con una desviación de $\pm 0,2\%$ respecto a los valores medidos.

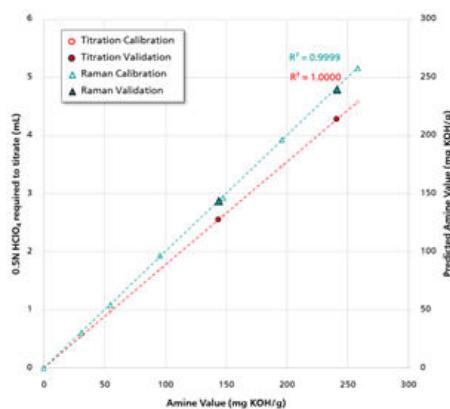


Figura 2. Datos de calibración y validación para la predicción basada en Raman (verde) y la titulación (rojo) de la concentración de amina.

Espectros Raman del endurecedor y del disolvente

El endurecedor presentó un pico Raman intenso a 1002 cm^{-1} , lo cual es consistente con aminas aromáticas como la anilina y la fenilendiamina (Figura 3). El ácido acético glacial mostró un pico significativo atribuido a la vibración C-C a 893 cm^{-1} . Las regiones $650-850$, $930-1270$ y $1550-1630\text{ cm}^{-1}$ mostraron una superposición espectral mínima entre el endurecedor y el AcOH, lo que las convierte en bandas vibracionales adecuadas para el análisis cuantitativo de AV.

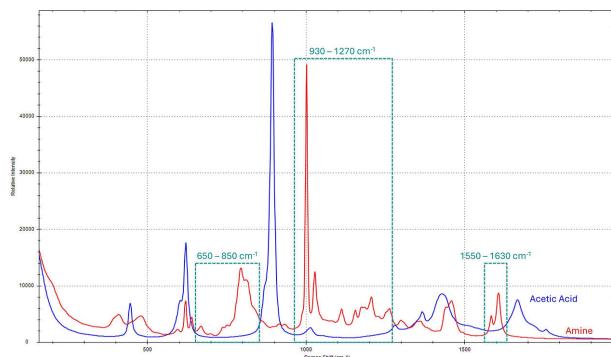


Figura 3. Espectros Raman del endurecedor y AcOH. Las regiones esenciales utilizadas para el análisis quimiométrico se resaltan en cuadros verdes.

Cuantificación de aminas con Raman

La intensidad del pico Raman de 1003 cm^{-1} aumentó proporcionalmente con el AV, mostrando una fuerte correlación lineal (Figura 4). La regresión lineal simple arrojó un $R^2 = 0,9965$ incluso sin técnicas quimiométricas avanzadas. Este resultado destaca las capacidades cuantitativas intrínsecas de la espectroscopia Raman mediante la correlación directa entre la intensidad del pico y la concentración. Un modelo de calibración más completo, que incorpora bandas vibracionales clave, mejoró aún más el rendimiento, alcanzando un $R^2 = 0,9999$ y un RMSEC = 0,79. Este modelo predijo con precisión el AV de las muestras de validación con una desviación de $\pm 0,5\%$ respecto a los valores medidos (Figura 2). Los resultados basados en Raman fueron muy consistentes con los obtenidos mediante titulación. Estos hallazgos respaldan el uso de la espectroscopia Raman como una técnica secundaria fiable para la estimación rápida y no destructiva del AV en formulaciones epóxicas.

Evaluación de muestra desconocida

El AV de las muestras ciegas se predijo mediante el modelo de calibración Raman y se comparó con los resultados de la titulación (Tabla 2). Los AV predichos por Raman coincidieron estrechamente con los obtenidos por titulación, con una desviación de entre

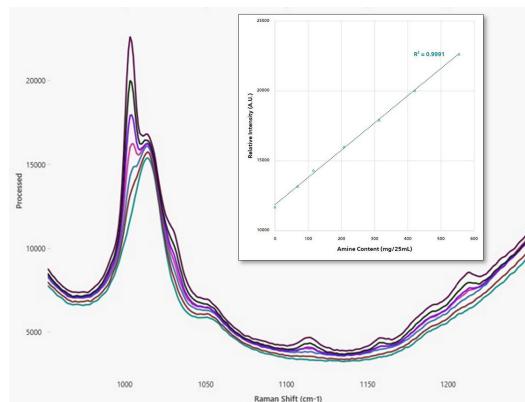


Figura 4. Espectros Raman de estándares de calibración y regresión lineal simple de la intensidad Raman versus AV.

el 0,10 % y el 4,4 % y un RMSE de 2,53. Esto demuestra que la espectroscopia Raman es un método secundario fiable para la determinación del AV.

En este estudio, la titulación tiene un margen de error

inherente de aproximadamente $\pm 2\%$. Dado que la espectroscopía Raman es un método secundario, conlleva inherentemente la incertidumbre del método primario, incluida la variabilidad en la preparación de la muestra. En consecuencia, el error total en el AV predicho por Raman generalmente superará al de la titulación, a menos que Raman se valide de forma independiente como método primario. El error real

atribuible únicamente a la técnica Raman es probablemente menor que el error total observado, que incluye la incertidumbre propagada de la referencia de titulación. Además, se espera que la precisión y la robustez del modelo de calibración Raman mejoren con la inclusión de un conjunto de datos más amplio y diverso.

Tabla 2. Comparación del AV previsto en muestras ciegas mediante espectroscopía Raman y titulación.

Muestra	Valor de amina (mg KOH/g)	
	Titulación	Predicción Raman
A	245.3	245.5
B	193.0	190.8
C	101.9	97.7
D	96.3	93.9
E	63.5	61.8
RMSE		2.53

CONCLUSIÓN

La espectroscopía Raman sirve como un método secundario rápido y fiable para estimar el AV de los endurecedores epóxicos. Las predicciones Raman, utilizando un modelo de calibración basado en bandas vibracionales características, mostraron una excelente concordancia con la titulación potenciométrica estándar, con desviaciones de $\pm 3\%$. La validación con muestras ciegas confirmó aún más

su precisión. Si bien la titulación sigue siendo el método principal para determinar el AV, la espectroscopía Raman ofrece ventajas significativas gracias a su velocidad, simplicidad y naturaleza no destructiva, lo que la hace ideal para su uso complementario en el control de calidad y la monitorización de procesos de sistemas de resina epólica.

REFERENCIAS

1. Sukanto, H.; Raharjo, W. W.; Ariawan, D.; et al. Epoxy Resins Thermosetting for Mechanical Engineering. *Open Engineering* **2021**, 11 (1), 797–814. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0078>.
2. *Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method.* <https://store.astm.org/d2074-07r19.html> (accessed 2025-06-17).
3. Izumi, A.; Shudo, Y.; Shibayama, M. Network Structure Evolution of a Hexamethylenetetramine-Cured Phenolic Resin. *Polym J* **2019**, 51 (2), 155–160. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0133-8>.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



i-Raman NxG 785H

El i-Raman NxG 785H es el espectroscopio ideal para tareas de control de calidad de rutina y la monitorización de procesos, sobre todo en los casos en los que la velocidad, la estabilidad y la fiabilidad resulten esenciales. Aporta una equilibrada combinación de rendimiento y eficiencia para medir la dispersión Raman a partir de 100–2800 cm⁻¹.

Disenado para aportar un alto rendimiento de señal, este flexible sistema es ideal para la monitorización de reacciones químicas y poliméricas, la optimización de procesos y la realización de pruebas de uniformidad de contenido en comprimidos farmacéuticos. El i-Raman NxG 785H puede adaptarse fácilmente para efectuar medidas con vista a través, incluso en envases opacos, lo cual lo hace aún más versátil.

El i-Raman NxG 785H es la solución más indicada para equipos de profesionales que buscan análisis Raman fiables en entornos operativos muy difíciles.

Descubra por qué el i-Raman NxG es la forma perfecta de ponerse al mando de sus medidas de control de calidad:

- Los espectrómetros de alta sensibilidad proporcionan resultados en cuestión de segundos y pueden detectar señales Raman por más tenues que estas sean
- Sonda de fibra óptica flexible y compatible con una amplia gama de accesorios como un soporte de viales o un soporte de cubeta, una sonda de transflexión y un adaptador de vista a través
- Potente software SpecSuite que facilita tanto la recogida de datos Raman como la construcción del modelo cuantitativo, la identificación por comparación con las bibliotecas de espectros y los análisis de rutina

Compacto y apilable para ahorrar un valioso espacio en la mesa de laboratorio.



Sonda Raman de alto rendimiento para laboratorio
(785 nm)

Módulo de sonda Raman de fibra óptica de alto rendimiento para laboratorio con botón disparador. Longitud de la fibra: 1,5 m.

Compatible con los modelos i-Raman NxG 785S y 785H.



Licencia de software SpecSuite – Licencia básica

Licencia básica para el software SpecSuite

SpecSuite

SPECTROSCOPY SOFTWARE