



Application Note AN-RS-054

Monitoreo de reacciones de fosfato en tiempo real con espectroscopia Raman

Mejora de la calidad del producto en la producción de fertilizantes

El fósforo y el nitrógeno son nutrientes inorgánicos esenciales necesarios para el crecimiento de las plantas. Mientras que el nitrógeno se obtiene principalmente de la atmósfera a través de procesos de fijación, el fósforo se obtiene mediante la extracción de roca fosfórica. Los suplementos de fósforo son vitales para superar la disminución del rendimiento de los cultivos a medida que las reservas del suelo se agotan con el tiempo [1].

El fertilizante de fosfato se produce mediante un

proceso químico húmedo en el que la roca fosfórica reacciona con ácido sulfúrico para producir ácido fosfórico y sulfato de calcio dihidratado (yeso)[2]. Los métodos analíticos tradicionales (titulación para cuantificación de ácido y fosfato, y análisis gravimétrico para yeso) consumen mucho tiempo, requieren reactivos peligrosos y brindan retroalimentación tardía. Estas limitaciones dificultan la optimización de procesos en tiempo real[3].

La espectroscopia Raman proporciona una alternativa

no invasiva y sin reactivos para el análisis en tiempo real. Puede detectar simultáneamente especies de fosfato y sulfato en solución, lo que permite un

control más estricto del proceso y una mejor calidad del producto fertilizante.

MÉTODOS ACTUALES PARA EL ANÁLISIS DE REACCIONES

La titulación es muy eficaz para cuantificar especies de fosfato y sulfato para determinar la finalización de la reacción y la composición final del producto en fertilizantes. El análisis gravimétrico se utiliza para cuantificar subproductos insolubles como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ambas técnicas requieren la recolección de muestras, reactivos peligrosos y

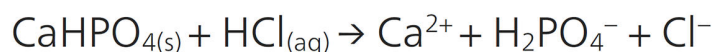
procesamiento manual, todo lo cual genera demoras y costos con cada medición. Esta nota de aplicación describe cómo se utilizó la espectroscopia Raman como método alternativo para monitorear un proceso simplificado de producción de fertilizantes de fosfato en condiciones de laboratorio.

MÉTODO

La espectroscopia Raman es adecuada para monitorear especies de fosfato debido a su alta selectividad y naturaleza no destructiva. Además, puede detectar simultáneamente iones sulfato, lo que permite el análisis en tiempo real de sistemas de reacción multicomponente.

En este estudio, el fosfato dicálcico (CaHPO_4 , en adelante denominado DCP) se utiliza como compuesto modelo para la roca fosfórica. En un vaso

de precipitados de 100 mL, se disolvieron 500 mg de DCP en 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0,5 mol/L (**Ecuación 1**). Para simular las condiciones de reacción industrial e introducir iones sulfato, se añadieron luego 0,25 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 mol/L. El uso de HCl de baja concentración garantiza una manipulación segura y facilita la identificación clara del pico Raman de sulfato (SO_4^{2-}).



Equation 1

La mezcla ácida resultante se tituló con 1 mol/L de hidróxido de sodio (NaOH) en incrementos de 0,25 mL mientras que los espectros Raman se adquirieron con Raman de 1064 nm (software SpecSuite; 100% potencia láser, 30 s de integración, 1 promedio). La monitorización continua del pH mediante un medidor

de pH Metrohm 913 con Electrode Plus (6.0262.100) permitió correlacionar la especiación química con los cambios espectrales. Mantener el pH por debajo de 4 evita la precipitación de brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y otras sales de calcio de HPO_4^{2-} y Ca^{2+} (**Ecuaciones 2-3**).



Equation 2



Equation 3

RESULTADOS

El espectro Raman del polvo DCP (Figura 1) exhibieron picos característicos consistentes con valores reportados previamente [4]. Tras la disolución en 0,5 mol/L de HCl, la solución mostró picos Raman a 889 y 1189 cm^{-1} correspondientes al ácido fosfórico completamente protonado (H_3PO_4) y un pico a 1076 cm^{-1} del ion fosfato dihidrógeno (H_2PO_4^-). Estas características coincidieron estrechamente con las de una solución de H_3PO_4 de referencia, lo que confirma la disolución exitosa de DCP y la coexistencia de múltiples especies de fosfato en condiciones fuertemente ácidas.

Después de agregar ácido sulfúrico, apareció un pico Raman distintivo correspondiente a SO_4^{2-} a 983 cm^{-1} . En solución acuosa, el ácido sulfúrico se disocia en dos pasos (Ecuación 4), siendo SO_4^{2-} la especie predominante en condiciones de bajo pH y dilución (Figura 2).

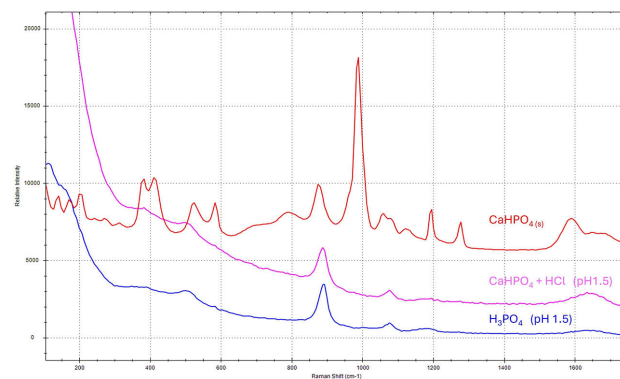


Figure 1. Espectros Raman de polvo de DCP (rojo), DCP disuelto en HCl (rosa) y solución de ácido fosfórico de referencia (azul).



Equation 4

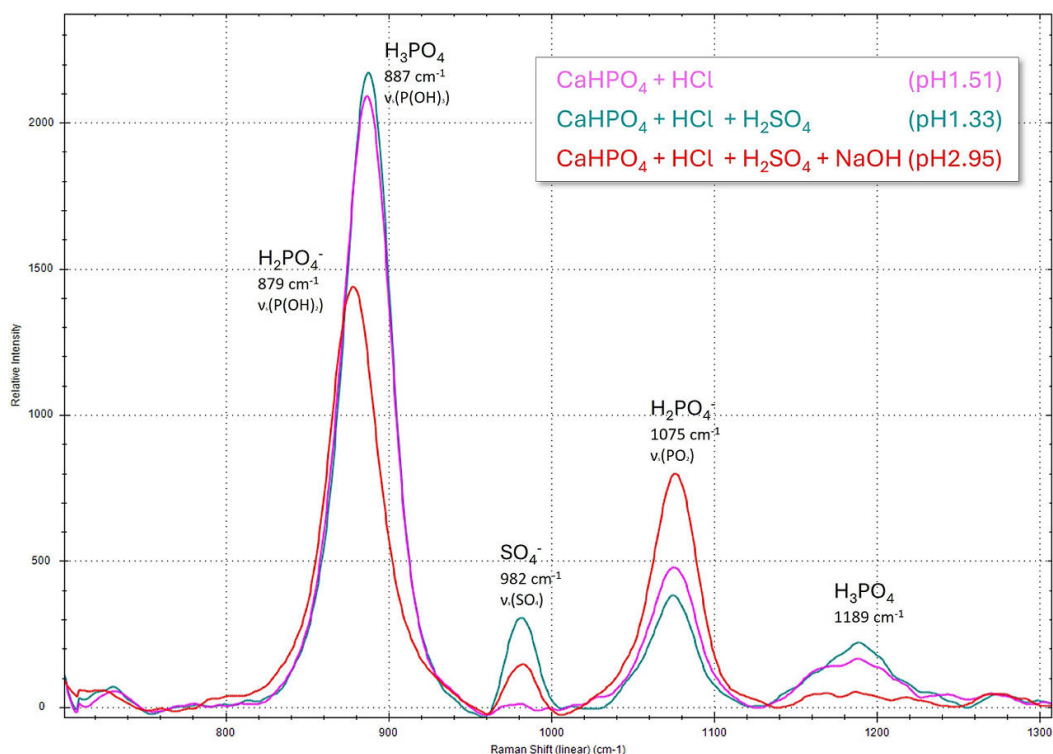
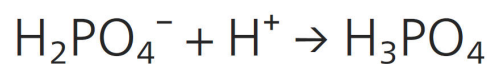


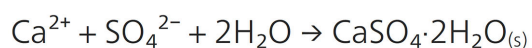
Figure 2. Espectros Raman de DCP en HCl (rosa), después de la adición de ácido sulfúrico (verde) y después de la neutralización a pH 2,95 (rojo).

Las intensidades de los picos de fosfato cambiaron después de la adición de H₂SO₄, lo que indica la protonación de H₂PO₄⁻ a H₃PO₄ (Ecuación 5) y aumento de la fuerza iónica. Estos resultados demuestran la capacidad de la espectroscopia Raman para detectar fosfatos y sulfatos simultáneamente, y su sensibilidad a los cambios del estado de protonación, en consonancia con hallazgos previos.



Equation 5

La adición gradual de 1,0 mol/L de NaOH aumentó el pH, lo que provocó una precipitación visible. A pH 2,95, el pico de 889 cm⁻¹ se desplazó a 879 cm⁻¹, el pico de 1189 cm⁻¹ descendió al valor inicial y el pico de 1076 cm⁻¹ aumentó, lo que confirma la desprotonación de H₃PO₄ (Figura 2). Al mismo tiempo, la intensidad de SO₄²⁻ cayó un 52%, muy por encima del 16% esperado, lo que sugiere eliminación de sulfato a través de la precipitación (probablemente como yeso, Ecuación 6), un paso conocido en la producción de fertilizantes de fósforo para eliminar el exceso de Ca²⁺ y SO₄²⁻ [4].



Equation 6

Para verificar esto, el precipitado sólido se aisló, se lavó, se secó y se analizó con espectroscopia Raman (**Figura 3**). La muestra seca exhibió un pico Raman dominante a 1001 cm^{-1} , ligeramente inferior al pico de 1008 cm^{-1} típico del yeso puro (**Figura 4**). Este cambio puede reflejar la coprecipitación de yeso, brushita y ardealita ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [5]. La ardealita exhibe un pico de SO_4^{2-} cerca de 1001 cm^{-1} . Estos precipitados mixtos pueden ser el resultado de un pH local elevado (3,5-4) cuando el NaOH entra en contacto con la mezcla de reacción.

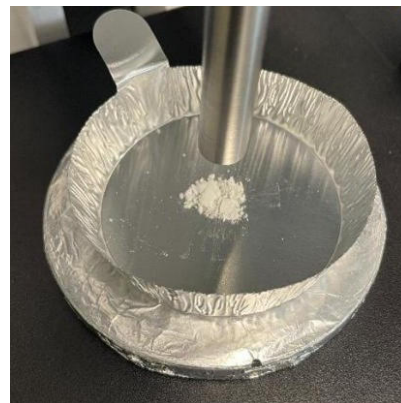


Figure 3. Precipitado recuperado de la reacción y montado en un soporte de sonda BAC151B para análisis Raman.

Estos resultados subrayan la utilidad de la espectroscopia Raman como herramienta selectiva para monitorear el progreso de la reacción y la composición del producto en tiempo real. Tiene aplicaciones potenciales tanto en la optimización de procesos como en el aseguramiento de la calidad.

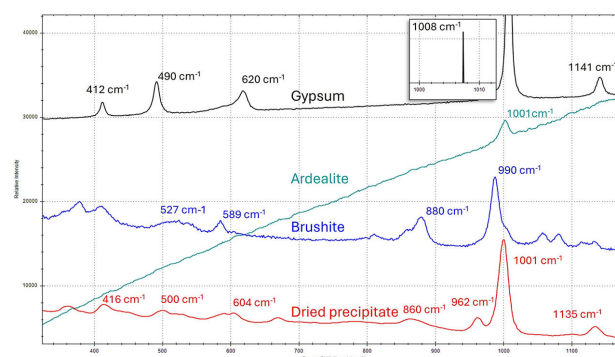


Figure 4. Espectros Raman de precipitado seco comparados con espectros de referencia de yeso, brushita y ardealita. Los espectros están desplazados verticalmente para mayor claridad.

CONCLUSIÓN

La espectroscopia Raman demostró ser una herramienta eficaz para monitorear un proceso de producción de fertilizantes de fosfato, proporcionando información clara sobre la especiación de fosfato, la concentración de sulfato y la dinámica de la precipitación. Los cambios

espectrales Raman revelaron transiciones en los estados de protonación de fosfato y la formación de precipitados a base de calcio. Estas capacidades respaldan un mejor control de procesos y calidad del producto en la fabricación de fertilizantes de fosfato.

REFERENCIA

1. Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. La historia del fósforo: seguridad alimentaria mundial y alimento para el pensamiento. *Cambio ambiental global* **2009**, 19 (2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.
2. Oficina de Aire y Radiación (OAR) de la EPA de EE. UU. 8.9 Ácido fosfórico. En *AP 42, Quinta Edición, Volumen I Capítulo 8: Industria química inorgánica*; AP-42: Compilación de factores de emisión atmosférica de fuentes estacionarias; 2020; Vol. 1. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/8.9_phosphoric_acid.pdf
3. Metrohm AG. *Determinación de fosfato total en ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados mediante titulación termométrica*; AB-314; Metrohm AG.
4. Barua, R.; Daly-Seiler, C. S.; Chenreghanianzabi, Y.; et al. Comparación de las propiedades fisicoquímicas de las partículas de cemento de fosfato dicálcico dihidratado (DCPD) y DCPD polimérico (P-DCPD). *J Biomed Mater Res* **2021**, 109 (10), 1644–1655. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34822>.
5. Lafuente, Bárbara. El poder de las bases de datos: el proyecto RRUFF. **2015**. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es



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.