



Application Note AN-RS-054

Monitoraggio delle reazioni fosfatiche in tempo reale con la spettroscopia Raman

Miglioramento della qualità del prodotto nella produzione di fertilizzanti

Fosforo e azoto sono nutrienti inorganici essenziali per la crescita delle piante. Mentre l'azoto si ricava principalmente dall'atmosfera attraverso processi di fissazione, il fosforo si ottiene estraendo rocce fosfatiche. Gli integratori di fosforo sono essenziali per compensare la diminuzione delle rese delle colture dovuta all'esaurimento delle riserve del suolo nel tempo [1].

Il fertilizzante fosfatice viene prodotto tramite un

processo chimico a umido in cui la roccia fosfatice viene fatta reagire con acido solforico per produrre acido fosforico e solfato di calcio diidrato (gesso) [2]. I metodi analitici tradizionali – titolazione per la quantificazione di acido e fosfato e analisi gravimetrica per il gesso – richiedono molto tempo, reagenti pericolosi e forniscono un feedback ritardato. Queste limitazioni ostacolano l'ottimizzazione del processo in tempo reale [3].

La spettroscopia Raman offre un'alternativa non invasiva e senza reagenti per l'analisi in tempo reale. È in grado di rilevare simultaneamente fosfati e solfati in

soluzione, consentendo un controllo più rigoroso del processo e una migliore qualità del fertilizzante prodotto.

METODI ATTUALI PER L'ANALISI DELLE REAZIONI

La titolazione è altamente efficace per quantificare le specie fosfatiche e solfatate, determinando il completamento della reazione e la composizione del prodotto finale nei fertilizzanti. L'analisi gravimetrica viene utilizzata per quantificare sottoprodotti insolubili come il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Entrambe le tecniche richiedono la raccolta del campione, l'uso di

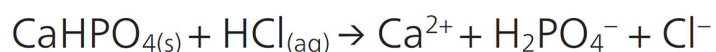
reagenti pericolosi e l'elaborazione manuale, tutti fattori che comportano ritardi e costi per ogni misurazione. Questa Application Note descrive come la spettroscopia Raman è stata utilizzata come metodo alternativo per monitorare un processo di produzione semplificato di fertilizzanti fosfatici in condizioni di laboratorio.

METODO

La spettroscopia Raman è particolarmente adatta al monitoraggio delle specie fosfatiche grazie alla sua elevata selettività e alla sua natura non distruttiva. Inoltre, può rilevare simultaneamente gli ioni solfato, consentendo l'analisi in tempo reale di sistemi di reazione multicomponente.

In questo studio, il fosfato bicalcico (CaHPO_4 , di seguito denominato DCP) viene utilizzato come composto modello per la roccia fosfatica. In un becher

da 100 mL, 500 mg di DCP sono stati sciolti in 10 mL di acido cloridrico (HCl) 0,5 mol/L (**Equazione 1**). Per simulare le condizioni di reazione industriali e introdurre ioni solfato, sono stati quindi aggiunti 0,25 mL di acido solforico (H_2SO_4) 1,0 mol/L. L'uso di HCl a bassa concentrazione garantisce una manipolazione sicura e facilita la chiara identificazione del picco Raman del solfato (SO_4^{2-}).



Equation 1

La miscela acida risultante è stata titolata con 1 mol/L di idrossido di sodio (NaOH) con incrementi di 0,25 mL, mentre gli spettri Raman sono stati acquisiti con Raman a 1064 nm (software SpecSuite; potenza laser al 100%, integrazione a 30 s, media 1). Il monitoraggio continuo del pH mediante un pHmetro

Metrohm 913 con elettrodo Plus (6.0262.100) ha permesso di correlare la speciazione chimica con le variazioni spettrali. Mantenere il pH al di sotto di 4 previene la precipitazione di brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e altri sali di calcio da HPO_4^{2-} and Ca^{2+} (**Equazioni 2–3**).



Equation 2



Equation 3

RISULTATI

Lo spettro Raman della polvere di DCP (**Figura 1**) ha mostrato picchi caratteristici coerenti con i valori precedentemente riportati [4]. Dopo la dissoluzione in 0,5 mol/L di HCl, la soluzione ha mostrato picchi Raman a 889 e 1189 cm^{-1} corrispondenti all'acido fosforico completamente protonato (H_3PO_4) e un picco a 1076 cm^{-1} dallo ione diidrogeno fosfato (H_2PO_4^-). Queste caratteristiche corrispondevano strettamente a quelle di una soluzione di riferimento di H_3PO_4 confermando la riuscita dissoluzione del DCP e la coesistenza di più specie di fosfato in condizioni fortemente acide.

Dopo l'aggiunta di acido solforico, un picco Raman distinto corrispondente a SO_4^{2-} è apparso a 983 cm^{-1} . In soluzione acquosa, l'acido solforico si dissocia in due fasi (**Equation 4**), essendo SO_4^{2-} la specie predominante in condizioni di basso pH e diluizione (**Figura 2**).

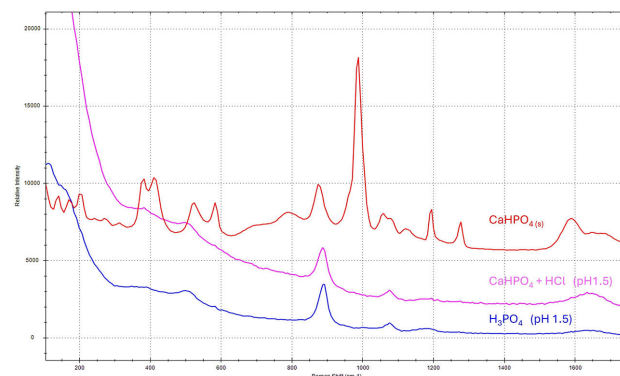


Figure 1. Spettri Raman della polvere di DCP (rosso), del DCP disciolto in HCl (rosa) e della soluzione di riferimento di acido fosforico (blu).



Equation 4

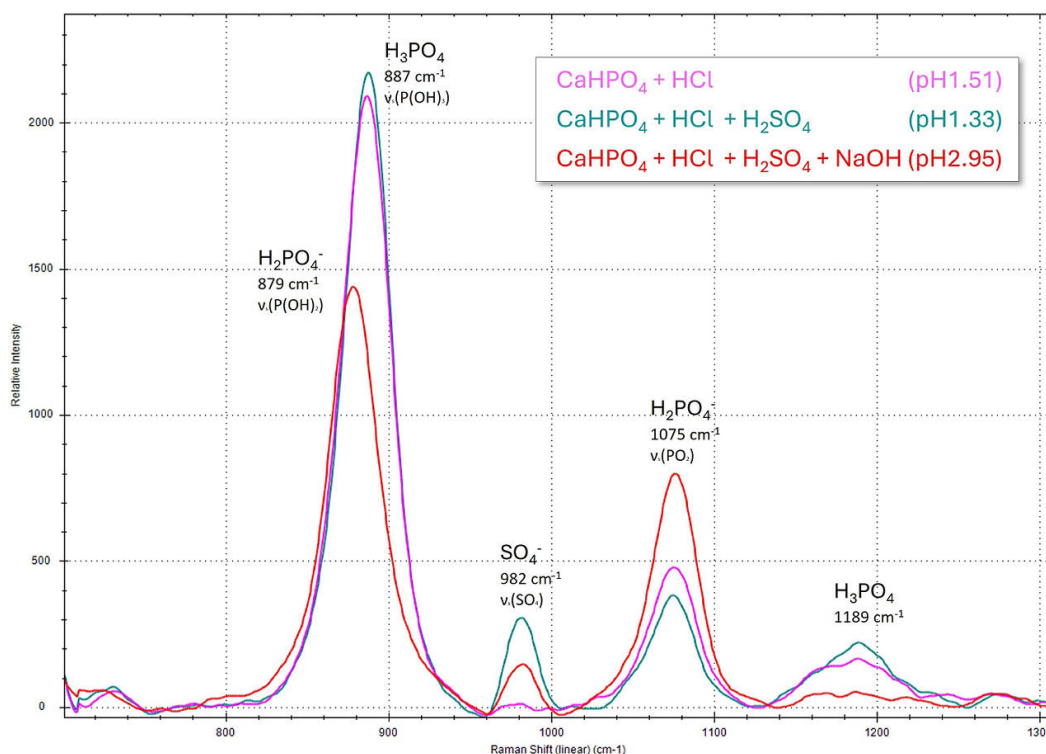
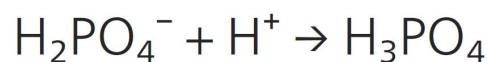


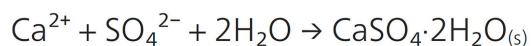
Figure 2. Spettri Raman del DCP in HCl (rosa), dopo l'aggiunta di acido solforico (verde) e dopo la neutralizzazione a pH 2,95 (rosso).

L'intensità dei picchi di fosfato è cambiata dopo l'aggiunta di H₂SO₄ indicando la protonazione di H₂PO₄⁻ to H₃PO₄ (**Equazione 5**) e un aumento della forza ionica. Questi risultati dimostrano la capacità della spettroscopia Raman di rilevare simultaneamente fosfati e solfati e la sua sensibilità alle variazioni dello stato di protonazione, in linea con i risultati precedenti.



Equation 5

L'aggiunta graduale di 1,0 mol/L di NaOH ha aumentato il pH, portando a una precipitazione visibile. A pH 2,95, il picco di 889 cm⁻¹ si è spostato a 879 cm⁻¹, il picco di 1189 cm⁻¹ è sceso al valore basale e il picco di 1076 cm⁻¹ è aumentato, confermando la deprotonazione di H₃PO₄ (**Figura 2**). Contemporaneamente, l'intensità di SO₄²⁻ è diminuita del 52%, ben al di sopra del 16% previsto, suggerendo la rimozione del solfato tramite precipitazione (probabilmente come gesso, **Equazione 6**), un passaggio noto nella produzione di fertilizzanti al fosforo per eliminare l'eccesso di Ca²⁺ and SO₄²⁻ [4].



Equation 6

Per verificarlo, il precipitato solido è stato isolato, lavato, essiccato e analizzato con spettroscopia Raman (**Figura 3**). Il campione essiccato ha mostrato un picco Raman dominante a 1001 cm^{-1} , leggermente spostato verso il basso rispetto al picco a 1008 cm^{-1} tipico del gesso puro (**Figura 4**). Questo spostamento potrebbe riflettere la coprecipitazione di gesso, brushite e ardealite ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [5]. L'ardealite mostra un picco SO_4^{2-} vicino a 1001 cm^{-1} . Questi precipitati misti potrebbero essere il risultato di un pH locale elevato (3,5–4) quando NaOH entra in contatto con la miscela di reazione.

Questi risultati sottolineano l'utilità della spettroscopia Raman come strumento selettivo per monitorare l'andamento della reazione e la composizione del prodotto in tempo reale. Presenta potenziali applicazioni sia nell'ottimizzazione dei processi che nel controllo qualità.

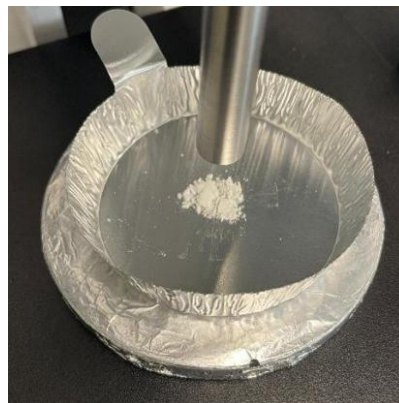


Figure 3. Precipitato recuperato dalla reazione e montato su un supporto per sonda BAC151B per l'analisi Raman.

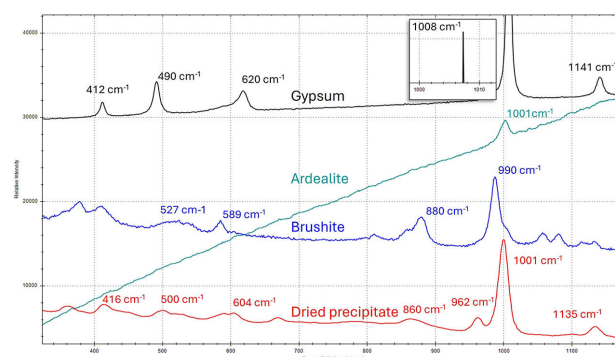


Figure 4. Spettri Raman del precipitato essiccato confrontati con gli spettri di riferimento di gesso, brushite e ardealite. Gli spettri sono spostati verticalmente per maggiore chiarezza.

CONCLUSIONE

La spettroscopia Raman si è dimostrata uno strumento efficace per il monitoraggio del processo di produzione di fertilizzanti fosfatici, fornendo informazioni chiare sulla speciazione del fosfato, sulla concentrazione di solfati e sulla dinamica della precipitazione. Le variazioni spettrali Raman hanno

rivelato transizioni negli stati di protonazione del fosfato e la formazione di precipitati a base di calcio. Queste funzionalità supportano un migliore controllo di processo e una migliore qualità del prodotto nella produzione di fertilizzanti fosfatici.

RIFERIMENTI

1. Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. The Story of Phosphorus: Global Food Security and Food for Thought. *Global Environmental Change* **2009**, *19* (2), 292–305.
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.
2. US EPA Office of Air and Radiation (OAR). 8.9 Phosphoric Acid. In *AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 8: Inorganic Chemical Industry*; AP-42: Compilation of Air Emissions Factors from Stationary Sources; 2020; Vol. 1.
https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/8.9_phosphoric_acid.pdf
3. Metrohm AG. *Determination of Total Phosphate in Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers with Thermometric Titration*; AB-314; Metrohm AG.
4. Barua, R.; Daly-Seiler, C. S.; Chenreghanianzabi, Y.; et al. Comparing the Physicochemical Properties of Dicalcium Phosphate Dihydrate (DCPD) and Polymeric DCPD (P-DCPD) Cement Particles. *J Biomed Mater Res* **2021**, *109* (10), 1644–1655.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34822>.
5. Lafuente, Barbara. The Power of Databases: The RRUFF Project. **2015**.
<https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it