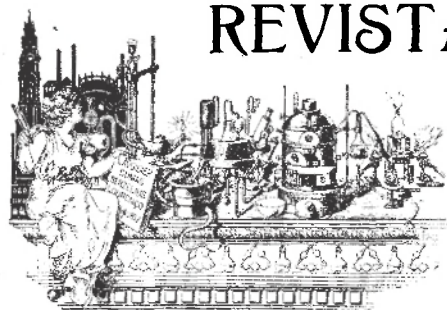




REVISTA de QUÍMICA PURA e APLICADA

III SÉRIE — II ANO — 1925
(VOL. XVII DA COLECÇÃO)

Retrogradação do ácido fosfórico nos adubos compostos

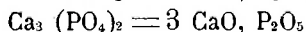
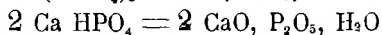
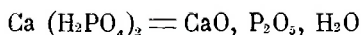
PELO

Dr. EGAS F. PINTO BASTO

Professor de Química na Universidade de Coimbra

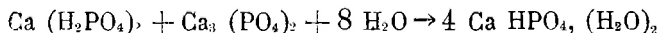
I — Análise do ácido fosfórico

Os fosfatos de cálcio

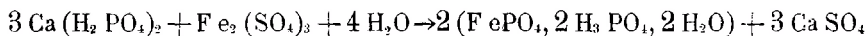


repectivamente chamados — fosfato monocálcico, dicálcico e tricálcico ou fosfato primário, secundário e terciário — teem na composição dos adubos a importância conhecida. O monocálcio é solúvel na água, os outros dois são insolúveis. Ao primeiro é, por este motivo, atribuído maior valor.

Em várias condições, frequentes na prática, o fosfato monocálcico pode transformar-se em formas insolúveis na água. Assim, se no superfosfato a acção do ácido sulfúrico não foi completa e ainda existe fosfato tricálcico, dá-se a reacção:



Se no superfosfato existem ferro e alumínio, dão-se reacções que ainda não estão definitivamente estudadas. Parece mais provável a seguinte: ¹



O papel da alumina é muito menos importante. Tanto num caso como no outro, o fosfato monocálcico é transformado numa forma insolúvel na água.

O mesmo succede quando o fosfato monocálcico é lançado na terra. Reage com o ferro e alumínio e ataca o carbonato de cálcio, se o houver. Insolubiliza-se portanto. A vantagem do seu emprego está em que, enquanto se não insolubiliza, se dissolve e espalha uniformemente pelo solo.

À transformação do fosfato monocálcico em formas insolúveis, nos outros fosfatos de cálcio e nos de ferro e alumínio, chama-se *retrogradação do ácido fosfórico*.

*

Dado um adubo composto, importa ao analista determinar não somente o ácido fosfórico total mas separar e dosear o ácido fosfórico das formas de diversa solubilidade.

É fácil separar o ácido fosfórico solúvel na água. No resíduo obtido por filtração ficam os fosfatos di- e tricálcico e os de ferro e alumínio. Está averiguado que o fosfato tricálcico é, em regra, muito menos utilizado pelas plantas para o seu desenvolvimento do que os outros, e portanto conviria agora usar um reagente que dissolvesse estes fosfatos—dicálcico e de ferro e alumínio—e deixasse intacto o tricálcico.

Ainda não está descoberto tal reagente. Teem sido propostos vários: ácidos diluídos, amónia e diferentes soluções salinas. Nenhum resolve o problema científica ou satisfatoriamente. Até agora o reagente preferido é a solução de citrato de amónio.

¹ H. W. WILEY — *Principles and practice of agricultural analysis*. 1908 — Vol. II, pag. 114.

A acção da solução do citrato de amónio depende extraordinariamente das condições em que actua. Assim, a percentagem de ácido fosfórico dissolvido é tanto maior quanto menor fôr a quantidade da mistura a analisar relativamente ao volume do dissolvente, tanto maior quanto maior fôr a duração da digestão e mais elevada a temperatura a que ela se realizar, tanto maior também quanto mais finamente dividida estiver a mistura. A composição da solução do citrato tem grande importância.

Portanto, usando o citrato, para que os resultados obtidos pelos diversos analistas sejam comparáveis, é necessário que todos trabalhem nas mesmas condições, precisa e rigorosamente estabelecidas. Essas condições teem sido todas fixadas e aceites, excepto a composição da solução do citrato de amónio. Este ponto tem sido largamente estudado e discutido.

O progresso que recentemente se realizou na medida da concentração do hidrogénio permite estudar o assunto com rigor e facilita o estabelecimento definitivo, que é para desejar, da forma de preparar tal solução.

Nos métodos propostos para a preparação da solução do citrato podemos distinguir três classes: 1) métodos em que se procura preparar uma solução rigorosamente neutra, isto é, uma solução em que sejam iguais as concentrações do hidrogénio e do hidroxidão; 2) métodos em que se tem em vista preparar uma solução de citrato triamónico, solução esta que em virtude da hidrólise do citrato tem reacção alcalina; 3) métodos em que se preparam soluções de carácter empírico.

Êstes últimos métodos teem menos importância. Diremos alguma coisa a respeito das classes 1) e 2).

Numa solução neutra é $P_H = 7$, sendo P_H o símbolo usado por SORENSEN para designar o $\log. \frac{1}{[H^+]}$ e $[H^-]$ a concentração do hidrogénio. Numa solução de citrato triamónico mostrou HILDEBRAND que $P_H = 7,4$.

Está estabelecido que a solução de citrato tenha, a 20° C., a densidade 1,09. Poderemos preparar primeiramente uma solução com densidade superior a 1,09 e depois diluí-la até que a densidade seja 1,09 sem modificar o valor de P_H . É sabido que nos *solutos—tampões* não se faz sentir a acção dissociante da diluição;

a acidez de tais soluções é praticamente insensível à diluição. É o que sucede com o citrato. Uma solução de citrato pode ser diluída pelo menos cinco vezes sem alteração sensível no seu expoente de acidez. Nenhum inconveniente há, portanto, em seguir o caminho indicado.

A solução lógica do problema consiste, por consequência, em preparar uma solução de citrato com densidade acima de 1,09, em que P_H seja 7 ou 7,4, e diluí-la depois até à densidade 1,09. Para a sua solução mais simples é necessário dispormos e indicadores e padrões de acidez convenientes.

O problema foi rigorosamente resolvido por C. S. ROBINSON.¹ Este químico usou como indicador o vermelho de fenol, do grupo das sulfono-ftaleínas, muito preferível ao ácido rosólico e outros indicadores já usados; e como padrão de acidez a mistura de fosfato monopotássio e soda caustica da série de CLARK e LUB² correspondente ao valor de P_H escolhido.

ROBINSON prefere a solução de citrato com $P_H = 7$, porque até agora tem sido geralmente preferida a suposta solução neutra e nenhuma razão há para a abandonar, e porque o expoente de acidez da solução neutra se mantém na maioria dos casos durante as determinações em que se usa, enquanto que o da solução alcalina varia, embora pouco.

No "*Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*," de 15 de Agosto de 1921, ROBINSON propõe o seguinte método para preparar a solução neutra de citrato de amónio, e recomenda que este método passe a ser o oficial.

"*Solução neutra de citrato de amónio* — Dissolvem-se 172 "gr. de ácido cítrico anidro ou 188,13 gr. de ácido cítrico cristalizado em cerca de 700 cc. de água e neutraliza-se a solução aproximadamente com amónia. Deixa-se arrefecer e mede-se o seu volume, ou toma-se um determinado volume. A densidade deve ser superior a 1,09. Neutraliza-se agora rigorosamente a solução do seguinte modo: transferem-se com uma pipeta 5 cc. da solução preparada para um tubo de ensaio com 18×2,2 cent. e dilui-se

¹ C. S. ROBINSON — *Michigan Agricultural College — Technical Bulletin N.º 146* — October, 1919.

² W. M. CLARK. *The determination of hydrogen ions*. Pag. 107.

“até 20 cc. com água destilada. Juntam-se 5 gotas duma solução de vermelho de fenol com 0,02 % e junta-se esta mesma quantidade de indicador a 20 cc. da solução padrão de fosfato monopotássico (CLARK — *loc. cit.*, pg. 107) contidos num tubo de ensaio igual ao primeiro. Enche-se uma bureta com uma solução titulada de amônia e deixa-se cair pouco a pouco esta solução no primeiro tubo de ensaio até se obter a cor do segundo. Da quantidade de amônia gasta deduz-se a que é necessário juntar ao volume que medimos da solução de citrato preparada. Junta-se-lhe a quantidade calculada de amônia e compara-se a solução obtida com a solução padrão, seguindo o caminho indicado. Dilui-se a seguir a solução de modo que cada 172 gr. de ácido cítrico anidro fiquem correspondendo a 1 litro de solução. Finalmente verifica-se pelo método de PATTEN e MARTI a relação entre a amônia e o ácido cítrico (deve ser 1:3,794), e com um densímetro verifica-se a densidade que deve ser 1.09.”

É certo que desta forma o problema fica rigorosamente resolvido. Afigura-se-nos, porém, que pode evitar-se a preparação e uso do padrão de acidez, *solutio-tampão* de fosfato monopotássico e soda. ROBINSON (*loc. cit.*) comparou soluções de citrato com os seguintes valores de P_H : 6,6, 7, 7,4 e 7,8. Reconheceu que uma diferença de 0,4 no valor de P_H influi muito pouco nos resultados obtidos. Pronuncia-se, porém, a favor do método rigoroso que propôs, porque julga possível, com materiais diferentes daqueles que analisou, que a diferença de 0,4 no valor de P_H possa ter importância. Ora, usando na determinação do expoente de acidez os métodos de GILLESPIE ou MICHAELIS (CLARK — *loc. cit.*, pg. 130-135), que dispensam o emprêgo de *solutos-tampões* para padrões de acidez, o erro cometido é muito inferior a 0,4; a solução do problema ficaria muito simplificada e o rigor será decerto o suficiente. Assim se evitaria a preparação de padrões de acidez, que exige, além de produtos químicos da maior pureza, uma técnica delicada que não é compatível com os recursos de todos os laboratórios. Também julgamos dispensável a determinação pelo método de PATTEN e MARTI da relação entre a amônia e o ácido cítrico.

*

A respeito da acção dissolvente do soluto de citrato de amónio sobre os fosfatos de cálcio, ROBINSON (*loc. cit.*) apresenta as seguintes conclusões a que o levaram os seus trabalhos e que estão de acordo com os resultados mais antigos. ROBINSON seguiu o método oficial dos Estados Unidos e analisou misturas artificiais de fosfatos de cálcio puros.

As conclusões são as seguintes:

1) O fosfato dicalcico não se dissolve completamente mas apenas 80-90 %.

2) A quantidade dissolvida diminui quando a alcalinidade aumenta.

3) O fosfato tricalcico precipitado também é solúvel, aproximadamente 17-25 %.

4) A quantidade dissolvida diminui quando a alcalinidade aumenta.

5) Os fosfatos naturais são quasi insolúveis; dissolve-se apenas 2-4 %.

6) Diminuindo a relação $\frac{P_2O_5}{\text{Citrato}}$, aumenta a quantidade de ácido fosfórico dissolvido.

Estes resultados mostram como é imperfeito o melhor método de que dispomos para separar e dosear os fosfatos di-e tricalcico.

*

Na investigação que fizemos usamos o método oficial dos Estados Unidos. Partimos sempre de 2 gr. da mistura a analisar. Determinamos o ácido fosfórico solúvel na água e insolúvel no citrato (WILEY — *loc. cit.*, pág. 160 e pág. 61); determinamos o ácido fosfórico total depois de atacar 2 gr. das misturas com água régia (WILEY — *loc. cit.*, pág. 54).

A solução de citrato foi preparada como WILEY indica (*loc. cit.*, pág. 56). Em vez da coralina usamos, porém, como indicador o tornesol. A solução ficou alcalina; determinamos P_H pelo método colorimétrico de GILLESPIE e achamos o valor 7,3.

Precipitado o ácido fosfórico com a solução de molibdato, fizemos a sua determinação pelo método volumétrico de PEMBERTON.¹

¹ WILEY — *loc. cit.*, pág. 153.

A. BASTO — *Análise quantitativa pelos métodos volumétricos* — 3.ª edição, pág. 90.

II — Retrogradação do ácido fosfórico nos adubos compostos com caranguejo

Principalmente na costa do norte de Portugal é muito abundante, do verão até aos fins do inverno, um caranguejo a que no Minho chamam *patêlo*, mais ao sul *pilado*, e *mexualho* ou *escasso* em Aveiro e na Figueira da Foz. É a êste caranguejo, largamente usado como adubo e intensivamente pescado com rêdes especiais, que nos referimos.

Tem os quatro pares de patas posteriores terminados por tarsos largos lanceolados, o corpo comprimido, carapaça orbicular perfeitamente lisa e plana por cima, fronte armada de cinco dentes triangulares pouco salientes, 5 a 6 centímetros de comprimento e côr castanha. Classificação: *Polybius Henslowi* (Leach).

No — *Estado actual das pescas em Portugal*, A. A. BALDAQUE DA SILVA, 1891 — êste caranguejo está correctamente representado na estampa colorida que se encontra a seguir à página 456, mas erradamente classificado. Tanto na referida estampa como na referência feita a pag. 62 a sua classificação está errada: não se trata do *Portunus Puber* (Lin.) mas sim do *Polybius Henslowi* (Leach). Igual engano notamos na — *Zoologia elementar agrícola*, PAULO DE MORAIS, 1897. A pag. 775 — está erradamente descrito, desenhado e classificado; o caranguejo desenhado é o *Portunus Puber* e não o *pilado*.

É pena que êste crustáceo, que tem na nossa economia um papel importante, não tenha sido ainda estudado pelos competentes. Daí viriam ensinamentos, que decerto contribuiriam para o aperfeiçoamento e desenvolvimento da sua pesca, que ainda é feita por processos primitivos.

*

A composição do caranguejo varia com a época do ano em que é pescado. A composição do caranguejo de Dezembro, quasi seco, é a seguinte:

Água	9,10
Azote	5,80

Ácido fosfórico total	2,87
Cal	13,04

Em princípios de Julho, no caranguejo completamente sêco, encontramos.

Azote.	5
Ácido fosfórico total	2,5

Em Setembro achamos sensivelmente os valores de Dezembro.

A percentagem de gordura é máxima em Agosto e Setembro e regula então por 12 % no caranguejo sêco; em princípios de Julho encontramos 3 %, e cêrca de 5 % em Dezembro.

Sêco a 100°, o caranguejo perde aproximadamente
67 % de água.

*

Nas adubações racionais atendemos às exigências de cada cultura e à composição química do solo na época da adubação. Para uma determinada cultura e para determinado solo, calculamos as quantidades de princípios fertilizantes (N, P_2O_5 , K_2O e CaO) que devemos dar à terra por unidade de superfície. Entre as quantidades de N, P_2O_5 , K_2O e CaO existirão portanto, em cada caso, determinadas relações. Cada princípio fertilizante deve ainda ser empregado em determinadas formas. Assim, pode convir que o azote esteja em parte na forma orgânica e em parte na forma mineral; neste último caso há ainda a considerar, por exemplo, os sais de amónio e os nitratos.

Raras vezes o caranguejo estará indicado para, só por si, fazer uma adubação racional. E' necessario juntar-lhe outros adubos, de modo que se consiga determinada relação entre os princípios fertilizantes e que estes sejam fornecidos nas formas mais convenientes. Deste modo se obterá um adubo composto, proprio para determinada cultura e terreno.

O fabrico de adubos compostas, a partir do caranguejo, oferece, porem, as difficuldades provenientes de este crustaceo ter quasi toda a sua cal debaixo da forma de carbonato de calcio. Assim, suponhamos que, partindo do caranguejo, queremos pre-

parar um adubo com maior percentagem de ácido fosfórico. Podemos resolver o problema fazendo a mistura, em determinada proporção, com superfosfato. Porém, devido á presença do carbonato de calcio, o ácido fosfórico retrogradará.

As experiencias que fizemos e vamos descrever mostram a marcha desta retrogradação.

Misturámos farinha de caranguejo e superfosfato em partes iguais; e a mistura, dentro de um pequeno saco do tecido empregado no transporte de adubos, foi guardado num armário. Periodicamente fizemos a análise da mistura, tendo sempre o cuidado de, antes de cada análise, a tornar bem homogênea.

O superfosfato empregado tinha, na ocasião da mistura, a seguinte composição ¹:

Água	13 %
Ácido fosfórico:	
Solúvel na água	12,29
Solúvel no citrato	1,03
Insolúvel no citrato	0,14
Total	13,46 %

O caranguejo tinha, na ocasião da mistura, a seguinte composição:

Água	6,80 %
Ácido fosfórico:	
Solúvel na água	
Solúvel no citrato	2,65
Insolúvel no citrato	0,30
Total	2,95 %

No quadro seguinte estão condensados os resultados das análises da mistura, feitas nas datas indicadas. A composição da mistura inicial corresponde á data — 10-1-1924.

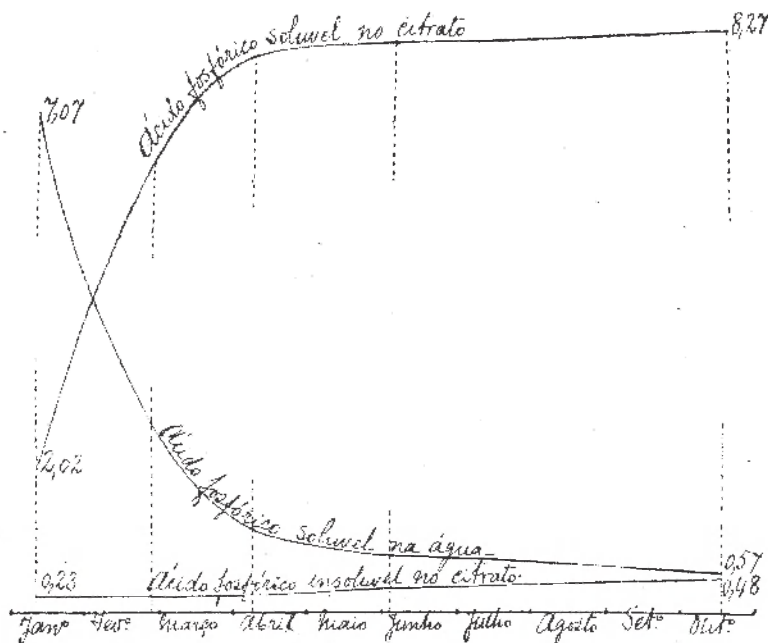
¹ Tanto neste superfosfato como noutros, todos nacionais, não observamos retrogradação sensível durante o período das nossas experiências.

QUADRO I

Mistura em partes iguais de caranguejo e superfosfato

Data das anliases	Água	ÁCIDO FOSFORICO				ÁCIDO FOSF. NA MISTURA SECA			
		Solúvel na água	Solúvel no citr.	Insolúvel no citr.	Total	Solúvel na água	Solúvel no citr.	Insolúvel no citr.	Total
10-1-1924	10	6,36	1,82	0,21	8,39	7,07	2,02	0,23	9,32
27-2-1924	15,3	2,30	5,45	0,14	7,89	2,71	6,38	0,23	9,32
7-4-1924	15,4	1	6,68	0,20	7,88	1,18	7,90	0,24	9,32
3-6-1924	17	0,67	6,77	0,29	7,73	0,81	8,16	0,35	9,32
17-10-1924	12,1	0,50	7,27	0,42	8,19	0,57	8,27	0,48	9,32

Melhor se compreendem os resultados obtidos no gráfico seguinte, construído com os dados referentes à mistura seca.



As curvas obtidas, cuja forma está em concordância com a lei da acção da massa, mostram o seguinte:

1) A variação da percentagem do ácido fosfórico solúvel na água é sobretudo rápida nos cinco primeiros meses; no fim deste tempo apenas há 11,4 % do ácido fosfórico solúvel na água inicial; 2) a percentagem do ácido fosfórico insolúvel no citrato aumenta muito pouco.

Notemos que a relação $\frac{P_2 O_5}{\text{Citrato}}$ foi aumentando com o progresso da retrogradação e que portanto, como já dissemos na primeira parte do nosso artigo, a acção dissolvente do citrato foi diminuindo. Deste modo se pode explicar o aumento da percentagem do ácido fosfórico insolúvel na água e, sendo assim, podemos dizer que na retrogradação estudada o fosfato monocálcico passou a dicálcico sem formação de fosfato tricálcico.

Portanto, se juntarmos superfosfato ao caranguejo para aumentar a percentagem do ácido fosfórico, passados alguns meses, praticamente todo o ácido fosfórico está retrogradado. Nestas condições, nenhuma vantagem se tirará do emprego do ácido fosfórico solúvel. As escorias não se devem usar, porque a sua cal livre iria originar perda de azote e o seu preço, bem como o de farinha de ossos que poderíamos empregar, é superior ao do superfosfato. Devemos, portanto, usar o superfosfato; mas, quando fôr necessário dar á terra ácido fosfórico solúvel, a mistura deve ser feita na ocasião do seu emprego.

III — Mistura do caranguejo com o sulfato de amónio

Suponhamos agora que, partindo do caranguejo, queremos preparar um adubo composto com maior percentagem de azote. Se juntarmos sais de amónio formar-se-há carbonato de amónio que, como é sabido, se decompõe lentamente, á temperatura ordinária, com libertação de amoniaco.

Apresentamos os resultados de experiências que mostram a rapidez da perda de azote. Misturámos a farinha de caranguejo e o sulfato de amónio na proporção de duas partes da primeira para uma do segundo. O sulfato de amónio era puro e sêco; tinha portanto 21,2 % de azote. A mistura, dentro dum pequeno saco, como o já indicado, foi guardada dentro dum armário. Periódicamente fizemos a sua análise, tendo sempre o cuidado, antes de a fazer, de tornar a mistura bem homogénea.

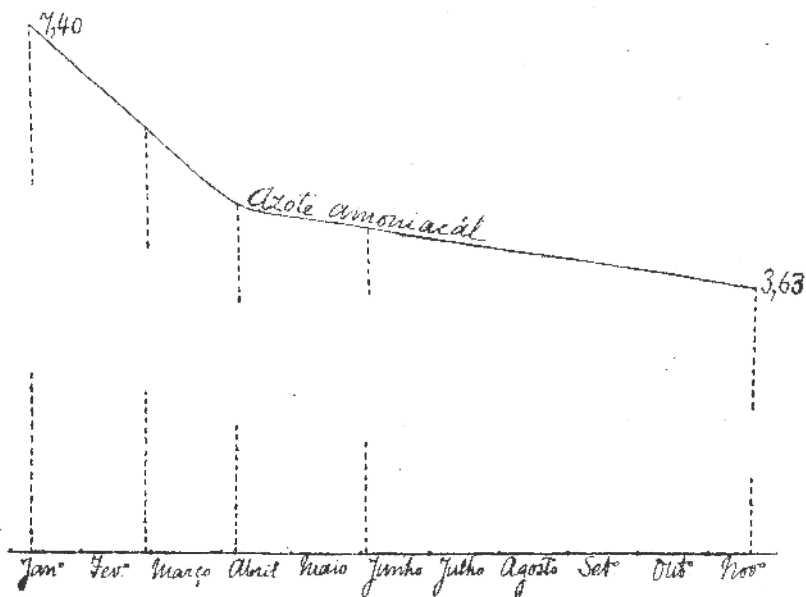
No quadro seguinte estão condensados os resultados das análises da mistura, feitas nas datas indicadas. A composição da mistura inicial corresponde á data 10-1-1924.

QUADRO II

Mistura de caranguejo e sulfato de amonio no proporção de 2 partes do primeiro para 1 parte do segundo

Data da análise	Água	Azote amoniacal	Azote amoniacal na mistura sêca
10-1-1924	4,5	7,06	7,40
29-2-1924	22,1	4,69	6,02
7-4-1924	23,1	3,78	4,91
3-6-1924	24,8	3,43	4,56
19-11-1924	19	2,94	3,63

Melhor se compreendem os resultados obtidos no gráfico referente à mistura sêca.



Conclui-se o seguinte: 1) a perda de azote amoniacal é sobretudo rápida nos três primeiros meses; durante este tempo perde-se 33,6 % da quantidade inicial de azote amoniacal; 2) no fim de dez meses a quantidade de azote amoniacal fica reduzida a metade.

Havendo necessidade de usar compostos amoniacaes, os adubos de caraguejo e esses compostos devem portanto ser usados separadamente.

IV — Retrogradação do ácido fosfórico nos adubos compostos com lódos

Consideremos o caso de querermos enriquecer em ácido fosfórico um adubo composto em que existe lodo. Como no caso do caraguejo, o ácido fosfórico retrogradará. A retrogradação é agora devida á formação de fosfatos de ferro e alumínio, insolúveis na água e solúveis no citrato.

Nas experiências que fizemos para estudar a marcha da retrogradação misturamos em partes iguais lodo e superfosfato. O lodo foi colhido na Ria de Aveiro, logo fora do Canal das Pirâmides, que dá acesso á cidade. A sua composição, depois de sêco a 100°, é a seguinte:

Si O ₂	64,79
Al ₂ O ₃	16,96
Fe ₂ O ₃	3,85
Ca O	0,82
Mg O	tr.
K ₂ O	4,04
Na ₂ O	0,95
S O ₃	0,08
H ₃ O, etc.	7,94
Por dosear	0,57
	100,00

O superfosfato usado era o mesmo que empregámos no caso do caraguejo.

A mistura foi guardada num pequeno sacco igual aos já indicados. Antes de cada análise a mistura era tornada bem homogênea.

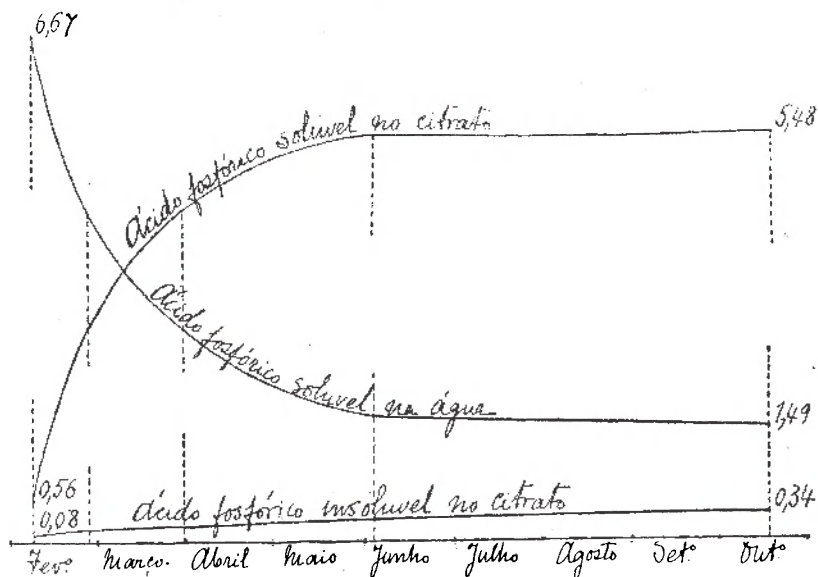
No quadro seguinte estão condensados os resultados das análises da mistura, feitas nas datas indicadas. A composição da mistura inicial corresponde á data 8-2-1924.

QUADRO III

Mistura em partes iguais de lodo e superfosfato

Data das análises	Água	ÁCIDO FOSFÓRICO				ÁCIDO FOSF. NA MISTURA SÊCA			
		Solúvel na água	Solúvel no citr.	Insolúv. no citr.	Total	Solúvel na água	Solúvel no citr.	Insolúv. no citr.	Total
8-2-1924	8	6,14	0,52	0,07	6,73	6,67	0,56	0,08	7,31
27-2-1924	8,1	3,97	2,60	0,14	6,71	4,32	2,84	0,15	7,31
1-4-1924	7,2	2,58	4,02	0,18	6,78	2,78	4,34	0,19	7,31
3-6-1924	8,2	1,50	4,96	0,25	6,71	1,63	5,41	0,27	7,31
17-10-1924	6,4	1,40	5,13	0,32	6,85	1,49	5,48	0,34	7,31

Com os dados referentes á mistura sêca construímos o gráfico seguinte, onde melhor se compreendem os resultados obtidos.



Conclui-se o seguinte: 1) a retrogradação é muito rápida nos quatro primeiros meses e a seguir é lenta, retrogradando durante aquele tempo 75,5 % do ácido fosfórico solúvel inicial; 2) a percentagem do ácido fosfórico insolúvel no citrato aumenta muito pouco.

Como já dissemos a propósito do caranguejo, podemos supor invariável a percentagem do ácido fosfórico insolúvel no citrato e atribuir o pequeno aumento observado ao aumento do valor da relação $\frac{P_0 O_2}{\text{Citrato}}$ e portanto à diminuição da acção dissolvente do citrato.

V — Conclusões

1) Os indicadores hoje usados permitem a preparação rigorosa duma solução de citrato com um determinado expoente de acidez; e portanto parece-nos conveniente substituir nos nossos *Métodos oficiais para análise dos adubos, etc.* a forma de preparar a referida solução por outra mais em harmonia com os atuais conhecimentos e com os recursos dos nossos laboratórios.

2) A determinação do ácido fosfórico pelo método volumétrico de PEMBERTON tem dado resultados suficientemente rigorosos e simplifica muito a análise. Julgamos que este método deve ser considerado nos *Métodos oficiais para análise dos adubos, etc.*

3) Nas misturas de superfosfato e farinha de caranguejo (1:1), devido à presença do carbonato de cálcio, o ácido fosfórico retrograda. Nos cinco primeiros meses retrograda cerca de 90 % do ácido fosfórico solúvel inicial. A percentagem do fosfato tricálcico mantem-se invariável.

4) Nas misturas de sulfato de amónio com farinha de caranguejo (1:2), devido à presença do carbonato de cálcio, há formação de carbonato de amónio e portanto perda de azote amoniacal. Nos três primeiros meses perde-se cerca de $\frac{1}{3}$ do azote amoniacal inicial.

5) Nas misturas de superfosfato e lódo (1:1), devido à formação dos fosfatos de ferro e alumínio, o ácido fosfórico retrograda. Durante os quatro primeiros meses retrograda cerca de $\frac{3}{4}$ do ácido fosfórico solúvel inicial. A percentagem do ácido fosfórico insolúvel no citrato pode dizer-se que permanece invariável.