



# SULFATE BASIQUE D'ALUMINIUM : COAGULANT ET INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE.

Constituée le 28 avril 2003, la Fondation Azanza Berrueta – Acideka, poursuit un objectif clair : faire en sorte que l'innovation, le développement et les applications de la technologie se traduisent par des avantages directs pour l'industrie ou pour la société en général. La publication de cet article poursuit la réalisation de l'objectif fondamental de la Fondation.

## RÉSUMÉ

Le sulfate d'aluminium est un réactif utilisé dans les processus de coagulation qui a été déplacé par les sels d'aluminium prépolymérisés (polychlorures d'aluminium). Cependant, et malgré cela, le sulfate d'aluminium demeure un réactif bon marché qui peut être utilisé avec succès.

La préparation de sulfate basique d'aluminium permet d'améliorer l'efficacité du sulfate d'aluminium conventionnel en termes d'intervalle optimum de coagulation, de diminution de la turbidité, de vitesse de réaction en eaux froides, etc. Par ailleurs, il peut être utilisé comme réactif pour synthétiser du polychlorure d'aluminium en général.

## INTRODUCCIÓN

L'eau potable est une denrée rare ; en effet, on estime que seulement 0,4 % de toute l'eau de la planète est propre à la consommation humaine. Par conséquent, il est indispensable d'investir dans la potabilisation de l'eau pour garantir que chaque personne puisse avoir accès à cette ressource vitale. La potabilisation de l'eau est le processus consistant à traiter l'eau pour qu'elle puisse être consommée par l'être humain sans risque pour la santé (1).

Le traitement physicochimique comprend une phase de coagulation, une autre de floculation et enfin, une phase de décantation et filtration. Le processus consiste à additionner des composants pour neutraliser la charge du colloïde et rompre sa stabilité. Lors de la première étape, la coagulation, les colloïdes sont déstabilisés par neutralisation de leurs charges, ce qui donne lieu à la formation de particules de plus grande taille. Ensuite, durant la floculation, les matières s'agglomèrent pour former des particules plus volumineuses (2,3), ce qui favorise l'étape suivante de décantation et filtration.

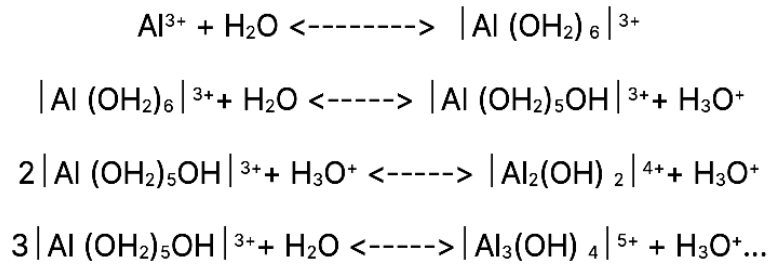
En général, les coagulants peuvent être organiques ou inorganiques. Les coagulants organiques sont habituellement des polyamines à charge cationique et poids moléculaire variable. Les coagulants inorganiques sont à base de sels de fer et d'aluminium. Dans le traitement de l'eau potable les sels d'aluminium sont davantage utilisés, alors que dans le traitement des eaux usées, les sels de fer sont privilégiés (chlorure ferrique, chlorure ferreux, sulfate ferrique, etc.). Parmi les sels d'aluminium, on distingue :

- 1.- Les sels simples (sulfate d'aluminium, chlorure d'aluminium...).
- 2.- Les sels prépolymérisés (polychlorure d'aluminium, polychlorosulfate d'aluminium...).

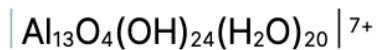
### 1.- Sels simples : sulfate d'aluminium

Il s'agit d'un sel simple provenant de la réaction de l'acide sulfurique avec l'hydroxyde d'aluminium. Son efficacité pour la coagulation dépend de l'ampleur et de la manière dont se produit la réaction d'hydrolyse du cation aluminium lorsqu'il est mélangé à l'eau à traiter. En d'autres termes, le type d'eau, la durée et la température de réaction, entre autres facteurs, seront extrêmement importants pour déterminer l'efficacité du produit.

Ces réactions peuvent être décrites de manière simple au moyen des équations suivantes (4-6) :



Dans l'idéal, ce processus se poursuit jusqu'à l'obtention, dans le processus d'hydrolyse le plus favorable (qui ne se produit jamais dans sa totalité), de composés de type :



qui sont les espèces les plus efficaces pour le processus de coagulation-floculation.

Par conséquent, à la fin du processus, et en fonction du niveau d'avancement de la réaction d'hydrolyse (laquelle dépendra de la température, de la force ionique du milieu, de la durée de réaction, etc.), on obtient un équilibre entre différentes espèces, dont certaines présentent de meilleures propriétés pour le processus de coagulation en raison de leur caractère polymérique. Cependant, ces espèces ne se présentent normalement pas dans des conditions de concentration idéales pour produire une coagulation efficace. C'est-à-dire qu'il y a trop peu d'espèces polymériques et que celles qui se forment sous l'effet de l'hydrolyse ne sont pas les plus efficaces du point de vue chimique car elles présentent des déficiences aussi bien au niveau du poids moléculaire que de la concentration.

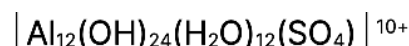
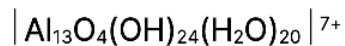
Tous ces processus sont parfaitement décrits dans les références (7-12).

## 2.- Sels prépolymérisés

- 1)- Polychlorures d'aluminium :  $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$
- 2)- Polychlorosulfates d'aluminium :  $\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_x\text{Cl}_{3n-m-2x}$

Par rapport aux sels simples, ils présentent l'avantage que les espèces actives sont déjà préformées avant que le réactif n'entre en contact avec l'eau.

Dans ce type de réactifs, les fractions actives sont de type :



Le type et la quantité d'espèces actives dépend du mode de synthèse : réactifs de départ, température de polymérisation, etc.

Pour résumer, l'utilisation de sels prépolymérisés présente les avantages suivants :

- 1)- Augmentation de la vitesse de réaction : accélération du long processus de génération de couche de boues dans les décanteurs.
- 2)- Bon comportement à basses températures : il n'est pas nécessaire d'appliquer une dose de rappel et il ne se produit pas d'effets de post-coagulation dans des conditions de température extrêmement basse.
- 3)- Augmentation de l'intervalle de pH optimum de coagulation : grâce à cela, dans de nombreux cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser des réactifs pour ajuster le pH de coagulation ou, il est possible de n'en rajouter qu'une dose réduite.

4)- Augmentation de la vitesse et de la qualité de la décantation : la formation de floccs de taille et poids plus élevés se traduit par un meilleur compactage de la couche qui se forme dans les décanteurs, et par une augmentation de la vitesse de décantation, y compris avec de hautes vitesses ascensionnelles. Cela permet d'augmenter la capacité de traitement de l'usine d'épuration sans modifier ses installations. Dans de nombreux cas, il est même possible d'éliminer l'utilisation de flocculants.

5)- Augmentation de l'intervalle entre le nettoyage des filtres : C'est une conséquence directe de l'effet précédent : attendu que la qualité de l'eau décantée est supérieure, la saturation des filtres se produit plus tard.

6)- Utilisation plus efficace de la quantité d'aluminium apportée, ce qui entraîne une réduction du niveau d'aluminium résiduel.

## ESSAI JAR TEST

Afin de bien comprendre quelles sont les conditions optimales d'efficacité des produits utilisés dans le traitement de l'eau potable, une série de tests à petite échelle est réalisée. Au cours de ces essais, les analystes varient la concentration du coagulant et du flocculant, ainsi que la vitesse d'agitation et la durée accordée à chaque étape, afin de simuler ce qui se produira durant le processus qui intervient dans la station d'épuration. Pour cela, ils utilisent des équipements spécialisés pour réaliser ce type d'essais, appelés « jar test ».

En général, ces équipements comprennent six récipients dans lesquels on verse un litre d'eau de l'échantillon à évaluer. Ensuite, une concentration différente de coagulant est versée dans chaque récipient et l'ensemble est soumis à un processus d'agitation contrôlée, puis mis en décantation. Les paramètres exacts de vitesse, durée de décantation, etc. sont ajustés en fonction des conditions de la station d'épuration pour laquelle l'essai est réalisé.

Les paramètres typiques à déterminer sont la turbidité, la température, le pH (13,14), la vitesse de réaction, la qualité de décantation, la taille des floccs, etc. Certains de ces paramètres étant très subjectifs, l'essai possède une composante qualitative très importante.

L'association américaine de santé publique (American Public Health Association, APHA) définit la turbidité comme « l'expression des propriétés optiques de l'eau qui font que la lumière est dispersée et absorbée au lieu d'être transmise en ligne droite à travers l'échantillon » (15). L'intensité de la lumière dispersée augmente avec les solides en suspension (16). Quand un faisceau de lumière passe à travers de l'eau ultrapure, le chemin de l'eau reste relativement inaltéré.

L'organisation mondiale de la santé (OMS 2011), établit que les niveaux de turbidité de l'eau à désinfecter doivent être <1,0 NTU. (17)

Il est important de mesurer la quantité d'aluminium, puisque cet élément chimique est lié au développement ou à l'accélération de la maladie d'Alzheimer. Un niveau de 0,2 milligrammes d'aluminium par litre d'eau potable a été défini.

## MÉTHODOLOGIE

Trois polysulfates d'aluminium appelés CAL-CARB, SBA 60% et CARB-CARB ont été synthétisés. Le procédé de synthèse utilisé pour ces produits est la basification du sulfate d'aluminium au moyen d'agents alcalins. La littérature disponible abondante explique aussi bien les méthodes de synthèse que de stabilisation, lesquelles sont décrites dans la bibliographie (18-30), qui ont été utilisées comme base. En fonction du type de synthèse, le polysulfate d'aluminium obtenu peut présenter, ou non, des problèmes de stabilité.

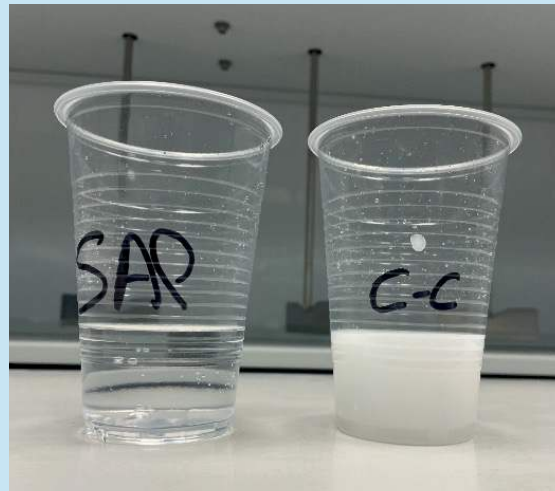
## RÉSULTATS

Tableau 1 : Caractéristiques des polysulfates d'aluminium synthétisés et du sulfate d'aluminium liquide.

	Polysulfates d'aluminium			Sulfate d'aluminium
	SBA 60 %	CAL-CARB	CARB-CARB	
Densité à 20 °C (gr/cc)	1,3416	1,3019	1,2867	1,3223
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,21	7,95	8,16	8,00
Basicité	55,89	53,52	62,21	5,24
% Sulfates	17,18	16,95	15,33	23,16
pH à 20 °C	4,20	3,99	4,20	2,86

Pour réaliser l'essai Jar test, le polysulfate d'aluminium présente deux particularités par rapport aux sels d'aluminium conventionnels et au sulfate d'aluminium :

1.- Le produit doit être ajouté non dilué, car s'il est mélangé à l'eau, le produit s'hydrolyse rapidement et perd en efficacité.



**Figure 1 : hydrolyse du carb-carb lors de la préparation de l'échantillon sous forme diluée**

2.- Pour ajouter le produit, l'hélice de l'appareil de Jar test doit être en mouvement. En effet, il a été démontré que si le produit est ajouté alors que l'appareil n'est pas en mouvement, il ne floccule pas et s'hydrolyse avec l'eau rapidement et n'est alors pas efficace.



**Figure 2 : perte d'efficacité du polysulfate en l'absence d'agitation**

Il est observé que, si l'on ajoute le produit alors que l'appareil est à l'arrêt et qu'il est ensuite mis en marche, les produits d'hydrolyse restent en suspension, l'eau à traiter prend un aspect laiteux et il ne se forme pas de floccs de qualité. Si l'agitation se poursuit, la matière précipitée se désagrège.



Figure 3 : Effet comparatif du polysulfate d'aluminium ajouté sans agitation (photo gauche) et avec agitation (photo droite).

En tenant compte de ces précautions, différents essais sont réalisés sur des eaux ayant différentes turbidités et en modifiant le pH de coagulation :

1.- Efficacité des polysulfates d'aluminium par rapport au sulfate d'aluminium liquide conventionnel, en fonction de la turbidité de l'eau d'entrée.

**Type d'échantillon : Eau de l'Èbre > Turbidité faible**

Caractéristiques de l'eau brute		
Variable	Unité	Valeur
Turbidité	NTU	9,46
pH		7,14
Température	°C	18

Conditions du Jar-Test		
Durée	Action	RPM
3 minutes	Agitation rapide	180
10 minutes	Agitation lente	20
10 minutes	Décantation	

Un balayage à différentes concentrations de sulfate d'aluminium, de 30 à 55 ppm, est réalisé et permet de déterminer que la dose optimale est de 45 ppm.

	S Al	CARB-CARB-E	SBA 60% E	CAL-CARB-E
Dose (ppm)	45	45	45	45
Flocs	*	***	***	***
Td (turbidité décantée)	2,39	0,66	0,6	0,74
Tf (turbidité filtrée)	0,8	0,64	0,62	0,71
Aluminium (ppb)	1250su	106	138	180

On observe que les polysulfates sont plus efficaces que le sulfate d'aluminium en termes de turbidité, aluminium résiduel et taille des flocs. Parmi les trois polysulfates, le CARB-CARB-E est légèrement supérieur en termes de taille de flocs et présente un niveau inférieur d'aluminium résiduel.



Figure 4 : première minute d'agitation lente, comparaison S AL (gauche) et CARB-CARB (droite)

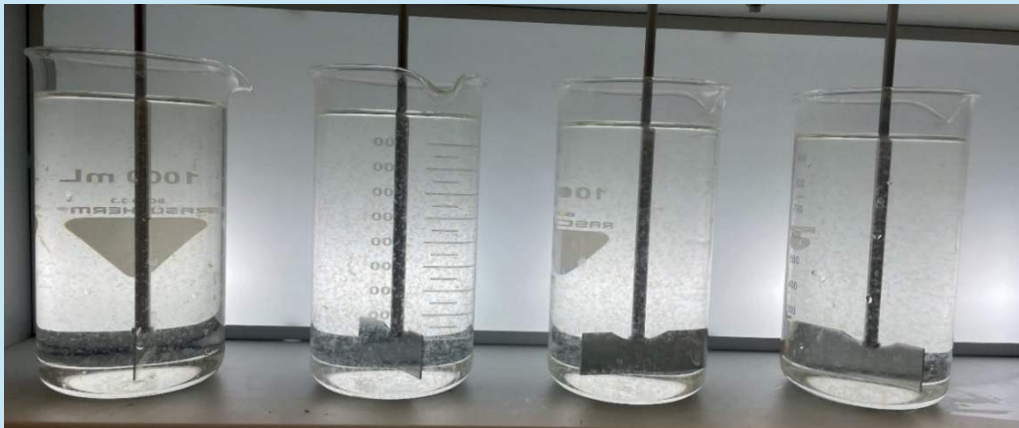


Figure 5 : 20 minutes d'agitation lente

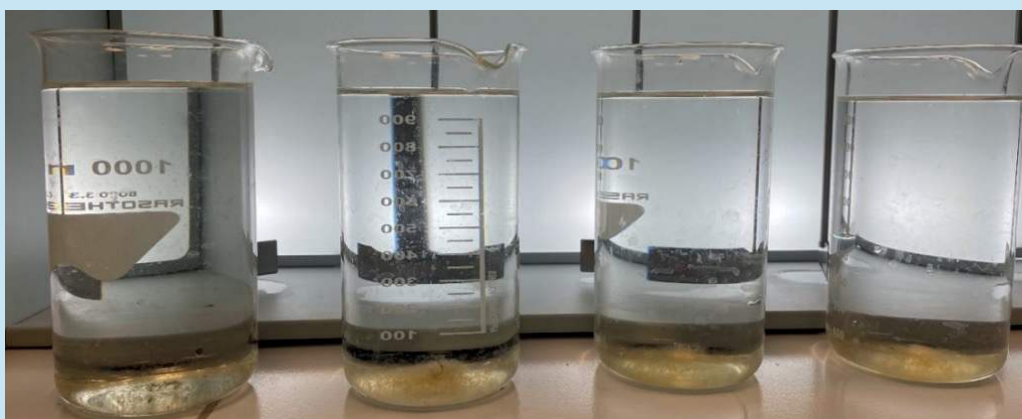


Figure 6 : Décantation

Type d'échantillon : Eau de l'Èbre > Turbidité moyenne

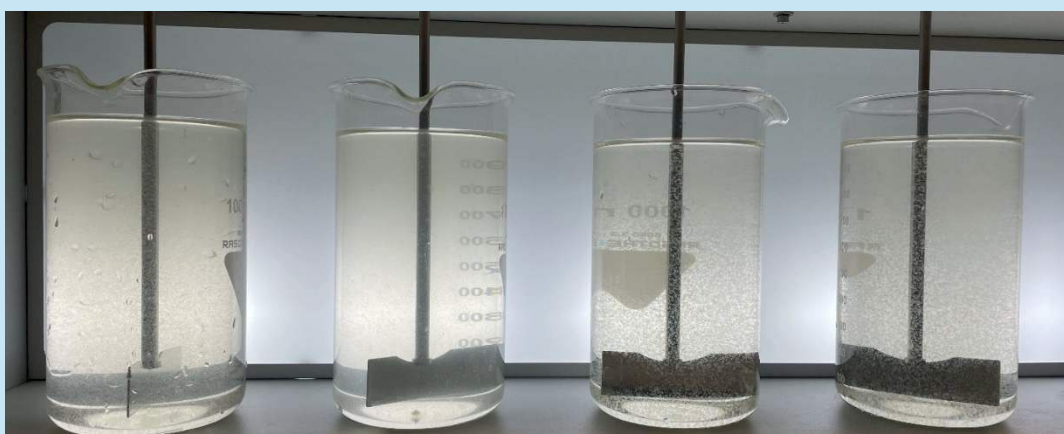
Caractéristiques de l'eau brute		
Variable	Unité	Valeur
Turbidité	NTU	20,8
pH		8,38
Température	°C	9

Conditions du Jar-Test		
Durée	Action	RPM
3 minutes	Agitation rapide	180
10 minutes	Agitation lente	20
10 minutes	Décantation	

Un balayage à différentes concentrations de sulfate d'aluminium est réalisé et permet de déterminer que la dose optimale est de 50 ppm.

	S Al	CARB-CARB-E	SBA 60% E	CAL-CARB-E
Dose (ppm)	45	45	45	45
Flocs	***	*	*****	*****
Td	3,57	17,9	2,4	1,14
Tf	2,38	12,8	2,45	1,2
Aluminium (ppb)	457	486	196	203
pHf	7,23	7,8	7,82	7,82

Durant la première minute d'agitation lente, le SBA 60%E et le CAL-CARB-E présentent une qualité de flocs largement supérieure aux autres. Après 20 minutes d'agitation, la taille des flocs reste largement supérieure aux autres. En revanche, le CARB-CARB ne fonctionne pas correctement attendu que la turbidité initiale de l'eau est élevée.



Type d'échantillon : eau de l'Èbre > Turbidité élevée

Caractéristiques de l'eau brute		
Variable	Unité	Valeur
Turbidité	NTU	60,6
pH		8,47
Température	°C	10

Conditions du Jar-Test		
Durée	Action	RPM
3 minutes	Agitation rapide	180
10 minutes	Agitation lente	20
10 minutes	Décantation	

Un balayage à différentes concentrations de sulfate d'aluminium est réalisé et permet de déterminer que la dose optimale est de 50 ppm.

	S Al	SBA 60% - E	CAL-CARB-E	CARB-CARB-E
Dose (ppm)	50	50	50	50
Flocs	***	*****	*****	*
Td	6,97	1,64	1,76	40,5
Tf	2,03	1,44	1,5	18,9
Aluminium (ppb)	492	182	20	554SU

Durant la première minute d'agitation lente, le SBA 60%E et le CAL-CARB-E présentent une qualité de floccs largement supérieure aux autres. Après 20 minutes d'agitation, la taille des floccs reste largement supérieure aux autres. En revanche, le CARB-CARB ne fonctionne pas correctement attendu que la turbidité initiale de l'eau est élevée.



Figure 8 : 10 minutes d'agitation lente



Figure 9 : Décantation

## 2.- Efficacité du polysulfate d'aluminium CAL-CARB par rapport au sulfate d'aluminium conventionnel en fonction du pH

L'essai suivant consiste à comparer la fourchette de performance efficace de chaque coagulant en fonction du pH. Pour cela, on calcule la dose optimale de sulfate d'aluminium dans l'eau correspondante sans ajuster le pH. Une fois le pH optimum obtenu, on réalise un balayage en variant le pH de l'eau de 10 à 3, en ajoutant de l'hydroxyde de sodium et de l'acide nitrique dilués

### Type d'échantillon : Eau de l'Èbre > Turbidité faible

Caractéristiques de l'eau brute		
Variable	Unité	Valeur
Turbidité	NTU	8,44
pH		8,08
Température	°C	21

Conditions du Jar-Test		
Durée	Action	RPM
3 minutes	Agitation rapide	180
10 minutes	Agitation lente	20
10 minutes	Décantation	

SULFATE D'ALUMINIUM										
Dose (ppm)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Amidon	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Td	7,67	4,81	3,55	2,79	1,58	2,12	2,22	2,11	1,53	1,2
Tf	4,74	2,21	1,84	1,39	1,43	2,03	1,43	1,73	1,96	2,06
Aluminium (ppb)	841	652	515	502	430	275	207	333	450	523
Floc	-	-	-	-	-	*	**	**	**	**

La dose optimale de produit sans ajuster le pH est de 45 ppm et le pH de la coagulation se situe autour de 6,9. Cette dose est prise comme référence et un balayage de pH est réalisé.

SULFATE D'ALUMINIUM								
PH INITIAL	8,99	8,55	8,08	7,15	6,11	4,99	3,9	3,04
Dose (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45
Amidon (ppm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Td	2,6	2,52	2,89	2,24	2,62	-	-	-
Tf	1,48	1,89	1,33	1,23	1,46	-	-	-
Aluminium (ppb)	*****	899 SU	287	122	186	-	-	-
pH final	8,6	8,2	7,04	6,96	5,73	4,82	3,94	3,08
Floc	*	*	**	***	**	-	-	-

Le même essai est ensuite reproduit en prenant une dose optimale de polysulfate CAL-CARB de 45 ppm, et les résultats suivants sont obtenus : On observe que le sulfate d'aluminium n'est efficace que dans une fourchette comprise entre 6 et 7, alors que la fourchette d'efficacité du polysulfate d'aluminium est de 9 à 4.

CAL-CARB											
PH INITIAL	10,02	9,51	8,95	8,59	8,16	8,08	6,8	6,1	5,01	3,95	3,11
Dose (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Amidon (ppm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Td	11,6	3,02	2,14	2,52	2,01	2,15	1,47	1,65	2,29	2,63	10,39
Tf	9,6	1,4	1,41	1,25	1,42	1,44	0,96	1,19	1,67	1,98	8,24
Aluminium (ppb)	1253	1050	145	121	127	145	56	59	100	120	670
pH final	10,01	9,46	8,74	8,2	8	7,33	6,67	6,55	5,11	3,96	3,15
Floc	*	*	**	**	***	***	***	**	**	**	*

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES :

- Cette étude confirme qu'il existe une basicité optimale du produit qui varie en fonction de la turbidité de l'eau initiale dans laquelle celui-ci sera utilisé. Le polysulfate CARB-CARB ne fonctionne pas avec toutes les eaux testées et son efficacité dépend des caractéristiques de l'eau brute : pour les eaux à faible turbidité, son comportement est largement supérieur aux autres, puisque des valeurs de turbidité et d'aluminium résiduel satisfaisantes sont obtenues. En revanche, ce produit n'est pas efficace avec une eau à forte turbidité et le sulfate d'aluminium est plus efficace. Pour les eaux à faible turbidité (< 10 ntu) la basicité optimale se situe autour de 62 %.
- Le SBA 60% et le CAL-CARB ont un niveau d'efficacité identique dans tous les cas et sont toujours supérieurs au sulfate d'aluminium.
- En ce qui concerne le pH optimal de coagulation, dans le cas du sulfate d'aluminium, on observe qu'il se situe autour de 7 et de petites déviations de cette valeur entraînent une augmentation démesurée de la valeur d'aluminium résiduel.
- Non seulement on constate une grande différence en termes de taille de floccs, turbidité et aluminium résiduel, mais on observe aussi que les polysulfates synthétisés ont une fourchette de pH optimum de coagulation plus grande que le sulfate d'aluminium. Cette fourchette est comprise entre 9 et 4.
- Les polysulfates d'aluminium doivent être ajoutés à l'eau non dilués et avec une agitation, faute de quoi ils perdent leur efficacité.

## BIBLIOGRAPHIE :

- 1- Hern Ndez Muñoz, A. Depuración y desinfección de aguas residuales s. 5ª ed. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 2001. 1151 p. Colección Señor nº 9. ISBN: 84-380-0190-4
- 2- De Ceupe, B. (2019, 19 febrero). Coagulación y floculación. Ceupe.  
<https://www.ceupe.com/blog/coagulacion-y-floculacion>
- 3- M.A. Aboulhassana, et al., "Improvement of Paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 1, pp. 40-45, Nov 2006.
- 4-Duan, J.M. and Gregory, J. (2003) Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. *Advances in colloid and interface science*, 100-102, 475-502. [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)
- 5- Cheng, X., Liu, Y., & Chen, D. (2011). Mechanisms of hydrolysis-oligomerization of aluminum alkoxide Al(OC3H7)3. *The journal of physical chemistry. A*, 115(18), 4719-4728. <https://doi.org/10.1021/jp110848e>
- 6- Wesolowski, D J, & Palmer, D A. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50[degrees]C and pH 3-9 in 0. 1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). United States. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90171-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90171-6)
- 7-Bertsch, P.M., 1989. Aqueous polynuclear aluminum species. In: Sposito G, editor. *The environmental chemistry* <http://www.paper.edu.cn> - 75 - of aluminum. Boca Raton, FL: CRC Press, p.87-115
- 8-Jiang, J. Q., Graham, N. J.D., 1998. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation – A review. *Water SA* 24(3), 237-244.
- 9-Tang, H.X., Luan, Z.K., 1995. Features and mechanism for coagulation flocculation process of polyaluminum chloride .*J. Environ Sci.* 7(2),204-211 (in Chinese)
- 10-Pacala A., Vlaicu I., Radovan C., 2009, Application of several aluminium prehydrolysed coagulants in surface water treatment for potabilization, *Environ. Eng. and Manag.*, 8, 6, 1371-1376.
- 11-Zouboulis A.I., Tzoupanos N.D., Moussas P.A., 2007, Inorganic pre-polymerized coagulants: current status and future trends, *Proceedings of IASME/WSEAS Conference*, S. Nikolaos, Greece, July 24-26, 292-300.
- 12-Zouboulis A.I., Tzoupanos N., 2010, Alternative cost-effective preparation method of polyaluminium chloride (PAC) coagulant agent: Characterization and comparative application for water/wastewater treatment, *Desalination*, 250, 339-344.
- 13- Rossini, M., Garrido, J. G., and Galluzzo, M. (1999). "Optimization of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters." *Water Res.*, 33(8), 1817-1826.
- 14- Franceschi, M., Girou, A., Carro-Díaz, A. M., Maurette, M. T., and PuechCostes, E. (2002). "Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method." *Water Res.*, 36(14), 3561-3572.
- 15- APHA (American Public Health Association). (1985). "Standard methods for the examination of water and wastewater." AWWA (American Water Works Association) and APCF (American Pollution Control Federation), Washington, DC
- 16- Gregory, J. (1985). "Turbidity fluctuations in flowing suspensions." *J. Colloid Interface Sci.*, 105(2), 357-371
- 17- WHO (World Health Organization). (2011). "Guidelines for drinking-water quality." World Health Organization, Geneva.
- 18- Lindahl, Gertrud Margareta, "Stable Solutions of basic aluminium sulphate containing polynucleate aluminium hydroxide sulphate complexes"; E.P. Patent 0125221A1, 1983
- 19- Knut L. Gunnarson, Rolf O. Nilsson, "Method for producing basic aluminium sulphate (III)"; C.A. Patent 1203364 A, 1982
- 20- Alan B. Gancy, Christian A. Wamser, "Amorphous polyaluminium sulfate compositions"; U.S.A Patent 4238347, 1980
- 21- Deming Zhang, Shu Liping, Jinkai Tong, "Method for preparation of liquid polymeric aluminium sulfate and its applications"; C.N. Patent 1057444 A, 1992
- 22- Gertrud M. Lindahl, "Stable Solutions of basic aluminium sulphate containing polynucleate aluminium hydroxide sulphate complexes"; U.S.A Patent 4536384, 1985
- 23- Takashi Takuma, "Production of aluminium polysulfate"; J.P Patent 2000226213 A, 1999
- 24- Dieter Hasse; Nelu Spiratos, "Method for producing aqueous Solutions of basic poly aluminium sulphate", C.A Patent 2001063 C, 1988

- 25- Tsutomu Kuwate; Tadahisa Nakazawa, " The reaction of aluminium sulfate and calcium carbonate I. Preparation of basic aluminium sulfate sol and its hydrolisis". 1949.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.22.182>
- 26- Rolf O. Nilsson; Knut L. Gunnarson, " Basic aluminium sulphate, its manufacture and use"; C.A Patent 1203664 A,1982
- 27- Dieter Haase; Nelu Spiratos; Carmel Jolicoeur, " Polymeric Basic Aluminium Silicate Sulphate"; U.S.A Patent 5069893,1991
- 28- William H. Redmayne, " Water treatment"; U.S.A Patent 4131545,1978
- 29- Alan B.Gancy; Christian A. Wamser, " Aqueous phosphate stabilized polyaluminium sulfate Solutions and preparation thereof"; U.S.A Patent 4284611, 1981
- 30- Hasser, Dieter; Spiratos, Nelu, " Method for producing aqueous Solutions of basic poly aluminium sulphate"; E.P Patent 0366388 A, 1989

Grupo Acideka