



SULFATO BÁSICO DE ALUMÍNIO: COAGULANTE E PRODUTO INTERMÉDIO DE SÍNTESE

A Fundación Azanza Berrueta – Acideka foi criada em 28/04/2003 com o objetivo de garantir que a inovação, o desenvolvimento e a aplicação de tecnologias beneficiem a indústria e a sociedade em geral. A publicação deste artigo tenta realizar o cumprimento do objetivo fundador da Fundação.

RESUMO

O sulfato de alumínio é um reagente utilizado nos processos de coagulação que foi substituído por sais de alumínio pré-polimerizados (policloreto de alumínio). No entanto, apesar disso, continua a ser um reagente barato que pode ser utilizado com sucesso.

A preparação de sulfato básico de alumínio melhora a eficiência do sulfato de alumínio convencional no que se refere ao intervalo ótimo de coagulação, redução da turvação, velocidade de reação em água fria, etc., e pode também ser utilizado como reagente para sintetizar o policloreto de alumínio em geral.

INTRODUÇÃO

A água potável é um bem escasso. Estima-se que apenas 0,4% da água do planeta é própria para consumo humano, pelo que é essencial investir na potabilização da água para garantir que todos têm acesso a este recurso vital. A potabilização da água é o processo através do qual a água é tratada para poder ser consumida pelos seres humanos sem representar um risco para a sua saúde (1).

O tratamento físico-químico é constituído por uma fase de coagulação, uma fase de floculação e, posteriormente, decantação e filtragem. O processo consiste em adicionar compostos para neutralizar a carga do coloide e quebrar a sua estabilidade. No primeiro passo, a coagulação, os coloides são desestabilizados pela neutralização das suas cargas, resultando na formação de partículas maiores. Posteriormente, na floculação, os coágulos são unidos para aumentar o seu volume (2,3), favorecendo a sua posterior decantação e filtragem.

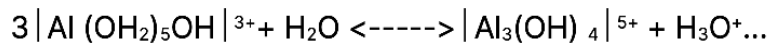
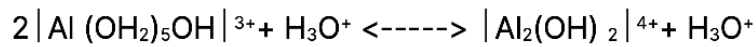
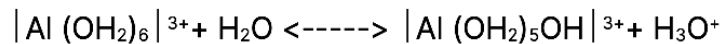
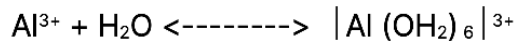
Em geral, os coagulantes podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os orgânicos são geralmente poliaminas com carga catiónica e peso molecular variável. Os coagulantes inorgânicos são baseados em sais de ferro e alumínio. No tratamento de água potável, os sais de alumínio são mais utilizados e no tratamento de águas residuais, são mais utilizados os sais de ferro (cloreto férrico, cloreto ferroso, sulfato férrico, etc.). Entre os sais de alumínio, podemos distinguir:

1. Sais simples (sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, etc.).
2. Sais pré-polimerizados (policloreto de alumínio, policlorosulfato de alumínio, etc.).

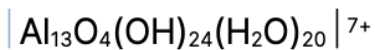
1. Sais simples: sulfato de alumínio

Trata-se de um sal simples, procedente da reação do ácido sulfúrico com o hidróxido de alumínio. A sua eficácia na coagulação depende de como e em que grau ocorre a reação de hidrólise do catião alumínio ao adicioná-lo na água a tratar. Isto significa que o tipo de água, o tempo e a temperatura de reação, etc., serão de grande importância no momento de determinar a eficácia do produto.

Este tipo de reações pode ser descrito de uma forma simples pelas seguintes equações (4-6):



O processo continuaria idealmente até obter, no processo hidrolítico mais favorável (que nunca ocorre na sua totalidade) compostos do tipo:



que são as espécies mais eficazes no processo de coagulação-floculação.

Assim, no final do processo, e em função do grau de evolução da reação de hidrólise (que dependerá da temperatura, da força iônica do meio, do tempo de reação, etc.), obtém-se um equilíbrio entre diferentes espécies, algumas das quais apresentam as melhores propriedades para o processo de coagulação, dado o seu caráter polimérico. No entanto, estas espécies não estão normalmente presentes nas condições de concentração adequadas para uma coagulação efetiva. Ou seja, o teor de espécies poliméricas é muito baixo, e as que se formam como resultado da hidrólise não são quimicamente as mais eficazes, dado que apresentam deficiências tanto no peso molecular como em concentração.

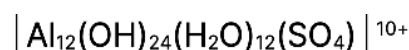
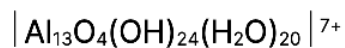
Todos estes processos estão perfeitamente descritos nas referências (7-12).

2. Sais pré-polimerizados

- 1) Policloreto de alumínio: $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$
- 2) Policlorosulfatos de alumínio: $\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_x\text{Cl}_{3n-m-2x}$

Em comparação com os sais simples, têm a vantagem de as espécies ativas já estarem pré-formadas antes de o reagente entrar em contacto com a água.

Neste tipo de reagentes, as frações ativas são do tipo:



O tipo e a quantidade de espécies ativas dependem do modo de síntese: reagentes de partida, temperatura de polimerização, etc.

As vantagens da utilização de sais pré-polimerizados podem ser resumidas da seguinte forma:

- 1) Aumento da velocidade de reação: Acelera o longo processo de formação da capa nos tanques de decantação.
- 2) Bom comportamento a baixas temperaturas: Não é necessária a aplicação de doses de reforço e não produzem efeitos pós-coagulação em condições de temperaturas extremamente baixas.
- 3) Aumento do intervalo de pH ótimo para a coagulação: Permite que, em muitas ocasiões, não seja necessária a utilização de reagentes para ajustar o pH de coagulação ou, se for necessário, seja reduzida a sua dose de utilização.

4) Aumento da velocidade e da qualidade da decantação: A formação de flóculos maiores e mais pesados permite uma maior compactação da capa formada nos tanques de decantação e um aumento na velocidade de decantação, mesmo a velocidades ascendentes elevadas. Isto permite aumentar a capacidade de tratamento da estação de tratamento de águas residuais sem modificar as suas instalações. Em muitos casos, até é eliminada a utilização de floculantes.

5) Aumento do número de filtros: É uma consequência do efeito anterior, dado que ao melhorar a qualidade da água decantada, a saturação dos filtros ocorre mais tarde.

6) Aproveitamento mais eficiente da quantidade de alumínio doseado com a consequente redução do alumínio residual na água tratada.

ENSAIO JAR TEST

Para se ter uma ideia clara das condições ótimas de aplicação dos produtos utilizados no tratamento de água potável, realiza-se uma série de ensaios em pequena escala, onde se variam as concentrações de coagulante e floculante, bem como as velocidades de agitação e os tempos previstos em cada fase, para simular o que irá ocorrer durante o processo que decorre na instalação. Para o efeito, existem equipamentos especializados para este tipo de ensaios, denominados equipamentos de jar test.

Estes aparelhos estão normalmente equipados com seis frascos, nos quais se deita um litro de água da amostra a testar. Subsequentemente, são adicionadas diferentes concentrações de coagulante em cada um dos frascos e que são submetidos a um processo de agitação controlada e, finalmente, deixa-se a decantar. Os parâmetros exatos de velocidade, tempo de decantação, etc., são ajustados de acordo com as condições da estação de tratamento de águas residuais para a qual o ensaio é realizado.

Os parâmetros típicos a determinar são a turvação, a temperatura, o pH (13,14), a velocidade de reação, a qualidade da decantação, a dimensão dos flóculos, etc. Alguns destes parâmetros são muito subjetivos, pelo que o ensaio tem uma componente qualitativa muito importante.

A Associação Americana de Saúde Pública (APHA) define a turvação como "expressão da propriedade ótica que faz com que a luz seja dispersa e absorvida em vez de ser transmitida em linha reta através da amostra" (15). A intensidade da luz dispersa aumenta com os sólidos em suspensão (16). Quando um feixe de luz passa através de água ultrapura, a trajetória da água permanece relativamente inalterada.

A Organização Mundial de Saúde (OMS 2011) afirma que os níveis de turvação da água a desinfetar devem ser <1,0 NTU (17).

A medição do parâmetro alumínio é importante porque está relacionado com o desenvolvimento ou a aceleração da doença de Alzheimer, pelo que se propõe um nível de 0,2 miligramas por litro de alumínio na água potável.

METODOLOGIA

Foram sintetizados três polissulfatos de alumínio, denominados CAL-CARB, SBA 60% e CARB-CARB. A via de síntese utilizada nestes produtos foi a basificação do sulfato de alumínio por agentes alcalinos. Existe muita literatura disponível que descreve os métodos de síntese e de estabilização, que são descritos na bibliografia (18-30) que foi utilizada como base. Dependendo do tipo de síntese, o polissulfato de alumínio obtido pode ou não apresentar problemas de estabilidade.

RESULTADOS

Quadro 1: Características dos polissulfatos de alumínio sintetizados e o sulfato de alumínio líquido.

	Polissulfatos de alumínio			Sulfato de alumínio
	SBA 60%	CAL-CARB	CARB-CARB	
Densidade a 20 °C (gr/cc)	1,3416	1,3019	1,2867	1,3223
%Al ₂ O ₃	8,21	7,95	8,16	8,00
Basicidade	55,89	53,52	62,21	5,24
% Sulfatos	17,18	16,95	15,33	23,16
pH a 20 °C	4,20	3,99	4,20	2,86

No momento de realizar o ensaio de jar test, o polissulfato de alumínio apresenta duas particularidades em relação aos sais de alumínio convencionais e ao próprio sulfato de alumínio:

1. O produto deve ser adicionado sem diluir, porque se for misturado com água, o produto hidrolisa-se rapidamente e perde eficácia.

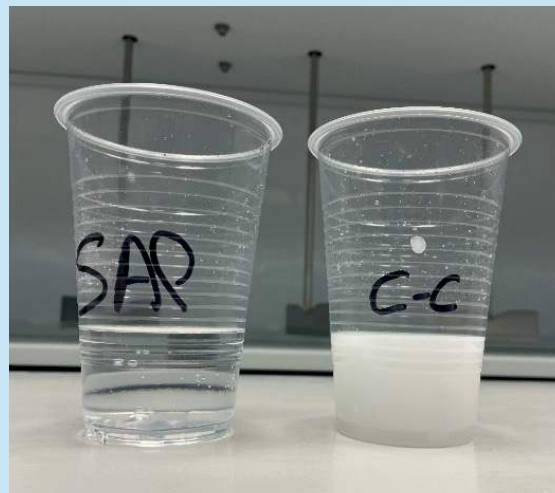


Figura 1: hidrólise de carb-carb ao preparar a amostra na forma diluída

2. Ao dosear o produto, a lâmina do equipamento de jar test deve estar em movimento, pois está comprovado que se o produto for adicionado parado, não flocula, hidrolisa-se com a água em pouco tempo e o produto não é eficaz.



Figura 2: Perda de eficácia do polissulfato na ausência de agitação

Observa-se que, se o produto for adicionado com o equipamento parado e depois colocado em funcionamento, os produtos de hidrólise permanecem em suspensão, a água a depurar adquire um aspecto leitoso e não se formam flóculos de qualidade. Ao continuar a agitação, o material precipitado desintegra-se.



Figura 3: Efeito comparativo do polissulfato de alumínio adicionado sem agitação (foto da esquerda) e com agitação (foto da direita).

Tendo em conta estas precauções, são efetuados diferentes testes de eficácia utilizando águas com turvação diferente e modificando o pH de coagulação:

1. Eficiência dos polissulfatos de alumínio comparativamente ao sulfato de alumínio líquido convencional, em função da turvação da água de entrada.

Tipo de amostra de água do rio Ebro > Turvação baixa

Características da água bruta			Condições do Jar Test		
Variável	Unidade	Valor	Tempo	Ação	RPM
Turvação	NTU	9,46	3 minutos	Agitação rápida	180
pH		7,14	10 minutos	Agitação lenta	20
Temperatura	°C	18	10 minutos	Decantação	

Realiza-se uma varredura com diferentes concentrações de sulfato de alumínio de 30 a 55 ppm, tendo sido obtida a dosagem ideal de 45 ppm.

	S Al	CARB-CARB-E	SBA 60% E	CAL-CARB-E
Dosagem (ppm)	45	45	45	45
Flóculos	*	***	***	***
Td (turvação decantada)	2,39	0,66	0,6	0,74
Tf (turvação filtrada)	0,8	0,64	0,62	0,71
Alumínio (ppb)	1250su	106	138	180

Observa-se que os polissulfatos são mais eficazes do que o sulfato de alumínio em termos de turvação, alumínio e tamanho dos flóculos. Entre os três polissulfatos, o CARB-CARB-E é ligeiramente superior em termos de tamanho do flóculo e apresenta um nível menor de alumínio residual.



Figura 4: comparação do primeiro minuto de agitação lenta de S AL (esquerda) e CARB-CARB (direita)

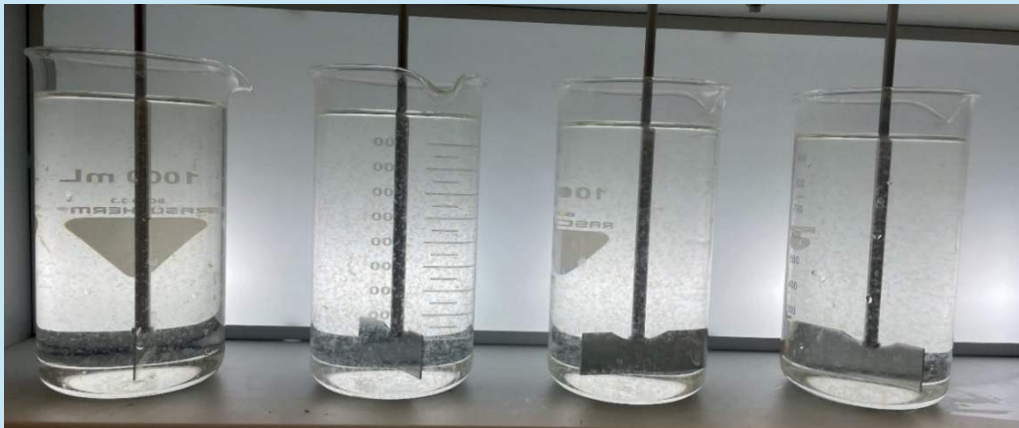


Figura 5: 20 minutos de agitação lenta.

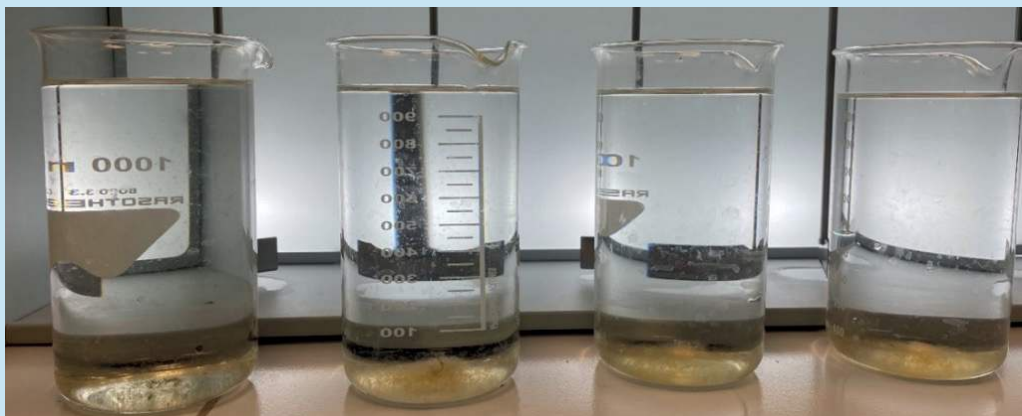


Figura 6: Decantação.

Tipo de amostra de água do rio Ebro > Turvação média

Características da água bruta			Condições do Jar Test		
Variável	Unidade	Valor	Tempo	Ação	RPM
Turvação	NTU	20,8	3 minutos	Agitação rápida	180
pH		8,38	10 minutos	Agitação lenta	20
Temperatura	°C	9	10 minutos	decantação	

Os três polissulfatos são novamente comparados com o sulfato de alumínio. Foi obtida uma dosagem ideal de 45 ppm de sulfato de alumínio.

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

Observa-se que, neste tipo de água, o CARB-CARB não é um produto válido e flocula melhor o sulfato de alumínio. O SBA 60% e o CAL-CARB apresentam uma boa coagulação-floculação e são muito mais eficazes do que o sulfato de alumínio.



Figura 7: 20 minutos de agitação lenta.

Tipo de amostra de água do rio Ebro > Turvação alta

Características da água bruta			Condições do Jar Test		
Variável	Unidade	Valor	Tempo	Ação	RPM
Turvação	NTU	60,6	3 minutos	Agitação rápida	180
pH		8,47	10 minutos	Agitação lenta	20
Temperatura	°C	10	10 minutos	Decantação	

Realiza-se uma varredura com diferentes concentrações de sulfato de alumínio, tendo sido obtida a dosagem ideal de 50 ppm

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

No primeiro minuto de agitação lenta, o SBA 60%E e o CAL-CARB-E apresentam uma qualidade de flóculo muito superior aos restantes. Após 20 minutos de agitação, o tamanho deste último continua a ser muito superior ao dos restantes. Por outro lado, o CARB-CARB não funciona corretamente porque a turvação inicial da água é elevada.



Figura 8: 10 minutos de agitação lenta



FiFigura 9: Decantação

2. Eficiência do polissulfato de alumínio CAL-CARB comparativamente ao sulfato de alumínio convencional em função do pH

O ensaio seguinte consiste em comparar o raio de ação de cada coagulante em função do pH. Por isso, a dosagem ideal do sulfato de alumínio na água correspondente é calculada sem ajustar o pH. Depois de obtido o pH ideal, procede-se a uma varredura, variando o pH da água de 10 para 3, mediante a adição de hidróxido de sódio e de ácido nítrico diluídos.

Tipo de amostra: Água do rio Ebro > Turvação baixa

Características da água bruta			Condições do Jar Test		
Variável	Unidade	Valor	Tempo	Ação	RPM
Turvação	NTU	8,44	3 minutos	Agitação rápida	180
pH		8,08	10 minutos	Agitação lenta	20
Temperatura	°C	21	10 minutos	Decantação	

SULFATO DE ALUMÍNIO											
Dosagem (ppm)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	
Amido	1	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	
Alumínio (ppb)	841	652	515	502	430	275	207	333	450	523	
Flóculo	-	-	-	-	-	*	**	**	**	**	**

A dosagem ideal do produto sem ajustar o pH é de 45 ppm e o pH da coagulação é de cerca de 6,9. Esta dosagem é tomada como referência e é efetuada uma varredura de pH.

SULFATO DE ALUMÍNIO								
PH INICIAL	8,99	8,55	8,08	7,15	6,11	4,99	3,9	3,04
Dosagem (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45
Amido (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	-	-	-
Alumínio (ppb)	*****	899 SU	287	122	186	-	-	-
pH final	8,6	8,2	7,04	6,96	5,73	4,82	3,94	3,08
Flóculo	*	*	**	***	**	-	-	-

Utilizando 45 ppm de polissulfato CAL-CARB como dosagem ideal, repete-se o mesmo ensaio anterior e obtém-se:

Observa-se que o sulfato de alumínio só é eficaz num intervalo de pH entre 7 e 6, e o polissulfato de alumínio num intervalo de pH entre 9 e 4.

CAL-CARB											
PH INICIAL	10,02	9,51	8,95	8,59	8,16	8,08	6,8	6,1	5,01	3,95	3,11
Dosagem (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Amido (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
Alumínio (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
Flóculo	*	*	**	**	***	***	***	**	**	**	*

CONCLUSÕES GERAIS:

- Confirma-se o facto de que existe uma basicidade ideal do produto que varia em função da turvação da água inicial onde vai ser utilizado. O polissulfato CARB-CARB não funciona em todas as águas testadas e a sua eficácia depende das características da água bruta: para águas com baixa turvação, o seu desempenho é muito superior ao dos restantes, obtendo-se valores satisfatórios de turvação e alumínio. Por outro lado, este produto não é eficaz quando se utiliza água bruta com elevada turvação, passando o sulfato de alumínio a ser mais eficaz. Para uma turvação baixa (< 10 ntu), a basicidade ideal é de cerca de 62%.
- O SBA 60% e o CAL-CARB têm a mesma eficácia em todos os casos, sendo sempre superiores ao sulfato de alumínio.
- Relativamente ao pH ideal para a coagulação, no caso do sulfato de alumínio, observa-se que se situa em cerca de 7 e que pequenos desvios deste valor conduzem a um aumento desproporcionado do valor do alumínio residual.
- Para além de uma grande diferença no tamanho dos flóculos, na turvação e no alumínio residual, observa-se que os polissulfatos sintetizados têm um intervalo de pH ideal mais amplo para a coagulação do que o sulfato de alumínio. Este intervalo situa-se entre 9 e 4.
- Os polissulfatos de alumínio devem ser adicionados sem diluir e em agitação porque perdem a sua funcionalidade.

BIBLIOGRAFIA:

- 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