

SULFATO BÁSICO DE ALUMINIO: COAGULANTE E INTERMEDIO DE SÍNTESIS.

La Fundación Azanza Berrueta – Acideka constituía el 28/04/2003 persigue que la innovación, desarrollo y aplicaciones de tecnologías supongan un beneficio para la industria o la sociedad en general. La publicación del presente artículo persigue el cumplimiento del fin fundacional de la Fundación.

RESUMEN

El sulfato de aluminio es un reactivo usado en procesos de coagulación que ha sido desplazado por las sales prepolimerizadas de aluminio (policloruros de aluminio). No obstante, y a pesar de esto, sigue siendo un reactivo barato que puede ser utilizado con éxito.

La preparación de sulfato básico de aluminio permite mejorar la eficiencia del sulfato de aluminio convencional en lo referente a intervalo óptimo de coagulación, disminución de turbidez, velocidad de reacción en aguas frías etc... y además puede ser utilizado como reactivo a la hora de sintetizar policloruro de aluminio en general.

INTRODUCCIÓN

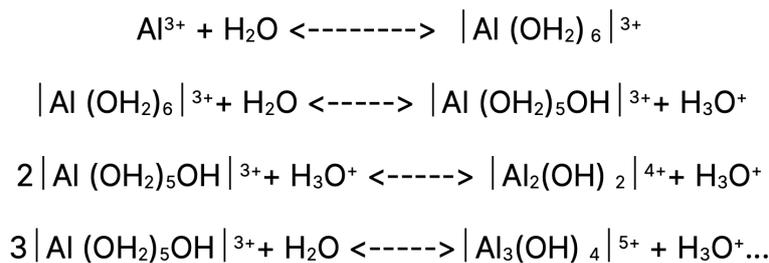
El agua potable es un bien escaso, se estima que solo el 0,4 % del agua del planeta es apta para el consumo humano, por lo tanto, es imprescindible invertir en la potabilización del agua para asegurar que todo el mundo tenga acceso a ese recurso vital. La potabilización del agua es el proceso por el cual se trata el agua para que pueda ser consumida por el ser humano sin que presente un riesgo para su salud (1). El tratamiento físico-químico consta de una fase de coagulación, otra de floculación y posteriormente decantación y filtración. El proceso consiste en adicionar compuestos para neutralizar la carga del coloide y romper su estabilidad. En el primer paso, la coagulación, se desestabilizan los coloides por neutralización de sus cargas, dando lugar a la formación de partículas de mayor tamaño. Posteriormente, en la floculación, se unen los coágulos para aumentar su volumen (2,3) favoreciendo su posterior decantación y filtración.

En general los coagulantes pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los orgánicos son generalmente poliaminas con carga catiónica y un peso molecular variable. Los coagulantes inorgánicos se basan en sales de hierro y aluminio. En el tratamiento de agua potable se utilizan más las sales de aluminio y en el tratamiento de agua residual se utilizan más las sales de hierro (cloruro férrico, cloruro ferroso, sulfato férrico etc..). Dentro de las sales de aluminio se distinguen:

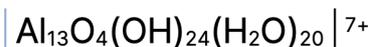
- 1.- Sales simples (sulfato de aluminio, cloruro de aluminio...).
- 2.- Sales prepolimerizadas (policloruro de aluminio, policlorosulfato de aluminio...).

1.-Sales simples: sulfato de aluminio

Se trata de una sal simple procedente de la reacción del ácido sulfúrico con el hidróxido de aluminio. Su eficacia en la coagulación depende de cómo, y en qué grado se produzca la reacción de hidrólisis del catión aluminio al adicionarlo en el agua a tratar. Esto quiere decir que el tipo de agua, tiempo y temperatura de reacción, etc.... serán de gran importancia a la hora de determinar la eficacia del producto. Este tipo de reacciones se pueden describir de una manera sencilla mediante las siguientes ecuaciones (4-6):



El proceso continuaría idealmente hasta obtenerse, en el proceso hidrolítico más favorable (que nunca se produce en su totalidad), compuestos del tipo:



que son las especies más eficaces en el proceso de coagulación-floculación.

Por lo tanto, al final del proceso, y en función del grado de avance de la reacción de hidrólisis (que dependerá de la temperatura, fuerza iónica del medio, tiempo de reacción, etc.) se obtiene un equilibrio entre distintas especies, algunas de las cuales presentan las mejores propiedades para el proceso de coagulación, dado su carácter polimérico. Sin embargo, normalmente estas especies no se presentan en las condiciones de concentración idóneas para producir una coagulación efectiva. Es decir, el contenido en especies poliméricas es muy bajo, y las que se forman como consecuencia de la hidrólisis no son químicamente las más eficaces, ya que presentan deficiencias tanto en el peso molecular como en concentración.

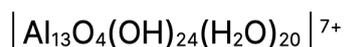
Todos estos procesos se encuentran perfectamente descritos en las referencias (7-12).

2.-Sales prepolimerizadas

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

Frente a las sales simples, tienen la ventaja de que las especies activas ya se encuentran preformadas antes de que el reactivo entre en contacto con el agua.

En este tipo de reactivos las fracciones activas son del tipo:



El tipo y cantidad de especie activa depende del modo de síntesis: reactivos de partida, temperatura de polimerización etc....

Las ventajas de utilización de sales prepolimerizadas se resume en:

- 1)- Aumento de la velocidad de reacción: Acelera el largo proceso de generación de manto en los decantadores.
- 2)- Buen comportamiento a bajas temperaturas: No es necesario la aplicación de dosis de refuerzo y no produce efectos de post-coagulación en condiciones extremas de baja temperatura.
- 3)- Aumento del intervalo de pH óptimo de coagulación: Permite que en muchas ocasiones no haga falta el

uso de reactivos para ajustar el pH de coagulación, o si es necesario se reduzca la dosis de uso de estos.

4)- Aumento de la velocidad y calidad de la decantación: La formación de flóculos de mayor tamaño y peso permite una mayor compactación del manto que se forma en los decantadores, y un aumento en la velocidad de decantación, incluso con altas velocidades ascensionales. Esto permite aumentar la capacidad de tratamiento de la planta depuradora sin modificar sus instalaciones. En muchos casos se llega a eliminar incluso el uso de floculantes.

5)- Aumento de las carreras de filtros: Es una consecuencia del efecto anterior, ya que al mejorar la calidad del agua decantada, la saturación de los filtros se produce más tarde.

6)- Aprovechamiento más eficaz de la cantidad de aluminio dosificado con la consiguiente reducción del aluminio residual en el agua tratada.

ENSAYO JAR TEST

Con la finalidad de tener una idea clara de las condiciones óptimas de operación de los productos utilizados en el tratamiento del agua potable, se realizan una serie de pruebas a pequeña escala, donde se van variando las concentraciones del coagulante y floculante, así como las velocidades de agitación y los tiempos previstos en cada etapa, a fin de simular lo que ocurrirá durante el proceso que ocurre en planta. Para ello hay equipos especializados para realizar este tipo de pruebas, llamados equipos de jar test. Por lo general estos equipos están provistos de seis jarras, en las que se vierte un litro de agua de la muestra a evaluar. Posteriormente se añade en cada uno de los vasos concentraciones distintas de coagulante, se somete a un proceso de agitación controlada y finalmente se deja decantar. Los parámetros exactos de velocidad, tiempo de decantación etc... se ajustan en función de las condiciones de la depuradora para la cual se realiza en ensayo.

Los parámetros típicos a determinar son turbidez, temperatura, pH (13,14), velocidad de reacción, calidad de decantación, tamaño de flóculo etc... Algunos de estos parámetros son muy subjetivos, por lo que el ensayo tiene una componente cualitativa muy importante.

La Asociación Estadounidense de Salud Pública (APHA) define la turbidez como “expresión de la propiedad óptica que hace que la luz se disperse y absorba en lugar de transmitirse en línea recta a través de la muestra” (15). La intensidad de la luz dispersa aumenta con los sólidos en suspensión (16). Cuando un haz de luz pasa a través del agua ultrapura, el camino del agua permanece relativamente inalterado.

La Organización Mundial de la Salud (OMS 2011) establece que los niveles de turbidez del agua a desinfectar deben ser <1.0 NTU. (17)

La medición del parámetro aluminio es importante debido a que éste se relaciona con el desarrollo o aceleración de la enfermedad de Alzheimer, por ello se propone un nivel de 0.2 miligramos por litro de aluminio en el agua potable.

METODOLOGÍA

Se han sintetizado tres polisulfatos de aluminio, denominados CAL-CARB, SBA 60% y CARB-CARB. La ruta de síntesis utilizada en estos productos ha sido la basificación del sulfato de aluminio mediante agentes alcalinos. Hay mucha literatura disponible que describe tanto métodos de síntesis como de estabilización, los cuales se encuentran descritos en la bibliografía (18-30) que se han utilizado como base. En función del tipo de síntesis el polisulfato de aluminio que se obtiene puede presentar o no problemas de estabilidad.

RESULTADOS

Tabla 1: Características de los polisulfatos de aluminio sintetizados y el sulfato de aluminio líquido.

	Polisulfatos de aluminio			Sulfato de aluminio
	SBA 60%	CAL-CARB	CARB-CARB	
Densidad 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
Basicidad	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

A la hora de realizar el ensayo de jar test el polisulfato de aluminio presenta dos peculiaridades frente a las sales convencionales de aluminio y el propio sulfato de aluminio:

1.- El producto debe adicionarse sin diluir, ya que si se mezcla con agua el producto se hidroliza rápidamente y pierde eficiencia.

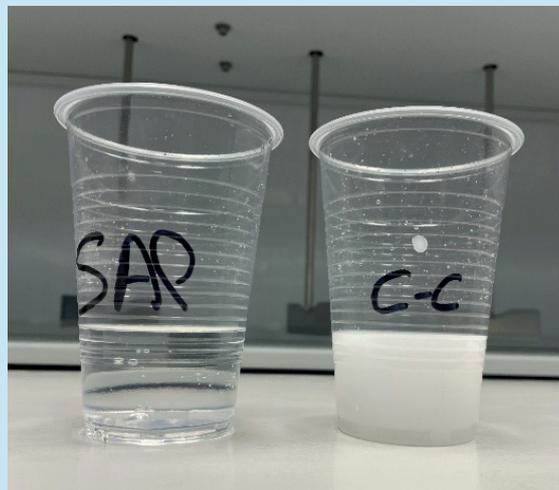


Figura 1: hidrolización del carb-carb al preparar la muestra en forma diluida

2.- A la hora de dosificar el producto, el aspa del equipo de jar test tiene que estar en movimiento, debido a que se ha comprobado que si se añade en parado no flocula, se hidroliza con el agua en un tiempo corto y el producto no es efectivo.



Figura 2: Pérdida de efectividad del polisulfato en ausencia de agitación

Se observa que, si se añade el producto con el equipo parado y posteriormente se pone en marcha, los productos de hidrólisis se mantienen en suspensión, el agua a depurar toma un aspecto lechoso y no se forman flóculos de calidad. Al continuar la agitación, la materia precipitada se disgrega.



Figura 3: Efecto comparativo del polisulfato de aluminio añadido sin agitación (foto izqda.) y con agitación (foto derecha).

Teniendo en cuenta estas precauciones se realizan distintos ensayos de eficiencia usando aguas de distinta turbidez y modificando el pH de coagulación:

1.- Eficiencia de los polisulfatos de aluminio frente al sulfato de aluminio líquido convencional, en función de la turbidez del agua de entrada.

Tipo de muestra: Agua del Ebro > Turbidez baja

Características del agua bruta		
Variable	Unidad	Valor
Turbidez	NTU	9,46
pH		7.14
Temperatura	°C	18

Condiciones del Jar-Test		
Tiempo	Acción	RPM
3 minutos	Agitación rápida	180
10 minutos	Agitación lenta	20
10 minutos	Decantación	

Se hace un barrido a diferentes concentraciones de sulfato de aluminio de 30 a 55 ppm, obteniéndose que la dosis óptima es 45 ppm.

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

Se observa que los polisulfatos son más eficientes que el sulfato de aluminio en cuanto a turbidez, aluminio y tamaño de flóculos. Entre los tres polisulfatos, el CARB-CARB-E es ligeramente superior en cuanto a tamaño de floculo, y presenta menor nivel de aluminio residual.



Figura 4: primer minuto de agitación lenta comparación S AL (izquierda) y CARB-CARB (derecha)



Figura 5: 20 minutos de agitación lenta

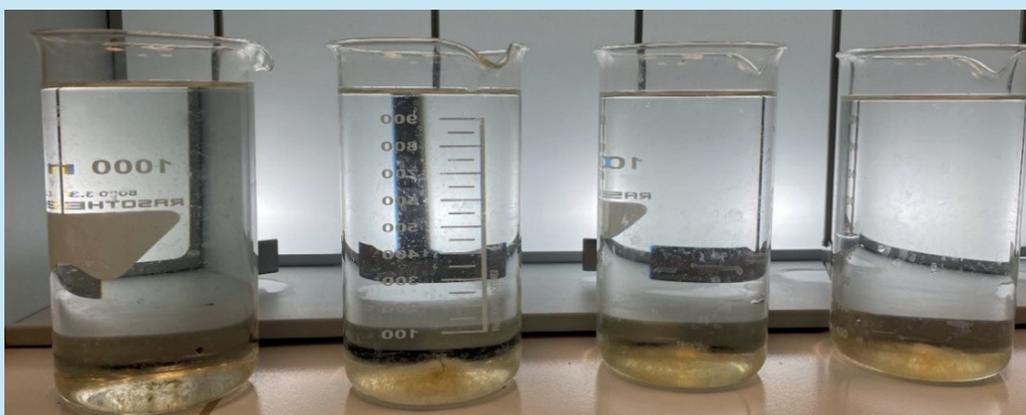


Figura 6: Decantación

Tipo de muestra agua del Ebro > Turbidez media

Características del agua bruta			Condiciones del Jar-Test		
Variable	Unidad	Valor	Tiempo	Acción	RPM
Turbidez	NTU	20.8	3 minutos	Agitación rápida	180
pH		8.38	10 minutos	Agitación lenta	20
Temperatura	°C	9	10 minutos	decantación	

Se vuelven a comparar los tres polisulfatos con el sulfato de aluminio. Obteniéndose una dosis optima de 45 ppm de sulfato de aluminio.

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

Se observa que, en este tipo de agua, el CARB-CARB no es un producto válido y flocula mejor el sulfato de aluminio. El SBA 60% y CAL-CARB presentan una buena coagulación-floculación y son mucho más efectivos que el sulfato de aluminio.



Tipo de muestra agua del Ebro > Turbidez alta

Características del agua bruta			Condiciones del Jar-Test		
Variable	Unidad	Valor	Tiempo	Acción	RPM
Turbidez	NTU	60,6	3 minutos	Agitación rápida	180
pH		8,47	10 minutos	Agitación lenta	20
Temperatura	°C	10	10 minutos	Decantación	

Se hace un barrido a diferentes concentraciones de sulfato de aluminio, obteniéndose que la dosis optima es 50 ppm.

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

En el primer minuto de agitación lenta SBA 60%E y CAL-CARB-E presentan una calidad de flóculo muy superior al resto. A los 20 minutos de agitación el tamaño de éste sigue siendo muy superior al resto. En cambio, el CARB-CARB como la turbidez inicial del agua es elevada no funciona adecuadamente.



Figura 7: 20 minutos de agitación lenta.



Figura9: Decantación

2.- Eficiencia del polisulfato de aluminio CAL-CARB frente al sulfato de aluminio convencional en función del pH.

El siguiente ensayo consiste en comparar el rango de actuación de cada coagulante en función del pH. Por ello se calcula la dosis óptima del sulfato de aluminio en el agua correspondiente sin ajustar el pH. Una vez obtenido el pH óptimo, se realiza un barrido variando el pH del agua de 10 a 3, mediante la adición de hidróxido sódico y ácido nítrico diluídos.

Tipo de muestra: Agua del Ebro > Turbidez baja

Características del agua bruta		
Variable	Unidad	Valor
Turbidez	NTU	8,44
pH		8,08
Temperatura	°C	21

Condiciones del Jar-Test		
Tiempo	Acción	RPM
3 minutos	Agitación rápida	180
10 minutos	Agitación lenta	20
10 minutos	Decantación	

SULFATO DE ALUMINIO										
Dosis (ppm)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Almidón	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
Aluminio (ppb)	841	652	515	502	430	275	207	333	450	523
Flóculo	-	-	-	-	-	*	**	**	**	**

La dosis óptima del producto sin ajustar el pH es 45 ppm y el pH de la coagulación está torno a 6.9. Se toma esa dosis como referencia y se realiza un barrido de pH.

SULFATO DE ALUMINIO										
PH INICIAL	8,99	8,55	8,08	7,15	6,11	4,99	3,9	3,04		
Dosis (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45		
Almidón(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	-	-	-		
Aluminio (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 como dosis óptima del polisulfato CAL-CARB 45 ppm, se repite el mismo ensayo anterior y se obtiene:

Se observa que el sulfato de aluminio solo es efectivo en un rango de pH

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
Dosis (ppm)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Almidón(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
Aluminio (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	*	*	**	**	***	***	***	**	**	**	*

comprendido entre 7 y 6, y el polisulfatos de aluminio tiene un rango entre 9 y 4.

CONCLUSIONES GENERALES:

- Se confirma el hecho de que existe una basicidad óptima de producto que varía en función de la turbidez del agua inicial donde se va a utilizar. El polisulfato CARB-CARB no funciona en todas las aguas probadas y su eficiencia depende de las características que presente el agua bruta: para aguas con una turbidez baja su comportamiento es muy superior al resto obteniéndose unos valores de turbidez y aluminio satisfactorios. En cambio, este producto cuando se utiliza un agua bruta de alta turbidez, no es eficiente, y el sulfato de aluminio pasa a ser más efectivo. Para baja turbidez (< 10 ntu) la basicidad óptima se encuentra en torno al 62 %.
- EL SBA 60% y el CAL-CARB tienen la misma eficiencia en todos los casos, siendo superiores siempre al sulfato de aluminio.
- En cuanto al pH óptimo de coagulación, en el caso del sulfato de aluminio se observa que se encuentra en torno a 7, y pequeñas desviaciones de este valor producen un aumento desmesurado en el valor del aluminio residual.
- Además de constatar una gran diferencia en cuanto a tamaño de flóculo, turbidez y aluminio residual, se observa que los polisulfatos sintetizados tienen mayor rango de pH óptimo de coagulación que el sulfato de aluminio. Este rango encuentra comprendido entre 9 y 4.
- Los polisulfatos de aluminio se deben añadir sin diluir y en agitación debido a que pierden su funcionalidad.

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