

## **II-459 - REMOÇÃO DE OXIÂNIONS DE ARSÊNIO A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE PREPARADO POR MEIO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE DERIVADO DE CELULOSE**

**Luisa Cardoso Maia<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Mestre e Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

**Francine Tatiane Rezende de Almeida**

Química Industrial pela UFOP. Mestre e Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

**Leandro Vinícius Alves Gurgel**

Químico industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Doutor em Ciências (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo (USP). Professor associado da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), trabalhando nas áreas de adsorção de metais tóxicos e corantes industriais usando celulose modificada quimicamente e produção de bioetanol a partir de biorresíduos.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Ouro Preto – Ouro Preto - MG - CEP: 35400-000 - Brasil - e-mail: luisacardosomaia@gmail.com

### **RESUMO**

A intensificação das atividades industriais atrelada à disponibilidade natural de alguns elementos tóxicos em solos e águas tem ocasionado sérios danos ambientais, destacando-se a contaminação de corpos d'água por elementos de conhecida toxicidade, como o arsênio. A exposição a águas contaminadas por arsênio está intrinsecamente relacionada a dermatites, problemas cardíacos, cânceres, intoxicações e outras doenças. Com isso, diversas técnicas de remoção de arsênio vêm sendo aplicadas, ressaltando-se a adsorção como uma das técnicas mais utilizadas. Diversos materiais adsorventes vêm sendo utilizados para promover a remoção de oxiânions, sendo a celulose e seus derivados materiais promissores a serem utilizados para este fim. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar o potencial de aplicação de um material adsorvente preparado a partir de derivado de celulose quimicamente modificado para adsorção de elementos tóxicos. Para tal, realizou-se a modificação química de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) utilizando dianidrido do EDTA como agente complexante, com posterior formação de complexos entre íons de Fe(III) e os grupos carboxilato introduzidos na estrutura do suporte sólido modificado, favorecendo a quimiossorção de arsênio. Os resultados dos estudos de adsorção demonstraram que o material foi capaz de apresentar um bom carregamento de Fe(III), no entanto, o grupo ácido carboxílico neutralizou completamente o Fe(III), não havendo a quimiossorção de arsênio, ao contrário do esperado. Provavelmente isso se deve à alta estabilidade do complexo formado entre o EDTA e o Fe(III), não deixando sítios de adsorção ativos no material após o carregamento. Com isso, não foi possível produzir um material capaz de adsorver oxiânions de arsênio, porém, ressalta-se que o material proposto pode ser utilizado para fins de adsorção de cátions metálicos em água e efluentes, considerando a elevada afinidade do EDTA e a maioria dos cátions metálicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, celulose modificada, dianidrido do EDTA, elementos tóxicos.

### **1 INTRODUÇÃO**

Com a intensificação das atividades industriais e o consequente aumento na geração de efluentes contendo elementos tóxicos foram ocasionados diversos problemas ambientais, destacando-se a contaminação de corpos d'água pelo lançamento de efluentes contendo metais e ametais como o arsênio, cuja toxicidade é notória.

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por arsênio representa um grande gargalo em nível mundial, tendo em vista os efeitos deletérios decorrentes da exposição a arsênio, bem como à ausência de

técnicas eficazes que sejam capazes de promover a remoção concomitante de As(III) e As(V), formas mais comumente encontradas na água.

Segundo o United Nations Children's Fund (UNICEF, 2013), cerca de 70 países apresentam a ocorrência de contaminação de águas subterrâneas por fontes naturais de arsênio, afetando mais de 140 milhões de pessoas. Trata-se de um problema que afeta diversos países, considerando que se refere a um elemento carcinogênico para seres humanos e outros organismos vivos, apresentando uma elevada toxicidade (NRC, 1999; QIU e ZHENG, 2007; WATANABE e HIRANO, 2013).

Em virtude disso, as legislações ambientais vêm se tornando cada vez mais rigorosas em relação aos valores máximos admissíveis de elementos tóxicos como o arsênio, justificando-se a relevância do desenvolvimento de trabalhos a respeito de técnicas eficazes para remoção de tais elementos. Nesse sentido, o processo de adsorção surge como uma das técnicas mais utilizadas para promover a remoção de oxiânions de arsênio, seja pelo fato de se tratar de uma técnica de comprovada eficácia ou até mesmo pela flexibilidade operacional que este processo possibilita ao sistema de tratamento de águas ou efluentes industriais (FUN e WANG, 2011; KYZAS et al., 2015).

Diversos estudos vêm sendo realizados ao longo dos últimos anos visando o desenvolvimento de novos adsorventes, destacando-se a celulose como um material promissor a ser utilizado para adsorver elementos tóxicos. Dentre as vantagens, ressalta-se o baixo custo, grande disponibilidade, facilidade de modificação estrutural e por se tratar de um material renovável (KARNITZ JÚNIOR, GURGEL e GIL, 2010).

A elevada afinidade entre arsênio e ferro é notoriamente comprovada, surgindo como uma possibilidade de aplicação (CHANDA, O'DRISCOLL e REMPEL, 1998; GHIMIRE, 2003; CUMBAL e SENGULPTA, 2005; FAGUNDES et al., 2008; GUPTA, CHAUHAN e SANKARARAMAKRISHNAN, 2009; ZHAO et al., 2009; LAKOVLEVA et al., 2016), uma vez que favorece o processo de adsorção por meio de quimiossorção, onde a espécie de arsênio é adsorvida e, posteriormente modificada na superfície do material.

Amparado sobre esse preceito, o presente trabalho visa à produção de um novo adsorvente a partir de um material renovável para remoção concomitante de As(III) e As(V) a partir de soluções aquosas. Para isso, pretende-se avaliar a modificação química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) com dianidrido do EDTA (EDTAD) e posterior formação de complexos estáveis com íons de Fe(III) na estrutura do suporte sólido para favorecer a adsorção das espécies de arsênio.

## **2 OBJETIVO**

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de aplicação de um material adsorvente inédito preparado a partir de um derivado de celulose quimicamente modificado para a adsorção de oxiânions de arsênio em soluções aquosas, águas ou efluentes industriais. Para tal, foi realizada a modificação química do derivado de celulose (HPMC) utilizando o agente complexante dianidrido do EDTA contendo Fe(III) complexado para promover a quimiossorção de íons de arsênio.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente trabalho visou avaliar a aplicação de um novo material adsorvente preparado a partir da modificação química da hidroxipropilmetilcelulose usando dianidrido do EDTA para posterior complexação de íons metálicos de Fe(III) na estrutura do adsorvente, favorecendo a adsorção de espécies de arsênio. Para tal, o trabalho foi composto de cinco etapas principais, sendo elas: (i) síntese do novo material; (ii) caracterização do novo material adsorvente; (iii) complexação de íons metálicos de Fe(III) na estrutura do adsorvente preparado e (iv) estudo da adsorção de oxiânions de arsênio em batelada em soluções aquosas sintéticas.

### 3.1 Modificação química do derivado de celulose

#### ○ Síntese de dianidrido do EDTA

Primeiramente, realizou-se a síntese do dianidrido de EDTA para posterior modificação da HPMC. Para síntese do EDTAD foi necessário sintetizar o EDTA tetrácido utilizando o procedimento descrito por Capretta, Maharaj e Bell (1995), que consiste na dissolução de 20,0 g de EDTA dissódico em 350 mL de água Milli-Q, procedendo-se com o gotejamento de ácido clorídrico (HCl) concentrado sob agitação magnética da solução até que ocorra a precipitação do EDTA tetrácido. O sólido formado foi separado por filtração a vácuo, lavado e seco em estufa a 105°C durante 2 h. Após isso, foi realizada a purificação dos solventes a serem utilizados na síntese do dianidrido de EDTA. Para tal, realizou-se a destilação fracionada da piridina e a preparação da *N,N*-Dimetilformamida (DMF) e éter etílico anidro por meio do uso de peneira molecular 3Å seca em mufla à 150°C por 2 h.

Para a síntese do dianidrido de EDTA, utilizou-se um sistema constituído de balão de fundo redondo de 250 mL conectado a um condensador de bolas, sendo aquecido em banho de óleo e colocado sob uma chapa aquecedora. No balão de fundo redondo foram adicionados 18,0 g de EDTA tetrácido, 31 mL de piridina anidra e 24 mL de anidrido acético. A solução foi mantida sob agitação a 300 rpm e a 65°C durante 24 h. Posteriormente, o sólido formado foi filtrado, lavado e seco sob pressão reduzida em estufa a vácuo. O dianidrido do EDTA foi caracterizado utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### ○ Modificação da HPMC usando dianidrido do EDTA

A introdução do EDTAD nas fibras de HPMC foi realizada utilizando-se 300 mg de derivado de celulose seco em um balão de fundo redondo, adicionando-se 1,5 g EDTAD (cinco equivalentes em massa) e 21 mL de DMF anidra. A suspensão foi mantida sob agitação a 300 rpm e a 75°C durante 24 h. A HPMC modificada foi separada por filtração e lavada com DMF, etanol 95% e acetona, sendo seca a 85°C por 1 h em estufa e armazenado em dessecador. O material modificado foi caracterizado por meio da técnica de FTIR.

### 3.2 Estudo de adsorção

Primeiramente, realizou-se um estudo exploratório de adsorção de níquel com o intuito de avaliar a capacidade de adsorção do material modificado, visando, com isso, adsorver cátions metálicos semelhantes ao ferro. Os ensaios foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 20 mg de adsorvente (HPMC modificada quimicamente com dianidrido do EDTA) e 100 mL de solução aquosa de  $\text{Ni}^{2+}$  50 mg L<sup>-1</sup>, com um pH da solução de 5,5. A solução foi agitada a 130 rpm e a temperatura ambiente (25°C) em incubadora com agitação orbital durante 5 horas. Após isso, realizou-se a filtração da solução utilizando-se papel filtro faixa preta para a quantificação da concentração de níquel por meio da técnica de *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (FAAS) - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama.

De posse dos resultados exploratórios de adsorção de níquel, realizou-se o carregamento de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do material adsorvente. Para isso, priorizou-se a avaliação da variável pH ( $\leq 3$  para evitar a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) da solução aquosa, adotando-se o pH de 1,6 e 3,0 para realização dos ensaios. A solução de ferro foi preparada utilizando-se uma solução de cloreto férrico com pH ajustado conforme citado anteriormente.

Os ensaios de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  foram realizados utilizando-se 20 mg de material, 100 mL de solução de  $\text{Fe}^{3+}$  50 mg L<sup>-1</sup> e um tempo de agitação de 4 horas. Após o carregamento de ferro, o adsorvente foi lavado com água Milli-Q e seco em estufa a vácuo à 70°C durante 2 horas. Posteriormente, foi determinada a capacidade de adsorção do material utilizando-se a técnica de FAAS.

Por fim, os derivados de celulose modificados quimicamente foram utilizados para fins de adsorção de oxianions de arsênio. Os ensaios exploratórios de adsorção foram realizados utilizando-se 20 mg de adsorvente carregado de  $\text{Fe}^{3+}$  e 100 mL de solução sintética de  $\text{As}(\text{V})$  50 mg L<sup>-1</sup> em pH de 6,0. A solução foi agitada a 130 rpm e a temperatura ambiente (25°C) em incubadora com agitação orbital durante 12 horas, visando, com isso, possibilitar a adsorção dos oxianions. Após isso, realizou-se a filtração da solução utilizando-se papel filtro adequado para a quantificação da concentração de arsênio por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

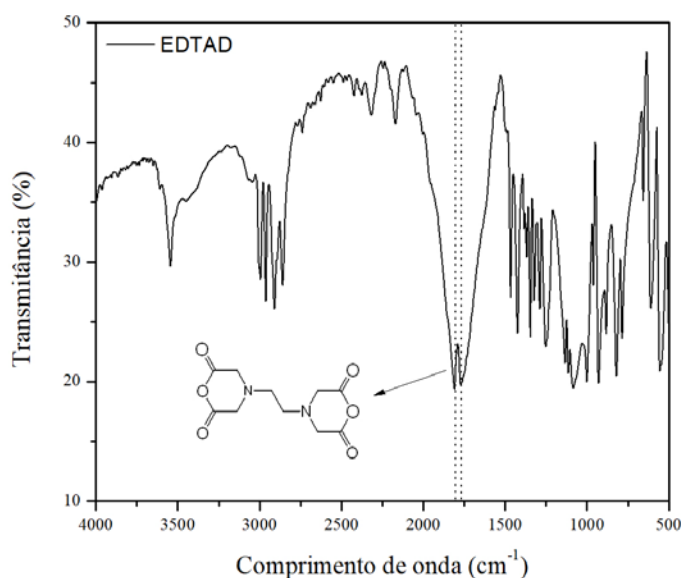
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Modificação química do derivado de celulose

Conforme já mencionado, primeiramente realizou-se a síntese do agente complexante dianidrido do EDTA para posterior modificação do derivado de celulose com tal material. Os resultados de caracterização do dianidrido do EDTA demonstraram a efetividade do método empregado para a síntese do material, caracterizando o grupo funcional anidrido.

#### ○ Síntese do dianidrido do EDTA

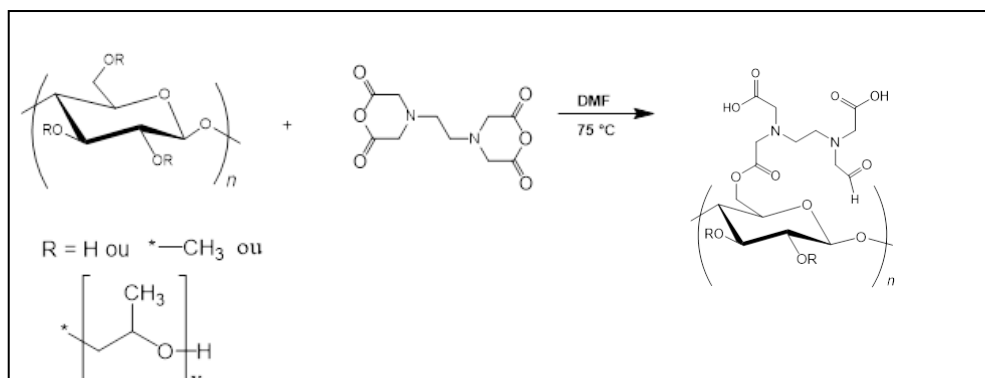
A síntese do dianidrido do EDTA foi avaliada por meio da espectroscopia na região do infravermelho, de maneira que o espectro do dianidrido do EDTA é apresentado pela Figura 1. O espectro apresenta o aparecimento de duas bandas próximas a  $1810\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizam a formação do dianidrido do EDTA. O grupo funcional anidrido gera duas absorções na região da ligação C=O em razão dos modos de estiramento assimétrico e simétrico. Com isso, foi possível perceber a presença de uma banda de estiramento assimétrico de grupos carbonila de anidrido de ácido carboxílico em  $1807\text{ cm}^{-1}$  e uma banda de estiramento simétrico de grupos carbonila em  $1772\text{ cm}^{-1}$ . Além da posição característica, a forma e a intensidade dessa banda são características da ligação C=O (SILVERSTEIN et al., 2005).



**Figura 1 – Espectro na região do infravermelho de dianidrido do EDTA**

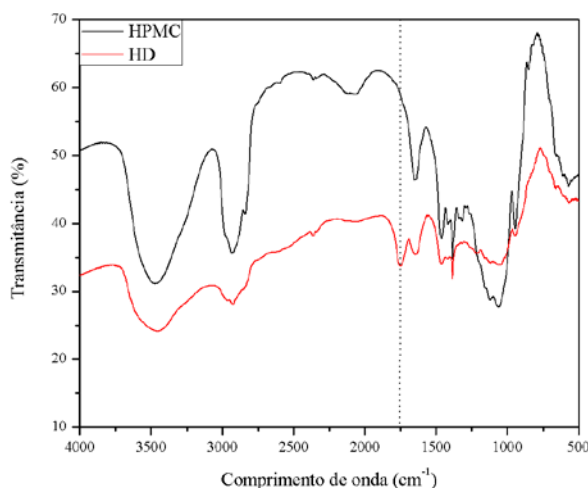
#### ○ Modificação da HPMC usando dianidrido do EDTA

A Figura 2 apresenta a rota química proposta para a síntese do novo material adsorvente em questão, sendo este baseado na modificação química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) utilizando dianidrido do EDTA como agente complexante, com posterior formação de complexos entre íons de Fe(III) e os grupos carboxilato introduzidos nas estruturas dos suportes sólidos modificados.



**Figura 2 – Representação esquemática da síntese do material**

O espectro da HPMC e da HPMC modificada com dianidrido do EDTA, denominada HD, são apresentados na Figura 2. A comparação entre os espectros da HPMC com o novo material (HD) demonstra claramente que a modificação química da HPMC ocorreu, uma vez que surgiram novas bandas de absorção, tal como a absorção na banda de  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de estiramentos assimétricos de carbonila ( $\text{C=O}$ ) de ácido carboxílico (SILVERSTEIN et al., 2005).



**Figura 3 – Espectro na região do infravermelho da HPMC e da HD (modificado quimicamente usando dianidrido do EDTA)**

Estudos demonstraram que a modificação química de materiais a base de celulose por meio da introdução de grupos funcionais adequados na estrutura do suporte sólido faz com que ocorra a melhoria na capacidade de adsorção de elementos tóxicos (STEFANCICH, DELBEN e MUZZARELLI, 1994). O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é reconhecidamente um poderoso agente complexante, formando complexos de elevada estabilidade com os íons metálicos em fase homogênea (JILAL et al., 2018).

A introdução do dianidrido de EDTA (EDTAD) na estrutura de derivados da celulose ocorre por meio da reação de esterificação entre os grupos hidroxila presentes nesses suportes sólidos e as funções anidrido de ácido carboxílico do EDTAD, funcionalizando-o e possibilitando a formação de complexos estáveis em fase heterogênea com íons férricos, por exemplo.

#### 4.2 Estudo de adsorção

Após isso, foram realizados estudos exploratórios de adsorção de níquel com o intuito de avaliar o potencial de inserção de  $\text{Fe}^{3+}$  complexado na estrutura do adsorvente. Os resultados dos ensaios exploratórios indicaram uma capacidade de adsorção ( $q$ ) de  $55,13 \text{ mg g}^{-1}$  utilizando-se as seguintes condições: 20 mg de adsorvente, 100 mL de solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $50 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5,0 e agitação de 130 rpm durante 6 horas. Em seu estudo, Jilal et

al. (2018) obteve uma capacidade média de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em torno de  $45 \text{ mg g}^{-1}$  utilizando-se hidroxietil celulose (HEC) modificada quimicamente com EDTA. Para tal, os mesmos autores utilizaram condições semelhantes, sendo elas: solução aquosa  $\text{Cu}^{2+}$   $60 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 6,0 e tempo de contato de 30 minutos.

Tal resultado foi utilizado para corroborar a efetividade da modificação química proposta, demonstrando o potencial do material para fins do carregamento de ferro. Os resultados obtidos nos ensaios exploratórios demonstraram uma considerável capacidade de adsorção de cátions metálicos como níquel e ferro, corroborando para a obtenção de um bom carregamento de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do material utilizando-se uma solução com pH ajustado em 3,0. Nessa condição, foi possível obter uma capacidade de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  de  $62,35 \text{ mg g}^{-1}$  (Tabela 1), de maneira que esperava-se que, com isso, houvesse um favorecimento da adsorção dos oxianions de arsênio.

**Tabela 1: Ensaios exploratórios de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$**

pH	Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Desvio padrão
1,6	20,70	1,46
3,0	62,35	3,57

Após o carregamento de ferro na melhor condição (pH 3,0), foram realizados ensaios de adsorção de As(V). Os resultados indicaram que o material contendo  $\text{Fe}^{3+}$  complexado não foi capaz de promover a adsorção de oxianions de arsênio. Acredita-se que isso se deva à elevada estabilidade do complexo formado entre o EDTA e o átomo de Fe(III), não deixando cargas sem neutralização para que o ferro pudesse ter ligantes cloreto para suprir a deficiência de elétrons, o que é tratado no artigo de Anirudhan (2011).

Dessa maneira, ressalta-se que tal resultado não inviabiliza a rota proposta para síntese do adsorvente proposto, considerando que o mesmo foi capaz de apresentar consideráveis valores de capacidade de adsorção de cátions metálicos. Porém, demonstra que o complexo formado entre os íons de Fe(III) e os grupos carboxilato introduzidos na estrutura do suporte sólido a base de celulose não favoreceu a quimiossorção de oxianions de arsênio, resultado este também relevante.

## CONCLUSÕES

Diante do exposto, as principais contribuições oriundas deste trabalho se fundam no avanço ambiental e tecnológico advindos da aplicação de um novo material adsorvente para remoção de elementos contaminantes presentes em águas e efluentes industriais, material este desenvolvido por meio de fontes renováveis e amplamente disponíveis no país. Os resultados exploratórios indicaram que foi possível produzir um material com boas capacidades de adsorção de cátions metálicos, corroborando para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes eficazes e eficientes na remoção de elementos como níquel, por exemplo.

Os ensaios exploratórios de adsorção de As(V) demonstraram que o material foi capaz de apresentar um bom carregamento de Fe(III), no entanto, o grupo ácido carboxílico neutralizou completamente os íons de Fe(III), não havendo cloretos para trocar com as espécies aniônicas de arsênio em decorrência da alta estabilidade do complexo formado entre o EDTA e o Fe(III).

## AGRADECIMENTOS

À Capes, CNPq, FAPEMIG e à Propp/Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelo apoio ao trabalho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANIRUDHAN, T.S.; SENAN, P.; SUCHITHRA, P.S. Evaluation of Iron(III)-Coordinated Amino-Functionalized Poly(Glycidyl Methacrylate)-Grafted Cellulose for Arsenic(V) Adsorption from Aqueous Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 220, n. 1-4, p. 101-116, 2011.
2. ALMEIDA, F.T.R. Adsorção de cátions metálicos e oxiníons em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana. Ouro Preto, 2014. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb)-Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
3. CAPRETTA, A., MAHARAJH, R.B., BELL, R.A. Synthesis and characterization of cyclomaltoheptaose-based metal chelants as probes for intestinal permeability. *Carbohydrate Research*, v. 267, p. 49-63, 1995.
4. CUMBAL, L., SENGUPTA, A.K. arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6508-6515, 2005.
5. CHANDA, M., O'DRISCOLL, K.F., REMPEL, G.L. Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form: II. Iminodiacetic chelating resin CHELEX 100. *Reactive Polymers*, v. 8, p. 85-95, 1988.
6. FAGUNDES, T., BACHMANN, A.W.L., TOMAZ, H.S.O., RODRIGUES, C.A. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro-III reticulada. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1305-1309, 2008.
7. FUN, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.G
8. UPTA, A., CHAUHAN, V.S., SANKARARAMAKRISHNAN, N. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, v. 43, n. 15, p. 3862-3870, 2009.
9. GHIMIRE, K.N., INOUE, K., YAMAGUCHI, H., MAKINO, K., MIYAJIMA, T. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, v. 37, p. 4945-4953, 2003.
10. JILAL, I., BARKANY, S.E., BAHARI, Z., SUNDMAN, O., IDRISSE, A.E., ABOUSALAMA, M., ROMANE, A., ZANNAGUI, C., AMHAMDI, H. New quaternized cellulose based on hydroxyethyl cellulose (HEC) grafted EDTA: Synthesis, characterization and application for Pb(II) and Cu(II) removal. *Carbohydrate Polymers*, v. 180, p. 156-167, 2018
11. KARNITZ JÚNIOR, O., GURGEL, L.V.A., GIL, L.F. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 184-191, 2010.
12. KYZAS, G.Z., BIKIARIS, D.N. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. *Marine Drugs*, v. 13, p. 312-337, 2015.
13. LAKOVLEVA, E., MAYDANNIK, P., IVANOVA, T.V., SILLANPÄÄ, M., TANG, W.Z., MÄKILÄ, E., SALONEN, J., GUBAL, A., GANEEV, A.A., KAMWILAIK, K., WANG, S. Modified and unmodified low-cost iron-containing solid wastes as adsorbents for efficient removal of As(III) and As(V) from mine water. *Journal of Cleaner Production*, v. 133, p. 1095- 1104, 2016.
14. NRC. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Arsenic in Drinking Water. The National Academies Press, Washington D. C., 1999, 330 p.
15. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T. C. Carboxylic acid and amines. In: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Danvers: Clearance Center. 2005. p. 96- 102.
16. STEFANCICH, S., DELBEN, F., MUZZARELLI, R. Interaction of soluble chitosans with dyes in water. I. Optical evidence. *Carbohydrate Polymers*, v. 24, n. 1, p. 17-23, 1994.
17. QIU, W., ZHENG, Y. Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 721-726, 2007.
18. UNICEF. The United Nations Children's Fund. Arsenic Contamination in Groundwater. Current Issues 2, New York, 2013.
19. WATANABE, T., HIRANO, S. Metabolismo arsenic and its toxicological relevance. *Archives of Toxicology*, v. 87, n. 6, p. 969-979, 2013.
20. ZHAO, Y., HUANG, M., WU, W., JIN, W. Synthesis of the cotton cellulose based Fe(III)-loaded adsorbent for arsenic(V) removal from drinking water. *Desalination*, v. 249, n. 3, p. 1006-1011, 2009.