

II-321 - REMOÇÃO DE BISFENOL A (BPA) PRESENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Washington Lima dos Santos⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Alagoas.

Maritza Montoya Urbina⁽²⁾

Professora do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues⁽³⁾

Professor do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽⁴⁾

Professora do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽⁴⁾: Av. Lourival Melo Mota, s/n, Tabuleiro dos Martins – Maceió – AL, CEP: 57072-900 – Brasil -
Tel: +55 (82) 3214-1661 - e-mail: swn@ctec.ufal.br.

RESUMO

Dentre os problemas ambientais a serem resolvidos na atualidade, pode-se destacar a qualidade da água. É crescente o monitoramento dos microcontaminantes encontrados nesse recurso. Dentre os compostos orgânicos emergentes estão os conhecidos disruptores endócrinos (DE). O bisfenol A (BPA), um dos DE fenólicos, tem sido amplamente utilizado na produção de plásticos de policarbonatos, resina epóxi e retardadores de chama como monômero importante, com grande volume de produção e comercialização, e paralelamente, causando impactos negativos aos organismos a ele expostos. Nesse contexto, com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento de métodos de controle da emissão dessa substância, este estudo buscou a obtenção de dados relacionados ao tratamento de uma solução aquosa contaminada por bisfenol A, utilizando carvão ativado como adsorvente e a técnica da adsorção na configuração de banho finito. Neste estudo foram avaliados os desempenhos dos carvões (SE -1 e SE-C) na remoção desse composto orgânico, levando em conta algumas características do adsorvente e condições de operação da adsorção na eficiência de remoção do BPA. Foram realizados ensaios de adsorção para a coleta de dados posteriormente utilizados para avaliar o desempenho dos carvões como adsorvente, através da construção de curvas da cinética de adsorção, uso de modelos cinéticos, cálculo da capacidade de adsorção e eficiência de remoção do contaminante. Os resultados obtidos indicam que os adsorventes utilizados apresentam potencialidade para serem utilizados como adsorvente no processo de tratamento de soluções contaminadas com bisfenol A, apresentando alta capacidade de adsorção e eficiências de remoção superiores a 90%. Além disso, os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustaram de forma adequada os dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Bisfenol A, Carvão Ativado.

INTRODUÇÃO

O atual sistema econômico estruturado na sociedade moderna e pós-moderna, responsável por ditar muitas das relações humanas e de consumo dos recursos naturais, caracteriza e potencializa um modelo consumista. Os recursos naturais encontram-se no topo da alimentação desse sistema que, de forma insustentável, a partir das atividades antrópicas, produz uma grave crise socioambiental.

Entre os recursos naturais, a água se apresenta como um bem essencial à manutenção da vida, pois faz parte dos processos biológicos vitais e serve de habitat natural para inúmeras espécies de animais e vegetais. Além de viabilizar a sobrevivência, a água proporciona dignidade à vida do indivíduo, pelo atendimento das necessidades mais básicas como higiene, saneamento e melhores condições de saúde

Dentre os problemas ambientais a serem resolvidos pode-se destacar a qualidade da água. Em grande parte, a contaminação deste recurso deve-se as atividades humanas como as desenvolvidas nas refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis, papeleiras, farmacêuticas, esgoto doméstico entre outras (Fernandes, 2005).

Um importante grupo de contaminantes dos recursos hídricos na atualidade são os interferentes endócrinos, que atuam no sistema endócrino dos seres vivos causando diversos problemas, desde os mais simples até os

mais graves. Em seres humanos, os principais problemas estão relacionados com incidência de infertilidade e o aparecimento de vários tipos de câncer (Ma et al, 2009; Bhatnagar e Anastopoulos, 2016; Yu et al, 2011; Zang et al, 2013).

A presença de produtos químicos fenólicos, que atuam como interferentes endócrinos na água tem despertado o interesse de muitos pesquisadores em todo o mundo. Nessa classe de produtos, o Bisfenol A (BPA), nome comum para 2,2- (4,40-Dihidroxidifenil) propano, 4,40-isopropilidendifenol, alternativamente, 2,20-bis (4-hidroxifenil) propano, tem chamado a atenção por ser um disruptor endócrino extremamente tóxico para os organismos e seres humanos (Bhatnagar e Anastopoulos, 2016).

O bisfenol A é amplamente utilizado na produção de plásticos de policarbonato, resinas e retardadores de chama e como monômero entre outras aplicações. Estudos têm demonstrado que o bisfenol A lixivia de alguns dos produtos de que faz parte em condições normais de uso (Hayashi et al, 2002; Goodson et al, 2004). As fontes primárias de Bisfenol A estão relacionadas a descarga de efluentes municipais e águas residuais industriais (Suzuki et al, 2004; Zafra e Del Olmo, 2003). Muitos ensaios in vitro e in vivo confirmaram que o bisfenol A aumentou a incidência de infertilidade, anormalidade no sistema genital e câncer de mama (Munoz de Toro et al, 2005; Howdeshell et al, 1999). Assim, existe uma necessidade urgente de aperfeiçoar ou desenvolver tecnologias eficazes para evitar o descarte do Bisfenol A no ambiente aquático.

Diante desse contexto, várias tecnologias estão sendo estudadas para remoção de poluentes da água que incluem precipitação química, osmose, evaporação, flotação, PSM (processos de separação por membranas), troca iônica e adsorção (Babu e Gupta, 2008).

Muitos autores entendem que a melhor escolha de um método universal adequado para eliminar todos os poluentes dos efluentes depende do tipo de substância a ser removida, composição, concentração e fluxo de produção do efluente. Os processos devem ser capazes de obedecerem a padrões de natureza física, química e biológica de forma a não acarretarem alterações indesejáveis à qualidade da água, impedindo, assim, o seu descarte ou mesmo a sua reutilização (Belisário et al., 2009).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de adesão de moléculas de uma substância presente em fase gasosa ou líquida em uma superfície sólida. A adsorção é uma atraente tecnologia utilizada para a remoção de diversos poluentes como metais pesados e compostos orgânicos, e apresenta como principal vantagem a possibilidade de reutilização do adsorvente, relativo baixo custo operacional, maior seletividade para os poluentes e tempo de operação curto (Cuevas, 2011).

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com alta capacidade adsorptiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos angstroms a poucas dezenas de angstroms (Ruthven, 1984). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. Entre as substâncias mais usadas em processos adsorptivos destaca-se o carvão ativado (C.A), que foi um dos primeiros materiais utilizados para tal finalidade (Pereira, 2010).

Tendo em vista a importância do estudo da adsorção e da produção de carvão ativado e sua possível utilização na remoção de poluentes orgânicos danosos ao meio ambiente e a saúde humana, o presente trabalho avaliou a aplicação do carvão ativado produzido a partir de precursores oriundos de resíduos vegetais, como adsorvente do Bisfenol A presente em uma solução aquosa usando um sistema de banho finito em uma escala de bancada. Nesse estudo foi avaliado o desempenho do sistema de adsorção, em termos da quantidade do poluente removida da solução aquosa, buscando determinar a melhor condição de remoção através da construção e avaliação das curvas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente

O carvão ativado usado nesse trabalho como adsorvente foi produzido a partir do endocarpo do coco, sisal e juta. O processo de produção foi do tipo físico com dióxido de carbono (CO₂) para amostras de endocarpo do coco, sisal e juta e do tipo químico com cloreto de zinco (ZnCl₂) e ácido fosfórico (H₃PO₄) para amostras de endocarpo do coco.

As amostras de carvão depois de preparadas, foram trituradas e peneiradas para selecionar uma amostra com diâmetro de partícula o mais homogêneo possível, que foi usada em todo o estudo. Em seguida, as amostras foram caracterizadas com a finalidade de determinar o seu pH e algumas propriedades texturais, usando técnicas já consolidadas e largamente apresentadas na literatura como adsorção de N₂ a 77K para a determinação das propriedades texturais pelo método de BET.

Solução do Bisfenol A

O efluente líquido a ser tratado nos ensaios de adsorção, foi produzido no próprio laboratório, a partir de uma solução estoque de Bisfenol A e álcool metílico com concentração de 1000 mg/L. A partir dessa solução estoque, foram preparadas soluções aquosas com concentração de 50 mg/L para a realização dos ensaios de adsorção. A determinação da concentração do contaminante foi feita através de espectrofotometria UV-Vis, em um equipamento VARIAN Cary 50 com sistema de varredura.

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados para a determinação das cinéticas de adsorção, isotermas de adsorção (ensaios de equilíbrio) e eficiência de remoção do Bisfenol A.

Os ensaios cinéticos foram realizados em sistema de banho finito. Em um reator cilíndrico de vidro, 1L de solução com concentração fixa de Bisfenol A foi colocado em agitação e em contato com uma massa de carvão ativado fixa. Foi contado o tempo de adsorção logo que o carvão entra em contato com a solução, e em tempos pré-definidos foram retiradas amostras para verificar a variação da concentração remanescente do Bisfenol A na solução. As amostras retiradas eram filtradas e em seguida sua concentração era determinada por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 276 nm. Os dados obtidos nestes ensaios foram usados para a construção das curvas da cinética de adsorção. Os ensaios transcorreram até que a concentração da solução alcançasse um valor constante, conferindo assim a saturação do carvão. Os dados dos ensaios cinéticos foram avaliados através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem usando as Equações 1 a 3 respectivamente.

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_c} \quad (3)$$

nas quais q_t é a capacidade de adsorção em função do tempo (mg/g), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), k_1 e k_2 as constantes de primeira ordem e segunda ordem respectivamente, t o tempo de adsorção (min), C_0 e a concentração inicial (mg/L), C_f é a concentração final (equilíbrio) (mg/L) e C_c é a concentração do carvão (g/L),

Os ensaios de equilíbrio foram realizados colocando em contato em um frasco um volume fixo da solução com concentração conhecida com diversas massas do C.A. previamente definidas. Os frascos foram agitados por um período de 24 horas. Após a agitação, amostras da solução foram retiradas, filtradas, e determinadas suas concentrações. Os resultados dos ensaios de adsorção foram usados para determinar a eficiência de remoção do contaminante usando a Equação 4.

$$Eficiência (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (4)$$

na qual C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C_f é a concentração final (equilíbrio) (mg/L).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A concentração de bisfenol A em solução foi determinada a partir dos valores fornecidos de absorvância medidas em um espectrofotômetro UV/Vis. Foram utilizadas soluções com diferentes concentrações conhecidas para a construção de uma curva de calibração relacionando a concentração com a absorvância determinada no espectrofotômetro. Esta curva foi então usada em todos os ensaios de adsorção realizados nesse estudo. Os resultados da curva de calibração de concentração são apresentados nas Figuras 1 e 2.

A Figura 1 mostra que para todas as amostras analisadas, a maior absorvância foi determinada no comprimento de onda em torno de 276nm. Assim, este comprimento de onda passou a ser usados como referência para determinar toas as concentrações de Bisfenol A nos ensaios de adsorção.

A curva de calibração apresentada na Figura 2 mostra que a variação concentração tem um comportamento linear com relação a absorvância, para a faixa de 10 a 90 mg/L de Bisfenol A. Assim essa curva foi usada como referência nos ensaios de adsorção, utilizando a expressão $C = 70,86 * ABS$, obtida do ajuste da curva apresentada na Figura 2, com um coeficiente de ajuste R^2 superior à 99,99.

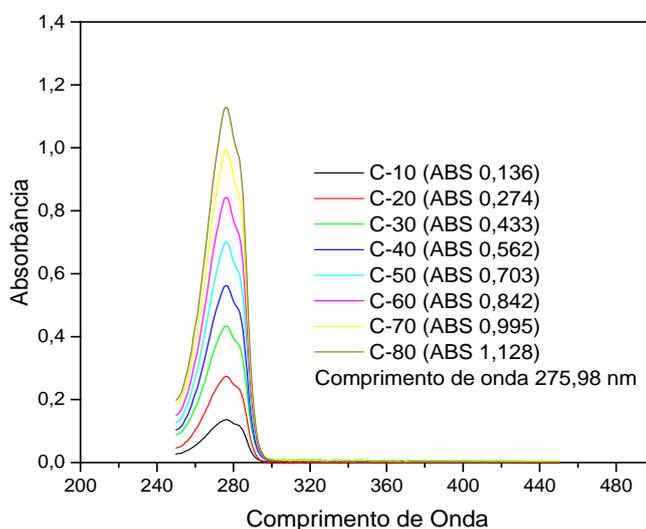


Figura 1 - Relação entre absorvância e comprimento de onda para diferentes concentrações.

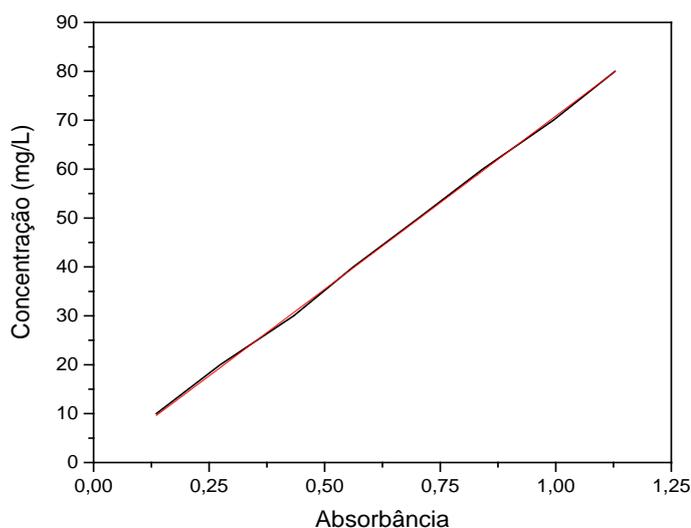


Figura 2 - Relação entre absorvância e concentração

Foram realizados ensaios de adsorção de 24 horas com 9 (nove) amostras de carvão ativado. As condições de carbonização de cada amostra as diferenciam entre si e são apresentadas anteriormente na Tabela 1.

Tabela 1 Condições de carbonização das amostras de carvão.

Carvão	T (°C)	Agente Ativante	Proporção do Agente Ativante
SE-A	450	H ₃ PO ₄	0,4
SE-B	550		
SE-C	450		
SE-D	550		
SE-F	550	ZnCl ₂	2,5
SE-3	700		
SE-1	600		
SE-2	700		
SE-5	700		2,5

Algumas amostras apresentaram alta eficiência de remoção, com valores acima de 90%. A partir desses resultados, foram escolhidos dois carvões para serem usados na continuação do trabalho, não sendo possível usar todos os carvões disponíveis por limitação de tempo. Os carvões escolhidos foram o SE-1 e SE-C, que apresentaram as maiores eficiências de remoção do bisfenol A. A Figura 3 mostra os resultados para as eficiências dos carvões escolhidos. Os resultados referentes a eficiência apresentaram valores semelhantes para os dois carvões selecionados, com uma pequena vantagem no desempenho do carvão SE-1.

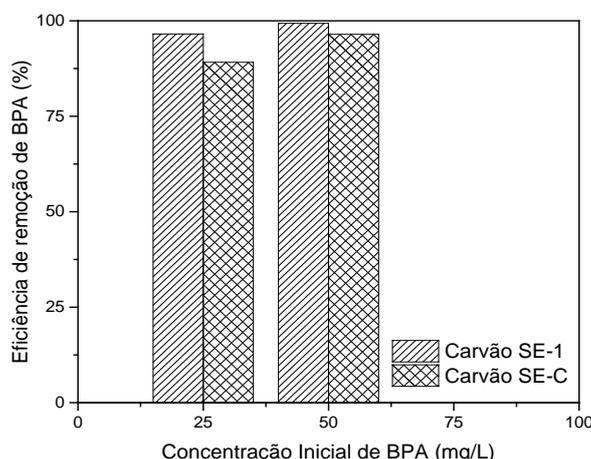


Figura 3 – Eficiências de remoção do BPA, pela adsorção nas amostras de

A Tabela 2 apresenta algumas características dos carvões SE-1 e SE-C. Observa-se nessa tabela, que os carvões apresentam características semelhantes, a menos do pH, sendo o carvão SE-C mais ácido do que o carvão SE-1. Essa diferença de pH pode ser o fator que esteja beneficiando o carvão SE-1, porém para uma confirmação desse fato mais experimentos precisam ser realizados avaliando especificamente a influência do pH no desempenho dos carvões, o que não foi realizado nesse estudo.

Tabela 2 – Características químicas e texturais das amostras de carvão utilizadas.

Carvão	A _{BET} (m ² /g)	Microporosidade (%)	pH _{PZC}
SE-C	1343	70	2,2
SE-1	1182	80	6,5

Os carvões apresentam alta área superficial específica (A_{BET}). A área superficial específica em um adsorvente é uma característica importante, pois a adsorção é um fenômeno de superfície. Esta característica pode levar o adsorvente a um melhor desempenho quando usado. Outras propriedades químicas e texturais são necessárias para melhor entender o processo de adsorção e definir suas influências sobre o desempenho do carvão. Entretanto, essas determinações farão parte de estudos futuros com a continuação da linha de pesquisa.

A Figura 4 mostra os resultados experimentais para os ensaios das cinéticas de adsorção do BPA para os dois carvões. Observa-se nessa figura que as cinéticas foram semelhantes nos dois carvões, uma cinética rápida, alcançando o equilíbrio em torno de 10 min. A figura mostra ainda, que os ensaios com concentração inicial de 50mg/L apresentaram um resultado em termos de capacidade de adsorção superior aos ensaios com

concentração de 25mg/L. Isto ocorre porque a concentração inicial fornece uma força motriz importante para superar a resistência de transferência de massa entre as fases aquosa e sólida (TSAI *et al.*,2004). Assim, os ensaios com concentração inicial de 50mg/L tendem a apresentar um desempenho melhor, proporcionando aos carvões usados uma maior capacidade de adsorção quando comparados com os ensaios realizados com concentração inicial de 25mg/L. As capacidades de adsorção foram de aproximadamente 105 mg/g para o SE-1 e 95mg/g para o carvão SE-C com concentração inicial de 50mg/L e de 50mg/g para os carvões SE-1 e SE-C com concentração inicial de 25mg/L.

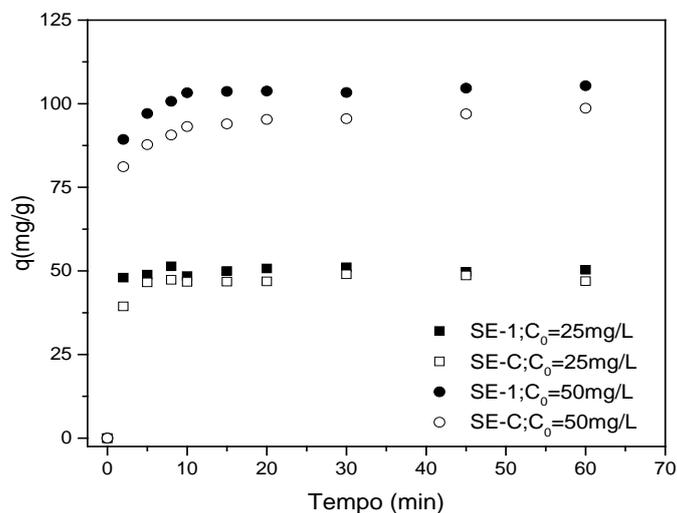


Figura 4– Cinéticas de adsorção do BPA nos carvões SE-1 e SE-C com 0,5g/L de carvão.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção, para a capacidade de adsorção, com valores em torno de 100mg/g para uma concentração inicial de 50mg/L e 50mg/g para uma concentração inicial de 25mg/L, indicam ser resultados bem promissores, pois são semelhantes a resultados encontrados na literatura, que para diversos trabalhos e condições de operação variam entre 60 mg/g e 450 mg/g.

O conhecimento da cinética de adsorção possibilita avaliar o desempenho do processo quanto a capacidade de adsorção e tempo de adsorção. Neste sentido, o uso de um modelo que represente a cinética é de grande valia para o estudo da adsorção. A cinética de adsorção em banho finito em geral pode ser representada por dois modelos clássicos, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A Figura 5 e as Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, as curvas de ajuste dos dois modelos e os parâmetros de ajuste. Observa-se nessa figura que ambos os modelos apresentaram um ajuste aceitável, sendo o de pseudo-segunda ordem o que melhor representou os resultados experimentais.

Observa-se nas tabelas que os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem obtiveram ótimos ajustes nos dados experimentais para os ensaios com concentração inicial de 25 e 50mg/L, com o modelo de pseudo-segunda ordem ligeiramente melhor para a maioria dos ajustes.

O carvão SE-1 apresentou uma capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em torno de 50,28 mg/g para a concentração inicial de 25 mg/L de BPA em solução e 104 mg/g para a concentração de 50 mg/L. Já o carvão SE-C apresentou 48,07 mg/g e 95,72 mg/g para as concentrações iniciais de 25 e 50mg/L, respectivamente. Esses valores quando comparados com os valores experimentais apresentam grande coerência, indicando assim a validade desses modelos para representar de forma adequada os resultados experimentais.

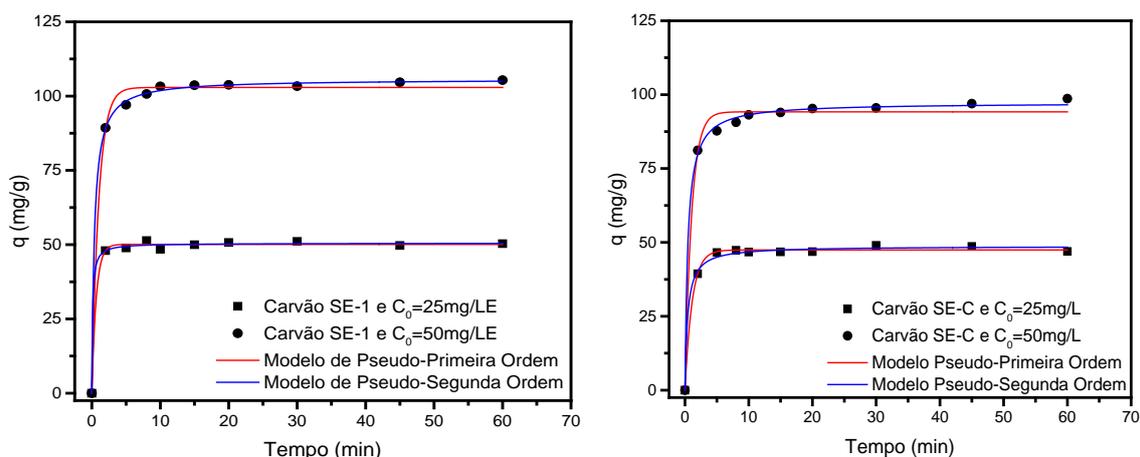


Figura 5 – Cinéticas de adsorção do BPA nos carvões SE-1 e SE-C com concentração do carvão de 0,5g/L e curvas dos modelos cinéticos ajustadas.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção de BPA no carvão ativado SE-1; T=25°C.

Concentração inicial 25mg/L							
Modelo Pseudo-Primeira Ordem			Modelo Pseudo-Segunda Ordem				
	Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}		Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}
q _e	50,0788	0,3392	0,9963	q _e	50,4959	0,3968	0,9969
K ₁	1,5835	0,2419		K ₂	0,1837	0,0773	
Concentração inicial 50mg/L							
Modelo Pseudo-Primeira Ordem			Modelo Pseudo-Segunda Ordem				
	Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}		Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}
q _e	102,9057	0,8206	0,9950	q _e	105,6702	0,3802	0,9994
K ₁	0,9875	0,0846		K ₂	0,0252	0,0017	

Tabela 6 Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção de BPA no carvão ativado SE-C; T=25°C.

Concentração inicial 25mg/L							
Modelo Pseudo-Primeira Ordem			Modelo Pseudo-Segunda Ordem				
	Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}		Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}
q _e	47,4395	0,2968	0,9970	q _e	48,7246	0,4947	0,9951
K ₁	0,8848	0,0534		K ₂	0,0493	0,0086	
Concentração inicial 50mg/L							
Modelo Pseudo-Primeira Ordem			Modelo Pseudo-Segunda Ordem				
	Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}		Valor	Erro Padrão	R ² _{Ajustado}
q _e	94,1935	1,1149	0,9891	q _e	97,2630	0,5939	0,9982
K ₁	0,9573	0,11789		K ₂	0,0235	0,0024	

Os ajustes encontrados para os modelos proporcionaram um coeficiente de ajuste R² sempre superior a 0,98, indicando que os modelos explicam bem a tendência e variação dos valores experimentais, levando em conta as condições experimentais usadas. O alto desempenho dos carvões na adsorção do BPA pode estar relacionado a alta área superficial específica, que leva a disponibilização mais sítios ativos para a adsorção do BPA.

A apresentação e discussão dos resultados mostram, que de uma forma geral, os carvões utilizados têm potencialidade para serem usados como adsorvente no tratamento de soluções aquosas contaminadas com BPA, com desempenho considerado satisfatório quando comparados com estudos similares encontrados na literatura (TSAI, 2004; LIU,2009). Vale destacar ainda, que neste estudo não foram abordados alguns pontos que podem ser relevantes para a avaliação do desempenho dos carvões usados, sendo importante novos estudos de adsorção para a confirmação desses resultados e melhor entendimento da adsorção do BPA.

CONCLUSÕES

As amostras de carvão ativado (SE-1 e SE-C) apresentaram alta eficiência de remoção de BPA em solução aquosa. Valores superiores a 90% para os dois carvões usados, sendo o carvão SE-1 o que apresentou melhores resultados quando comparado ao carvão SE-C.

Os ensaios cinéticos de adsorção apresentaram um comportamento satisfatório, permitindo assim uma avaliação do desempenho do processo quanto a capacidade de adsorção, que indicou que os carvões apresentaram capacidade de adsorção no equilíbrio alta, com valores entre 50 e 100mg/g.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem representaram de forma satisfatória os resultados experimentais obtidos, com coeficientes de ajuste (R^2) para os modelos acima de 0,98 em todos os ensaios.

Assim, os resultados obtidos indicam que os carvões usados têm um alto potencial para serem usados como adsorvente no tratamento de BPA. Além disso, pode-se observar a importância de usar materiais alternativos que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de materiais adsorventes. Desse modo pode-se obter adsorventes de baixo custo, e com boa capacidade e potencial na remoção de compostos orgânicos presentes em águas residuárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Babu, B. V.; Gupta, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetics studies. *Adsorption*, 14, 85-92, 2008.
2. Belisário, M.; Borges, P. S.; Galazzi, R. M.; Piero, P. B.; Zorzal, P. B.; Ribeiro, A. V. F. N.; Ribeiro, J. N.. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. *Inter Science Place*, 2009.
3. Bhatnagar, A; Anastopoulos, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*, 168 (2017) 885-902.
4. Cuevas, L. A. S.. Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP- Brasil, 2011.
5. Fernandes, R.. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - Santa Catarina, 2005.
6. Goodson, A.; Robin, H.; Summerfield, W.; Cooper, I. Migration of bisphenol A from can coatings-effects of damage, storage conditions and heating, *Food Addit. Contam.*, 21 (10) (2004) 1015–1026.
7. Hayashi, Y.; Matsuda, R.; Haishima, Y.; Yagami, T.; Nakamura, A.; Validation of HPLC and GC-MS systems for bisphenol-A leaches from hemodialyzers on the basis of FUMI theory, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 28 (3–4) (2002) 421–429.
8. Howdeshell, K.L.; Hotchkiss, A.K.; Thayer, K.A.; Vandenberg, J.G.; Vom Saal, F.S.. Exposure to bisphenol A advances puberty. *Nature*, 401 (1999) 763–764.
9. Liu, G; Ma, J; Li, X; Qin, Q.. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1275–1280.
10. Munoz de Toro, M.M.; Markey, C.M.; Wadia, P.R.; Luque, E.H.; Rubin, B.S.; Sonnenschein, C.; Soto, A.M.. Perinatal exposure to bisphenol A alters peripubertal mammary gland development in mice. *Endocrinology*, 146 (9) (2005) 4138–4147.
11. Pereira, E. I.. Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando $FeCl_3$ como agente ativante. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
12. Ruthven, D. M.. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.
13. Sui, Q.; Huang, J.; Liu, Y.; Chang, X.; Ji, G.; Deng, S.; Xie, T.; Yu, G.. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2) 177–182.
14. Suzuki, T.; Nakagawa, Y.; Takano, I.; Yaguchi, K.; Yasuda, K.. Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xenoestrogenic activity, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (8) (2004) 2389–2396.
15. Zafra, A.; Del Olmo, M.. Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives in urban wastewater. *Water Res.*, 37 (4) (2003) 735–742.