ADSORÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -METILTESTOSTERONA EM SOLOS

ADSORPTION OF HORMONE 17 α -METHYLTESTOSTERONE IN SOILS

ALBERTON, Matheus Borghezan¹; LINDINO, Cleber Antonio^{2*}.

^{1,2} Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Química, Laboratório de Estudos em Química Analítica Limpa – LEQAL, Toledo/PR, Brasil.

* Autor correspondente
e-mail: lindino99@gmail.com

Received 19 March 2020; received in revised form 19 June 2020; accepted 29 June 2020

RESUMO

Com o aumento na produção de peixes em sistemas de pisciculturas, principalmente tilápias, o uso do hormônio 17 α -metiltestosterona (MT) como indutor da masculinização de alevinos cresceu conjuntamente. A probabilidade de contaminação de recursos naturais também tende a aumentar e não há legislação brasileira que regulamente o teor deste hormônio em águas. O estudo da interação do hormônio com o solo típico das regiões produtoras é importante para compreender os fatores que influenciam a sua adsorção. Este trabalho utilizou duas amostras de Latossolos Vermelhos Eutroféricos e avaliaram-se as condições de interação do hormônio em processo estático (repouso) e dinâmico (agitação), utilizando-se modelos de isotermas. Os resultados mostraram que o maior teor de matéria orgânica do solo e a maior salinidade do meio aquoso aumentam a adsorção da MT em solo no processo estático. Para o processo dinâmico, o teor de Fe tem influência na maior adsorção em solo. O pH do meio não influencia na adsorção em nenhum dos processos. A adsorção possui características exotérmicas sendo que o equilíbrio de adsorção é atingido em 24 horas e o modelo de Freundlich para a amostra do solo 1 e o modelo de Temkin para a amostra do solo 2 são os que mais se adequam ao processo de adsorção. Segundo parâmetros calculados para a isoterma de Dubinin, tem-se que as adsorções dos solos possuem a tendência de apresentar interações químicas entre adsorvente-adsorvato. Estes resultados mostram a preocupação com a quantidade de hormônio adsorvida em sedimentos em tanques de pisciculturas e sua liberação para o corpo d'água, com possibilidade de contaminação de recursos naturais.

Palavras-chave: masculinização, piscicultura, sedimento, isoterma.

ABSTRACT

With the increase in fish production in fish farming systems, mainly tilapia, the use of the hormone 17 α -methyltestosterone (MT) as an inducer of the masculinization of fry has grown together. The probability of contamination of natural resources also tends to increase, and there is no Brazilian law that regulates the content of this hormone in waters. The study of the interaction of the hormone with the typical soil of the producing regions is essential to understand the factors that influence its adsorption. This work used two samples of Eutropheric Red Oxisols and the conditions of the interaction of the hormone in static (resting), and dynamic (agitation) processes were evaluated, using isothermal models. The results showed that the higher organic matter content of the soil and the higher salinity of the aqueous medium increases the adsorption of MT in the soil in the static process. For the dynamic process, the Fe content influences the higher adsorption in soil. The pH of the medium does not affect the adsorption in any of the processes. The adsorption has exothermic characteristics, and the adsorption equilibrium is reached in 24 hours, and the Freundlich model for the soil 1 sample and the Temkin model for the soil 2 sample is the most suitable for the adsorption process. According to parameters calculated for the Dubinin isotherm, soil adsorption tends to have chemical interactions between adsorbent-adsorbate. These results show concern for the amount of adsorbed hormone sediment in fish farming tanks and their release to the water body, with the possibility of contamination of natural resources.

Keywords: Masculinization, fish farming, sediment, isotherm.

1. INTRODUÇÃO:

O crescimento populacional humano ocasionou o aumento na produção e consumo de alimentos e, entre eles, o de peixes. A piscicultura vem obtendo destaque no setor do agronegócio e em 2018 registrou a produção nacional de 519,2 mil toneladas, sendo que deste montante, a tilápia (*Oreochromis niloticus*) representou 58,4% do total da despesa brasileira (IBGE, 2019). De acordo com estudo realizado pela Embrapa, a produção de tilápia no Brasil expandiu-se 223% entre 2005 e 2015 (Araújo & Reinol, 2017).

O estado do Paraná vem se destacando cada vez mais na produção nacional de viveiros de peixes e a espécie mais cultivada é a tilápia. No estado paranaense, a produção de pescados tem suma importância nas cidades situadas no Oeste do Estado, nas quais o Valor Bruto da Produção representa 60% do total (Agência de notícias do Paraná, 2019).

Em seu *habitat* natural, a tilápia apresenta-se tanto no sexo feminino quanto no masculino, mas a superpopulação é um problema bastante comum em viveiros. Para contornar isto, técnicas de masculinização dos alevinos são adotadas, obtendo-se melhor desempenho na produção dos pescados (Baldisserotto, 2002). Do ponto de vista econômico, espécies fêmeas gastam muita energia durante a reprodução e com cuidados com a prole; já os machos têm maior peso e maior quantidade de carne, favorecendo o setor produtivo (Oliveira, Santos, Pereira & Lima, 2007).

O processo de masculinização ocorre principalmente por meio da adição do hormônio sintético 17 α -metiltestosterona (MT) à ração administrada aos alevinos, durante os primeiros 30 dias de vida, quando o sexo ainda não está definido (Kubitza, 2009) (Figura 1).

Figura 1. Estrutura molecular da 17 α -metiltestosterona. Fonte: ChemSpider (Copyright Royal Society of Chemistry, 2020).

No entanto, o uso intensivo de MT adicionada à ração (60 mg kg⁻¹) em pisciculturas ainda suscita preocupações quanto aos riscos para os consumidores e para a saúde ambiental

(Mlalila, Mahika, Kalombo, Swai & Hilonga, 2015). As rotas de contaminação da água envolvem ração não consumida e a eliminação do hormônio não metabolizado (Green & Teichert, 2000). Hormônios esteroides como a MT são rapidamente absorvidos pelos sedimentos devido à sua natureza hidrofóbica e a sua eliminação por meio de processos de biotransformação ou de fotodegradação dependem de vários fatores, como pH, teor de matéria orgânica do meio e salinidade (Green & Teichert, 2000; Kolok & Sellin, 2008; Homklin, Ong & Limpiyakorn, 2011; Ong, Chotisukam & Limpiyakorn, 2012; Young, Latch, Mawhinney, Nguyen, Davis & Borch, 2013; Mlalila, Mahika, Kalombo, Swai & Hilonga, 2015).

Espécies relativamente apolares como a MT presentes nos sedimentos podem ser liberadas para o meio aquoso em reações de equilíbrio químico, ocasionando a contaminação nos tanques e consequente contaminação dos ecossistemas aquáticos, afetando o equilíbrio do *habitat* natural dos organismos ali presentes (Ribeiro, 2001; Baldisserotto, 2002). A legislação brasileira é omissa quanto aos limites máximos permitidos para este hormônio no ambiente (Brasil, 2009; Brasil, 2013).

Os trabalhos disponíveis na literatura científica sobre o processo de adsorção da 17 α -metiltestosterona em sedimentos são escassos e abordam solos e condições que não são típicas do clima tropical (Fitzpatrick & Contreras-Sanchez, 2000; Lee, Strock, Sarmah & Rao, 2003; Kim, Zhiqiang, Baohua & Weillen, 2007 e Ong, Chotisukam & Limpiyakorn, 2012), mostrando a importância de estudos em solos típicos das regiões nas quais se situam as pisciculturas.

Assim, este trabalho estudou o processo termodinâmico e cinético da adsorção do hormônio 17 α -metiltestosterona em solos padronizados por meio de método dinâmico (agitação) e estático (repouso) e a isoterma que melhor descreve o conjunto de dados obtidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS:

2.1. Procedimentos gerais

Todos os reagentes utilizados foram de alto grau de pureza (P.A.). A água utilizada para o preparo de soluções padrões ou diluições de amostras foi destilada e purificada por osmose reversa (ADAMO, resistência da água de 5 M Ω cm⁻¹ a 25°C). Duas amostras de solos padronizados secos ao ar, com classificação de

Latossolos Vermelhos Eutroféricos, foram obtidas a partir do laboratório de solos da Cooperativa Central de Pesquisa Agrícola (COODETEC – Cascavel/PR), coletados de 0 a 20 cm de profundidade, cuja caracterização está apresentada na Tabela 1, a partir do laudo do laboratório.

A solução estoque de 17α -metiltestosterona foi preparada a partir da diluição de 0,0302 g do hormônio (DanubioAqua, pureza de $101,5 \pm 2\%$) em 1 mL de etanol (Vetec, 95% v/v). A partir da solução estoque, transferiu-se alíquota de 20 μ L com micropipeta (Labmate, $\pm 0,82\%$), para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água purificada, com concentração final de $3,994 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. As massas do hormônio e dos solos foram pesadas em balança analítica Shimadzu ($\pm 0,0001$ g).

As medidas de absorvâncias na região do UV-visível das soluções e dos sobrenadantes foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu 1800 PC com o uso de cubetas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm e varredura nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm e resolução de $\pm 0,1$ nm.

Nos sobrenadantes também se determinou o pH utilizando-se pHmetro de bancada BEL (modelo PHS3BW), calibrado com solução tampão (Buffer) pH $4,00 \pm 0,02$ e pH $7,00 \pm 0,02$ (DINAMICA). A condutividade foi medida por meio do condutivímetro MS TECNOPON, com eletrodo de platina (constante de celda de 0,1), calibrado com solução padrão de condutividade $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ (NEON).

2.2. Curva padrão de 17α -metiltestosterona

A partir da solução estoque de 17α -metiltestosterona, prepararam-se 13 soluções de 50 mL entre as concentrações de $2,39 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $3,994 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtendo-se a curva analítica que foi utilizada para determinar a concentração de MT a partir das absorvâncias dos sobrenadantes.

2.3. Ponto de carga zero (PCZ) dos solos

O valor do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi obtido pela mistura de 0,5000 g do solo estudado em 50 mL de solução aquosa de KCl (Vetec, 99-100,5%) na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de pH inicial variando de 3 à 11 as quais foram obtidas com soluções de HCl (Vetec, 37%) ou NaOH (Vetec, 99%) na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções permaneceram por 24 horas

em contato com os adsorventes sob agitação em mesa agitadora (NewLab), a 110 rpm e 25°C e foram obtidos os valores finais de pH.

2.4. Adsorção estática

Transferiu-se 50 mL da solução padrão $3,994 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de MT para proveta de vidro de 100 mL ($\pm 0,05$) contendo 10 cm³ de volume do solo, tampando-se em seguida e armazenando-se em local protegido da luz. O volume utilizado foi baseado em protocolos de análise de solos (von Raij, 2001). O pH, a condutividade e a absorvância dos sobrenadantes foram determinados semanalmente pelo período de seis semanas. Para o controle utilizou-se água purificada.

A determinação de Fe total no sobrenadante foi realizada empregando a técnica de espectrometria de Fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF) (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH). Adicionou-se 660 μ L de amostra em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, nos quais foram adicionados 10 μ L de solução padrão de Gálio com concentração final na amostra de 10 mg L^{-1} . Posteriormente à adição do padrão interno, 5 μ L das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo. Os discos contendo as amostras foram secos em capela de fluxo laminar à temperatura ambiente. Previamente às análises, os discos de quartzo (30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) foram submetidos a procedimento de limpeza conforme descrito por Espinoza-Quñones, Módenes, de Paula & Palácio (2015).

2.5. Determinação do pH em cloreto de cálcio

A partir do protocolo estabelecido por von Raij (2001), transferiu-se 10 cm³ do solo em recipiente de plástico, adicionando-se 25 mL de solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, permanecendo em repouso durante 10 minutos. Em seguida, agitou-se a mistura pelo período de 20 minutos em 110 rpm, usando agitador com movimento circular horizontal, e deixou-se descansar novamente por 10 minutos. Mergulhou-se o eletrodo na suspensão, sem agitar a solução, de modo que a ponta do eletrodo de vidro toque ligeiramente a camada de sedimento e a saída do eletrodo de referência fique submersa. Mediu-se o pH após estabelecido o equilíbrio.

2.6. Medida de adsorção com o tempo

As medidas de cinética de adsorção foram realizadas em recipientes plásticos contendo 0,5000 g de cada solo e adicionando-se 50 mL da solução padrão de 17 α -metiltestosterona em pH 5,5 e temperatura de 25,0 °C $\pm$ 0,1 realizadas no intervalo de 1 a 27 horas.

2.7. Adsorção dinâmica a 25 °C

Adicionou-se 50 mL da solução padrão 3,994 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de MT em recipiente plástico contendo 0,5000 g de cada solo estudado e transferiu-se estes para uma mesa agitadora (NewLab) a 110 rpm, controlando-se a temperatura em 25°C $\pm$ 0,1. Após o período de 24 horas de agitação, centrifugou-se as amostras durante 30 minutos a 4000 rpm.

Utilizando as concentrações finais e iniciais, determinou-se a quantidade do hormônio adsorvida por grama de cada material adsorvente (q_{eq}), utilizando-se a Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{M} \times V \quad (1)$$

sendo C_i e C_{eq} são as concentrações (mg L⁻¹) iniciais e finais do hormônio em solução respectivamente, V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente em solução.

2.8. Adsorção dinâmica em diferentes pHs

Em nove recipientes plásticos contendo 0,5000 g de cada solo adicionou-se 50 mL da solução padrão de MT, ajustou-se os pHs de 3 a 11 utilizando-se soluções de NaOH (Vetec, 99%) ou HCl (Vetec, 37%) 0,1 mol L⁻¹ e, em seguida, transferiu-se as amostras para uma mesa agitadora (NewLab) a 110 rpm controlando a temperatura em 25 $\pm$ 0,1°C. Após o período de 24 horas de agitação centrifugou-se as mesmas durante 30 minutos a 4000 rpm.

2.9. Estudos de Isoterma de Adsorção

Em recipientes plásticos contendo 0,5000 g de cada solo estudado adicionou-se 50 mL das soluções de MT nas concentrações de 6,0 x 10⁻⁶, 7,0 x 10⁻⁶, 8,0 x 10⁻⁶, 9,0 x 10⁻⁶, 1,0 x 10⁻⁵, 2,0 x 10⁻⁵, 3,0 x 10⁻⁵, 4,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, corrigindo-se o pH das amostras entre 5,0 e 6,0 com solução de HCl ou solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Transferiu-se estes frascos para uma

mesa agitadora (NewLab) a 110 rpm controlando a temperatura pelo período de 24 horas de agitação (período pré-estabelecido por meio de estudos cinéticos). Este procedimento foi realizado para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 2 apresenta os espectros característicos do hormônio MT em diferentes concentrações, na região do ultravioleta-visível e a curva analítica obtida.

A curva analítica da 17 α -metiltestosterona (Figura 2) apresenta correlação linear entre absorvância e concentração do hormônio com equação da reta igual a $Abs = 0,01471 + 21233,63878[MT]$ e $R^2 = 0,9981$, entre as concentrações de 5,0 x 10⁻⁶ a 4,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

A Figura 3 apresenta os resultados das medidas do ponto de carga zero (PCZ). Para o solo 1 o valor ocorre no pH 4,63 e para o solo 2 ocorre no pH 4,71. Já a Figura 4 apresenta a quantidade adsorvida do hormônio em cada solo por agitação e em repouso. Na adsorção em repouso, os resultados mostraram que o Q_{eq} para o solo 1 foi de 0,0387 mg g⁻¹, enquanto para o solo 2 foi de 0,0726 mg g⁻¹. Apesar dos baixos valores, o solo 2 adsorveu 87,6% mais a 17 α -metiltestosterona que o solo 1.

O solo 2 apresenta maior teor de matéria orgânica (40,31 g dm⁻³) do que o solo 1 (32,83 g dm⁻³) e, segundo Ong *et al.*, (2012), a sorção do hormônio MT é impactada pelo teor de matéria orgânica nos adsorventes. Quanto maior o teor de matéria orgânica, maior o processo de adsorção da 17 α -metiltestosterona.

O sobrenadante no experimento com o solo 2 tem maior condutividade (2,61 mS cm⁻¹) que o do solo 1 (0,03 mS cm⁻¹). A salinidade do meio aquoso no qual o hormônio se encontra possui correlação com sua adsorção, já que devido ao efeito *salting-out* há o decaimento na solubilidade aquosa da MT de modo que com o aumento na salinidade da solução, a solubilidade do hormônio diminui, permitindo maior adsorção no sedimento (Ong *et al.*, 2012).

O pH do meio se manteve entre 5,49 e 5,82 (com desvio padrão relativo de 2,3%) no solo 1 e entre 5,83 e 5,90 (com desvio padrão relativo de 0,6%) no solo 2 ao longo das seis semanas de observação. Não há evidência de que o pH possa alterar a adsorção em repouso da MT.

Segundo Kim *et al.*, (2007) e Ong *et al.*, (2012), o pH não possui impacto na sorção da MT. Segundo estes autores, os valores de Kd (coeficiente de distribuição) da isoterma entre os pH 5,6 e 7,5 são similares entre si e estatisticamente não significantes.

O ponto isoelétrico (PI) da 17 α -metiltestosterona é 1,7 (Pubchem, 2005), indicando que em pH maior que este valor a molécula do hormônio MT apresenta carga neutra que favorece a adsorção em um meio mais apolar (com maior teor de matéria orgânica) e que tem menor solubilidade em meios mais salinos, efeito este observado neste trabalho.

Na Figura 5 observa-se que o tempo de equilíbrio pelo método dinâmico foi alcançado em 24 h de contato entre a solução do hormônio e os solos. Acima deste tempo (até 27 horas), a adsorção diminui entre 2,5 a 3,3%. O tempo de 24 h foi utilizado nos estudos posteriores.

Diferentemente dos resultados obtidos no estudo da adsorção estática, no método de adsorção dinâmica há o favorecimento das colisões entre adsorvato (17 α -metiltestosterona) e adsorventes (solos) ocorrendo adsorção mais eficiente, além da área de contato disponível do solo aumentar com a agitação favorecendo a interação mais intensa.

Na adsorção dinâmica, o teor de matéria orgânica e a salinidade do meio influenciam pouco no processo, mas partículas de óxidos de Fe presentes nos solos podem se caracterizar como um adsorvente importante. Hu, Liu, Deng, Chea, Luo, Sun, Yang & Yang (2011) estudaram a adsorção de 17 α -metiltestosterona em nanopartículas de Fe₃O₄ (tamanho entre 40 e 100 nm) e verificaram que o processo de adsorção segue a isoterma de Langmuir e que o Q_{eq} máximo é de 7 $\mu\text{g g}^{-1}$ do adsorvente, indicando que óxidos de Ferro podem adsorver quantidades do hormônio MT. Os óxidos de Ferro são comuns nos Latossolos vermelhos, típicos da região de coletas das amostras. No caso deste estudo, o solo 1 tem o maior teor de Fe total com 42,56 mg dm⁻³ em sua composição e o solo 2 tem 32,76 mg dm⁻³. No sobrenadante do solo 1, o Fe total em concentração de 1,126 mg L⁻¹ e o solo 2 em 0,236 mg L⁻¹, valores encontrados por TXRF.

Nos estudos de isotermas de adsorção (Figura 6), verificou-se que a capacidade máxima de adsorção do solo 1 é de 0,3615 mg g⁻¹ e a do solo 2 é de 0,2304 mg g⁻¹.

De acordo com a classificação de Giles, Smith & Huitson (1974), tem-se que a isoterma que melhor descreve o conjunto de dados demonstrados na Figura 5 para todos os solos, é isotérmico do tipo L (Langmuir), que se baseia na movimentação das moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente, ocorrendo distribuição uniforme e formando monocamada recobrimdo toda a superfície. Já o subgrupo dos materiais adsorventes apresenta-se diferente, no qual o solo 1 é descrito pelo subgrupo 3, descreve o comportamento da adsorção por uma subida após um ponto de inflexão, enquanto o solo 2 é descrito pelo subgrupo 1, em que esta descreve que os sítios ativos que interage com o adsorvato não atingindo assim uma concentração de equilíbrio. Hu *et al.* (2011) também descreveram a isoterma de Langmuir como o modelo que mais se ajusta ao processo de adsorção da 17 α -metiltestosterona em Fe₃O₄.

A adsorção do hormônio em relação aos solos 1 e solo 2 apresentam características exotérmicas, pois nas menores temperaturas em que o sistema foi submetido, a adsorção apresentou-se máxima.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram aplicados para ajustar a isoterma experimental. A partir dos parâmetros obtidos para cada isoterma (Tabela 2) constatou-se que o modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado para o solo 1 e o modelo de Temkin para o solo 2 de acordo com os valores de R² mais próximos de 1.

A isoterma de Freundlich é baseada na distribuição logarítmica de sítios ativos, que consistem em tratamento válido quando não há grande interação entre as moléculas de adsorvato. Este modelo expressa também que a adsorção é realizada em múltiplas camadas. O valor de $n > 1$ indica que a adsorção ocorre de maneira favorável a este adsorvente (Kalavathy, Kathikeyan, Rajgopal & Miranda, 2005).

A isoterma de Temkin leva em consideração as interações entre adsorvente – adsorvato e a uniformidade da distribuição das energias de ligação (Foo & Hameed, 2010). Este modelo prediz que o calor da adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear e não logarítmica, aumentando a cobertura do adsorvente (Aharoni & Ungarish, 1977).

A Isoterma de Dubinin é utilizada para discernir se o processo de adsorção é de natureza física ou química, sendo que o

parâmetro que descreve este comportamento é o E (energia de ligação entre adsorvato-adsorvente). O valor de E de 1 a 8 indica adsorção física e $E > 8$ indica adsorção química. Este modelo descreve que a vizinhança da superfície do adsorvente é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção. Esta não assume que a superfície está homogênea ou energia potencial constante (Özcan, Özcan, Tunali, Akan & Kiran, 2005; Chen, Yang, Chen, Chen & Chen, 2009).

4. CONCLUSÕES:

Para os Latossolos estudados, verificou-se que estes podem adsorver o hormônio 17α -metiltestosterona, seja em processo estático (repouso) ou dinâmico (agitação). Maiores teores de matéria orgânica no solo e maior salinidade no meio aquoso influenciam a adsorção por método estático, mas não são importantes pelo processo dinâmico, no qual teores de óxidos de Fe tendem a aumentar a adsorção do hormônio. O equilíbrio de adsorção é atingido em 24 horas e o modelo de Freundlich para o solo 1 e o modelo de Temkin para o solo 2 são os que mais se adequam ao processo de adsorção.

A interação entre o hormônio e solos tropicais ainda é pouco explorado e mostrou que este hormônio pode se alocar em sedimentos, permanecer adsorvido e ser liberado lentamente para o corpo d'água, causando a contaminação deste recurso. Este estudo mostra também a necessidade de mais estudos na área da piscicultura no que tange a utilização de 17α -metiltestosterona.

5. AGRADECIMENTOS:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e a Fundação Araucária.

6. REFERÊNCIAS:

1. Agência de Notícias do Paraná. (2019). Líder na produção de pescados, Paraná prevê crescimento de 20%. Acesso em 03 de abril de 2019. Disponível em: <http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=101686&tit=Lider-na-producao-de-pescados-Parana>

preve-crescimento-de-20.

2. Aharoni, C., & Ungarish, M. (1977). Kinetics of activated chemisorption. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, 73, 456-464.
3. Araújo, C., & Reynol, F. (2017). Produção de tilápia no Brasil cresce 223% em dez anos. Acesso em 03 de abril de 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/21621836/producao-de-tilapia-no-brasil-cresce-223-em-dez-anos..>
4. van Raij, B. (2001). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Brasil: IAC.
5. Baldisserotto, B. (2002). *Fisiologia de peixes aplicada à piscicultura*. Santa Maria, Brasil: Editora UFSM.
6. Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. (2009). Resolução CONAMA nº 413, de 26 de julho de 2009. Dispõe sobre o licenciamento Ambiental da Aquicultura, e dá outras providências.
7. Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. (2013). Resolução CONAMA nº 459, de 16 de outubro de 2013. Altera a resolução nº 413 de 26 de julho de 2009, e dá outras providências.
8. Chen, A-H., Yang, C-Y., Chen, C-Y., Chen, C., & Chen, C-W. (2009). The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu (II), Zn (II), Ni (II) and Pb (II) ions in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 1068-1075.
9. Espinoza-Quiñones, F.R., Módenes, A.N., De Pauli, A.R., & Palácio, S.M. (2015). Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with brazilian protection standards. *Water, Air, Soil Pollut.*, 226(32), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2315-8>
10. Fitzpatrick, M. S., & Contreras-Sanchez. (2000). *Fate of methyltestosterone in the pond environment: Detection of MT in soil after treatment with MT food*. Pond Dynamics/Aquaculture CRSP,

- Seventeenth Annual Technical Report. Corvallis: Oregon State University.
11. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
 12. Giles, C.H., Smith, D. & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
 13. Green, B. W., & Teichert-Coddington, D. R. (2000). Human Food Safety and Environmental Assessment of the Use of 17 α -Methyltestosterone to Produce Male Tilapia in the United States. *J. World Aquacult. Soc.*, 31(3), 337-357. <https://doi.org/10.1111/j.1749-7345.2000.tb00885.x>
 14. Homklin, S., Ong, S. K., & Limpiyakorn, T. (2011). Biotransformation of 17 α -methyltestosterone in sediment under different electron acceptor conditions. *Chemosphere*, 82(10), 1401-1407.
 15. Hu, X., Liu, B., Deng, Y., Chea, H., Luo, S., Sun, C., Yang, P., & Yang, S. (2011). Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 107(3-4), 274-283.
 16. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Pecuária Municipal. Rio de Janeiro. 2019, 45. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=784>. Acesso em 05 mar. 2020.
 17. Kalavathy M.H., Kathikeyan T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2), 354-362.
 18. Kim, I., Zhiqiang, Y., Baohua, X., & Weillin, H. (2007). Sorption of male hormones by soils and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 26(2), 264-270.
 19. Kolok, A. S., & Sellin, M. K. (2008). The Environmental Impact of Growth-Promoting Compounds Employed by the United States Beef Cattle Industry: History, Current Knowledge, and Future Directions. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 195, 1-30. http://doi.org/10.1007/978-0-387-77030-7_1
 20. Kubitza, F. (2009). O uso de metilttestosterona na masculinização de tilápias um desafio para o MPA. *Panorama da Aquicultura*, 19(116), 14-21.
 21. Lee, L. S. Strock, T. J., Sarmah, A. K., & Rao, P. S. C. (2003). Sorption and dissipation of testosterone, estrogens and their primary transformation products in soils and sediment. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4098-4105.
 22. Mlalila, N., Mahika, C., Kalombo, L., Swai, H., & Hilonga, A. (2015). Human food safety and environmental hazards associated with the use of methyltestosterone and other steroids in production of all-male tilápia. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22(7), 4922-4931.
 23. Oliveira, E. G., Santos, F. J. S., Pereira, A. M., & Lima, C. B. (2007). *Produção de Tilápia: mercado, espécie, biologia e recreia*. Embrapa. Circular técnica, 45, 1.
 24. Ong, S. K., Chotisukarn, P., & Limpiyakorn, T. (2012). Sorption of 17 α -methyltestosterone onto soils and sediment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 3869-3875.
 25. Özcan, A., Özcan, A. S., Tunali, S., Akar, T., & Kiran, I. (2005). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum annum. *Journal of Hazardous Materials*, 124,(1-3), 200-208.
 26. Pubchem. (2005). Methyltestosterone. Acesso em 03 de abril de 2019. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6010#section=Top>
 27. Ribeiro, R. P. (2001). Espécies exóticas. In: Moreira, H. L. M., Vargas, L., Ribiero, R. P., & Zimmermann, S. Fundamentos da Moderna Aquicultura. Canoas: Ulbra.

28. Young, R. B., Latch, D. E., Mawhinney, D. B., Nguyen, T-H., Davis, J. C., & Borch, T. (2013). Direct Photodegradation of Androstenedione and Testosterone in Natural Sunlight: Inhibition by Dissolved Organic Matter and Reduction of Endocrine Disrupting Potential. *Environ. Sci. Technol.*, 47(15), 8416-8424.

Figura 2. Espectros na região do UV-visível para o hormônio 17 α -metiltestosterona em diferentes concentrações em solução aquosa. $\lambda_{\text{máx.}} = 249 \text{ nm}$. Insert: Curva analítica do hormônio MT obtida a partir das absorvâncias no comprimento de onda máximo.

Figura 3. Curvas obtidas no estudo do ponto de carga zero (PCZ) para os diferentes solos. A) Solo 1. B) Solo 2.

Figura 4. Quantidade máxima de hormônio adsorvido em cada grama do material adsorvente (Q_{eq}) para os solos 1 e 2. (–) Adsorção dinâmica. (–) Adsorção estática.

Figura 5. Influência do tempo na adsorção de 17α-metiltestosterona em (A) solo 1; (B) solo 2. Concentração inicial do hormônio: $3,994 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; 25 °C, pH 5,5.

Figura 6. Isotermas de adsorção do hormônio em: A) Solo 1. B) Solo 2. Tempo de equilíbrio de 24 h; 25 °C e pH 5,5.

Tabela 1. Parâmetros da caracterização dos solos estudados, a partir do Laudo da COODETEC.

Solo 1			
Macronutrientes		Micronutrientes	
Parâmetro	Teor (cmol _c dm ⁻³)	Parâmetro	Teor (mg dm ⁻³)
K ⁺	0,43	Fe total	42,56
Ca ⁺²	3,31	Cu ²⁺	7,64
Mg ⁺²	1,38	Zn ²⁺	3,85
Al ⁺³	0,27	Mn total	74,02
H ⁺ + Al ⁺³ *	7,76		
Parâmetro	Teor (mg dm⁻³)		
P	22,18		
Matéria orgânica (MO)**	32,83		
pH***	4,60		

Solo 2			
Macronutrientes		Micronutrientes	
Parâmetro	Teor (cmol _c dm ⁻³)	Parâmetro	Teor (mg dm ⁻³)
K ⁺	0,46	Fe total	32,76
Ca ⁺²	4,89	Cu ²⁺	6,96
Mg ⁺²	2,29	Zn ²⁺	4,07
Al ⁺³	ND	Mn total	90,81
H ⁺ + Al ⁺³ *	5,76		
Parâmetro	Teor (mg dm⁻³)		
P	31,21		
Matéria orgânica (MO)**	40,31		
pH***	5,20		

* Tampão SMP. ** Fator de correlação de Van Bemmelen (C x 1,724): fonte: Van Raij (2001). ***em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin.

Modelos		Solo 1	Solo 2
		Q_{eq} (mg g ⁻¹)	0,361 0,2304
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q_m (mg g ⁻¹)	1,106	35,752
	b (L mg ⁻¹)	0,039	-2,411
	R^2	-0,319	0,910
Constante de Freundlich $\log q_{eq} = \log k_f \cdot \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq}$	K_f (mg g ⁻¹)	0,039	0,013
	n	1,012	0,724
	R^2	0,964	0,860
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln C_{eq}$	k_t (kJ mg ⁻¹)	0,827	0,684
	B_1 (dm ³ mg ⁻¹)	0,156	0,127
	R^2	0,834	0,985
Dubinin (DER) $\ln q_{eq} = \ln q_d - B_d E^2$	q_d	0,288	0,245
	B_d	0,011	0,019
	E (kJ mol ⁻¹)	12,219	10,724
	R^2	0,879	0,891

C_{eq} = concentração do adsorvato em equilíbrio, q_{eq} = quantidade máxima adsorvida por grama do adsorvente, b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa, K_f e n = constante de Freundlich, K_t = constante de equilíbrio de ligação (corresponde à energia de ligação máxima), B_1 = calor da adsorção, B_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.